

**Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química**

**“DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO
DE Cu, Cr e As UTILIZANDO MICROELETRODOS”**

**São Carlos
2005**



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

ALEXSANDRO MENDES ZIMER

**DESENVOLVIMENTO DE UMA METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE
Cu, Cr e As UTILIZANDO MICROELETRODOS**

**Dissertação apresentada como
requisito parcial à obtenção do grau
de Mestre em Química, Curso de
Pós-Graduação em Química,
Universidade Federal de São Carlos.**

Orientadora: Prof. Dra. Lucia Helena Mascaro

Bolsista CNPq

**São Carlos – SP
2005**

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

Z71dm

Zimer, Aleksandro Mendes.

Desenvolvimento de uma metodologia para determinação de Cu, Cr e As utilizando microeletrodos / Aleksandro Mendes Zimer. -- São Carlos : UFSCar, 2006.
139p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2005.

1. Físico-química. 2. Eletroanalítica. 3. Fibras de carbono.
4. Determinação de metais. 5. Ultramicroeletrodos. I. Título.

CDD: 541.3 (20^a)

*Dedico este trabalho aos meus Pais:
Zauro Zimer que faleceu durante minha graduação, mas
seu incentivo está vivo até hoje em meu coração.
E a minha mãe Maria Clara Mendes Zimer,
por tentar entender a minha ausência em casa
no almoço de domingo.*

Ofereço a minha irmã:

Michelle Aparecida Mendes Zimer.

Que este trabalho seja uma fonte de inspiração

a vossa carreira como Advogada.

Sandro.

"É melhor tentar e falhar, que se preocupar em ver a vida passar. É melhor tentar ainda que em vão, que se sentar fazendo nada até o final. Eu prefiro na chuva caminhar a em dias tristes em casa me esconder. É melhor ser feliz embora louco, do que em conformidade viver"

Martin Luther King

"Nossas dúvidas são traidoras e nos fazem perder o bem que poderíamos conquistar, SE NÃO FOSSE O MEDO DE TENTAR."

Willian Shakespeare

AGRADECIMENTOS

- ◆ A mãe científica Lucia Helena Mascaro Sales. Obrigado pela orientação, oportunidade e principalmente pela paciência. Sua sugestão no final de minha graduação para fazer o mestrado em São Carlos foi muito importante em minha vida. Sua presença com certeza fica marcada em minha formação como Químico e se ainda não bastasse, com muitos planos para o doutorado.
- ◆ Ao Professor Ernesto Chaves Pereira. Pelo respeito e amizade.
- ◆ Ao grupo de eletroquímica LIEC: Renato Garcia, Leandro Pocrifka, Luiz Marchesi (Jaca), Cristiane Pontes, Fernando Henrique (FHC), Franciele, Marcia, Fábio Bento, Luciana Sanches, Murilo, Francisco (Chico), Flora, Kênia, Valéria, Cristhiane Gonçalves, Mauro Coelho (Maurão), Cezar, Robson.
- ◆ Aos amigos químicos: Osmair, Edcarlos, Joana, Ibaté, Reinaldo, Gilberto.
- ◆ Aos amigos que fiz no GMEME - USP: Soninha, Murilo, Andressa, Andréia, João (Técnico).
- ◆ As pessoas que moram comigo na república: Juliano Caliari, Cléber Carvalho e Tércio Cassiano. Pela amizade sólida que foi construída ao longo de quase dois anos.
- ◆ A Universidade Federal de São Carlos - UFSCar - por me acolher em seu campus bastante ecológico. Foi à primeira vez que tive que enfrentar capivaras à noite para poder ir embora depois de um dia prolongado de trabalho.
- ◆ Ao Professor Dr. Sérgio Antonio Spínola Machado – USP.
- ◆ A minha única irmã por ser umas das pessoas que eu mais admiro e, diga-se de passagem, quase advogada.
- ◆ A CNPq pelo auxílio financeiro.
- ◆ A minha tia Zoraide e meus padrinhos: Alceu e Ângela Colnagi e José e Neuza Mendes. Sem sua ajuda eu não teria conseguido.
- ◆ A todos que contribuíram para a realização deste trabalho diretamente ou indiretamente.
- ◆ A minha mãe por tentar me compreender.
- ◆ Ao meu Pai. Sua ausência ao longo destes mais de cinco anos não foi suficiente para apagar seus ensinamentos que hoje são muito importantes pra min. Sandrinho.
- ◆ Á Deus!

Sumário

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	ii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	iii
RESUMO.....	iv
ABSTRACT.....	v
CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	vi

1- INTRODUÇÃO.....	2
1.1- ESTADO DA ARTE SOBRE A DETERMINAÇÃO DE CU, CR E AS POR TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS.....	2
1.1.1- <i>Cobre</i>	2
1.1.2- <i>Cromo</i>	7
1.1.3- <i>Arsênio</i>	15
1.1.4- <i>Determinação Simultânea de Cu, Cr e As</i>	26
1.2- OBJETIVOS.....	31
2- ASPECTOS TEÓRICOS DAS TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS.....	33
2.1- TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS.....	33
2.2.1- <i>Preliminares sobre técnicas eletroquímicas</i>	33
2.2.2- <i>Técnicas de varredura de potencial</i>	34
2.2.2.1- <i>Técnicas de voltametria cíclica (CV), linear (LS), diferencial de pulso (DP)</i>	34
2.2.3- <i>Técnica de redissolução</i>	35
2.2.3.1- <i>Redissolução anódica</i>	36
2.2.3.2- <i>Redissolução catódica</i>	37
2.2.3.3- <i>Potencial de deposição (E_d)</i>	39
2.2.3.4- <i>Tempo de deposição ou pré-concentração (t_d)</i>	39
2.2.3.5- <i>Tempo de equilíbrio (t_{eq})</i>	40
2.3- FIBRA DE CARBONO.....	40
2.4- FILME DE MERCÚRIO.....	41
2.5- INTERFERÊNCIAS EM ANÁLISES DE REDISSOLUÇÃO PARA DETERMINAÇÕES SIMULTÂNEAS.....	43
2.5.1- <i>Sobreposição de picos</i>	43
2.5.2- <i>Compostos intermetálicos</i>	43
3- MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
3.1- REAGENTES E SOLUÇÕES.....	47
3.2- EQUIPAMENTOS.....	49
3.3- CÉLULA E ELETRODOS.....	49
3.4- CONSTRUÇÃO DO ELETRODO DE REFERÊNCIA.....	51
3.5- CONSTRUÇÃO DOS ELETRODOS DE TRABALHO.....	52
3.6- CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS CONSTRUÍDOS.....	54
3.6.1- <i>Procedimento utilizado na caracterização dos eletrodos ET</i>	55

3.7- OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS PARA A DEPOSIÇÃO DO FILME DE MERCÚRIO SOBRE OS ETs	56
3.8- OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E PARA A TÉCNICA DE PULSO DIFERENCIAL	56
3.8.1- Parâmetros utilizados para detecção de Cu, Cr e As por DPSV	57
3.9- MÉTODO DE RECUPERAÇÃO	58
3.9.1- Limite de Detecção	59
3.9.2- Limite de Quantificação	60
4- RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1- CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS CONSTRUÍDOS	62
4.1.1- Resultados obtidos para o eletrodo de fibra de carbono 50 µm	63
4.2- OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS PARA A DEPOSIÇÃO DO FILME DE MERCÚRIO SOBRE OS ETs	64
4.2.1- Teste de deposição na fibra de carbono	64
4.2.2- Confirmação da presença do depósito de Hg	65
4.4- APLICAÇÃO DOS ELETRODOS NA DETERMINAÇÃO DE Cu^{2+} , As^{3+} E Cr^{3+}	67
4.4.1- Parâmetros para o Cu^{2+}	68
4.4.2- Voltametria de Pulso Diferencial para Cu^{2+}	68
4.4.3- Curvas analíticas para Cu^{2+}	71
4.5 - RESULTADOS OBTIDOS PARA A DETERMINAÇÃO DE As^{3+}	76
4.5.1- Parâmetros para o As^{3+}	76
4.5.2- Voltametria de Pulso Diferencial para As^{3+}	77
4.5.3- Curvas analíticas para As^{3+}	78
4.6- RESULTADOS OBTIDOS PARA A DETERMINAÇÃO DE Cr^{3+}	80
4.6.1- Parâmetros para Cr^{3+}	80
4.6.2- Voltametria de Pulso Diferencial para o íon Cr^{3+}	81
4.6.3- Curvas analíticas para Cr^{3+}	82
4.7- TESTES ENVOLVENDO A DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE CU, AS E CR.	83
4.7.1.- AVALIAÇÃO DOS ELETRÓLITOS HCL VS. KCL	85
4.7.2- DETERMINAÇÃO DE As^{3+} , As^{5+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} E Cu^{2+} EM MEIO DE KCL	86
4.7.2.1- Determinação de Cu^{2+} em KCl por varredura catódica	89
4.7.2.2- Determinação de As^{3+} em KCl por varredura catódica	90
4.7.2.3- Determinação de As^{5+} em KCl por varredura catódica	92
4.7.2.4- Testes para o As^{5+}	98
4.7.2.5- Determinação de Cr^{3+} e Cr^{6+} em KCl por varredura catódica	99
4.7.2.6- Análise da interação entre as espécies na determinação conjunta em KCl	99
4.8.- ANÁLISE DE UMA AMOSTRA DE MADEIRA TRATADA COM CCA	102
5- CONCLUSÕES	104
5.1- COBRE	104
5.3- ARSÊNIO	104
5.4- CROMO	105
5.5- DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE CU, CR E AS	105
6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108



Figura 1: Fluxograma para potenciais de redução padrão para cobre.* sofre desproporcionamento.	2
Figura 2: Fluxograma para potenciais de redução padrão para cobre em solução ácida.	8
Figura 3: Fluxograma para potenciais de redução padrão para cobre em solução básica.	8
Figura 4: Fluxograma contendo as reações de redução propostas para a espécie Cr(VI) em solução contendo DTPA.	11
Figura 5: Fluxograma contendo as reações propostas para a espécie Cr(III) em solução contendo DTPA.	12
Figura 6: Fluxograma para potenciais de redução padrão para arsênio.	15
Figura 7: Fluxograma das reações envolvidas na determinação de As^{3+}	23
Figura 8: Fluxograma das reações envolvidas na determinação de As^{5+}	24
Figura 9: Representação esquemática para as etapas envolvidas em técnicas de redissolução quando uma varredura linear é aplicada após as duas primeiras etapas.	38
Figura 10: Representação esquemática para as etapas envolvidas em técnicas de redissolução quando a diferencial de pulso é aplicada após as duas primeiras etapas.	38
Figura 11: Eletrólitos de suporte e sua zona de potencial ativa aproximada em água. Comparação para eletrodos de platina, mercúrio e carbono [Referência].	42
Figura 12: Fluxograma para diluição da solução padrão inicial para as requeridas faixas de concentração.	48
Figura 13: Fotografia do potenciostato modelo Autolab conectado a um micro computador.	49
Figura 14: Representação esquemática da célula eletroquímica e eletrodos.	50
Figura 16: Diagrama esquemático de um típico eletrodo de referência.	52
Figura 17: Fotografia dos eletrodos de trabalho utilizados ($\phi = 50,0 \mu m$). Eletrodo de fibra de carbono embutido em resina de poliéster (a), eletrodo de fibra de carbono embutido em araldite (b).	53
Figura 18: Fotografia da fibra de carbono, aumento 100X.	53
Figura 19: Fluxograma de construção do eletrodo de trabalho.	54
Figura 20: Fluxograma de caracterização do eletrodo de trabalho com filme de mercúrio.	55
Figura 21: Fluxograma de deposição do filme de mercúrio.	56



- Figura 22: Representação esquemática de uma curva analítica onde 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 onde sb é o desvio padrão do branco. 59
- Figura 23: Voltametria cíclica de um UME de fibra de carbono ($\phi = 50 \mu\text{m}$) a 5 mV s^{-1} em solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 acidificada com HCl até pH 3,0. 62
- Figura 24: Voltametria cíclica de um UME de fibra de carbono ($\phi = 50 \mu\text{m}$) de 5 a 1000 mV s^{-1} em solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e acidificada com HCl até pH 3,0. Comparação do perfil voltamétrico para os eletrodos: CR-03 (a) e CR-05 (b). 63
- Figura 25: Gráfico de corrente de pico de redissolução de mercúrio vs. potencial de deposição para um tempo de deposição de 30 s. 65
- Figura 26: Voltametria de redissolução anódica de um eletrodo de fibra de C sem e com filme de Hg, $t_{\text{dep}} = 60 \text{ s}$, em uma solução com $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu^{2+} (a), eletrodo com filme de Hg, $t_{\text{dep}} = 120 \text{ s}$, em solução com concentração variando de 2 a 10 ppm de Cu^{2+} (b). 66
- Figura 27: Voltametrias linear da reação de evolução de hidrogênio em meio de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sobre eletrodo de fibra de C com e sem depósito de Hg. 67
- Figura 28: Voltametria de Pulso Diferencial na presença de íons Cu^{2+} em HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Faixa de concentração de 1 a 10 ppm (a); 100 a 1000 ppb (b); 10 a 100 ppb (c). 70
- Figura 29: Curvas analíticas obtidas a partir das correntes de pico quando se varia a concentração de Cu^{2+} . Faixa de 1 a 1000 ppb (a) e 1 a 10 ppm (b). 71
- Figura 30: Voltametria de Pulso Diferencial para um eletrodo de fibra de C modificado com filme de Hg na presença de íons Cu^{2+} em meio de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ com 30 ppm de Hg. 73
- Figura 31: Curvas analíticas obtidas a partir das correntes de pico quando se varia a concentração de Cu^{2+} . Faixa de 1 a 32 ppm (a) região linear 1 a 8 ppm (b). 74
- Figura 32: Curvas de recuperação analítica para Cu^{2+} para uma concentração inicial de 1 ppm. 74
- Figura 33: Voltametria de Pulso Diferencial para um eletrodo de fibra de C com filme de Hg, na presença de íons As^{3+} e Cu^{2+} em meio de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ com 30 ppm de Hg. Faixa de 10 a 100 ppb (a) e 100 a 1000 ppb (b). 78
- Figura 34: Curvas analíticas para As^{3+} . Faixa de 10 a 100 ppb (a) e 100 a 1000 ppb (b). 79
- Figura 35: Voltametria de Pulso Diferencial na presença de íons Cr^{2+} em KCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ 81



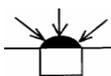
Figura 36: Voltametria de pulso diferencial em meio de KCl 1,0 mol L ⁻¹ para As ³⁺ , As ⁵⁺ , Cu ²⁺ , Cr ³⁺	87
Figura 37: Voltametria de Pulso Diferencial na presença de íons Cu ²⁺ em KCl 1,0 mol L ⁻¹	89
Figura 38: Curva analítica obtida a partir das correntes de pico quando se varia a concentração de Cu ²⁺	90
Figura 39: Voltametria de Pulso Diferencial na presença 1,0 ppm de As ³⁺ em KCl 1,0 mol L ⁻¹ com e sem 20 ppm de Cu ²⁺	91
Figura 40: Voltametria de Pulso Diferencial na presença de íons As ³⁺ em KCl 1,0 mol L ⁻¹ com 10 ppm de Cu ²⁺	91
Figura 41: Curva analítica obtida a partir das correntes de pico quando se varia a concentração de As ³⁺	92
Figura 42: Voltametria de Pulso Diferencial na presença de íons As ⁵⁺ (padrão) KCl 1,0 mol L ⁻¹	93
Figura 43: Curva analítica obtida a partir das correntes de pico quando se varia a concentração de As ⁵⁺	93
Figura 44: Voltametria de pulso diferencial em meio de KCl 1,0 mol L ⁻¹ . Sobreposições de As ⁵⁺ com e sem Cu ²⁺ , sobre a determinação analítica de As ³⁺ na presença d Cu ²⁺ na faixa de concentração de 2 a 32 ppm.....	94
Figura 45: Voltametria de pulso diferencial na presença em meio de KCl 1,0 mol L ⁻¹ com 20 ppm de Cu ²⁺ . Sobreposições de 32 ppm de As ³⁺ com duas adições de 10 ppm As ⁵⁺	95
Figura 46: Voltametria de pulso diferencial na presença em meio de KCl 1,0 mol L ⁻¹ . Pico de redissolução de As ⁵⁺ em -1,5 V passando a -1,0 V pela adição de 10 ppm de Cu ²⁺ . Faixa de concentração de 2 a 32 ppm.....	96
Figura 47: Voltametria de pulso diferencial na presença em meio de KCl 1,0 mol L ⁻¹ . Sobreposições de As ⁵⁺ com e sem a presença de Cr ³⁺ e Cu ²⁺	97
Figura 48: Fluxograma das reações envolvidas para a determinação de As ⁵⁺	98
Figura 49: Voltametria de pulso diferencial na presença de 2 ppm de As ⁵⁺ em meio de KCl 1,0 mol L ⁻¹ sem Cu ²⁺	99
Figura 50: Voltametria de pulso diferencial na presença de íons As ⁵⁺ em Cu ²⁺ em KCl 1,0 mol L ⁻¹ . Faixa de concentração de 1 a 8 ppm.	100



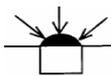
Figura 51: *Curva analítica para determinação das espécies As^{3+} , As^{5+} , Cr^{3+} e Cu^{2+}* 101



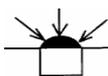
Tabela 1: <i>Condições experimentais utilizadas para a determinação de Cu.</i>	6
Tabela 2: <i>Condições experimentais utilizadas para a determinação de Cr.</i>	14
Tabela 3- <i>Relação das possíveis formas de arsênio encontradas em ordem de toxicidade.</i>	17
Tabela 4: <i>Condições experimentais utilizadas para a determinação de As.</i>	24
Tabela 5: <i>Condições experimentais utilizadas para a determinação simultânea.</i>	29
Tabela 6: <i>Compostos Intermetálicos</i>	44
Tabela 7: <i>Especificações das resinas utilizadas para embutir os eletrodos.</i>	52
Tabela 8: <i>Resultados agrupados para a redução de Hg na superfície do eletrodo.</i>	64
Tabela 9: <i>Condições experimentais usadas na DP para análises de Cu²⁺ em meio de HCl.</i>	68
Tabela 10: <i>Limite de detecção, quantificação e fator de recuperação para Cu²⁺ em HCL 1,0 mol.L⁻¹ para diferentes faixas de concentração.</i>	72
Tabela 11: <i>Condições experimentais usadas na DP para análises de Cu²⁺ em HCl.</i>	73
Tabela 12: <i>Condições experimentais usadas na DP para análises de As³⁺ em HCl.</i>	77
Tabela 13: <i>Limite de detecção, quantificação e fator de recuperação para As³⁺ em HCL 1,0 mol.L⁻¹ para diferentes faixas de concentração.</i>	80
Tabela 14: <i>Condições experimentais usadas na DP.</i>	80
Tabela 15: <i>Limite de detecção, quantificação e fator de recuperação para Cr³⁺ em KCL 1,0 mol.L⁻¹ para diferentes faixas de concentração.</i>	83
Tabela 16: <i>Resumo de algumas condições experimentais para determinação simultânea</i>	87
Tabela 17: <i>Parâmetros utilizados para a determinação dos metais em separado.</i>	88
Tabela 18: <i>Comparação dos parâmetros entre As⁵⁺ com e sem cobre na detrminação analítica.</i>	96
Tabela 19: <i>Interações entre As⁵⁺, As³⁺, Cu²⁺ e Cr³⁺ durante a determinação analítica simultânea.</i>	101



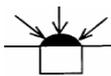
Abreviatura	Item referido
HMDE	Eletrodo de Hg Gotejante (<i>Hanging Mercury Drop Electrode</i>)
SMDE	Eletrodo Estático de Hg (<i>Static Mercury Drop Electrode</i>)
MFE	Eletrodo de Filme de Mercúrio (<i>Mercury Film Electrode</i>)
DP	Diferencial de Pulso (<i>Differential Pulse</i>)
SW	Onda Quadrada (<i>Square Wave</i>)
LS	Varredura Linear (<i>Linear Sweep</i>)
Ad	Adsorção (<i>Adsorptive</i>)
CAd	Adsorção Catalítica (<i>Catalytic Adsorptive</i>)
CV	Voltametria Cíclica (<i>Cyclic Voltammetry</i>)
ASV	Voltametria de Redissolução Anódica (<i>Anodic Stripping Voltammetry</i>)
CSV	Voltametria de Redissolução Catódica (<i>Catodic Stripping Voltammetry</i>)
CCSA	Análise por redissolução a Corrente Constante (<i>Constant Current Stripping Analysis</i>)
CSP	Redissolução Catódica Potenciométrica (<i>Cathodic Stripping Potentiometric</i>)
ASP	Redissolução Anódica Potenciométrica (<i>Anodic Stripping Potentiometric</i>)
DPASV	Diferencial de Pulso com Voltametria de Redissolução Anódica (<i>Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry</i>)
DPCSV	Diferencial de Pulso com Voltametria de Redissolução Catódica (<i>Differential Pulse Catodic Stripping Voltammetry</i>)
CA	Cronoamperometria
UME	Ultramicroeletrodo
ME	Microeletrodo
CPE	Eletrodo de Pasta de Carbono (<i>Carbon Paste Electrode</i>)
GCE	Eletrodo de Carbono Vítreo (<i>Glassy-Carbon Electrode</i>)
MCPE	Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado (<i>Modified Carbon Paste Electrode</i>)
CFME	Micro Eletrodo de Fibra de Carbono (<i>Carbon Fibre Micro Electrode</i>)
GFP	Filme de Ouro Depositado (<i>Gold Film Plated</i>)
SAM	Self-assembled Monolayers
CT	Carbono Template
ER	Eletrodo de Referência
ET	Eletrodo de Trabalho
EA	Eletrodo Auxiliar



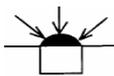
LD	Limite de Detecção
E_d	Potencial de Deposição
t_d	Tempo de Deposição
t_{eq}	Tempo de Equilíbrio
E_p	Potencial de Pico
F_{rec}	Fator de Recuperação
A_i	Unidades do Analito Introduzidas
A_r	Unidades do Analito Recuperadas
ppm	Partes por Milhão ($mg.L^{-1}$)
ppb	Partes por Bilhão ($\mu g.L^{-1}$)
CCA	Arseniato de Cobre Cromatado
SAC	Surfactantes (<i>Surface Active Compounds</i>)
DTPA	Dietil-triamino-penta-acético
TTHA	Trietil-tetramino-hexa-acético
TPP	Tetra-fenil-porfirina
DMT	2,5 – Dimercapto – 1,3,4 - thiadiazole
BR	Britton – Robinson
DMA	Ácido Dimetilarsínico
MMA	Ácido Monometilarsônico
XPS	Espectroscopia Fotoelétrica de Raios-X
AAS	Espectroscopia de Absorção Atômica
GF-AAS	Espectroscopia de Absorção Atômica em Forno de Grafite
ICP MS	Espectroscopia de massa com plasma indutivelmente acoplado (<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>)
---	---



Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia para determinação de Cu, Cr e As utilizando microeletrodo de fibra de carbono modificado com um filme de Hg. As técnicas empregadas foram a voltametria de pulso diferencial acoplada à dissolução catódica adsortiva, para o As e Cr e a voltametria de pulso diferencial com dissolução anódica, para o Cu. O filme de Hg foi obtido no potencial de -1,2 V (vs. Ag/AgCl) a partir de uma solução de nitrato de mercúrio 10 mmol L⁻¹ com 1,0 mol L⁻¹ de KNO₃ e pH 1,0. O comportamento voltamétrico dos microeletrodos com e sem filme de Hg foram testados em solução de ferricianeto de potássio. Os metais foram analisados individualmente em uma primeira etapa. Neste caso o tempo de pré-concentração foi de 60 s, nos potenciais de -0,7 V para Cu²⁺ e -0,4 V para As³⁺ e Cr³⁺ e o eletrólito foi KCl 1,0 mol L⁻¹. Em uma outra etapa realizou-se a determinação simultânea destes metais, onde foi efetuada uma etapa de pré-concentração em -0,4 V por 60 s com varredura catódica, em meio de KCl 1,0 mol L⁻¹. Nestes experimentos foi possível a determinação de Cu²⁺ e da espécie As⁵⁺. Segundo a literatura o As⁵⁺ não é eletroativo na varredura catódica, sendo necessária a sua redução para detecção por técnicas eletroquímicas. Entretanto, neste trabalho observou-se um pico de redissolução no potencial de -1,2 V quando somente esta espécie era adicionada, mostrando portanto que nas condições estudadas a espécie As⁵⁺ descrita como não eletroativa pode ser determinada por técnicas eletroquímicas. Outros experimentos com a adição de um agente redutor, Na₂S₂O₄ e Cu²⁺ foram realizados para a determinação de As⁵⁺ na forma reduzida, ou seja, como As³⁺. A interação entre as espécies de interesse também foi avaliada e observou-se que a determinação dos pares de As/Cu e Cr/Cu era possível, mas havia interferência na resposta quando se adicionava As com Cr. Para todas as espécies avaliadas, separadamente ou em conjunto, os valores obtidos para o fator de recuperação, o limite de detecção e o limite de quantificação mostraram que a metodologia pode ser empregada na determinação das espécies de interesse. Um teste foi realizado para As e Cu em amostras de madeira tratada com arseniato de cobre cromatado (CCA) e obteve-se uma boa correlação quando se compara com os resultados obtidos por espectroscopia de absorção atômica e polarografia de pulso diferencial.



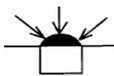
In this work a methodology was developed for determination of As, Cr and Cu using carbon fiber microelectrode modified with a film of Hg. The employed techniques were differential pulse voltammetry coupled to the adsorptive cathodic stripping for the As and Cr and the differential pulse voltammetry with anodic stripping for the Cu. The film of Hg on carbon fiber was obtained in the potential of -1,2 V (vs. Ag/AgCl) from a mercury nitrate solution 10 mmol L⁻¹ with 1,0 mol L⁻¹ of KNO₃ and pH 1,0. The behavior voltammetry of the microelectrodes with and without film of Hg they were tested in potassium hexacianoferrate solution. The metals were analyzed individually in a first stage. In this case the pre-concentration time was of 60 s, in the potentials of -0.7 V for Cu²⁺ and -0.4 V for As³⁺ and Cr³⁺ and the electrolyte was KCl 1.0 mol L⁻¹. Other step involved is the simultaneous determination of these metals, where a pre-concentration was made in -0.4 V by 60 s with cathodic sweep in KCl 1.0 mol L⁻¹. In these experiments it was possible the determination of Cu²⁺ and of the species As⁵⁺. According to the literature As⁵⁺ is no electroactive in the cathodic sweep, being necessary her reduction for detection for electrochemistry techniques. However, in this work a stripping peak was observed, in a cathodic sweep in the potential of -1,2 V, when only this species was added. These results showed that in the studied conditions, the species As⁵⁺ can be analyzed by electrochemistry techniques. Other experiments, with the addition of an agent reducer, Na₂S₂O₄ and Cu²⁺ were performed for the determination of As⁵⁺ in the reduced form, in other words, like As³⁺. The interaction among the species of interest was also evaluated and it was observed that the determination of the pairs of As/Cu and Cr/Cu was possible, but there was interference if As was added with Cr. For all analyzed species, separately or together, the values obtained for the recovery factor, the detection limit and the quantification limit showed that the methodology can be employed in the determination of the species of interest. A test was accomplished for Cu and As in wood samples treated with cromated copper arsenate (CCA), and it was obtained a good correlation when it is compared with the results obtained by atomic absorption spectroscopy and pulse polarography techniques.



A presença conjunta de Cu, As e Cr é detectada em madeiras de reflorestamento devido ao tratamento preservativo a base de arseniato de cobre cromatado (CCA) que estas madeiras recebem com a finalidade evitar a ação de fungos e bactérias e assim prolongar sua vida útil.

Um dos principais consumidores destas madeiras de reflorestamento são as companhias de distribuição de energia elétrica em postes de eletrificação. Pesquisas indicam que 99 % dos postes instalados anualmente nos EUA são constituídos de madeira, sendo que 94 % dos postes em serviço existentes neste país são constituídos do mesmo material. No Brasil várias concessionárias de energia elétrica continuam utilizando quantidades significativas de postes de madeira, principalmente em áreas rurais. No estado de São Paulo, a companhia ELEKTRO possui aproximadamente 600.000 unidades na sua rede de distribuição. No Rio Grande do Sul, a Companhia Rio Grande Energia (RGE) possui em torno de 900.000 postes de madeira instalados. Entretanto, pesquisas realizadas em diferentes países mostram que ao longo do tempo, a proteção vai perdendo a sua eficiência devido à lixiviação deste composto. Deste modo, estes metais, que são considerados altamente tóxicos, podem ser carregados para o solo ou águas dos rios nos locais onde as madeiras tratadas com CCA são depositadas. Assim é fato que o desenvolvimento de estudos e técnicas que permitam determinar as quantidades de As, Cr e Cu, tanto nas amostras de madeira tratadas, para se ter tanto um controle da retenção dos produtos preservativos, visando proteger a madeira do apodrecimento precoce, quanto em amostras de água e solo, para detectar possíveis contaminações é de extrema importância.

Os trabalhos relatados na literatura sobre a determinação de As, Cr e Cu provenientes de CCA baseiam-se exclusivamente no uso da técnica de absorção atômica. Entretanto, sabe-se que as técnicas eletroquímicas são ferramentas poderosas na determinação conjunta de uma série de metais em diferentes matrizes e em diversas faixas de concentração.

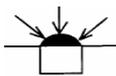


Em um trabalho prévio de dissertação de mestrado foi avaliada a retenção do CCA em postes de madeira retirados de serviço pertencentes a RGE pela técnica de polarografia diferencial de pulso com eletrodo gotejante de Hg. Foi possível determinar As e Cu nas amostras de madeira e os resultados foram concordantes com os obtidos por espectroscopia de absorção atômica; entretanto não se obteve resultados satisfatórios para o Cr.

Com base neste estudo anterior e conhecendo-se as vantagens da utilização de microeletrodos modificados com filme de Hg em conjunto com a técnica de voltametria de pulso diferencial decidiu-se avaliar a possibilidade de determinação simultânea de Cr, Cu e As utilizando microeletrodos por técnicas eletroquímicas e, assim, propor uma metodologia para a determinação destas espécies em amostras com retenção ou contaminadas por CCA.

Todos os tópicos relacionados a estes estudos estarão sendo apresentados e discutidos em 5 capítulos desta dissertação. Estas seções estarão subdivididas em seus referidos temas como se segue:

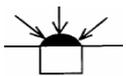
- ✓ No Capítulo 1 será apresentada uma **Revisão** sobre a determinação de Cu, Cr e As por técnicas eletroquímicas com base em artigos da literatura;
- ✓ No Capítulo 2 serão discutidos os **Aspectos Teóricos** relacionados com as técnicas eletroquímica utilizadas neste trabalho;
- ✓ No Capítulo 3 serão apresentados os **Materiais e Métodos** usados neste trabalho que envolve o preparo das soluções, a construção dos eletrodos de trabalho, a caracterização dos mesmos, e os testes com as curvas analíticas para otimização dos parâmetros eletroquímicos;
- ✓ No Capítulo 4 serão discutidos os **Resultados** obtidos neste trabalho relacionados à caracterização dos eletrodos, construção das curvas analíticas para determinações em separado e simultâneas dos metais de interesse, bem como a determinação do



fator de recuperação (F_{rec}) e limite de detecção e quantificação (LD e LQ) destas curvas;

- ✓ No Capítulo 5 serão apresentadas as **Conclusões** inerentes a este trabalho.

E por último, serão apresentadas sugestões de futuras etapas (não tem, rever) bem como as referências bibliográficas que foram utilizadas no decorrer deste trabalho.



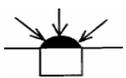
CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO



“Algo só é impossível até que alguém duvide e acabe provando o contrário.”
“Something is only impossible until someone questions it and proves the opposite.”

(Albert Einstein)



1- INTRODUÇÃO

*N*este capítulo serão apresentados e discutidos alguns trabalhos referentes à quantificação das espécies Cu, Cr e As por meio de técnicas eletroquímicas.

1.1- Estado da arte sobre a determinação de Cu, Cr e As por técnicas eletroquímicas

Quando se trata de quantificação de Cu, Cr e As, por técnicas eletroquímicas, uma grande variedade de trabalhos pode ser encontrada na literatura nos mais diversos tipos de matrizes. Com base em alguns destes trabalhos, que serão discutidos no decorrer do capítulo, procurou-se levantar a coincidência de parâmetros, tais como eletrodos de trabalho, eletrólitos, etc., de modo a encontrar a melhor condição de trabalho para uma determinação simultânea destes metais.

1.1.1- Cobre

O elemento cobre apresenta estados de oxidação (+I), (+II) e (+III) sendo que o mais conhecido é o Cu (II). A espécie monovalente sofre desproporcionamento em água, em consequência disto, só existe como composto sólido insolúvel ou na forma de complexos. Cu (III) é um oxidante tão forte que consegue oxidar a água, só ocorrendo quando estabilizado por complexantes ou na forma insolúvel.

Os potenciais de redução padrão do cobre estão agrupados na Figura 1, abaixo [1].

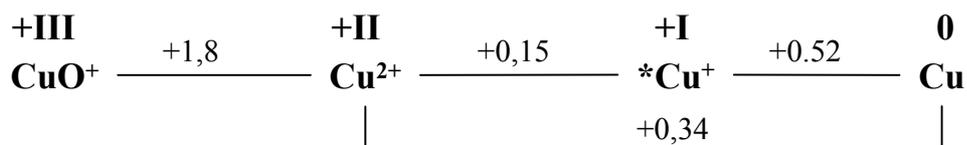
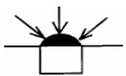


Figura 1: Fluxograma para potenciais de redução padrão para cobre. * sofre desproporcionamento.



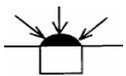
O cobre é moderadamente abundante, sendo o vigésimo quinto elemento em peso na crosta terrestre. Tem importância biológica em diversas enzimas do grupo das oxidases, como agente no transporte de oxigênio, em invertebrados e na fotossíntese. Deficiência de Cu causa anemia, como efeito da perda de capacidade de síntese da hemoglobina. Sua ingestão em quantidades excessivas, na forma de sais de cobre, pode causar complicações e até mesmo a morte [1, 2, 3].

Traços de cobre estão presentes no sítio ativo de muitas enzimas, participantes de reações redox no corpo, portanto é um elemento muito útil para o corpo humano. A falta de cobre pode acarretar alguns sintomas, principalmente em crianças, tais como: anorexia, diarreia, retardamento mental, desnutrição e anemia severa. Entretanto quando presentes em altas concentrações no sangue, pode causar leucemia, artrite, cirrose, etc [3].

Quando se trata de quantificação do íon hidratado de cobre (Cu^{2+}) por técnicas voltamétricas, normalmente se encontram na literatura menções envolvendo determinações por redissolução anódica acopladas a pulso diferencial (DPASV) sobre eletrodos de mercúrio. Nesse caso o mercúrio pode estar na forma de filme sobre microeletrodos (ME) ou ainda na forma líquida quando se trata de eletrodo gotejante de mercúrio (HMDE). Também são encontradas determinações sobre eletrodos de pasta de carbono (CPE) ou ainda em ME de ouro modificados com L-cisteína [4-20].

Na literatura observa-se que o Cu é um dos metais mais estudados por estas técnicas e em uma grande variedade de matrizes. Abaixo serão discutidas alguns dos trabalhos que descrevem a determinação de Cu por técnicas voltamétricas e um resumo das condições experimentais utilizadas pelos diversos autores serão apresentadas na Tabela 1.

Cobre foi determinado simultaneamente com Pd, Cd e Zn pela técnica de Pulso Diferencial com Redissolução Anódica (DPASV) sobre microeletrodo-Pt/Hg em amostras de mel, por Sanna *et al.* [4]. Os autores relatam a interferência de Zn na

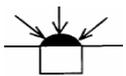


quantificação simultânea destes metais, uma vez que provavelmente ocorre a formação de um composto intermetálico Cu-Zn durante a etapa de deposição. Esta determinação simultânea somente foi possível pela adição de Ga(III) que forma com cobre um composto intermetálico mais estável, assim o Zn também pode ser determinado sem interferências neste caso.

O mesmo tipo de especiação foi relatado por outros autores em amostras de vinho [5] e água do mar e chuva [6]. Segundo estes autores alguns metais lábeis podem ser determinados diretamente na amostra, ao passo que a determinação em conjunto foi feita em meio ácido. Neste caso, também foi relatada a formação do composto intermetálico Cu-Zn, onde uma maior concordância dos dados, quando estes são comparados com medidas de espectroscopia de absorção atômica (AAS), foi obtido na presença de Ga.

Barbeira e Stradiotto [7] relataram a determinação de Cu na presença dos mesmos interferentes em amostras de rum sem a necessidade de um pré-tratamento ou adição de eletrólito de suporte. Nesse caso foi utilizado um eletrodo gotejante de mercúrio (HMDE) por voltametria de redissolução anódica (ASV), onde dependendo do potencial aplicado (-1,3 V escolhido) na etapa de deposição a análise pode ser efetuada na presença de substâncias orgânicas sem interferência para a quantificação. Neste trabalho os autores também observaram que a voltametria de varredura linear (LSV) apresentou uma melhor resposta quando comparada com os modos de onda quadrada (SW) e diferencial de pulso (DP).

Analisando a presença de outros íons metálicos no meio reacional para determinação de Cu, Sancho *et al.* [8], estudaram a presença de As em amostras de açúcar utilizando a técnica DPASV com eletrodo de HMDE. A quantidade de cobre encontrada variou de 10 a 50 $\mu\text{g Kg}^{-1}$, sendo que o limite de detecção foi de 2,5 $\mu\text{g Kg}^{-1}$. Esta determinação permitiu a verificação de que este produto estava de acordo com a legislação que estipula uma quantidade máxima de 2,0 mg Kg^{-1} .



Zhang *et al.* [9] determinaram níveis de traço de cobre por DPASV sobre eletrodos de pasta de carbono (CPE) modificados com tetrafenilporfirina (TPP). Os autores analisaram vários parâmetros e condições experimentais tais como: pH da solução do analito e eletrólito de suporte, tempo de pré-concentração, composição do CPE, ativação e regeneração, entre outros. Com as condições experimentais otimizadas estipulou-se um limite de detecção de $0,13 \mu\text{g L}^{-1}$ para um tempo de pré-concentração de 12 min.

Yang *et al.* [10], usando sensores construídos pela modificação de eletrodos de Au com L-cisteína, determinaram cobre em amostras ambientais. O baixo limite de detecção ($5,0 \mu\text{g L}^{-1}$) e a falta de uma interferência significativa, sugerem que este eletrodo pode ser usado para o reconhecimento seletivo deste íon. A incorporação de L-cisteína e a detecção de Cu^{2+} foi feita por voltametria cíclica (CV) com tempos de exposição de 30 e 5 min, respectivamente. Neste trabalho a adsorção do complexante foi estudada por cronoamperometria (CA) e espectroscopia fotoelétrica de Raios-X (XPS).

Goheim *et al.* [12], mostraram a determinação simultânea de onze elementos, entre os quais cobre, em amostras de água com eletrodo de mercúrio (HMDE). Neste trabalho Cu, Pb, Cd, Sb e Bi foram determinados por DPASV em meio de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e NaCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 1,0) e Se por DPCSV. Em seguida novamente por DPASV, Zn e Mn foram determinados após o pH ter sido ajustado para 4,0 e 8,5, respectivamente com $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$. E por último Ni, Co e Fe foram quantificados por técnica adsortiva (DPAdSV). O limite de detecção encontrado para Cu foi de $12,0 \text{ ng L}^{-1}$ com boa seletividade entre os íons testados.

Ainda através da combinação de técnicas no modo diferencial de Pulso (DP) Locatelli *et al.* [13] relataram a determinação de Cu, Pb, Cd, Zn e Mn por varredura anódica de potenciais (ASV) e As e Se por varredura catódica (CSV) em eletrodo de mercúrio estático (SMDE). O eletrólito utilizado foi $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ em pH 9,5 com um limite de detecção de 9 ng L^{-1} para Cu, mostrando que o método proposto, para determinação em matrizes multicomponentes, teve uma boa sensibilidade e seletividade.

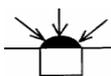


Pela revisão da literatura, de uma forma geral, é possível concluir que o Cu pode ser determinado pela técnica de redissolução anódica em eletrodo de mercúrio em meios tão diversos como HCl, HNO₃, NH₃/NH₄Cl, KCl, etc, provenientes de diferentes matrizes: mel, rum, vinho, açúcar e amostras ambientais de água, mar e chuva. Estas determinações podem ocorrer na presença de agentes complexantes ou contra-íon, dependendo dos metais que estejam presentes na solução do analito nas determinações simultâneas. Em meio de KCl, foram encontradas análises por varredura anódica envolvendo eletrodos de mercúrio, pasta de carbono e ouro modificado. Não foram encontrados na literatura trabalhos que descrevam a determinação de cobre envolvendo técnicas catódicas neste eletrólito.

A Tabela 1 apresenta um resumo das condições experimentais levantadas dos trabalhos da literatura que envolvem determinações de Cu, em separado ou na presença de outros metais, em diferentes matrizes.

Tabela 1: Condições experimentais utilizadas para a determinação de Cu.

Técnica	Eletrodo	Eletrólito	Condição					Matriz	Rf
			E _d / V	t _d / s	E _p / V	L.D.	Simultâneo		
DPASV	Filme/ Hg	HNO ₃ pH = 3 (Ga)	-0,6 vs. a	1200	0,03 vs. a	12,3 ng g ⁻¹	Pb, Cd e Zn	Mel	4
DPASV	Filme/ Hg	HCl 1,0 mol L ⁻¹ pH = 1	-0,8 vs. f	60	-0,1 vs. f	1 µg L ⁻¹	Pb, Cd e Zn	Vinho	5
DPASV	Filme/ Hg	HCl 1,0 mol L ⁻¹ pH = 1	-0,8	60	-0,1	1 µg L ⁻¹	Pb, Cd e Zn	Mar e chuva	6
(SW e DP) ASV	HMDE	Sem eletrólito	-1,3 vs. b	600	0,01 vs. b	100 µg L ⁻¹	Pb, Cd e Zn	Rum	7
(DP) ASV / Cu CSV / As	HMDE	Acético/ Acetato pH = 5 (HCl)	-0,8 vs. b	60	-0,04 vs. b	2,5 µg L ⁻¹	As	Açúcar	8
DPASV	CPE / TPP	NH ₃ NH ₄ Cl pH = 6 (outros)	-0,4 vs. g	600	-0,8 vs. g	0,1 ng g ⁻¹	---	Amostra mineral	9

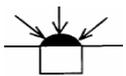


CV	(SAM) Au L- cisteína	KCl (0,05 mol L ⁻¹) (outros) pH = 5,5	0,6 vs. d	---	---	5,0 µg L ⁻¹	---	Amostra ambiental	10
Ad ASV	HMDE	HCl - isoquinolina (9:1 v/v)	---	---	-0,2 vs. f	91 µg L ⁻¹	Bi	Amostra de água	11
(DP e Ad) ASV CSV	HMDE	HCl - isoquinolina (9:1 v/v)	-0,95 vs. b	30	-0,4 vs. b	0,012 µg L ⁻¹	Cd, Pb, Sb, Bi, Se, Mn, Zn, Ni, Co e Fe	Amostra de água	12
DPASV DPSCV	SMDE	NH ₃ NH ₄ Cl pH = 9,4	-1,65 vs. b	240	0,01 vs. b	9,0 ng L ⁻¹	Zn, Cd, Pb e Mn (ASV) As e Se (CSV)	Amostra ambiental	13
DPASV	HMDE	KCl 1,0 mol L ⁻¹ HClO ₄ ou HNO ₃ 0,01 mol L ⁻¹	0,1 vs. a ou f	---	0,06 vs. a ou f	---	Zn, Cd, Pb e Ir	Amostra de água	14
AdSV	HMDE	Hidroquinolina HEPES pH = 7,7	-0,3 vs. a	120	---	51,0 ng L ⁻¹	Zn, Cd, Ni e Fe	Amostra ambiental	15
AdSV	HMDE	DASA/BR Tampão pH = 8,2	---	---	---	20,0 ng L ⁻¹	---	Água do mar	16
AdSV	HMDE	Quinolin-8-ol/ HEPES pH = 7,6	-0,3 vs. a	8	-0,52 vs. a	50,0 ng L ⁻¹	Pb e Cd	Água do mar	17
CSV	SMDE	TAN / tampão acetato pH = 3,7	---	---	---	---	---	Água	18
CSV	HMDE	1,10-phenatroline / NaCl 0,55 mol L ⁻¹	0,0 vs. a	1200	-0,43 e -0,62 vs. a	30,0 ng L ⁻¹	---	Água do mar	19
CSV	CPE	Tampão amônia pH = 9,2	---	---	---	1,0 µg L ⁻¹	---	Águas naturais	20

onde: E_d = potencial de deposição, t_d = tempo de deposição, E_p = potencial de pico (vs. Ag/AgCl), L.D. = limite de detecção, a = Ag/AgCl, b = Ag/AgCl (KCl, sat.), c = Ag/AgCl (KCl, 3M.), d = Ag/AgCl (NaCl, 3M.) e = Ag/AgCl (HCl), f = SCE, g = Hg/Hg₂SO₄ e h = Ag/AgCl (hydrochloric acid, 1 M.).

1.1.2- Cromo

No caso do cromo os estados de oxidação (+II), (+III) e (+VI) são os mais importantes. O Cr(II) é redutor, o Cr(III) é o mais estável e importante e o Cr(VI) é



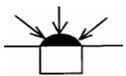
desprendimento do Cr(III) é baixo e incompleto. O Cr(VI) é adsorvido lentamente neste processo [21].

No caso de determinações de cromo (III) e (VI) por técnicas eletroquímicas, será apresentado a seguir alguns trabalhos que envolvem voltametria catódica na presença de complexantes orgânicos como TTHA, DTPA, bipyridina, cupferron entre outros [22-34, 38, 39, 41-46] em diferentes matrizes (vinho, cimento, águas de rio, mar, subterrâneas ou poluídas e etc.).

Cukrowska e Dube [22] fizeram a especificação de Cr determinando Cr(III) e Cr(VI) em matrizes com diversos interferentes e analisaram parâmetros como pH, potencial, tempo de deposição, etc. Os autores mostraram que bons resultados podem ser obtidos utilizando o método de voltametria catódica adsortiva em ácido dietil-triamino-penta-acético (DPTA).

O mesmo procedimento é proposto por Li e Xue [23] que alcançaram um limite de detecção de Cr(VI) e Cr(III) de 0,1 e 10×10^{-9} mol L⁻¹, respectivamente. Este método é indicado para a especificação de cromo em águas naturais (rios, lagos, solo, etc.), onde a determinação pode ocorrer na presença de ligantes orgânicos. A vantagem deste método é a possibilidade de se distinguir Cr(VI) de Cr(III) inorgânico (ativo) e Cr(III) orgânico (não ativo). Para a adsorção de Cr(III)-DTPA por CCSV foram usados três diferentes processos, para as distintas espécies de cromo: (a) para Cr(III) e Cr(VI) medidas de CCSV foram feitas imediatamente após a adição de DTPA; (b) para Cr(VI), CCSA foi realizada 60 min. após a adição de DTPA; e (c) para cromo total foi utilizado absorção atômica em forno de grafite (GF-AAS) depois de 30 min de irradiação com UV em forno de microondas.

Boussesmart, *et al.* [24] também relatam a determinação de Cr(III) e Cr(VI) em águas naturais nas mesmas condições estudadas por Li e Xue. Os autores mostraram que a corrente de pico para soluções contendo Cr(VI) é estável, ao passo que, a corrente de pico de redissolução do complexo Cr(III) não é estável e diminui gradualmente com o tempo, desaparecendo por completo em aproximadamente 30 min. Segundo eles isto



ocorre devido a lenta difusão do complexo Cr(III)-DTPA quando comparado a Cr(VI) não complexado para a superfície do mercúrio.

Torrance *et al.* [25] determinaram Cr solúvel em amostra de água em meio de acetato de amônia e nitrato, por DPASV e um limite de detecção de 23 ng L^{-1} . Do mesmo, modo Korolczuk *et al.* [26] desenvolveram um rápido, seletivo e sensível método para acumulação adsortiva do Cr(VI) reduzido como Cr(OH)_3 na superfície de um eletrodo de mercúrio e subsequente complexação com DTPA. A presença de outras espécies, tais como: íons Pb, Cd, Cu, Mn, Ni, Co, Zn, Mo e Fe e substâncias ativas na superfície (Triton-X) também foi reportada. Estes íons metálicos não apresentaram interferências, entretanto, a presença de surfactantes causou um decréscimo da corrente de pico para determinação de cromo.

Um outro trabalho que reporta o uso de eletrodo estático de mercúrio é o de Wang, *et al.* [28] que especificam a determinação simultânea de Cr e U no mesmo meio relatado anteriormente com a presença adicional de propil galato e DTPA (PG/DTPA). Neste trabalho também foi mencionado o uso de eletrodo de filme de mercúrio sobre carbono vítreo. Quanto à presença de interferentes, uma vez que se trata de uma quantificação em águas subterrâneas, apenas Mo e Ti dentre os íons testados afetam a resposta analítica do cromo durante sua quantificação.

Por fim, ainda dentro deste tipo de determinação envolvendo DTPA e nitrato, temos o trabalho de Bobrowski *et al.* [29] que utilizaram esta metodologia comparando os resultados entre voltametria de adsorção catalítica (CAAdSV) e ICP-MS para a determinação de traços de cromo em amostras de água. Os autores concluíram que este método é suficientemente sensível para a determinação de traços a níveis de 10 a 100 ng L^{-1} e indicam para estudos de especiação de ambos os estados de oxidação deste metal.

Com base nos trabalhos avaliados [22-30] foi possível observar que na quantificação de Cr utilizando como complexante DPTA, a corrente de pico registrada na varredura voltamétrica é devido a redução do complexo Cr(III)- H_2DTPA para Cr(II)- H_2DTPA e uma posterior re-oxidação devido a presença íons nitratos (NO_3^-) na solução.



Para a espécie Cr(VI), em uma primeira etapa, ocorre a redução à Cr(III) em potenciais inferiores a $-0,05$ V, em uma segunda etapa, ocorre a complexação e adsorção do Cr(III)-H₂DTPA e redução deste último no decorrer da varredura catódica. Já para a espécie Cr(III) o primeiro passo é a formação de um complexo ativo e uma gradual conversão do mesmo a complexos estáveis [Cr(III)-DTPA] na solução do analito. Portanto, a quantidade de complexo ativo, que é o que contribui para o sinal analítico na determinação voltamétrica, se reduz. Isto acarreta uma diminuição na corrente de pico com o passar do tempo, visto experimentalmente em vários trabalhos.

As prováveis reações envolvidas [23, 29] estão descritas em forma de um fluxograma na Figura 4 e Figura 5, para Cr(VI) e Cr(III) respectivamente.

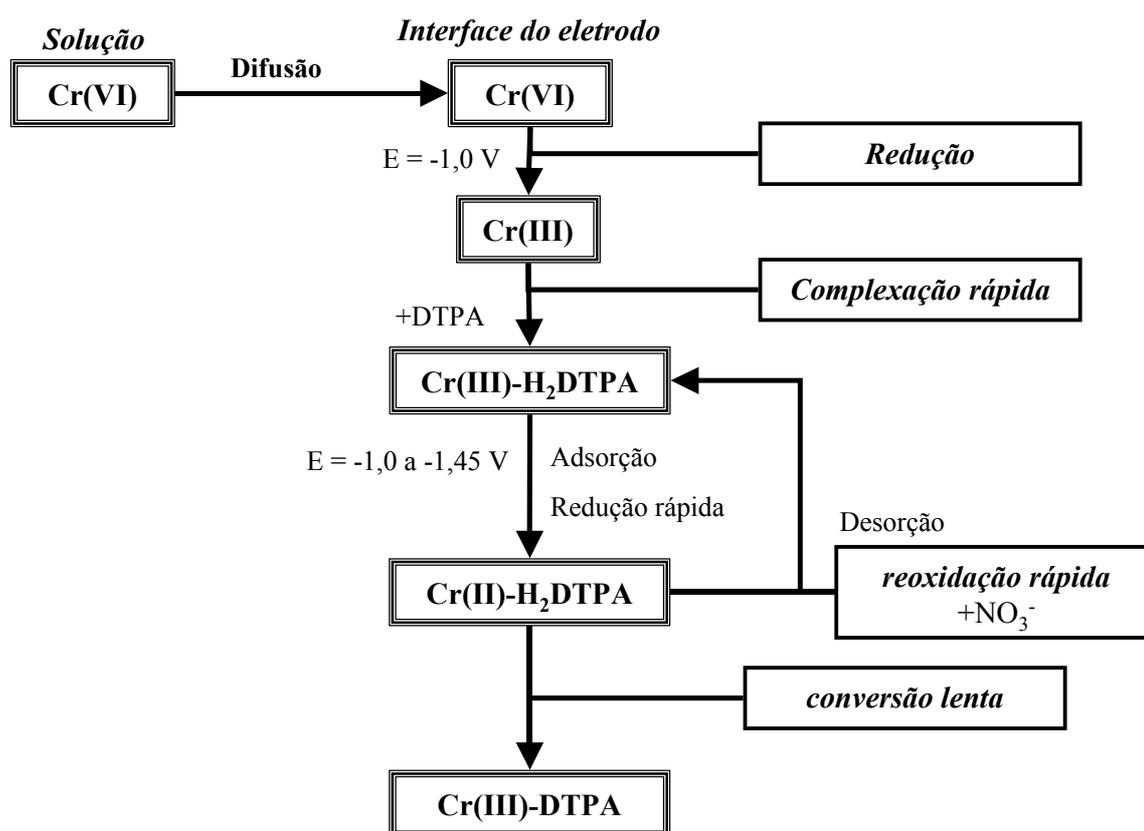


Figura 4: Fluxograma contendo as reações de redução propostas para a espécie Cr(VI) em solução contendo DTPA.

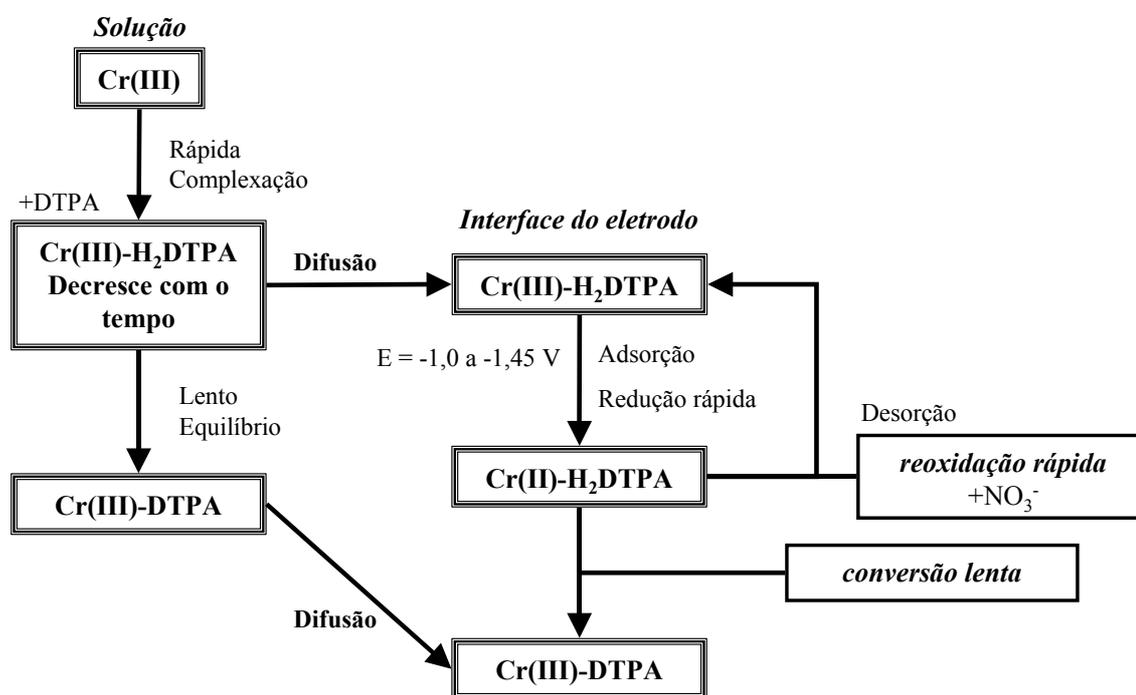
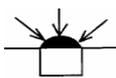
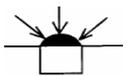


Figura 5: Fluxograma contendo as reações propostas para a espécie Cr(III) em solução contendo DTPA.

Tendo por base nas equações apresentadas nas Figura 4 e Figura 5, Korolczuk e Grabarczyk [30] propuseram uma modificação quando ele era aplicado para a determinação de Cr(VI) na presença de DTPA. Tal modificação consistia em uma simplificação no procedimento, reduzindo com isto o tempo de análise, uma vez que a etapa de desoxigenação poderia ser deixada de lado sem mais complicações. Com isto, as determinações analíticas poderiam ser feitas na presença de oxigênio com a adição do ácido morfolinoetanossulfônico (MES) no meio reacional.

Outros meios complexantes e eletrólitos também são encontrados na literatura [31, 32, 35-46] e alguns destes trabalhos serão discutidos a seguir.

Ghandour *et al.* [31] desenvolveram um sensível e seletivo método para a determinação de íons Cr(VI) em tampão nitrato/fosfato. Este método se baseia em uma etapa de pré-concentração por adsorção em eletrodo de mercúrio (HMDE) seguida de varredura catódica. A presença de outros íons metálicos, como: Co, Ni, Cu, Cd, Pb, Cr,

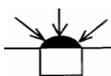


Sb, As, Se, Bi, Mo e V não levaram a variação no sinal de corrente para a determinação de Cr(VI).

A determinação de Cr na presença do complexante trietil-tetramino-hexaacético TTHA foi descrita por Misiego, *et al.* [35] com um estudo comparativo entre os modos onda quadrada (SW) e diferencial de pulso (DP). Neste estudo, para determinações de amostras ambientais, a SW demonstrou um sinal de corrente várias vezes maior do que se comparado a DP para uma quantidade fixa de cromo, mesmo na presença de O₂. Este trabalho possibilitou um baixo limite de detecção com a vantagem das análises poderem ser feitas em atmosfera aberta.

Lingane *et al.* [37] analisaram a influência do pH em polarogramas do íon cromo, em meio de KCl ou perclorato de sódio. Neste trabalho, os autores também avaliaram a concentração do eletrólito de suporte, e a concentração escolhida foi de 0,1 mol L⁻¹ de KCl. Com o incremento da concentração de íons cloreto ocorreu uma redução na magnitude da corrente de difusão e os potenciais de meia-onda foram deslocados para valores mais negativos.

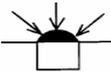
Korolczuk *et al.* [38, 39] apresentaram determinações voltamétricas da espécie Cr(VI) em meio de ácido húmico por varredura catódica. Nestes trabalhos, a eliminação de interferentes e de Cr(III), foi feita com precipitação com Al₂O₃, onde uma dificuldade reportada foi na quantificação de Cr(III). Esta espécie forma complexos com ácido húmico, não precipitando quantitativamente na presença do óxido, o que indica uma interferência deste complexo bastante significativa se comparada a outros procedimentos voltamétricos. Uma solução foi manter a concentração de ácido húmico abaixo de 7,0 mg L⁻¹ para que este não causasse mais interferências. Analisando os trabalhos discutidos, de uma maneira geral, pode-se concluir que Cr (III) e (VI) podem ser determinados na presença de agentes complexantes como DTPA [22-30], TTHA [35], etc. na presença de nitrato por CAdSV, AdCSV, DPASV e CCSV. E por determinações diretas em eletrólitos como: tartarato de sódio [32], nitrato de lítio [36], KCl [37], etc. e outros meios complexantes tais como Cupferron [41, 43]. A Tabela 2 apresenta um resumo das



condições experimentais encontradas nos trabalhos da literatura envolvendo determinações de Cr em separado ou na presença de outros metais em diferentes matrizes e complexantes.

Tabela 2: Condições experimentais utilizadas para a determinação de Cr.

Técnica	Eletrodo	Eletrólito	Condição					Matriz	Rf
			E_d / V	t_d / s	E_p / V	L.D.	Simultâneo		
AdCSV	HMDE	Vários (DTPA) pH = 7,0	---	---	---	---	Cr(III/VI)	Amostra de água	22
CSV	HMDE	KNO ₃ / CH ₃ COONa (DTPA)	-1,0 vs. c	60	-1,23 vs. c	5,2 ng L ⁻¹	Cr(III/VI)	Águas naturais	23
CSV	HMDE	KNO ₃ / CH ₃ COONa (DTPA)	-1,0 vs. c	60	-1,22 vs. c	5,2 ng L ⁻¹	---	Mar	24
DPASV	HMDE	KNO ₃ / CH ₃ COONa (DTPA)	-0,9 vs. a	60	-1,25 vs. a	23,0 ng L ⁻¹	---	Amostra de água	25
AdCSV	HMDE	KNO ₃ / CH ₃ COONa (DTPA)	-0,25 vs. a	120/ 600	-1,2 vs. a	1,0/ 0,12 nmol L ⁻¹	Cr(III/VI) Outros	Amostra de água	26
AdCSV	SMDE	KNO ₃ / CH ₃ COONa (DTPA)	-1,0 vs. a	60	-1,2 vs. a	1,5 ng L ⁻¹	---	Águas Naturais	27
AdCSV	SMDE	KNO ₃ / CH ₃ COONa (DTPA)	-0,3 vs. a	60	-1,4 vs. a	15,0 ng L ⁻¹	U	Solo	28
CAdCSV	HMDE	KNO ₃ / CH ₃ COONa (DTPA)	-0,95 vs. c	20	-1,2 vs. c	2,36 ng L ⁻¹	---	Amostra de água	29
AdCSV	HMDE	KNO ₃ / CH ₃ COONa (DTPA) e (MES)	-1,0 vs. a	20/ 60	-1,2 vs. a	2,6 ng L ⁻¹	---	Amostra padrão	30
LS/DP (CSV)	HMDE	Ac. Fosfórico 1,0 mmol L ⁻¹ / NaNO ₃	0,1 vs. a	30	-0,12 vs. a	0,25/ 0,52 µg L ⁻¹	---	Águas naturais	31
AdCSV	HMDE	Tartarato de Sódio pH = 9,0	---	---	-1,24	---	Cu ²⁺	Cimento	32
AdCSV SW vsDP	SMDE	KNO ₃ / CH ₃ COONa (TTHA)	---	---	---	---	---	Águas naturais	35
ASV	MCPE	LiNO ₃ (1,0 mol L ⁻¹)	-0,6 vs. b	90	0,6 vs. b	0,4 µg L ⁻¹	---	Águas naturais	36
CSV	HMDE	KCl (0,1 mol L ⁻¹)	---	---	---	---	---	Águas	37



			vs. f		vs. f			naturais	
DPCSV	SMDE	Tampão amônia pH = 8,0 (ac, húmico)	-1,7 vs. a	60	-1,2 vs. a	$6,0 \times 10^{-11}$ mol L ⁻¹	Cr(III/VI) Ác.húmico	Águas naturais	38
CSV	SMDE	CH ₃ COONa/CH ₃ COOH pH = 4,7 (MES) e (DTPA)	0,2 vs. a	120	---	$2,0 \times 10^{-10}$ mol L ⁻¹	---	Águas naturais	39
CAdSV	HMDE	Tampão Acetato 0,1 mol L ⁻¹ pH = 4,7 (DTPA)	-0,95 vs. c	20	---	$8,0 \times 10^{-11}$ mol L ⁻¹	---	Águas poluídas	40
---	HMDE	Tampão HEPES pH = 7,0 (cupferron)	---	---	---	$2,0 \times 10^{-11}$ mol L ⁻¹	---	Solo	41
---	HMDE	Tampão Acetato pH = 5,2 (DTPA)	---	---	---	$1,0 \times 10^{-10}$ mol L ⁻¹	---	Mar	42
---	HMDE	Tampão amônio (cupferron)	---	---	---	$7,7 \times 10^{-10}$ mol L ⁻¹	---	Mar	43
---	HMDE	Tampão Acetato pH = 5,2 (PAR)	---	---	---	$3,7 \times 10^{-10}$ mol L ⁻¹	---	Águas naturais	44
---	SMDE	NaNO ₃ pH = 7,0	---	---	---	$1,0 \times 10^{-9}$ mol L ⁻¹	---	Análise Inorg.	45
---	HMDE	Bipiridina pH = 9,3	---	---	---	$2,0 \times 10^{-11}$ mol L ⁻¹	---	Solo	46

onde: E_d = potencial de deposição, t_d = tempo de deposição, E_p = potencial de pico (vs. Ag/AgCl) e L.D. = limite de detecção, a = Ag/AgCl, b = Ag/AgCl (KCl, sat.), c = Ag/AgCl (KCl, 3M.), d = Ag/AgCl (NaCl, 3M.) e = Ag/AgCl (HCl), f = SCE, g = Hg/Hg₂SO₄ e h = Ag/AgCl (hydrochloric acid, 1 M.).

1.1.3- Arsênio

Os estados de oxidação mais comuns do As são (-III) em AsH₃ (hidreto de arsênio), (+III) e (+V). Os potenciais de redução padrão do As, em meio ácido, estão agrupados na Figura 6, abaixo [1].

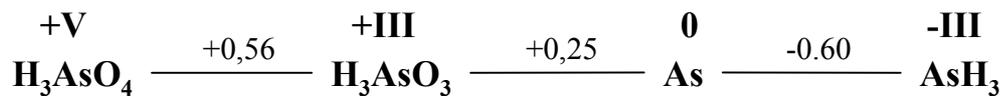
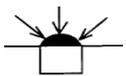


Figura 6: Fluxograma para potenciais de redução padrão para arsênio.



O arsênio é obtido na forma de As_2O_3 , a partir das poeiras liberadas da calcinação de CuS , PbS , FeS , CoS e NiS em presença de ar. Os únicos minérios de arsênio são as arsenopiritas e $FeAsS$, As_2S_3 e As_4S_4 [1].

Há poucos usos para o arsênio metálico, mas pode ser encontrado no processo de fabricação de ligas com chumbo aumentando a dureza do material. Na indústria eletrônica, pequenas quantidades são usadas para dopar semicondutores e para fabricar diodos emissores de luz, na produção de vidros, plásticos, produtos químicos e farmacêuticos e ainda na medicina como rodenticida, no combate a parasitas, na mineração, em pesticidas e herbicidas à base de As e para evitar o apodrecimento de madeiras (devido ao seu caráter tóxico) para citar algumas de suas aplicações [1, 47, 48].

O arsênio é naturalmente encontrado no meio ambiente, tanto na forma orgânica quanto inorgânica. Em ambientes aquáticos naturais é frequentemente encontrado nos estados de oxidação III e V, formando espécies inorgânicas, arsenito [AsO_3^{3-}] e arsenato [AsO_4^{3-}] e orgânicas, ácido dimetilarsínico – DMA [$(CH_3)_2AsO(OH)$] e ácido monometilarsônico – MMA [$CH_3AsO(OH)_2$]. As espécies de arsênio inorgânico são consideradas 100 vezes mais tóxicas que as formas metiladas MMA e DMA, e são encontradas em águas de superfície e subterrâneas, assim como em muitos alimentos [47]. O estudo da presença de arsênio em águas naturais é importante devido à sua toxicidade e atividade carcinogênica, e os efeitos biológicos deste elemento são significativamente alteradas pelo seu estado de oxidação e sua complexação com substâncias orgânicas, por exemplo, o arsênio trivalente (arsenito) é considerado 60 vezes mais tóxico que sua forma pentavalente (Arsenato), [49, 50].

Na Tabela 3 é apresentado um resumo das formas de arsênio tanto inorgânico como orgânico alocados de maneira decrescente quanto a toxicidade de cada espécie.

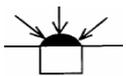


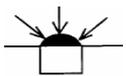
Tabela 3- Relação das possíveis formas de arsênio encontradas em ordem de toxicidade.

Nome	Fórmula	Toxicidade
Trióxido	As_2O_3	
Arsenioso	H_3AsO_3	
Arsênio	$\text{H}_2\text{AsO}_3^{1-}$, $\text{H}_2\text{AsO}_4^{2-}$, AsO_3^{3-}	
Pentóxido	As_2O_5	
Arsenato	$\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}$, HAsO_4^{2-} , AsO_4^{3-}	
---	$(\text{CH}_3)_3\text{As}^+$ CH_2COOH	
MMA	$\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$	
DMA	$(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$	

Como a liberação de compostos de As no meio ambiente está associada a uma variedade de processos tão comuns dentro da indústria eletrônica, medicina, mineração, agronomia, preservação de madeiras, etc., e devido ao seu elevado caráter tóxico, torna-se, portanto muito importante a sua especificação. Considerando que as técnicas eletroquímicas permitem a especificação de íons metálicos, uma pequena revisão sobre a determinação de arsênio (III) e (V), por técnicas eletroquímicas, será apresentada a seguir.

O arsênio pode ser determinado empregando a técnica de pulso diferencial, principalmente com eletrodos de Au [51-53], tanto na forma de As(III) como As (V), na presença de metais como Co, Ni [57] e Sb [58] em aço e amostras aquosas.

Billing *et al.* [51] relatam que quantidades de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de As podem ser determinadas por DPASV em meio ácido em amostras de Au na presença de Ag e Co, desde que sua concentração seja da ordem de 10 e 100 vezes inferior a destes íons. Entretanto, Cu interfere na determinação de As, até mesmo em concentrações similares, devido à proximidade de seus picos de dissolução. Este tipo de interferência é reportado na literatura como a formação de um composto intermetálico Cu-As, tais trabalhos serão comentados no decorrer desta seção.

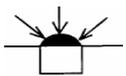


Arsênio e antimônio foram determinados em conjunto, por varredura anódica (ASV), em solução contendo cobre, por Hamilton *et al.* [52]. Neste caso, cobre era separado pela passagem da solução em uma coluna de troca-iônica em uma primeira etapa. Em seguida era feita a determinação de As(III) e As total e depois a determinação de Sb, já que a presença de cobre poderia interferir em tal quantificação.

Utilizando eletrodos de disco de Au, Kopanica, *et al.* [54] determinaram As(III) por ASV em amostra de material biológico e águas naturais. A etapa de pré-concentração era realizada no potencial de -0,3 V por 300 s o que resultou em um limite de detecção de $0,15 \mu\text{g L}^{-1}$. Neste caso o eletrodo de Au era polido com alumina (Al_2O_3) e sua superfície era ativada por CV na faixa de potenciais de 0,2 a 1,9 V a 500 mV s^{-1} por 50 ciclos e o eletrodo pode ser usado por várias semanas sem polimento, apenas com a ativação da superfície repetida todo dia. A presença de substâncias ativas na superfície não interfere na determinação de As por este método.

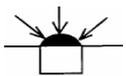
Com eletrodos de filme de Au depositados sobre um eletrodo de pasta de carbono (CPE) e empregando a Análise por Redissolução a Corrente Constante, Svancara, *et al.* [55] determinaram As(III) e As(V) com um limite de detecção de $3,0$ e $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. A determinação de arsênio (V) foi realizada pela redução a (III) com α -cisteína por 60 s e sua concentração era tida pela diferença entre As total e As(III). As espécies Se, Hg e Ag foram analisadas como interferentes e observou-se que se a concentração for 10 vezes inferior a de As estas espécie não causam interferência. A presença de Cu também foi testada, devido a sua capacidade de formar um composto intermetálico binário com o arsênio, e verificou-se que este fato era um ponto de complicação nestas determinações. Dessa forma, os autores sugerem uma modificação na metodologia, com a adição de uma nova etapa que envolva a separação do Cu pela passagem da amostra por uma coluna de troca iônica para eliminá-lo neste tipo de quantificação, assim como reportado por Hamilton [52].

Huiliang *et al.* [56] determinaram arsênio (V) direto, sem a necessidade de redução a (III) em filme de Au depositado sobre fio de Pt, em meio de HClO_4 4 mol L^{-1} e



CaCl_2 2,5 mol L^{-1} por redissolução anódica a corrente constante. Nestas condições o As(V) é reduzido a As elementar, sobre a superfície do eletrodo de trabalho, no potencial de -1,8 V, para o caso de determinação em amostra de água do mar. O filme de ouro é depositado a cada eletrólise, a partir de uma solução de HClO_4 1,0 mol L^{-1} com 200 mg L^{-1} de Au(III), no potencial de -0,4 V (por 40 s) e removido em 0,8 V (por 10 s). A análise em amostras de urina, digeridas em ácido nítrico (HNO_3) e peróxido (H_2O_2), também foi descrita por estes autores com deposição do As no potencial de -1,6 V por 30 s. A presença de contra-íons como: Cu, Hg, Bi e Sb, não é tida como um interferente neste trabalho. Outro fator importante se refere à espécie As(III), já que esta é facilmente reduzida no eletrodo de Au, sua determinação na presença de As(V) também foi estudada através da escolha de um potencial adequado de -0,4 V sem ocorrer interferência entre eles na quantificação. Os mesmos autores relatam a determinação das espécies As(III) e As(V) em meio de HCl 4,5 mol L^{-1} [57]. Nesse caso o As (III) é primeiramente depositado no potencial de -0,2 V, em seguida este é oxidado a (V) e o arsênio total é determinado como As(V) no potencial de -1,6 V. A concentração original é calculada pela diferença entre eles. O limite de detecção alcançado foi de 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ para ambos os estados de oxidação determinados em um tempo de deposição de 80 s. Quanto a análise de interferentes como Cu, Hg, Zn e Bi os autores comentam que os compostos intermetálicos como Cu-Zn [4, 5 e 6] e Cu-As [51, 52 e 55] podem ser formados no eletrodo de trabalho, sendo que a presença de Zn causa um decréscimo de 30% no pico de redissolução de As. Quanto Hg e Bi, estes possuem seus picos de redissolução próximos ao de As interferindo de uma maneira geral nos resultados para este tipo de quantificação.

Até o momento considerando-se os trabalhos referidos pode ser observado que o As em estado de oxidação (III) pode ser determinado em eletrodo de Au [54] ou filme de Au [51, 52] ou ainda com filme de Hg [53]. Neste casos Cu sempre se mostrou um interferente e As(V) era determinado pela redução a As(III) com α -cisteína, por exemplo [55, 56]. A determinação voltamétrica direta da espécie As(V) torna-se possível somente quando potenciais bastante negativos são aplicados em condições extremamente



ácidas [57]. Em outras condições o As (V) é considerada uma espécie não eletroativa e não pode ser determinada por técnicas eletroquímicas sem a prévia redução a As(III).

Infelizmente, técnicas como ASV e ASP, que empregam eletrodo de Au são freqüentemente afetadas por interferentes como cobre que forma composto intermetálico com arsênio [51, 52 e 55]. A formação deste composto dá um pico adicional que pode obscurecer o sinal de As. Vários tratamentos têm sido propostos para este problema, tais como, a extração por solvente, passagem por coluna de troca iônica [52], etc. Mas estes procedimentos envolvem um gasto excessivo de tempo [69].

A associação de eletrodos de mercúrio com varredura catódica de potenciais não é usualmente empregada devido à baixa sensibilidade, entretanto, métodos CSV baseados na co-deposição de arsênio e outro íon metálico neste eletrodo têm sido alvo de muitos trabalhos na literatura [8, 13, 50, 55, 59-64, 66-68, 70-73]. Nesse caso, Cu deixa de ser apenas um interferente a passa a agir como peça chave para este tipo de quantificação. O composto intermetálico formado Cu-As é mais solúvel sobre o eletrodo de mercúrio tornando possível a determinação de As(III) por varredura catódica de potenciais. Dentro deste enfoque segue alguns trabalhos citados na literatura.

Chadim *et al.* [59] relatam a determinação de As em amostras de água na presença de Cu assim como Barra e Santos [60]. Estes últimos, por sua vez, mostraram que a especiação de As na presença de Cu em meio de ácido clorídrico, pode ser obtida por voltametria de onda quadrada com eletrodo gotejante de Hg. Neste caso as duas formas de As(III) e As(V) foram determinadas variando-se a composição do eletrólito de suporte pela adição de KI para promover a redução de arsênio (V) a (III) onde a quantificação era feita pela diferença, assim como no trabalho de Svancara [55]. Os autores comentam também que somente elementos com propriedades químicas próximas à do arsênio podem ser tidos como interferentes, Sb(V) e Se(IV) são dois exemplos.

Locatelli e Torsi [63] apresentam uma metodologia analítica para determinação de vários metais pesados utilizando conjuntamente voltametria de redissolução anódica e catódica adsortiva. Neste trabalho, propõe-se a determinação



simultânea de As, Cu, Pb, Se, Zn e Hg em alimentos e peixes. As e Se foram determinados por CSV e os demais íons, com exceção do Hg, por ASV. Hg por sua vez, foi determinado em separado por absorção atômica.

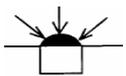
Jurica e Beinrohr [64] apresentam uma revisão da determinação de As por voltametria de redissolução com vários eletrodos de trabalho, eletrólitos, tempo e potencial de deposição. A presença de vários interferentes também foi analisada.

A presença de Cu também é utilizada para a determinação de As(III) por Kolwalska *et al.* [66] com um limite de detecção de $0,2 \text{ ng mL}^{-1}$ em amostras de plantas. As (V) é reduzido a (III) com KI por 10 min, como no trabalho de Barra e Santos [60]. O mesmo autor [67] também propôs a determinação de Cd e Zn, junto com As, combinando a metodologia descrita anteriormente e a varredura anódica, para a quantificação destas espécies em amostras de solo.

Determinação de As(III) por técnica de voltametria de varredura linear com redissolução anódica em eletrodo de carbono vítreo na presença de cobre em amostras de água do mar foram realizadas por Jaya *et al.* [70]. Interferentes como Zn, Cd, Mn, Tl em quantidades de 100 vezes e Pb em quantidades de 10 vezes inferiores a de a As não causam interferências, exceto Bi.

Pereira *et al.* [50] reportaram a determinação de arsênio na presença de Cu e As (V) pela redução a (III). Meios redutores como L-cisteína, D-manitol, tiosulfato de sódio e iodeto de potássio foram testados. A redução com KI prolonga muito o tempo de análise e L-cisteína e D-manitol resultam em baixos níveis de recuperação. O meio redutor escolhido foi então $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ que apresenta, segundo os autores, uma rápida e completa redução, com um fator de recuperação de 90 a 105% para a determinação de As(V).

Henze, *et al.* [72] e Greulach [73] relataram a quantificação de As(V) em meio de H_2SO_4 e NaClO_4 com um limite de detecção de $0,52$ e $11,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, na presença de cobre para quantificação em amostras de água, onde a



própria oxidação da matéria orgânica leva o As(III) a As(V), sendo este método útil para este tipo de análise.

Nas determinações voltamétricas e polarográficas de arsênio total, empregando o eletrodo de mercúrio, os meios redutores mais empregados são: SO₂ (gasosos), KI [60, 66], KI/ácido ascórbico, N₂H₄H₂SO₄/NaBr, N₂H₄H₂SO₄/HBr, N₂H₄HCl/HBr, NaSO₃, Na₂SO₃, NaHSO₃, Na₂S₂O₃ [50, 71.] e NH₂OH/HCl. Destes meios redutores, SO₂, Na₂SO₃ e NaHSO₃ [78] são empregados sob aquecimento a 80^o C por 30 a 45 min. para que a redução seja efetiva. Quando a mistura KI/ácido ascórbico é empregada como agente redutor um tempo adicional de 10 min é necessário para a determinação. Já quando Na₂S₂O₃ é empregado para a redução, a reação se processa rapidamente a temperatura ambiente e sem interferência do meio redutor nas determinações por CSV para As(III) [49].

Com base nos trabalhos citados na literatura, que utilizam eletrodo de mercúrio, pode-se concluir que a presença de Cu(II) para a determinação de As é tida como um ponto determinante. Arsênio não pode ser determinado diretamente, mas a presença deste contra-íon leva a formação de um composto intermetálico o que torna As mais solúvel no eletrodo de mercúrio e possibilita a sua determinação.

Como a determinação de As envolve dois casos distintos, ou seja, determinação por varredura anódica [51-58, 70] ou catódica [8, 13, 50, 59-64, 66-69, 71-78], dependendo do eletrodo de trabalho. As reações envolvidas em cada um destes processos serão alvo de uma discussão mais aprofundada nos próximos parágrafos.

De um modo geral, a determinação de As pode ser feita tanto em eletrodo de Au como em eletrodo de Hg. As reações que envolvem a determinação de As(III) neste dois eletrodos estão relacionadas no fluxograma da Figura 7. Na primeira parte deste fluxograma observa-se que arsenito é reduzido a arsênio elementar na superfície do eletrodo de Au ou na forma de amálgama com Cu, se ocorrer sobre mercúrio. Na segunda parte da mesma figura, propõe-se que a quantificação dessa espécie seja realizada numa



varredura catódica ou anódica, onde ocorre uma nova redução a As^{3-} ou uma oxidação a AsO_3^{3-} , dependendo do eletrodo de trabalho.

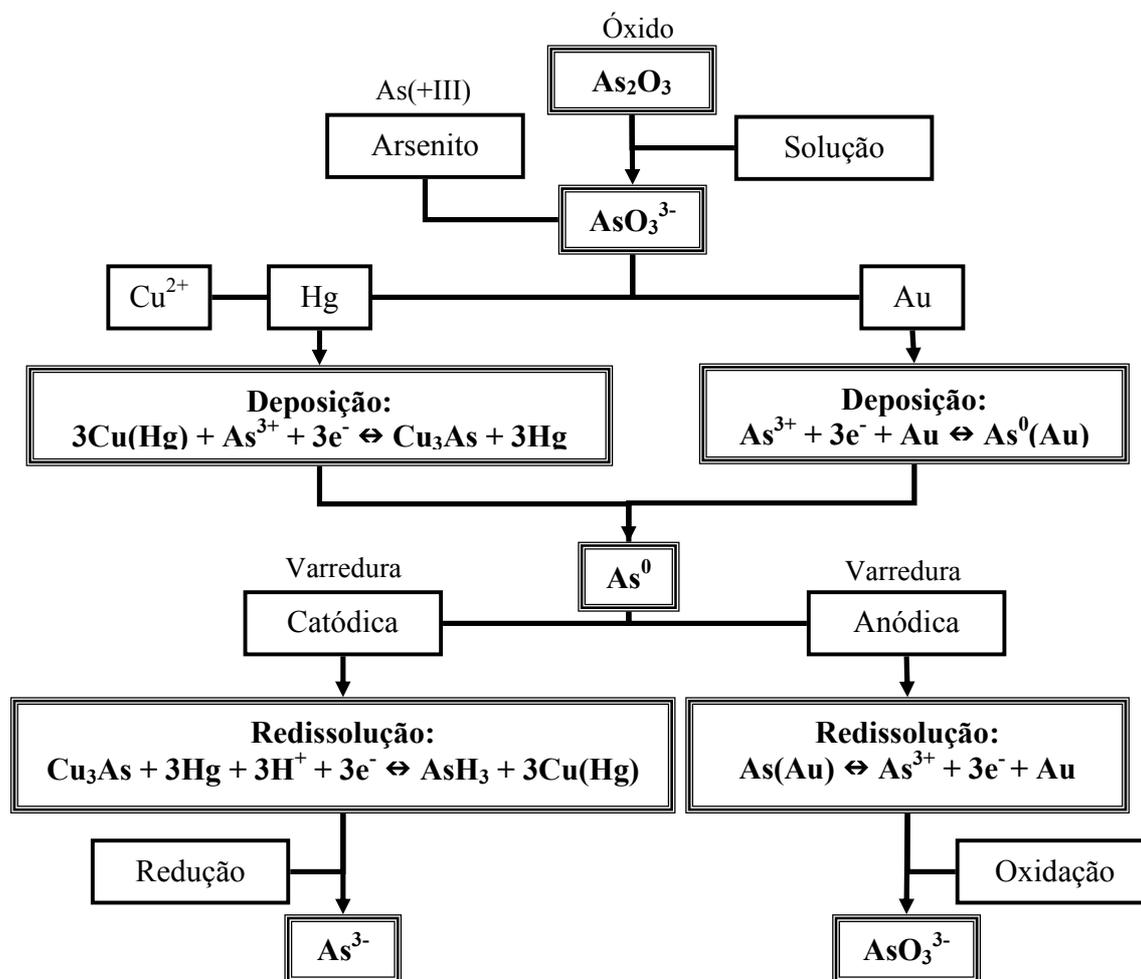


Figura 7: Fluxograma das reações envolvidas na determinação de As^{3+} .

Como discutido anteriormente, a espécie As(V) só pode ser determinada diretamente utilizando microeletrodo de Au, em varredura anódica, em condições extremamente ácidas, $\text{HCl } 4,5 \text{ mol L}^{-1}$ [57]. Tal espécie também pode ser determinada indiretamente em eletrodo gotejante de Hg por varredura catódica. Neste caso, a determinação envolve uma etapa de redução do As(V) a As(III) em meio de tiosulfato de sódio na presença de íons cobre.



As reações que envolvem a determinação de As(V) diretamente e indiretamente estão relacionadas na Figura 8 em forma de uma fluxograma.

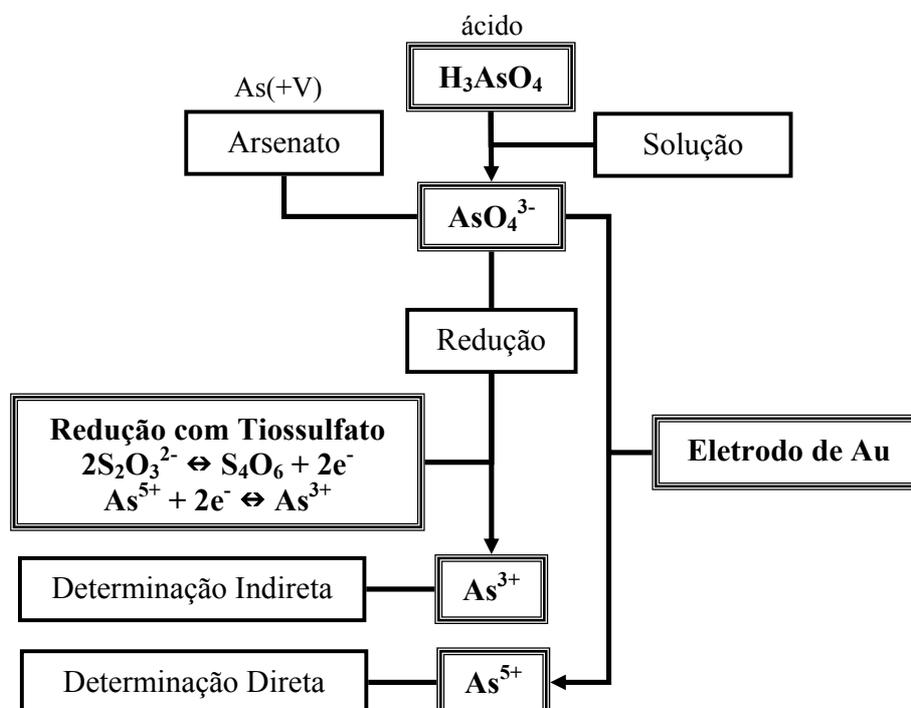
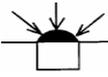


Figura 8: Fluxograma das reações envolvidas na determinação de As^{5+} .

A Tabela 4 apresenta um resumo das condições experimentais encontradas para os trabalhos citados na literatura para determinação de arsênio em separado ou na presença de outros íons, em diferentes matrizes e diferentes meios redutores.

Tabela 4: Condições experimentais utilizadas para a determinação de As.

Técnica	Eletrodo	Eletrólito	Condição					Matriz	Rf
			E_d / V	t_d / s	E_p / V	L.D.	Simultâneo		
DPSV	Filme/Au (carbono)	HCl 4,0 mol L ⁻¹ ou	-0,65	60	0,1	0,1 mg L ⁻¹	Co, Ag e Cu	Padrão	51
		H ₂ SO ₄ 0,2 mol L ⁻¹	vs. d		vs. d				
DP/LS	Filme/Hg (Au)	HClO ₂ 1,0 mol L ⁻¹ /	-0,5	15	0,13/ 0,19	0,03 μg L ⁻¹	(Cu ²⁺)	Padrão	53
ASV		HCL 1,0 mol L ⁻¹	vs. a		vs. a				



ASV	Filme/Au	H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹	-0,3 vs. f	10/ 500	0,2 vs. f	56 ng g ⁻¹	Sb (Cu ²⁺)	Solução de Cu	52
DP ASV	Au	H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹ / HClO ₂ 0,1 mol L ⁻¹	-0,3 vs. a	30/ 300	0,14 vs. a	0,15 µg L ⁻¹	---	Material Biológ.	54
CCSA	Filme/Au (CPE)	H ₂ SO ₄ / HClO ₂	-0,5 -0,4 vs. f	5 10	0,2 0,4 vs. f	2 -III 0,5-V µg L ⁻¹	Cu, Se, Hg e Ag	Água de Rio e Poluídas	55
CCSA (Fluxo)	Filme/Au (fio-Pt)	HClO ₂ 4,0 mol L ⁻¹ / CaCl ₂ 2,5 mol L ⁻¹	-1,6 vs. h	30 60	0,15 vs. h	0,1-III/ V µg L ⁻¹	---	Água do Mar e Urina	56
ASV	Filme/Au	HCl 4,5 mol L ⁻¹	-0,2 -1,6 vs. e	80	0,1 vs. e	0,5-III/ V µg L ⁻¹	---	Água Potável	57
SW CSV	HMDE	HCl 1,0 mol L ⁻¹ / 5,0 µg L ⁻¹ Cu ²⁺	-0,44	60	-0,7	0,7-III 0,6-V µg L ⁻¹	Cu ²⁺	Águas Naturais	60
DP CSV	SMDE	Tampão amônio (pH = 9,3)	-1,05 vs. b	240	-1,32 vs. b	0,03 µg L ⁻¹	Cu, Se, Pb, Cd e Zn	Alimento Peixe	63
DP CSV	SMDE	NH ₃ /NH ₄ Cl (pH = 9,4)	-1,1 vs. b	270	-1,33 vs. b	1,44 x10 ⁻¹⁰ mol L ⁻¹	Cu, Se, Pb, Cd e Zn	Amostra de água	13
DP CSV	HMDE	CH ₃ COONa/ CH ₃ COOH / pH = 5 HCl 2,0 mol L ⁻¹	-0,8 vs. b	60	-0,04 vs. b	2,5 ng/Kg	Cu ²⁺	Açúcar	8
CSV	HMDE	HCl 1,0 mol L ⁻¹	-0,45 vs. a	120	-0,75 vs. a	0,06 ng L ⁻¹	Cu ²⁺	Amostra Plantas	66
CSV(As) ASV(Cd, Pb)	HMDE	HCl 1,0 mol L ⁻¹ / Cu ²⁺	-0,4 vs. a	120	-0,75 vs. a	0,06 ng L ⁻¹	Cu, Cd e Pb	Amostra de Solo	67
CSV	HMDE	H ₂ SO ₄ / HClO ₄ / Cu ²⁺	-0,4 vs. f	60	-0,78 vs. f	50 µg L ⁻¹	Cu, Se e Cd	Tecido de Ostra	68
CCSV	Filme / Hg	HCl 1,0 mol L ⁻¹ / Cu ²⁺	-0,6 vs. e	30	-0,75 vs. e	2,0 µg L ⁻¹	Cu ²⁺	Tecido de boi e peixe	69
LS ASV	Filme / Cu (GCE)	HClO ₄ 2,0 mol L ⁻¹	-0,6 vs. f	120	0,4 vs. f	7,5 ng L ⁻¹	Cu ²⁺	Água do mar	70



CSV	HMDE	HCl 10,0 mol L ⁻¹ / Cu ²⁺	-0,5 vs. c	150	-0,7 vs. c	1,4 mg L ⁻¹	Cu ²⁺	Água de rio	50
SW CSV	HMDE	HCl 1,0 mol L ⁻¹ / 45 mg L ⁻¹ de Cu ²⁺	-0,39 vs. a	180	-0,82 vs. a	0,2 µg L ⁻¹	Cu ²⁺	Águas Naturais	71
DP CSV	HMDE	H ₂ SO ₄ / D-Manitol / Cu ²⁺	-0,55 vs. c	60	-0,88 vs. c	11,0 µg L ⁻¹	Cu e Se	Amostra de água	72
CSV	HMDE	NaClO ₄ / NaCl / Manitol / Cu ²⁺	-0,55 vs. c	60	-0,68 vs. c	0,52 µg L ⁻¹	Cu ²⁺	Amostra de água	73
---	HMDE	HCl 2,0 mol L ⁻¹ / Hidrazina	---	---	---	0,3 nmol L ⁻¹	---	Águas naturais	76
---	HMDE	BR-Tampão pH = 6-7,2 DMT 2,5 mol L ⁻¹	---	---	---	4x10 ⁻⁸ mol L ⁻¹	---	Amostra Biológ.	77

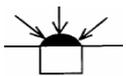
onde: E_d = potencial de deposição, t_d = tempo de deposição, E_p = potencial de pico (vs. Ag/AgCl) e L.D. = limite de detecção, a = Ag/AgCl, b = Ag/AgCl (KCl, sat.), c = Ag/AgCl (KCl, 3M.), d = Ag/AgCl (NaCl, 3M.) e = Ag/AgCl (HCl), f = SCE, g = Hg/Hg₂SO₄ e h = Ag/AgCl (hydrochloric acid, 1 M.).

1.1.4- Determinação Simultânea de Cu, Cr e As

Até o momento foram discutidos determinações de Cu [4-7, 9-12, 14-20], Cr [22-46] e As [51-61, 64, 66-78] em separado ou na presença de outros íons. Alguns artigos tratam da determinação aos pares destes íons: As junto com Cu [8, 13, 63, 79]; Cu junto com Cr [81-84] e muito raramente estas três espécies são tratadas juntas em um único tipo de determinação [85-86].

No caso de determinações simultâneas de As e Cu, por técnicas eletroquímicas, muitos trabalhos já foram apresentados quando se discutiu a interferência destes íons e a formação do amálgama de As-Cu sobre eletrodos de Hg. Desse modo, a seguir, alguns trabalhos não mencionados anteriormente serão apresentados.

Avaliando o efeito da composição do eletrólito de suporte Kamenev *et al.* [80] estudaram uma mistura de EDTA com ácido fosfórico variando a razão entre eles. O comportamento eletroquímico do As(III) e Cu(II) foi estudado por ASV sobre eletrodo de ouro-grafite, onde diferentes técnicas são propostas para o isolamento do sinal analítico

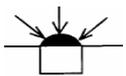


destas espécies. Foi mostrado que quantidades inferiores a $0,007 \mu\text{g mL}^{-1}$ de As(III) podem ser determinados na presença de concentração de Cu 30 vezes maior do que a de As e que a $0,007 \mu\text{g mL}^{-1}$ de Cu(II) pode ser determinado na presença de concentração 40 vezes maior de As. Segundo os autores na maioria dos trabalhos encontrados na literatura para determinação de As/Cu, por redissolução anódica, se recomenda que Cu seja preliminarmente separado. Também foi estudado o efeito da concentração de Cu(II) sobre o pico de redissolução de arsênio, na faixa de concentração de $0,05$ a $0,35 \mu\text{g mL}^{-1}$. Quando $C_{\text{Cu}} < C_{\text{As}}$ a separação de seus picos de redissolução é observada, ao passo que, $C_{\text{Cu}} > C_{\text{As}}$ os picos colapsam para um mesmo sinal inviabilizando tais determinações em amostras reais pois estas quase sempre tem a concentração de cobre superior a de arsênio.

No caso da determinação simultânea de Cu e Cr são encontrados os seguintes trabalhos.

Locatelli *et al.* [81] propõem um procedimento analítico para a determinação de Cu, Pb, Cd, Zn, Cr(VI) e Mn em análises de fluídos de hemodiálise com SMDE em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de citrato de amônio como eletrólito de suporte com uma recuperação geral de 94-105% para todos os elementos. Segundo o procedimento proposto Cu, Pb, Cd e Zn são determinados por redissolução anódica, utilizando a técnica de onda quadrada, na faixa de potenciais de $-0,15$ a $-1,65 \text{ V}$. Segundo os autores a técnica eletroquímica empregada pode ser uma alternativa a técnicas espectroscópicas como absorção atômica, sendo uma instrumentação mais barata para determinações em matrizes com alto teor de sais e com a vantagem de possibilitar até a especiação de Cr(VI) e Cr(III), quando se combina este método outras técnicas analíticas.

Muñoz *et al.* [82] utilizam sistemas de fluxo para uma determinação simultânea de Cu, Zn, Cd, Pb, Ni, Co e Cr através de análise com redissolução potenciométrica (PSA) com um eletrodo de carbono vítreo com um depósito de mercúrio. Cd, Pb e Cu na presença de Hg foram determinados em $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; Ni e Co em solução contendo dimetilglioxima (DMG) e $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ em pH 9,0 e Cr(VI) em meio de KNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e DTPA $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 6,0 na presença de Hg e

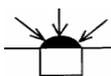


Ga. Um procedimento para a determinação simultânea de Cr(VI) e Cu(II) é proposto por Markova [83] em 0,25-0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ ou HNO₃, como eletrólito de suporte, por coulometria a potencial controlado e voltametria. Na varredura catódica de potenciais são observados dois picos de redução: Cr(VI) para Cr(III) e Cu(II) para Cu elementar nos potenciais de 0,4 e -0,1 V, respectivamente. Na inversão de potenciais em direção anódica é observado apenas um pico de oxidação referente a espécie Cu(0) para Cu(II) no potencial de 0,1 V. Segundo os autores o eletrodo de Pt proposto para tais determinações pode ser utilizado para quantificações de Cu/Cr presentes em solução padrão.

Lann *et al.* [84] determinaram Cr e Cu com um limite de detecção de 1,2x10⁻¹⁰ e 1,3x10⁻⁹ mol L⁻¹, respectivamente, em meio de tampão amônio na presença de nitrato, por voltametria catódica adsortiva. As condições para a determinação de Cr foram estudadas na presença de Bpiridina como complexante, sendo que a determinação de Cu não pode ser feita dentro das mesmas condições, oxine foi adicionado como agente complexante para determinação de cobre. A presença de outros metais também foi estudada, sendo que Pb, U, Mo, Sb e Ni não são tidos como interferentes. A maior vantagem deste método, segundo os autores, é a redução do tempo de análise e do número de experimentos se comparada a outras metodologias analíticas propostas na literatura.

Por último, a determinações simultâneas de As, Cu e Cr por técnicas eletroquímicas é encontrada no trabalho descrito abaixo.

Somer *et al.* [85] determinaram Se, Fe, Cu(II), Ti, Cr(III), Pb, Zn, As(III), As(V), Cd e Mo em amostras de alimentos em diferentes pHs 2, 4, 6 e 7 em tampão acetato, na presença ou ausência de DTPA, em eletrodo de mercúrio. A melhor separação obtida foi para Cu-DTPA pH 6-7, Cr pH 4-7 e As-DTPA pH 2 para determinação em amostras de alimento e a precisão dos resultados foi confirmada pela análise da quantidade dos elementos em diferentes concentrações. Os resultados obtidos para as amostras foram comparados com amostras sintéticas contendo quantidades similares destes íons. Mais uma vez a determinação destas espécies não ocorre em um único meio



ou técnica, mas requer o ajuste, inclusive de pH ou até de complexantes para que tais determinações sejam possíveis.

A Tabela 5 apresenta um resumo das condições experimentais encontradas para os trabalhos citados para determinação conjunta de As, Cu e Cr.

Tabela 5: Condições experimentais utilizadas para a determinação simultânea.

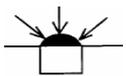
Eletrodo	Eletrólito	Técnica	Íon	Condição					Matriz	Rf
				E_d / V	t_d / s	E_p / V	L.D.	Simultâneo		
SMDE	Tampão amônio (pH = 9,3)	DPCSV	As	-1,05 vs. b	240	-1,32 vs. b	0,03 $\mu\text{g g}^{-1}$	Se, Pb, Cd e Zn	Alimento (Peixe)	63
		DPASV	Cu	-1,65 vs. b	210	-0,59 vs. b	0,03			
SMDE	$\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ (pH = 9,4)	DPCSV	As	-1,1 vs. b	270	-1,33 vs. a	$1,44 \times 10^{-10}$ mol L^{-1}	Se, Pb, Cd e Zn	Amostra de água	13
		DPASV	Cu	-1,65 vs. b	240	-0,51 vs. b	1,44			
HMDE	$\text{CH}_3\text{COONa}/\text{CH}_3\text{COOH}$ pH = 5 / HCl 2,0 mol L^{-1}	DPCSV	As	-0,8 vs. b	60	-0,04 vs. b	2,5 ng/Kg	---	Açúcar	8
		DPASV	Cu	-0,4 vs. b	60	-0,78 vs. b	2,0 ng/Kg			
SMDE	$\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ (pH = 9,0)	DPCSV	As	-1,05 vs. b	270	-1,31 vs. b	$1,26 \times 10^{-10}$ mol L^{-1}	Se	Amostra Ambiental	79
		DPASV	Cu	-1,6 vs. b	240	---	$1,19 \times 10^{-10}$ mol L^{-1}			
SMDE	Citrato de Amônio (pH = 6,9)	SWV	Cr	-1,05 vs. b	---	-0,4 vs. b	50 $\mu\text{g L}^{-1}$	---	Fluído de hemodiál.	81
		SWASV	Cu	-1,45 vs. b	210	-0,2 vs. b	50 $\mu\text{g L}^{-1}$			
GCE/Hg	Vários	SPC	Cr	-1,06 vs. a	150	-1,5 vs. a	$2,29 \times 10^{-9}$ mol L^{-1}	Cd, Pb, Zn, Ni, Co	Água de rio	82
		SPA	Cu	1,1 vs. a	900	0,2 vs. a	$1,35 \times 10^{-9}$ mol L^{-1}			



Pt/Grade	HNO ₃ / H ₂ SO ₄	Coulom.	Cr(VI)	0,3 vs. a	300	---	---	---	Solução padrão	83
		Coulom.	Cu	-0,05 vs. a	600	0,1 vs. a	---			
SMDE	NaNO ₃ / NH ₃ /NH ₄ Cl	CAdSV (bipirid.)	Cr	-1,0 vs. c	5	-1,4 vs. c	1,2x10 ⁻¹⁰ mol L ⁻¹	---	Padrão	84
		CAdSV (oxime)	Cu	-0,6 vs. c	180	---	1,3x10 ⁻⁹ mol L ⁻¹			
HMDE	CH ₃ COONa/ CH ₃ COOH 1,0 mol L ⁻¹ pH variando	DP (pH = 4)	Cr	---	---	-0,87 vs. f	130-630 µg g ⁻¹	Se, Fe, Ti, Pb, Zn, Cd	Amostra Alimentar	85
		DP (pH = 6)	Cu-	---	---	-0,32 vs. f	150-320 µg g ⁻¹			
		DP (pH = 2)	As-	---	---	-0,68 vs. f	---			
		DP (pH = 7)	Cr	---	---	-1,12 vs. f	150-320 µg g ⁻¹			
		ASV	Cr	-0,7 vs. a	100	0,4 vs. a	0,007 µg mL ⁻¹			
Ouro- Grafite	EDTA-ácido fosfórico	ASV	Cu	---	---	0,1 vs. a	0,007 µg mL ⁻¹	---	Padrão	80
		ASV								

onde: E_d = potencial de deposição, t_d = tempo de deposição, E_p = potencial de pico (vs. Ag/AgCl) e L.D. = limite de detecção, a = Ag/AgCl, b = Ag/AgCl (KCl, sat.), c = Ag/AgCl (KCl, 3M.), d = Ag/AgCl (NaCl, 3M.) e = Ag/AgCl (HCl), f = SCE, g = Hg/Hg₂SO₄ e h = Ag/AgCl (hydrochloric acid, 1 M.).

Analisando-se todos estes trabalhos, de uma forma geral é possível concluir que o Cu pode ser determinado pela técnica de redissolução anódica, e As e Cr pela voltametria catódica adsortiva. A determinação simultânea dos três metais não foi relatada na literatura. Entretanto, é descrita a determinação dos pares Cr/Cu e As/Cu, acreditando-se que combinando as duas técnicas seria possível à determinação dos três metais conjuntamente. Estes trabalhos também relatam basicamente a utilização de eletrodo gotejante de mercúrio e de ouro nas determinações dos metais, entretanto, os microeletrodos têm substituído os eletrodos gotejantes de mercúrio com resultados excelentes. Deste modo, neste plano propõe-se o desenvolvimento de uma metodologia



para a determinação simultânea de As, Cu e Cr empregando microeletrodos e técnicas eletroquímicas.

1.2- Objetivos

Como pode ser observado, na revisão bibliográfica apresentada neste capítulo, a quantificação das espécies As, Cr e Cu, por técnicas eletroquímicas, é descrita, na grande maioria, com o emprego de eletrodos de mercúrio gotejante (DME) ou estático (SMDE) e muito raramente com a utilização de eletrodos de filme de mercúrio (MFE).

Cabe ainda ressaltar que estas espécies apresentam mais de um estado de oxidação, as quais têm diferentes graus de estabilidade, toxicidade e capacidade de complexação, o que torna importante a especificação destas espécies. Dentro deste contexto, a espécie As(V) merece uma atenção especial, pois é tida como não eletroativa dentro da faixa de potenciais comumente utilizada, sendo determinada diretamente apenas em microeletrodo de Au durante a varredura anódica em condições extremamente ácidas.

Quando se trata de uma determinação simultânea das espécies As, Cr e Cu, não há descrição na literatura do emprego de um único meio ou técnica, havendo necessidade de ajuste de pH ou até a exigência de complexantes para que tais determinações sejam possíveis.

Considerando a revisão da literatura e o nosso interesse na determinação simultânea destes metais, para quantificação das espécies As, Cr e Cu em amostras de madeira tratadas com arseniato de cobre cromatado (CCA), o objetivo deste projeto é o desenvolvimento de uma metodologia para determinação simultânea de As, Cu e Cr, empregando microeletrodos e técnicas eletroquímicas. Inicialmente serão avaliadas as melhores condições experimentais para a quantificação de cada um dos metais individual ou simultaneamente com a utilização de amostras padrão para posteriormente empregar a metodologia em amostras que contenham estes íons como as de madeira preservada com CCA, solos e águas onde a madeira preservada esteja em contato.



CAPÍTULO 2

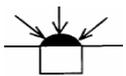
ASPECTOS TEÓRICOS DAS TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS



“Só aqueles que arriscam indo longe têm a oportunidade de ver quão longe podem ir.”

“Only those who risk going a long way have the chance to see how far they can go.”

(Thomas Stearns Eliot)



2- ASPECTOS TEÓRICOS DAS TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

*N*este capítulo serão apresentados e discutidos alguns aspectos das técnicas eletroquímicas empregadas no desenvolvimento deste trabalho.

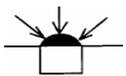
2.1- Técnicas Eletroquímicas

Como o objetivo deste trabalho é utilizar microeletrodos para determinação de metais por técnicas eletroquímicas, será apresentada a seguir uma breve introdução sobre algumas dessas técnicas que serão utilizadas no decorrer deste trabalho. Apesar destas técnicas estarem extensivamente relatadas na literatura e serem bastante conhecidas por pesquisadores da área, mesmo assim julgou-se necessária como complemento geral para aqueles que não tem afinidades com tais técnicas.

2.2.1- Preliminares sobre técnicas eletroquímicas

A quantificação de componentes ao nível de traços e ultratraços em amostras complexas de caráter ambiental, medicinal, industrial, etc., pode ser conseguida com o emprego de métodos e técnicas eletroanalíticas. Nas análises de amostras diluídas é freqüentemente empregado algum tipo de etapa de pré-concentração antes da quantificação. Isto acontece quando o limite de detecção do analito é abaixo do limite instrumental da técnica. Além do objetivo de enriquecer a concentração da espécie de interesse, a etapa de pré-concentração pode servir para isolar o analito de possíveis agentes complexantes e ainda melhorar a sensibilidade e estabilidade da medida analítica [99].

A deposição eletrolítica representa um eficiente caminho para enriquecer e isolar componentes traço com a vantagem de não necessitar de adição extra de reagentes, assim minimizando riscos de contaminação. O esquema de pré-concentração



eletroquímica pode ser acoplado com uma variedade de técnicas instrumentais. Algumas destas combinações, assim como a técnica adotada para a realização deste trabalho, são descritas no decorrer deste capítulo.

2.2.2- Técnicas de varredura de potencial

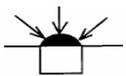
Métodos de varredura de potenciais consistem na exploração de uma região de potenciais, onde a resposta a esta perturbação surge como uma corrente originada da transferência de elétrons associada com as reações que ocorrem neste intervalo de potenciais que variam de acordo com um tempo estipulado durante a aquisição de dados. Esta técnica é comumente usada para se investigar estes processos nos eletrodos, que é a primeira etapa em direção ao desenvolvimento de um procedimento eletroanalítico. Naturalmente, estes métodos também podem dar informações quantitativas, pois a corrente obtida é diretamente proporcional à concentração da espécie eletroativa que está envolvida em uma reação durante a varredura de potenciais [88].

A corrente total obtida é a soma da contribuição da reação faradaica (I_F) e capacitiva (I_c) de acordo com: $I = I_c + I_F$. Na prática I_c pode ser subtraída com uma boa precisão, pela diminuição da resposta do branco, varredura realizada nas mesmas condições experimentais só que na ausência da espécie eletroativa.

2.2.2.1- Técnicas de voltametria cíclica (CV), linear (LS), diferencial de pulso (DP)

Várias formas de varredura podem ser empregadas durante a etapa de redissolução, incluindo varredura linear, pulso diferencial, onda quadrada, etc.

A **voltametria cíclica (CV)** talvez seja a mais versátil técnica eletroanalítica para o estudo de espécies eletroativas, mostrando uma eficiência resultante da sua capacidade para respostas rápidas. Em uma voltametria cíclica, a variação do potencial é linear e tem três pontos: potencial inicial, potencial de inversão e potencial



final, constituindo um vértice de um triângulo. A resposta obtida a partir dessa programação é denominada de voltamograma e é obtido pela medida da corrente no eletrodo de trabalho durante a varredura de potenciais, onde a corrente pode ser considerada a resposta de uma excitação (sinal) do potencial que está sendo aplicado, o qual varia linearmente com o tempo. Dependendo da natureza da medida, a resposta obtida poderá apresentar o aspecto de uma onda ou pico, e a interpretação do voltamograma pode fornecer informações analíticas sobre a natureza qualitativa e quantitativa do processo eletródico, dependendo da velocidade de transferência de elétrons, massa transportada e reações químicas ocorrendo na superfície do eletrodo [88, 98].

A **voltametria linear (LV)** é muito parecida com a voltametria cíclica, diferindo apenas na forma como a variação do potencial é aplicada, onde apenas dois potenciais, inicial e final, são utilizados na programação [88].

Como o nome sugere a **voltametria de pulso diferencial (DP)** mede a diferença entre duas correntes a de antes da aplicação do pulso e a do final do pulso. Nesta técnica, portanto, empregam-se pulsos de magnitude constante superposto a um potencial em rampa linear aplicado ao eletrodo de trabalho. A diferença entre as duas amostras de corrente, plotada contra um degrau de potencial, leva a forma da onda de redissolução. Esta técnica proporciona uma melhor eliminação da contribuição não-faradaica, principalmente capacitiva, pois a forma da obtenção do sinal tende a subtrair efetivamente a contribuição residual da corrente de fundo nos processos para a obtenção do sinal analítico [88, 96]. A seleção da amplitude de pulso e da velocidade de varredura do potencial são fatores determinantes da sensibilidade, resolução e precisão desta técnica [97, 99].

2.2.3- Técnica de redissolução

A técnica de redissolução é o método analítico mais conhecido, o qual, incorpora uma etapa de pré-concentração eletrolítica. A técnica acopla as vantagens de



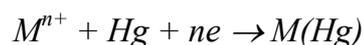
um baixo limite de detecção ($\sim 10^{-10}$ a 10^{-11} M), análise de vários elementos simultaneamente, possibilidade de medida *on-line* e *in situ*, baixo custo, etc. [99].

Este tipo de técnica envolve duas etapas: a etapa de pré-concentração e a etapa de redissolução. Pode ainda acoplar uma outra etapa entre estas que seria uma etapa de repouso antes de se iniciar a redissolução do analito concentrado na superfície do eletrodo.

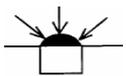
Há diferentes tipos de técnicas de redissolução, cada uma depende da natureza da pré-concentração e da etapa de redissolução, ou seja, após a polarização do eletrodo de trabalho (ET) a varredura (redissolução) pode ocorrer em direção a potenciais anódicos e/ou catódicos, dependendo da espécie que se deseja determinar, podendo ocorrer oxidação ou redução desta espécie depositada e/ou adsorvida na superfície do eletrodo para a solução.

2.2.3.1- Redissolução anódica

Voltametria de redissolução anódica (ASV) é o tipo mais comum de análise de redissolução. Envolve a redução da espécie metálica de interesse ao estado elementar na superfície do eletrodo. A pré-concentração é feita por deposição em potencial controlado, mais negativo que o potencial de redissolução da espécie de interesse. A convecção forçada (via rotação do eletrodo, agitação da solução ou por sistemas de fluxos) é usualmente usada para facilitar a etapa de deposição, que se processa da seguinte forma representada pela equação abaixo, para o caso de eletrodos de mercúrio:



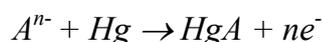
A pré-concentração é seguida pela varredura em direção a potenciais positivos, não ultrapassando 0,2 V (oxidação do mercúrio), para causar a reoxidação da espécie no amálgama que se processa da seguinte forma:



Todos os parâmetros relacionados anteriormente: potencial de deposição E_d , tempo de deposição t_d , agitação durante a etapa de deposição (transporte de massa), características da espécie eletroativa (coeficiente de difusão, número de elétrons) e geometria do eletrodo podem influenciar a resposta, ou seja, influenciar no sinal analítico na forma de intensidade de pico de redissolução.

2.2.3.2- Redissolução catódica

Está é o inverso da ASV. O eletrodo de mercúrio pode ser usado nestas medidas já que a varredura em direção a potenciais negativos evita a perda do filme depositado de mercúrio. A etapa de deposição pode ser esquematizada como se segue:



Voltametria de redissolução catódica (CSV) é bastante similar a redissolução anódica com a diferença de que a pré-concentração é feita em potencial mais positivo que o potencial de redissolução da espécie de interesse. De maneira similar, todos os parâmetros referidos anteriormente, para ASV, também influenciam bastante esta técnica. Nesse caso, a utilização de eletrodos de mercúrio permite uma região mais ampla de potenciais negativos que podem utilizados para o estudo de espécies eletroquímicas.

As programações de potencial com o tempo para as técnicas de voltametria linear e de pulso de redissolução anódica (ASV) e catódica (CSV), são representadas nas Figura 9 e Figura 10, respectivamente. Onde t_{dep} = tempo de deposição, t_{eq} = tempo de equilíbrio, LS e DP = início da varredura linear e de pulso, respectivamente, de potenciais nos sentidos anódico ou catódico. Cada um destes termos serão melhor descritos a seguir nas próximas seções.

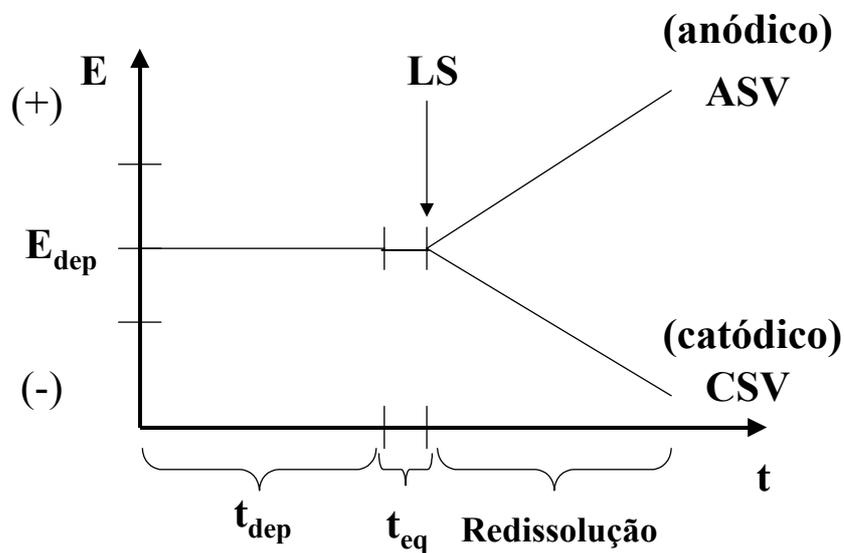


Figura 9: Representação esquemática para as etapas envolvidas em técnicas de redissolução quando uma varredura linear é aplicada após as duas primeiras etapas.

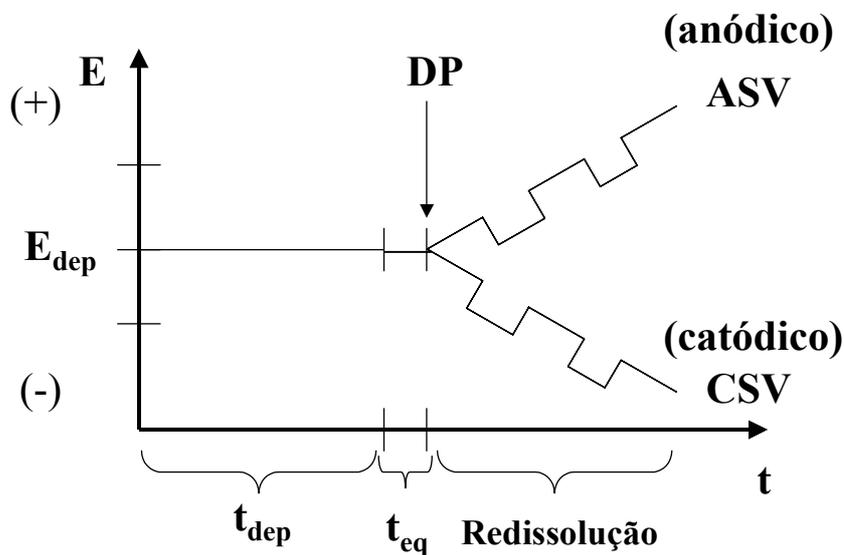
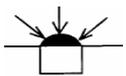


Figura 10: Representação esquemática para as etapas envolvidas em técnicas de redissolução quando a diferencial de pulso é aplicada após as duas primeiras etapas.



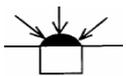
2.2.3.3- Potencial de deposição (E_d)

A finalidade deste potencial aplicado sobre o eletrodo de trabalho é de proporcionar a deposição das espécies de interesse, seja por meio de redução ao estado elementar ou ainda por adsorção na forma de hidróxido ou por meio de um complexante na superfície do eletrodo de trabalho. De uma maneira geral, E_d é testado experimentalmente de modo a se obter o maior valor de corrente de pico de redissolução, já que este é proporcional à concentração do analito. Quando a determinação envolve mais de um íon metálico, E_d é selecionado de modo a propiciar uma melhor relação entre sensibilidade e seletividade para este tipo de determinação. O valor escolhido deve ser mais negativo ou mais positivo que o potencial de pico de redissolução da espécie de interesse no caso da técnica de redissolução anódica e catódica, respectivamente.

2.2.3.4- Tempo de deposição ou pré-concentração (t_d)

Para uma seqüência de experimentos analíticos, por exemplo a obtenção de uma curva de calibração para um determinado íon metálico de interesse, t_d é constante e é selecionado de acordo com a concentração da espécie de interesse. De fato um maior valor de t_d , ocasiona uma maior concentração do analito na superfície do eletrodo de trabalho e com isso uma maior disponibilidade desta espécie na etapa seguinte, a redissolução, ocasionando uma maior corrente de pico que eleva com isto a sensibilidade da medida. Mas esta relação deve de ser observada com muito cuidado, pois um elevado t_d pode levar a sérios problemas na determinação analítica como a formação de compostos intermetálicos ou saturação da superfície do eletrodo de trabalho. Uma má escolha no valor do tempo de deposição impossibilita que seja feita uma correlação confiável entre corrente de pico de redissolução e concentração do analito.

Um outro fator que pode ser empregado para aumentar a relação corrente/concentração em uma determinação analítica é o uso de agitação durante t_d .



Como a sensibilidade e precisão da voltametria de redissolução são largamente dependentes do equilíbrio hidrodinâmico, o qual controla a quantidade de analito transportado durante a etapa de deposição, o emprego da agitação da solução conduz não somente ao transporte por difusão, mas também por convecção, o que proporciona maior sensibilidade à técnica voltamétrica de redissolução devido à dupla contribuição no transporte de massa para a superfície do eletrodo de trabalho.

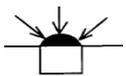
2.2.3.5- Tempo de equilíbrio (t_{eq})

Após a etapa de pré-concentração, a concentração do analito no eletrodo assume distribuição parabólica, com maior concentração em direção à solução. Para permitir a formação de uma concentração uniforme da espécie de interesse sobre o eletrodo, um período de repouso é empregado entre a etapa de deposição e a redissolução. Além do mais, quando é empregada agitação durante a etapa de redissolução para aumentar o transporte de massa para o eletrodo de trabalho este tempo se torna ainda mais necessário para que a solução entre em repouso novamente evitando complicações na etapa de redissolução.

2.3- Fibra de carbono

Vários tipos de carbonos são usados como eletrodos. Estes incluem carbono vítreo, carbono negro, várias formas de grafite e pasta de carbono (a qual consiste em partículas de grafite, em contato, incorporadas em uma matriz inerte), e fibras de carbono.

As fibras de carbono têm diâmetro semelhante ao de um fio de cabelo (2-20 μm) e apresentam rigidez maior do que a do aço na direção da fibra. A fabricação processa-se em geral a partir de poliacrilonitrila (PAN), o qual origina uma fibra de grafite de anéis circulares concêntricos, ou a partir de outros precursores (*pez*), o qual



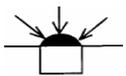
tende a dar uma estrutura radial de grafite lamelar. Além do uso como microeletrodos, elas são usadas como feixes em eletrodos porosos onde é necessária uma elevada eficiência de eletrólise [87].

2.4- Filme de mercúrio

Durante muitos anos o mercúrio foi o material mais usado como eletrodo. Esta extensiva aplicação no campo das determinações analíticas envolvendo técnicas eletroquímicas se embasa em uma de suas particularidades que é possuir um potencial negativo muito elevado para a reação de evolução de hidrogênio em solução aquosa. Isto permite uma faixa de trabalho na zona negativa de potenciais maior do que qualquer outro material, podendo chegar até $-2,0\text{ V vs. Ag/AgCl}$. Mas dentre as suas desvantagens, estão a sua toxicidade e o fato de possuir um limite de cerca de $0,2\text{ V vs. Ag/AgCl}$ para potenciais positivos, uma vez que em valores superiores o mercúrio começa a ser oxidado. Assim, é quase sempre usado para estudar os processo de redução, porque oxidações de espécies solúveis, ocorrendo a potenciais negativos, são incomuns [87].

Uma aplicação mais recente referente à utilização de mercúrio se refere ao uso de filmes de mercúrio na superfície do eletrodo. Este método conserva as mesmas vantagens do mercúrio, com relação à faixa de trabalho negativa de potenciais, e reduz a possibilidade de contaminações como o mercúrio líquido, uma vez que o mercúrio proveniente para a deposição como filme na superfície do eletrodo pode ser obtido a partir de um sal como nitrato de mercúrio. Outra vantagem seria o descarte de processos de purificação do mercúrio como: remoção de óxido por filtração, remoção de metais básicos por agitação em HNO_3 durante 3 dias, destilação, entre outras etapas [87].

Um filme de mercúrio pode ser gerado em substratos, tais como cobre, por imersão simples em mercúrio líquido [87]. Alternativamente, em substrato de carbono vítreo ou fibra de carbono a deposição pode ser feita em solução de mercúrio em meio de nitrato de potássio pela aplicação de um potencial conveniente durante alguns segundos.



Dependendo do material constituinte do eletrodo de trabalho, pode ocorrer a formação de amálgama com o mercúrio [90], sendo que este depósito pode ser interpretado por meio de equações aplicadas a depósitos hemisféricos [91].

Um cuidado adicional deve ser levado em consideração na transferência do eletrodo depositado com filme de mercúrio para a solução do analito, principalmente quando o substrato onde o depósito foi realizado é de carbono. Há uma pobre interação entre mercúrio e carbono que pode ocasionar a perda do filme de mercúrio ou mesmo filmes muito instáveis que podem ser oxidados pelo oxigênio reduzindo o tempo de meia vida destes eletrodos [92, 95]. Como pode ser observado na Figura 11 o depósito de mercúrio confere uma região de trabalho mais negativa, dependendo do eletrólito de suporte, quando se compara este com um eletrodo de platina ou um eletrodo constituído de carbono.

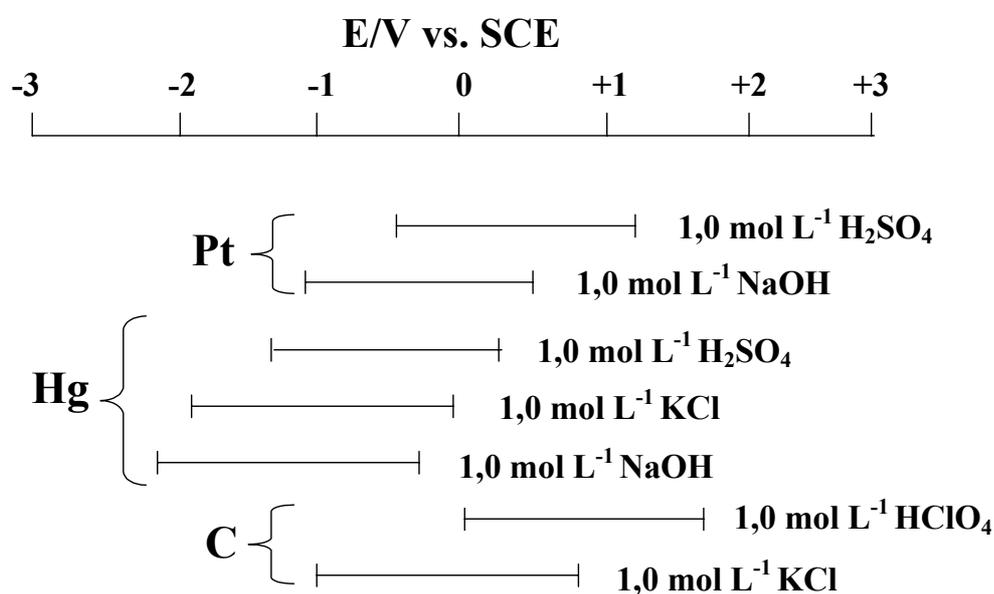
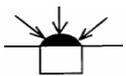


Figura 11: Eletrólitos de suporte e sua zona de potencial ativa aproximada em água. Comparação para eletrodos de platina, mercúrio e carbono [Referência].



2.5- Interferências em análises de redissolução para determinações simultâneas

2.5.1- Sobreposição de picos

A maior interferência em determinações eletroanalíticas é a sobreposição de picos de redissolução. Tal interferência surge devido a potenciais redox similares entre as espécies metálicas de interesse durante determinações simultâneas, Cd e In, Pb e Tl, Pb e Sn, Sb e Bi, Cu e Bi, etc, são alguns exemplos deste tipo de interferência.

A resolução deste problema pode ocorrer pela escolha adequada do potencial de deposição, E_d . A aproximação em direção a potenciais mais positivos de deposição é aplicada até que o íon metálico que tem o potencial de redissolução mais negativo não deposite. Quando esta solução é usada, o íon metálico com potencial de redissolução mais negativo não pode ser determinado diretamente. Várias outras maneiras podem ser utilizadas para resolver este problema, por exemplo, a introdução de uma etapa de separação adicional baseada na co-precipitação, extração por solvente, processos cromatográficos, etc. Esta abordagem pode em contrapartida aumentar o tempo das análises e até causar a contaminação da amostra. Uma outra saída seria o uso de agentes complexantes no eletrólito de suporte. O potencial de pico de redissolução será deslocado de acordo a composição, estabilidade do complexo formado e concentração do agente complexante. Adicionalmente, o pH da solução do analito pode ajudar a resolver as espécies de interesse nesse tipo de determinação. Uma última saída seria mascarar um destes íons metálicos pelo uso de substâncias ativas na superfície ou pelo uso de agentes quelantes [96].

2.5.2- Compostos intermetálicos

A segunda maior interferência em análises de redissolução é a formação de compostos intermetálicos entre os metais depositados no eletrodo de mercúrio. A Tabela 6 mostra compostos intermetálicos que são formados na superfície do mercúrio descritos



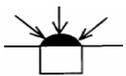
na literatura [96]. Compostos intermetálicos normalmente se oxidam em potenciais diferentes dos seus metais constituintes o que acaba realçando a resposta de um metal em detrimento de outro de acordo com a proximidade de seus picos de redissolução. Em filmes de mercúrio (MFE) a alta concentração de metais na sua superfície aumenta a suscetibilidade para a formação de compostos intermetálicos cuja estequiometria pode não ser bem definida.

Tabela 6: Compostos Intermetálicos

N	Ag	Au	Cd	Co	Cu	As	Hg	Cr	Fe	Ga	In	Mn	Ni	Pt	Sb	Sn	Tl	Zn
Ag	N		X		X													X
Au		N	X				X			X		X				X		X
Cd	X	X	N		X													
Co				N														X
Cu	X		X		N	X		X		X	X	X	X		X	X	X	X
As					X	N		X										
Hg							N											
Cr					X	X		N										
Fe									N			X						
Ga		X			X					N			X					
In									X		N							
Mn		X			X				X			N	X					
Ni					X					X		X	N		X	X		X
Pt							X							N	X	X		X
Sb					X								X	X	N			
Sn		X			X								X	X		N		
Tl					X												N	
Zn	X	X		X	X								X	X				N

onde: "X" representa a formação de composto intermetálico entre as espécies nos extremos da tabela onde a linha que as intercepta se cruza.

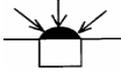
Os mais comuns compostos intermetálicos formados em MFE são compostos entre cobre e zinco, cobre e arsênio, arsênio e cromo, etc. Por exemplo, na determinação de Cu^{2+} em presença de Zn^{2+} , o sinal de redissolução de cobre é realçado



porque o composto Cu-Zn redissolve em potenciais mais próximos do pico de redissolução de cobre, com um proporcional decréscimo no respectivo pico de redissolução de zinco.

Nem sempre a formação de compostos intermetálicos é encarada como um impedimento analítico. Para o caso de compostos intermetálicos com arsênio e cobre, a determinação da espécie As em estado de oxidação (III) sobre eletrodo de mercúrio só é possível na presença de Cu(II) pela formação de um composto intermetálico entre eles [8, 13, 50, 55, 59-64, 66-68 e 70-73].

Na Tabela 1 a formação de compostos intermetálicos de interesse para o desenvolvimento deste trabalho estão destacados em vermelho juntamente com Hg e pode-se observar que estes compostos são formados aos pares reforçando ainda mais o que foi encontrado na literatura onde estas espécies não são descritas em uma determinação em conjunto, apenas dois a dois.



CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS



“Qualquer atividade torna-se criativa quando quem a pratica se interessa por fazê-la bem-feita ou melhor.”

“An activity is only creative when the person doing it is interested in doing it well or even better.”

(John Updike)



3- MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os materiais e a metodologia utilizada neste trabalho durante a construção, caracterização e aplicação dos microeletrodos de fibra de carbono e fio de platina.

3.1- Reagentes e Soluções

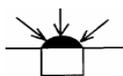
As soluções utilizadas durante as medidas voltamétricas foram preparadas com água obtida pelo Sistema de Osmose Reversa da marca Quimis (Q-342) e armazenadas em frascos de polietileno com capacidade de 100 ml cada. Estes frascos foram previamente lavados e deixados submersos em uma solução de HNO_3 1 mol L^{-1} por 12 horas antes da estocagem das soluções. Este procedimento visa eliminar possíveis traços de contaminação. A vidraria que foi utilizada para o preparo destas soluções também foi deixada submersa neste banho anteriormente descrito, mas antes, esta foi lavada com solução de sulfonítrica 1:1.

Uma solução de HCl (Merck) 1 mol L^{-1} foi preparada como eletrólito de suporte para a determinação de Cu e As . As soluções estoque de Cu(II) , Cr(III) e As(III) foram preparadas inicialmente a uma concentração de 1000 mg L^{-1} , a partir dos sais CuCl_2 (Merck), CrCl_3 (Merck) e do óxido As_2O_3 (Merck), respectivamente.

No caso do preparo da solução estoque de As(III) , 1000 mg L^{-1} , foi dissolvido $0,132 \text{ g}$ de As_2O_3 (Merck) em 1 mL de NaOH 20% (v/v). Após a dissolução completa do óxido de arsênio, este foi neutralizado com 2 mL de HCl concentrado. A solução final foi transferida para um balão de 100 mL e completada com água.

As soluções estoque, com os padrões de Cu(II) , Cr(III) e As(III) , serviram de base para as futuras diluições que foram empregadas no decorrer do experimento.

Foram feitas diluições para as concentrações de 100 , 10 e 1 mg L^{-1} para os dois padrões estocados. Este procedimento visou simplificar um pouco a etapa da



construção das curvas de calibração para estes dois metais, uma vez que se as faixas estudadas para estes dois metais foi de 100, 10 e 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ em um volume 10 mL de eletrólito na célula eletroquímica. Dessa forma, a concentração requerida era obtida sempre pela retirada de uma alíquota de 10 μL das soluções estoque.

Para uma melhor visualização segue o fluxograma que está representado na a Figura 12 abaixo:

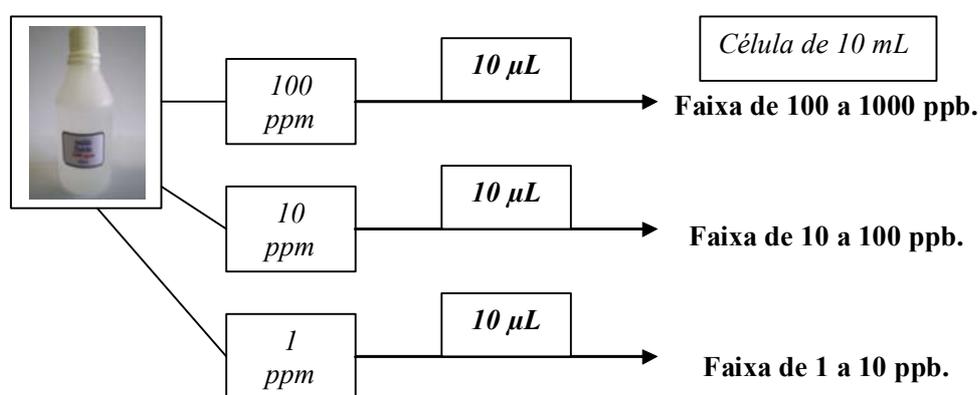


Figura 12: Fluxograma para diluição da solução padrão inicial para as requeridas faixas de concentração.

Outro ponto importante está no fato de que a solução padrão de arsênio era preparada semanalmente evitando assim uma possível oxidação e/ou contaminação. A oxidação ocorria quando a forma As(III) passa a As(V), o qual segundo a literatura é quimicamente inativo para medidas eletroquímicas.

Uma solução estoque de 20 mmol L^{-1} de tiosulfato de sódio $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Synth), foi preparada para ser usada como agente redutor para teste com a forma de arsênio inativo, ou seja, As(V).

Uma solução de ferricianeto de potássio $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (Synth) 5,0 mmol L^{-1} com 0,1 mol L^{-1} de KNO_3 (Merck) e acidificada com HCl 0,1 mol L^{-1} (Merck) até pH 3,0, foi preparada para a caracterização dos microeletrodos.

Para a deposição do filme de mercúrio na superfície dos eletrodos de trabalho, foi preparada 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 mol L⁻¹ de KNO₃ (Merck) e acidificada com HNO₃ concentrado (Synth) até pH 1,0.

Para a determinação de Cr, foi preparada uma solução contendo nitrato de sódio NaNO₃ (Merck) 0,5 mol L⁻¹ com DTPA (Sigma) 0,01 mol L⁻¹ e acetato de sódio CH₃COONa (Merck) 0,04 mol L⁻¹ e outra de cloreto de sódio KCl 1,0 mol L⁻¹ (J.T.Baker) para testes sobre o filme de mercúrio. Uma terceira solução de nitrato de lítio LiNO₃ 1,0 mol L⁻¹ (J.T.Baker) foi utilizada para testes sobre a fibra de carbono sem filme depositado.

3.2- Equipamentos

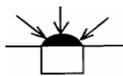
Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas usando um potenciostato da AutoLab mod. PGSTAT 20 ou 30, conectado a um microcomputador PC para controle e aquisição de dados com o programa GPES versão 5.8. Este arranjo experimental pode ser observado na Figura 13.



Figura 13: Fotografia do potenciostato modelo Autolab conectado a um micro computador.

3.3- Célula e Eletrodos

Foi utilizada uma célula eletroquímica de um compartimento com capacidade de 30 mL com tampa de Teflon[®] com entrada para eletrodos de trabalho (ET),



eletrodo de referência (ER), contra eletrodo (CE) e com entrada e saída para borbulhamento de nitrogênio (N_2).

O eletrodo de referência usado foi o de prata cloreto de prata (Ag/AgCl) em meio de KCl saturado e o eletrodo auxiliar um fio espiral de Pt.

Na Figura 14 abaixo, segue uma representação esquemática de tal célula eletroquímica com a descrição de seus elementos.

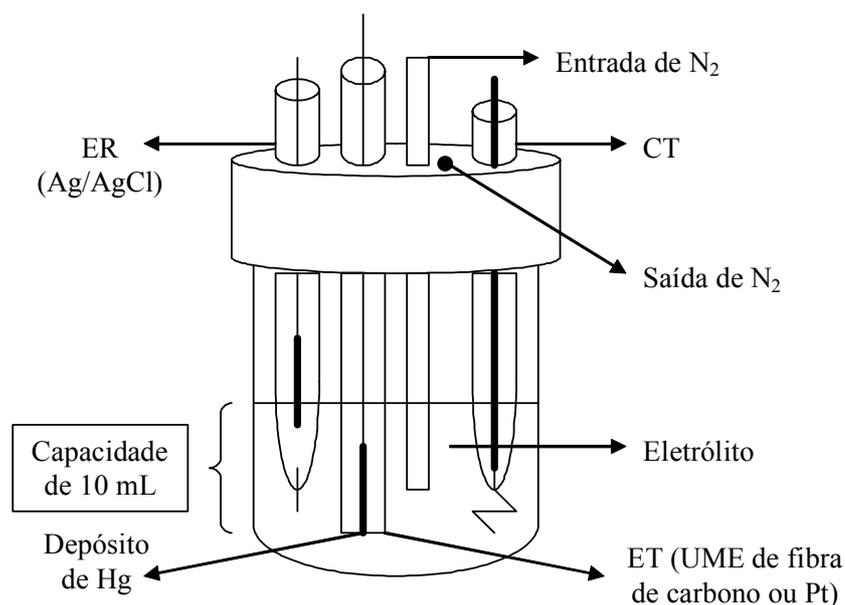


Figura 14: Representação esquemática da célula eletroquímica e eletrodos.

Nas Figura 15 está apresentada uma fotografia da célula de vidro utilizada nas voltametrias para que se possa visualizar melhor o sistema experimental.

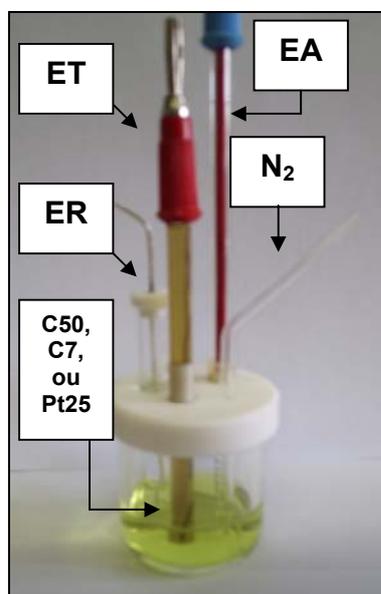


Figura 15: Célula de vidro utilizada nas voltametrias. Onde ER é o eletrodo de referência; EA eletrodo auxiliar; ET eletrodo de trabalho.

3.4- Construção do eletrodo de referência

O eletrodo de referência Ag/AgCl foi construído no laboratório utilizando o seguinte procedimento. Um fio de Ag de 1 mm de diâmetro (Heraeus Vectra 99,95 %) foi imerso em uma solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ (Merck) e conectado no pólo positivo de uma fonte de corrente contínua tendo um contra eletrodo de Pt conectado no pólo negativo. Foi aplicada uma corrente de 10 mA durante 5 a 10 s até se formar um filme branco de AgCl sobre o fio. O fio de Ag recoberto com AgCl foi colocado em uma camisa de vidro contendo solução de KCl saturado e o contato entre o ER e a solução de trabalho foi feito com um fio de Pt. Na Figura 16 está a representação esquemática deste eletrodo.

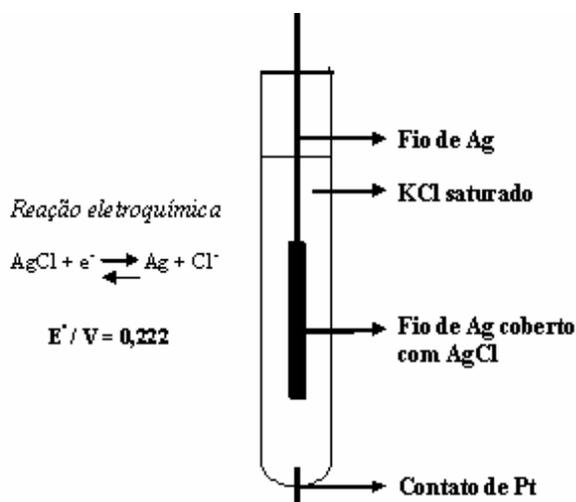
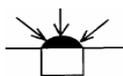


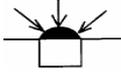
Figura 16: Diagrama esquemático de um típico eletrodo de referência de $\text{Ag}/\text{AgCl}(\text{s})/\text{KCl}(\text{saturado})$.

3.5- Construção dos eletrodos de trabalho

Foram construídos microeletrodos de fibra de carbono, as quais foram embutidas em resinas de poliéster e epóxi tipo araldite, com as especificações listadas na Tabela 7. É importante ressaltar que uma fibra de carbono possui apenas um diâmetro de $7 \mu\text{m}$, dessa forma o eletrodo era constituído de uma série de fibras com espessura de aproximadamente ($\phi = 50 \mu\text{m}$). Esse procedimento foi adotado para aumentar a resistência da fibra de carbono e com isso aumentar a vida útil do eletrodo, tendo em vista que os eletrodos de menor diâmetro não apresentaram um tempo de vida muito elevado.

Tabela 7: Especificações das resinas utilizadas para embutir os eletrodos.

Resina	Nome	Catalisador
Araldite	CY-248	HY-956
Poliéster	Massa Fix	Peróxidos



Os microfios foram conectados a um fio de cobre com tinta condutora de prata, e com a ajuda de um multímetro, eram feitos testes locais para se verificar o contato elétrico entre o microfio e o fio de cobre. Cada sistema foi então colocado dentro de tubos de vidro e o interior dos tubos preenchido com resina para uma selagem final dos eletrodos. A forma final destes eletrodos pode ser observada nas fotografias da Figura 17.

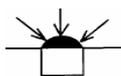


Figura 17: Fotografia dos eletrodos de trabalho utilizados ($\phi = 50,0 \mu\text{m}$). Eletrodo de fibra de carbono embutido em resina de poliéster (a), eletrodo de fibra de carbono embutido em araldite (b).

Para uma melhor visualização do material constituinte do eletrodo de trabalho, segue na Figura 18, uma ilustração de uma fibra de carbono. Vale frisar que deve se ter uma série de cuidados necessários na manipulação da fibra, devido a sua fragilidade e baixa resistência mecânica.



Figura 18: Fotografia da fibra de carbono, aumento 100X.



Após a etapa de construção dos eletrodos foi realizado um procedimento de polimento da sua superfície. Esta etapa envolve um polimento seqüencial com lixas de granulações 400, 600, 1500 e 2000 até a exposição de uma superfície plana, lavagem com ácido nítrico ou uma rápida lavagem com etanol 95 %, seguido de limpeza em banho em ultra-som. É importante evitar o polimento com pasta de diamante, pois segundo a literatura, tal procedimento pode levar a irreprodutibilidades nas correntes de estado estacionário sobre eletrodos de Au, Pt e fibra de carbono, talvez pela dificuldade na remoção completa desta pasta de polimento.

A seguir na Figura 19, se encontra um fluxograma para a construção do eletrodo de trabalho de acordo com o procedimento anteriormente descrito.

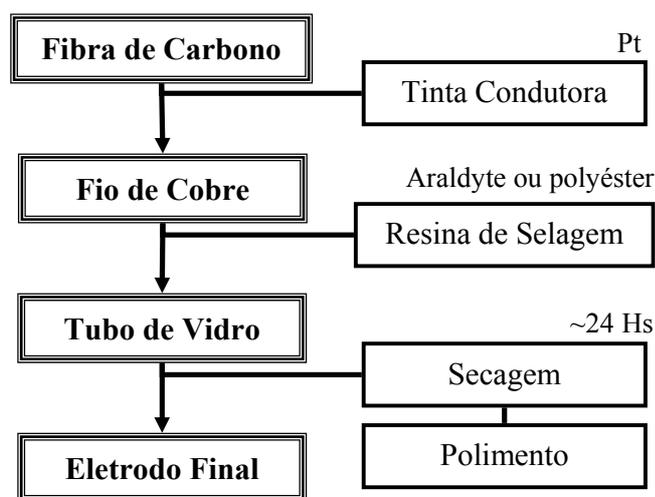
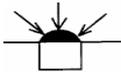


Figura 19: Fluxograma de construção do eletrodo de trabalho.

3.6- Caracterização dos eletrodos construídos

A caracterização dos microeletrodos foi realizada por voltametria cíclica em solução de ferricianeto de potássio $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e acidificada com $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ até pH 3,0. Este procedimento visa detectar possíveis erros na fabricação, tais como: infiltrações e mau contato elétrico da fibra de carbono com o fio



condutor metálico, além de verificar se os microeletrodos construídos apresentam uma resposta coerente frente a um par redox de comportamento eletroquímico bem conhecido na literatura.

3.6.1- Procedimento utilizado na caracterização dos eletrodos ET

O procedimento adotado para a caracterização após a construção dos eletrodos consistia na ciclagem do eletrodo em teste na solução anteriormente referida a diferentes velocidades de varredura (5 a 1000 mV s^{-1}) em uma primeira etapa. Em seguida foram repetidos 300 ciclos desta mesma medida, a uma velocidade de varredura de 1000 mV s^{-1} , para ser efetuada uma limpeza da superfície do eletrodo. Por último foi repetido a ciclagem a 5 e 50 mV s^{-1} , e pela comparação com os gráficos obtidos nestas mesmas velocidades antes da segunda etapa, foi confirmada a limpeza do eletrodo testado.

Na Figura 20, encontra-se um fluxograma para o procedimento de caracterização do eletrodo de trabalho com o depósito de mercúrio em sua superfície. A otimização dos parâmetros para este depósito será discutida na próxima seção.

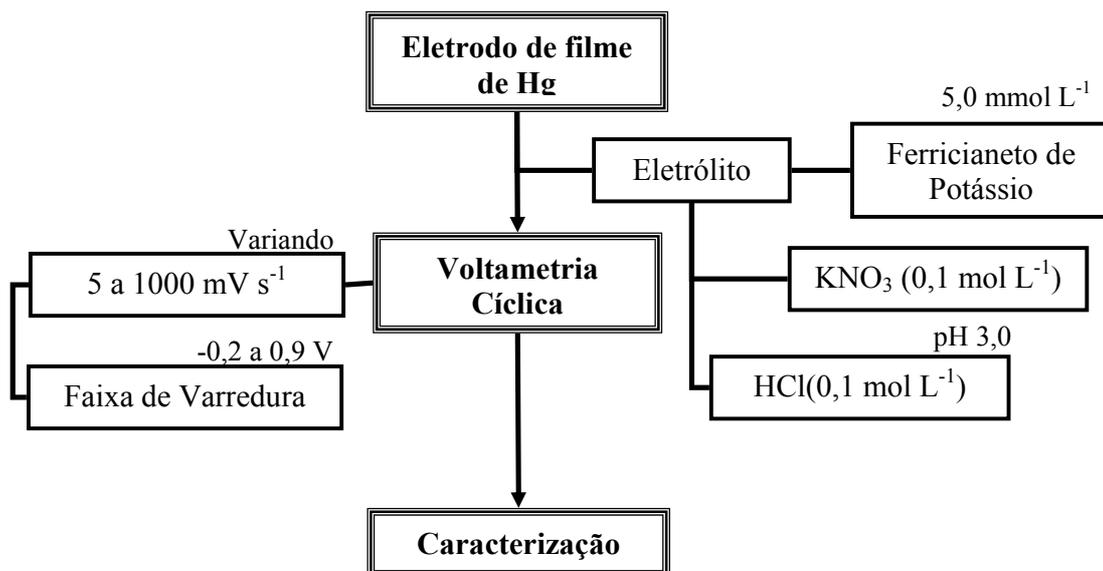
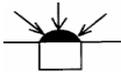


Figura 20: Fluxograma de caracterização do eletrodo de trabalho com filme de mercúrio.



3.7- Otimização dos parâmetros para a deposição do filme de mercúrio sobre os ETs

A deposição do filme de mercúrio na superfície de todos os eletrodos de trabalho foi realizada em uma solução de nitrato de mercúrio 10 mmol L^{-1} ($\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) com $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e acidificada com HNO_3 até pH 1,0. A técnica eletroquímica empregada foi a cronoamperometria, com a qual foi aplicando um potencial de deposição de $-1,2 \text{ V}$ para a fibra de carbono e $-0,9 \text{ V}$ para o microfio de Pt por um tempo de 300 e 180 s, respectivamente.

Na Figura 21, encontra-se um fluxograma para a o procedimento de deposição do filme de mercúrio sobre o eletrodo de trabalho.

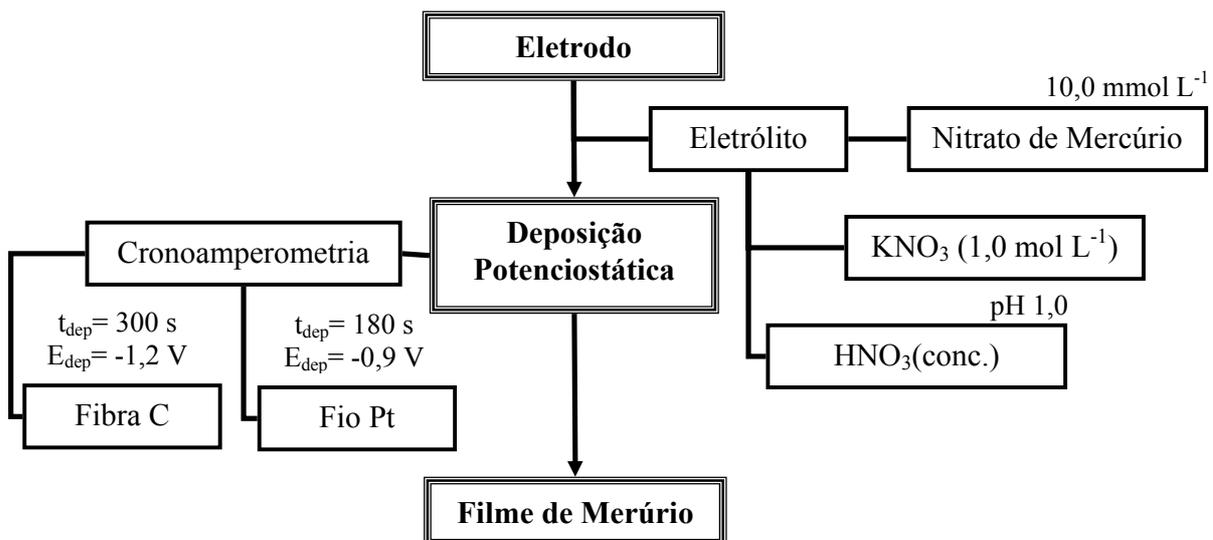


Figura 21: Fluxograma de deposição do filme de mercúrio.

3.8- Otimização das condições experimentais e para a técnica de Pulso Diferencial

Em uma primeira etapa, através da técnica de pulso diferencial foram testados Cu e As, todos a partir de suas soluções padrões. É importante ressaltar que para ambos os metais, o eletrólito escolhido foi $\text{HCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, e por último, foi realizado um



teste com Cr em vários eletrólitos. A partir de dados da literatura podem-se escolher alguns eletrólitos que poderiam servir para os teste iniciais, os quais estão selecionados na seção 3.8.1.

Inicialmente foi realizada uma varredura na solução do branco, ou seja, na ausência destes metais, mantendo-se todos os parâmetros obtidos para a técnica quando se efetuou o teste com uma solução padrão.

Nas análises, cada varredura era repetida três vezes de modo a se obter um valor médio da variação da corrente. Tal atitude serviu para testar os métodos analíticos que seriam empregados, pois ao se empregar um método dessa magnitude, o que se deseja é pelo menos um mínimo de confiabilidade. Dessa forma, o valor encontrado para a concentração do analito – tanto nos testes com padrões como nas soluções reais – deve ser expresso como sendo um valor mais um erro analítico que estipula a faixa de confiabilidade do dado obtido. Além do desvio em cada medida foram realizados testes que permitiram calcular a taxa de **recuperação** para estas medidas. Este último se encontra na seção 3.9.

Quando se pensa em confiabilidade, ao nível de uma faixa de detecção dos dados obtidos, a partir do procedimento descrito no parágrafo anterior, podem oferecer outros parâmetros que avaliam a confiabilidade do método. Um desses parâmetros é o **limite de detecção**, que indica quão baixo pode ser a concentração da espécie de interesse analítico para que ela seja determinada dentro das condições estipuladas para esta faixa. Este caso está alocado dentro da seção 3.9.1.

3.8.1- Parâmetros utilizados para detecção de Cu, Cr e As por DPSV

Para a determinação de Cu foi aplicado um potencial de pré-concentração de -0,7 V durante 15 s e após o tempo de repouso (t_{eq}) de 10 s, iniciou-se a varredura de pulso diferencial em direção a potenciais anódicos até -0,1 V em meio ácido, HCl 1,0 mol L⁻¹.



O As foi determinado pela mesma técnica anterior, por varredura de pulso diferencial, mas desta vez pela varredura em direção a potenciais catódicos no intervalo de potenciais de -0,45 a -1,00 V. Foi realizada antes da varredura uma etapa de pré-concentração igual à empregada para determinação de Cu. As medidas foram realizadas em 10 mg L⁻¹ de Cu²⁺, em meio de HCl 1,0 mol L⁻¹.

Para a determinação de Cr aplicou-se, durante 60 s, um potencial de pré-concentração em -1,0 V. A seguir era realizada uma varredura de pulso diferencial em direção a potenciais catódicos, no intervalo de 1,0 a -1,5 V, em meio de NaNO₃ 0,5 mol L⁻¹ com DTPA 0,01 mol L⁻¹ e CH₃COONa 0,04 mol L⁻¹ e outra em KCl 1,0 mol L⁻¹, para testes sobre o filme de mercúrio. Um terceiro meio também foi testado, LiNO₃ 1,0 mol L⁻¹, para testes sobre a fibra de carbono sem filme depositado.

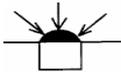
3.9- Método de Recuperação

O teste de recuperação do analito é realizado pela análise de uma amostra na qual se conhece a referida concentração dentro da faixa de trabalho experimental.

Dessa forma, a amostra estudada foi uma alíquota de uma solução padrão, analisada utilizando-se os parâmetros otimizados, para uma posterior quantificação. Com o valor da concentração inicial, que é considerada desconhecida, tem-se uma comparação dela com o valor determinando posteriormente, pela técnica eletroquímica e assim é possível estabelecer o erro associado à análise em teste. Desta maneira a incerteza nos resultados pode ser calculada e analisada a partir da equação 1:

$$\text{equação 1: } F_{rec} = \frac{A_r}{A_i} \cdot 100$$

onde F_{rec} é o fator de recuperação e os termos A_i e A_r , como sendo o valor de unidades do analito introduzidas e recuperadas, respectivamente. O resultado é expresso em termos de



porcentagem de recuperação do padrão adicionado. Nesse caso A_r é determinado na amostra adicionada e será melhor esclarecido na seção 4.4.3 – Capítulo 4: Resultados e Discussão.

3.9.1- Limite de Detecção

O limite de detecção é definido como o valor mínimo do sinal da espécie no início da medida que é significativamente diferente do sinal do branco. Embora exista alguma discussão sobre este ponto, a tendência mais recente, deve basear seu cálculo das curvas de calibração no triplo do desvio padrão dos y-residuais. Assim, o coeficiente angular da reta (b ou B), $y = a + b.x$, é o valor do branco da resposta y_b (sendo este igual a “a”), e o limite de detecção (lod ou LD) para o x correspondente a um valor de y para $y = y_b + 3s_b$, e o desvio padrão (s_b ou SD) do y-residual da linha do melhor ajuste. Dessa forma, o limite de detecção é então dado pela equação 2, como revelado na representação esquemática da Figura 22 [88].

equação 2: $LD = \frac{3.SD}{B}$

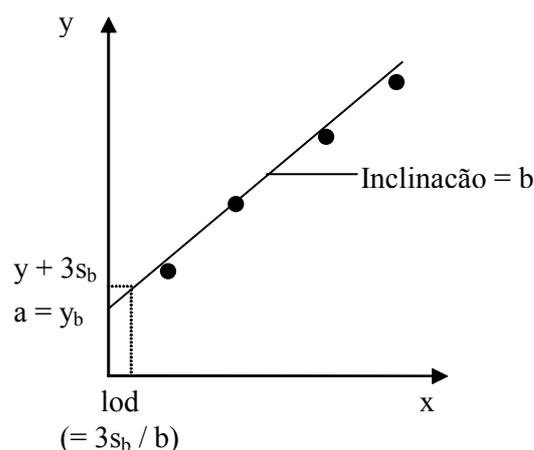
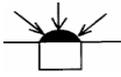


Figura 22: Representação esquemática de uma curva analítica onde é possível observar o coeficiente angular da reta “b” e o coeficiente linear “a”. Da relação $3s_b / b$ se encontra o limite de detecção onde s_b é o desvio padrão do branco.



3.9.2- 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 reprodutibilidade.

Dessa forma, o limite de quantificação é então dado pela equação 3, abaixo, onde B é o coeficiente angular da reta, e SD o desvio padrão:

$$\text{equação 3: } LQ = \frac{10.SD}{B}$$

Este teste permite estabelecer o limite inferior para uma quantificação segura dentro de cada faixa analítica, que foram estabelecidas em cada determinação, envolvendo as espécies metálicas de interesse.



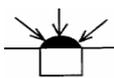
CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO



“É quando nenhuma solução parece possível que se chega a novas soluções.”
“It is only when no solution seems possible that we arrive at new solutions.”

(Edgar Morin)



4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para a caracterização dos eletrodos, otimização dos depósitos envolvendo o filme de mercúrio e aplicação destes eletrodos na obtenção das curvas analíticas para Cu, As e Cr.

4.1- Caracterização dos Eletrodos Construídos

Inicialmente os microeletrodos construídos foram caracterizados quanto a sua resposta voltamétrica na presença de ferricianeto de potássio para verificar se os mesmos não apresentavam problemas de infiltrações, contato elétrico e se a curva obtida era a esperada, ou seja, apresentava uma forma sigmoideal. A forma sigmoideal da onda em estado estacionário a 5 mV s^{-1} , assim como a ausência de histerese, refletem um comportamento característico de MEs, Figura 23.

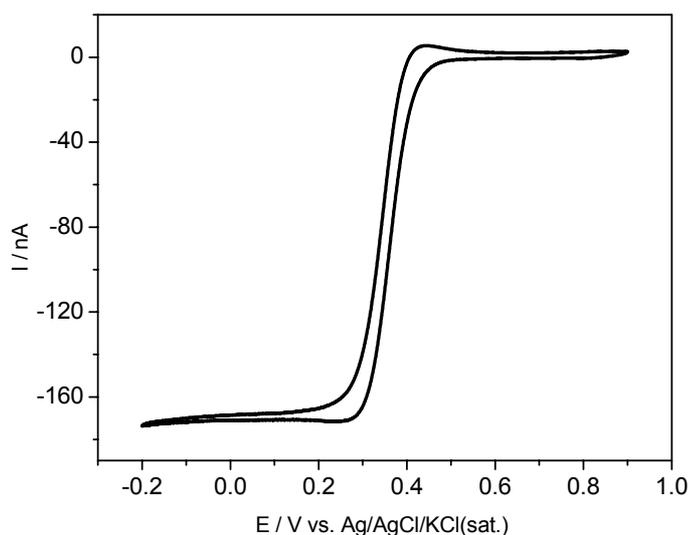
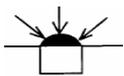


Figura 23: Voltametria cíclica de um UME de fibra de carbono ($\phi = 50 \mu\text{m}$) a 5 mV s^{-1} em solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 acidificada com HCl até $\text{pH } 3,0$.



4.1.1- Resultados obtidos para o eletrodo de fibra de carbono 50 μm

As Figura 24 (a) e (b) mostram o perfil voltamétrico obtido para dois eletrodos de fibra de carbono ($\phi = 50 \mu\text{m}$) - eletrodos CR-03 e CR-05, respectivamente - de 5 a 1000 mV s^{-1} , em solução de ferricianeto de potássio. A forma sigmoideal da onda a 5 mV s^{-1} , observada tanto em (a) como em (b), confirma o comportamento atribuído a eletrodos de dimensões muito pequenas, ao passo que em velocidades superiores a 25 mV s^{-1} , observa-se picos de corrente associados ao processo redox, obtendo-se agora uma resposta característica de eletrodos de dimensões convencionais. Nessa situação ocorre uma transição onde a resposta do eletrodo começa a ser governada pelo transporte de massa. Estas figuras também demonstram que a forma de construção dos eletrodos levou a obtenção de dois eletrodos bastante similares em área, pois a corrente é da mesma ordem nos dois casos.

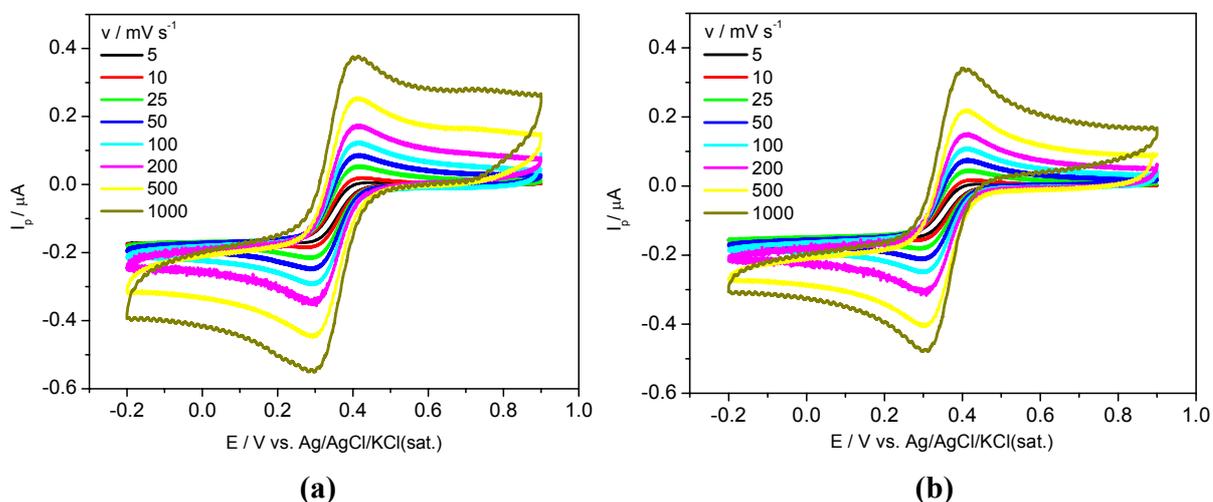


Figura 24: Voltametria cíclica de um UME de fibra de carbono ($\phi = 50 \mu\text{m}$) de 5 a 1000 mV s^{-1} em solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 5,0 mmol L^{-1} com 0,1 mol L^{-1} de KNO_3 e acidificada com HCl até pH 3,0. Comparação do perfil voltamétrico para os eletrodos: CR-03 (a) e CR-05 (b).



4.2- Otimização dos parâmetros para a deposição do filme de mercúrio sobre os ETs

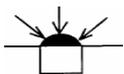
4.2.1- Teste de deposição na fibra de carbono

Primeiro foi realizado um teste para verificar qual seria o potencial mais adequado para a deposição de mercúrio sobre os eletrodos de fibra de carbono. Para tanto, utilizou-se a técnica de voltametria linear de redissolução anódica e avaliou-se o pico de dissolução do Hg após a deposição potencioestática. Os filmes eram obtidos polarizando-se os eletrodos durante 30 s na solução de $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ com $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e pH 1,0, em diferentes potenciais. Após a deposição iniciava-se a varredura na direção anódica até 0,5 V, ou seja, até a dissolução do filme de Hg. As correntes de pico obtidas estão listadas na Tabela 8. Na primeira coluna se encontra o potencial onde ocorreu a pré-concentração, a segunda coluna se refere ao potencial de pico de redissolução do filme de mercúrio e na terceira coluna se encontra o desvio padrão das médias, uma vez que as medidas da segunda coluna foram realizadas em triplicata.

Tabela 8: Resultados agrupados para a redução de Hg na superfície do eletrodo.

Deposição / V	$I_{\text{pico}} / \mu\text{A}$ ($\times 10^{-6}$)	Desvio padrão ($\times 10^{-7}$)
-0,5	3.60	2.64
-0,6	3.80	2.71
-0,7	3.73	1.37
-0,8	3.88	1.59
-0,9	3.59	2.71
-1,0	3.69	2.30
-1,1	3.66	2.15
-1,2	3.86	5.70
-1,3	3.54	6.28
-1,4	3.15	6.34
-1,5	2.91	7.58

A partir da Tabela 8 foi construído um gráfico que correlacionasse estes dados, Figura 25, e pode-se concluir que os potenciais mais adequados para esta deposição seriam entre -0,6 e -1,2 V, pois neste caso a corrente de pico era maior o que



indica que uma maior quantidade de Hg foi depositado. Dentre estes potenciais, o que se apresentou melhor para as determinações analíticas realizadas posteriormente foi o potencial de -1,2 V e o tempo de 300 s, portanto, estes parâmetros foram escolhidos para a deposição de mercúrio sobre a fibra de carbono.

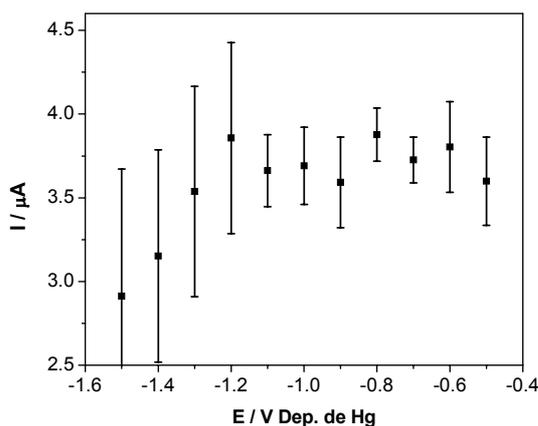
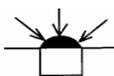


Figura 25: Gráfico de corrente de pico de redissolução de mercúrio vs. potencial de deposição para um tempo de deposição de 30 s.

4.2.2- Confirmação da presença do depósito de Hg

O primeiro teste para verificar a presença de um filme de Hg sobre a fibra de C foi realizado pela detecção de íons Cu^{2+} em solução. Dessa forma, observou-se a resposta obtida em uma voltametria de redissolução anódica (VRA), no intervalo de -0,6 a 0,3 V, com um tempo de pré-concentração de 60 s realizada em uma solução com $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu^{2+} . Foi feita uma comparação da corrente de pico de dissolução antes e depois de ser efetuado o depósito de um filme de mercúrio, Figura 26 (a). Pode-se constatar a existência do filme de Hg porque um pico com maior corrente e melhor definido, atribuído à oxidação do Cu reduzido na etapa de pré-concentração, é observado para o eletrodo com depósito. O pico de dissolução é observado quando há a presença do filme de Hg pela formação do amalgama de CuHg durante a etapa de pré-concentração. Após este primeiro teste foi avaliada a resposta do filme de Hg quando se variava a



concentração de íons Cu em solução. Na Figura 26 (b) encontra-se o perfil voltamétrico de uma VRA obtido com um tempo de deposição de 120 s para a determinação de Cu^{2+} na faixa de 2 a 10 mg L^{-1} . A boa correlação entre a corrente de pico e o aumento da concentração da espécie eletroativa atesta as propriedades que são atribuídas aos microeletrodos de fibra de C recoberto com Hg.

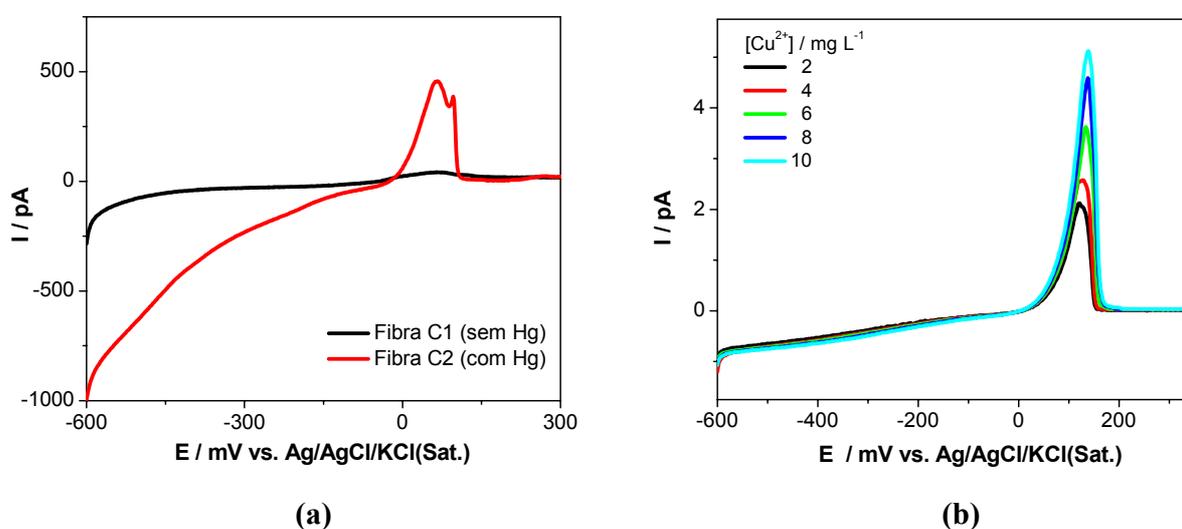
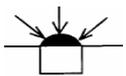


Figura 26: Voltametria de redissolução anódica de um eletrodo de fibra de C sem e com filme de Hg, $t_{dep} = 60$ s, em uma solução com $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Cu^{2+} (a), eletrodo com filme de Hg, $t_{dep} = 120$ s, em solução com concentração variando de 2 a 10 ppm de Cu^{2+} (b).

Um segundo experimento para confirmar a presença de filme de Hg sobre a fibra de C, foi observar a região de potencial onde ocorre a reação de desprendimento de hidrogênio sobre eletrodos com e sem filme de Hg, durante uma voltametria linear em meio de $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Na Figura 27 observa-se as curvas catódicas características da reação de evolução de hidrogênio sobre os dois tipos de substrato testados. Já é conhecido da literatura que o mercúrio é extensivamente utilizado em medidas eletroquímicas devido a sua ampla faixa de potenciais ativos quando se trabalha na região catódica. Pelo deslocamento ocorrido na varredura catódica em direção a potenciais mais negativos,



aproximadamente em -1,6 V para filme de mercúrio e -1,0 V para carbono. Pode-se concluir que a superfície da fibra de carbono foi realmente modificada pela presença do filme de Hg.

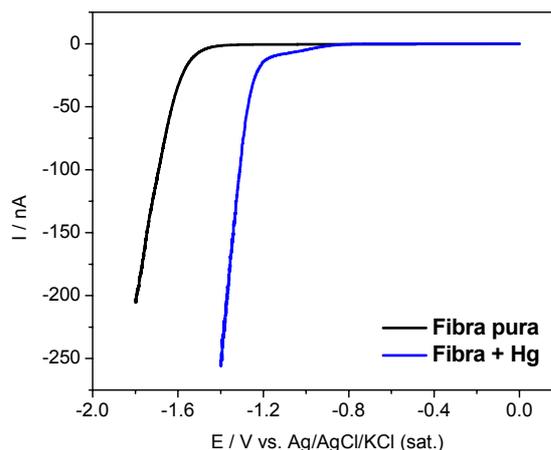


Figura 27: Voltametrias linear da reação de evolução de hidrogênio em meio de HCl 0,1 mol L⁻¹ sobre eletrodo de fibra de C com e sem depósito de Hg.

4.4- Aplicação dos eletrodos na determinação de Cu²⁺, As³⁺ e Cr³⁺

Nesta seção serão apresentados os experimentos realizados para a otimização da técnica e dos parâmetros eletroquímicos utilizados visando à determinação simultânea dos três metais: Cu, As e Cr. Inicialmente os íons foram estudados individualmente, sendo avaliada a determinação das espécies Cu²⁺, As³⁺ e Cr³⁺, estendendo-se para a determinação de Cu²⁺, As⁵⁺ e Cr⁶⁺ em uma segunda etapa. Após a otimização da quantificação destas espécies individualmente iniciou-se a fase da tentativa das determinações simultâneas destes íons em solução. Alguns testes analíticos para as determinações destes metais, quando se empregam os métodos descritos no capítulo anterior, serão apresentados também nesta seção.



4.4.1- Parâmetros para o Cu²⁺

Nesta primeira seção se encontra a otimização dos parâmetros para a determinação do Cu²⁺, ainda em separado dos outros metais, bem como as primeiras medidas feitas para se construir às curvas analíticas nas diferentes faixas de concentração, além do teste de recuperação e o limite de detecção destas curvas.

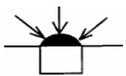
Para a determinação de Cu sobre microeletrodo de fibra de C modificado com filme de Hg foi utilizada a técnica de pulso diferencial e os parâmetros específicos empregados estão agrupados na Tabela 9.

Tabela 9: Condições experimentais usadas na DP para análises de Cu²⁺ em meio de HCl.

Parâmetro	Valor ou comentário
Potencial de Deposição / V	-0,7
Tempo de deposição / s	15, 120 e 180
Agitação durante a deposição	Em todas as deposições
Eletrólito	HCl 1,0 mol L ⁻¹
Presença de Hg na solução	-
Tempo de Purga / min.	-
Eletrodo de Trabalho (ET)	fibra de C com filme de Hg
Amplitude de pulso / V	0,025
Velocidade de varredura / mV s ⁻¹	10
Faixa de varredura	-0,7 a 0 V
Tipo de varredura	anódica

4.4.2- Voltametria de Pulso Diferencial para Cu²⁺

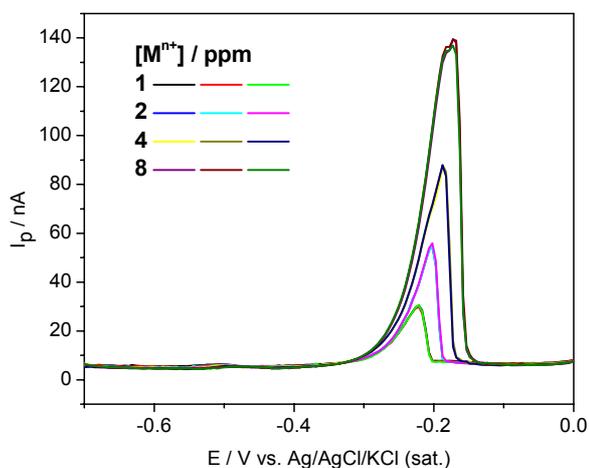
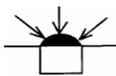
Após a caracterização e otimização do depósito de mercúrio nos eletrodos, iniciaram-se os estudos para a utilização destes na detecção analítica dos íons metálicos de interesse. Para estes estudos foram feitas soluções estoques de íons Cu²⁺ em meio ácido como foi descrito no capítulo anterior.



As concentrações utilizadas foram de 0,1 a 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cu^{2+} e as correntes de pico, obtidas na varredura anódica, referentes à dissolução do íon metálico, foram utilizadas na construção das curvas analíticas.

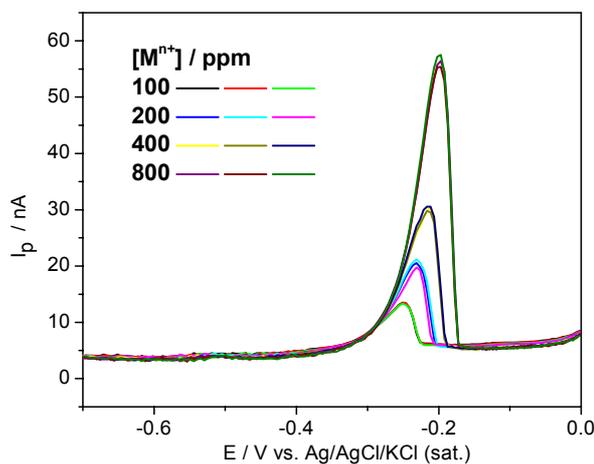
Nas Figura 28 (a, b e c) são apresentadas as curvas obtidas, pela técnica de pulso diferencial, para a dissolução do Cu depositado no microeletrodo de fibra C modificado com filme de Hg. Os tempos de deposição variaram de acordo com a faixa de concentração do íon metálico sendo de 15 s para a faixa de 1 a 10 ppm de Cu^{2+} ; 120 s para a faixa de 100 a 1000 ppb e 180 s para a faixa de 10 a 200 ppb. Cada medida foi realizada em triplicata. Um único pico de dissolução do Cu aparece no potencial de -0,25 V para as faixas de concentração maiores, entretanto, na faixa de concentração menor, um segundo pico foi observado em -0,5 V, o qual é devido a impurezas do eletrólito. Tais faixas de concentração necessitam de uma prévia purificação do ácido utilizado com eletrólito de suporte.

Alguns parâmetros analíticos, tais como: limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), fator de recuperação (F_r) bem como a recuperação das unidades do analito que foram introduzidas (A_r) foram determinados a partir da Figura 28 e são apresentados juntamente com a figura abaixo, destacados em vermelho. Outros parâmetros calculados a partir dos gráficos referentes a cada faixa analítica tais como: coeficiente linear (A), coeficiente angular (B) e de correlação linear (R) desvio padrão (Sd) referente à análise do branco ou da primeira medida são também apresentados nesta figura. Cada um destes fatores serão melhor descritos no decorrer deste capítulo.



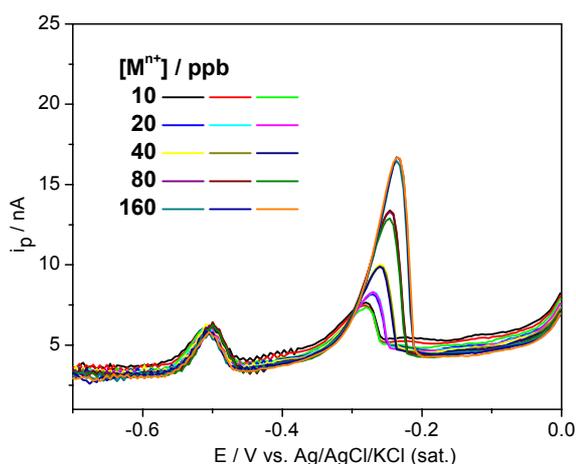
(a)

Item	Valor	Desvio
A	1,5315E-08	4,4426E-10
B	1,7057E-08	1,0199E-10
Sd	3,5772E-10	
LD/ppm	0,0629	
LQ/ppm	0,2097	
Ai/ppm	0,9960	
Ar/ppm	0,8979	
Fr	90,15%	4,36
R	0,9906	



(b)

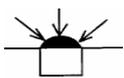
Item	Valor	Desvio
A	5,8311E-09	1,5705E-10
B	5,8243E-08	1,0200E-09
Sd	9,6810E-11	
LD/ppm	0,0050	
LQ/ppm	0,0166	
Ai/ppm	0,0996	
Ar/ppm	0,1001	
Fr	100,52%	0,15
R	0,9998	



(c)

Item	Valor	Desvio
A	8,6598E-10	1,1082E-10
B	8,2746E-08	3,3134E-09
Sd	6,7850E-11	
LD/ppm	0,0025	
LQ/ppm	0,0082	
Ai/ppm	0,0100	
Ar/ppm	0,0105	
Fr	104,66%	0,03
R	0,9998	

Figura 28: Voltametria de Pulso Diferencial na presença de íons Cu^{2+} em HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Faixa de concentração de 1 a 10 ppm (a); 100 a 1000 ppb (b); 10 a 100 ppb (c).



4.4.3- Curvas analíticas para Cu^{2+}

Nesta seção as curvas analíticas obtidas a partir das correntes de pico dos gráficos de Pulso Diferencial, mostrados na seção anterior, serão apresentadas. A corrente foi tomada no potencial entre -0,2 a -0,3 V, para a variação da concentração da espécie metálica de interesse. Como cada varredura foi realizada em triplicata a corrente de pico real é representado por um valor mais um erro analítico.

De um modo geral, pode-se observar que o valor de R^2 é cerca de 0,99 nos três casos, indicando uma boa linearidade dentro da faixa de concentração de 1 a 10000 ppb de Cu^{2+} . Na

Figura 29 se encontram as curvas analíticas obtidas para estas duas faixas, 1 a 1000 ppb (a) e 1 a 10 ppm (b) de Cu^{2+} . Na Tabela 10 apresentam-se os resultados obtidos para LD, LQ e F_{rec} nas três faixas de concentração estudadas.

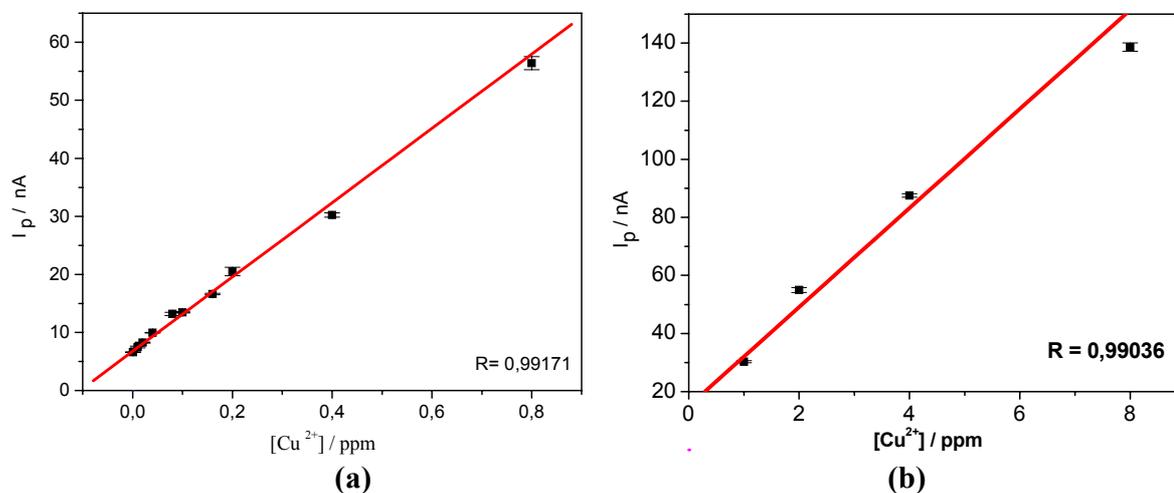
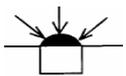


Figura 29: Curvas analíticas obtidas a partir das correntes de pico quando se varia a concentração de Cu^{2+} . Faixa de 1 a 1000 ppb (a) e 1 a 10 ppm (b).

Com relação às respostas obtidas para as diferentes faixas de concentração podemos chegar a algumas conclusões que são citadas a seguir:



- Foi observada uma boa linearidade em toda a faixa analítica estudada.
- Observando a Figura 28, pode-se concluir que o melhor valor do F_{rec} é obtido na faixa de concentração de 100 a 800 ppb, mas um valor razoável também é obtido para a faixa de 10 a 80 ppb, mostrando que a presença de impurezas do eletrólito não é um fator de interferência muito significativa nestas análises.
- Quanto aos valores de LQ e LD e desvio padrão tem-se os menores valores para a menor faixa de concentração, indicando que se pode trabalhar nas determinações analíticas de Cu nestas faixas de concentração.
- Os valores de LD e LQ são muito altos e F_{rec} é baixo para a maior faixa de concentração, provavelmente, devido à saturação do filme de Hg, mostrando que nesta faixa de concentração a determinação de Cu nestes eletrodos é prejudicada.

Tabela 10: Limite de detecção, quantificação e fator de recuperação para Cu^{2+} em HCl 1,0 mol L⁻¹ para diferentes faixas de concentração.

Faixa Analítica	LD/ ppb	LQ/ ppb	F_{rec}
1000 a 8000 ppb	62,9	209,7	90,15 ± 4,36 %
100 a 800 ppb	5,0	16,6	100,52 ± 0,15 %
10 a 80 ppb	2,5	8,2	104,66 ± 0,03 %

Outros experimentos com amostras padrão de Cu^{2+} foram realizados para melhorar a reprodutibilidade e o fator de recuperação. Os parâmetros otimizados para estes experimentos se encontram agrupados na Tabela 11. É possível encontrar uma certa diferença em dois parâmetros anteriormente estipulados se compararmos com a Tabela 9. Primeiro foi realizado um borbulhamento de N_2 na solução, com o objetivo de retirar interferência do O_2 , uma vez que as próximas análises envolvendo As e Cr precisarão que tal procedimento seja efetuado. Outra mudança foi na composição do eletrólito de suporte pela adição de uma concentração de 30 ppm de mercúrio. Segundo a literatura [36] tal



procedimento aumenta a estabilidade dos filmes de Hg depositados sobre o substrato, uma vez que possibilita uma certa renovação da superfície durante as medidas eletroquímicas.

Tabela 11: Condições experimentais usadas na DP para análises de Cu^{2+} em HCl.

Parâmetro	Valor ou comentário
Potencial de Deposição / V	-0,7
Tempo de deposição / s	15
Agitação durante a deposição	Em todas as deposições
Eletrólito	HCl 1,0 mol L ⁻¹
Presença de Hg na solução	30 ppm
Tempo de Purga / min.	15 min.
Eletrodo de Trabalho (ET)	fibra de C com filme de Hg
Amplitude de pulso / V	0,025
Velocidade de varredura / mV s ⁻¹	10
Faixa de varredura	-0,7 a 0 V

A partir das condições especificadas na Tabela 11 foram obtidos os voltamogramas de pulso diferencial na faixa de concentração de 1 a 32 ppm de Cu^{2+} , como pode ser observado na Figura 30.

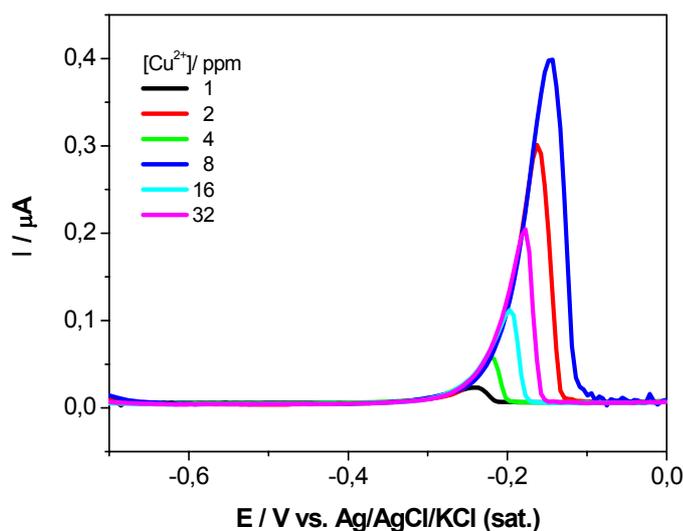
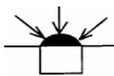


Figura 30: Voltametria de Pulso Diferencial para um eletrodo de fibra de C modificado com filme de Hg na presença de íons Cu^{2+} em meio de HCl 1,0 mol L⁻¹ com 30 ppm de Hg.



Com os valores das correntes de pico de redissolução foi possível traçar as curvas analíticas que podem ser observadas nas Figura 31 (a) e (b).

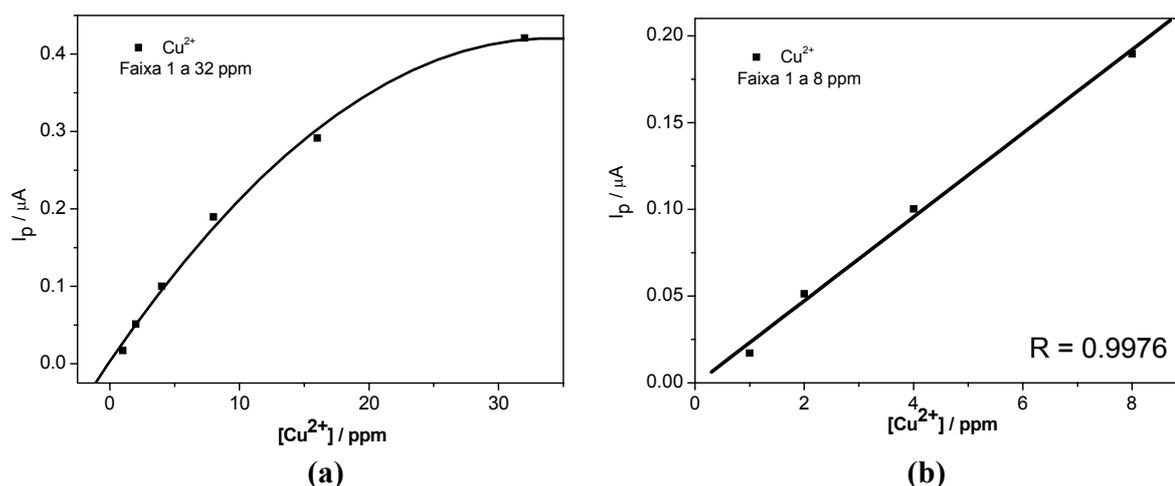


Figura 31: Curvas analíticas obtidas a partir das correntes de pico quando se varia a concentração de Cu^{2+} . Faixa de 1 a 32 ppm (a) região linear 1 a 8 ppm (b).

A faixa analítica apresentada na Figura 31 (a), que engloba uma variação de concentração de 1 a 32 ppm, mostra uma tendência a saturação do filme de mercúrio em valores acima de 8 ppm. A curva de recuperação foi tomada na faixa de 1 a 8 ppm e a mesma se encontra na Figura 32.

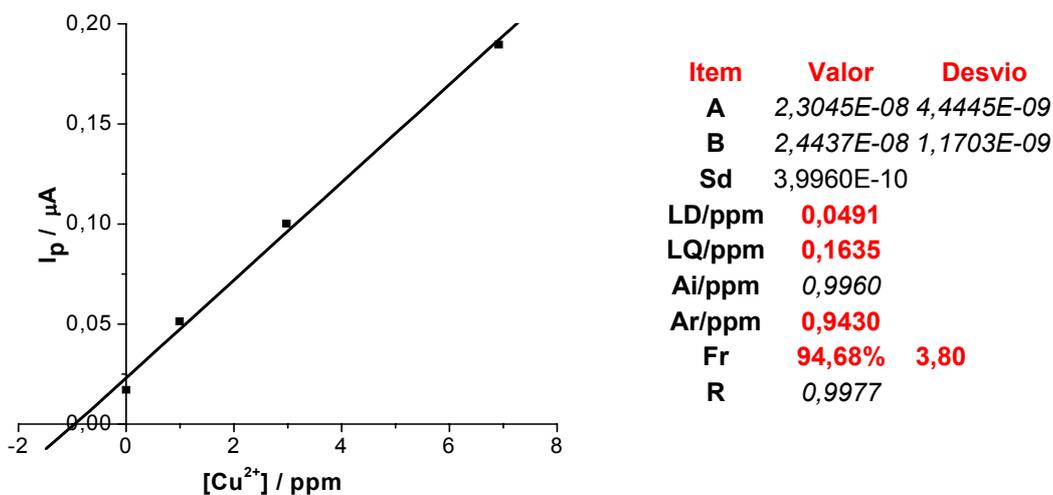
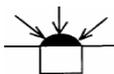


Figura 32: Curvas de recuperação analítica para Cu^{2+} para uma concentração inicial de 1 ppm.



Na tabela da Figura 32 pode-se observar que os valores de LD, LQ e F_{rec} encontrados quando se determina a espécie Cu^{2+} , dentro da faixa de 1 a 8 $mg L^{-1}$, foi de aproximadamente **0,0491 $mg L^{-1}$** , **0,1635 $mg L^{-1}$** e **94,68%**, respectivamente. Estes são melhores que os observados anteriormente na Tabela 10, para a mesma faixa de concentração, indicando que a mudança nas condições experimentais melhora o método de análise.

Para um melhor esclarecimento sobre a realização do teste de recuperação e obtenção dos limites de detecção (LD), quantificação (LQ) e do Fator de recuperação (F_{rec}). Será apresentado a seguir um esclarecimento detalhado de como foram realizados os cálculos apresentados na Figura 32, procedimento este que será aplicado para a determinação de arsênio e cromo no decorrer deste capítulo.

O teste de recuperação foi realizado a partir das soluções de estoque referentes a cada faixa de concentração. Por exemplo, na faixa de concentração de 1000 a 10000 $\mu g.L^{-1}$ (Figura 30) foi retirado um alíquota de 10 μL de uma solução estoque de 1 $mg.L^{-1}$ para ser adicionada na célula eletroquímica, obtendo-se assim uma concentração final de íons Cu^{2+} na solução do analito de 0,996 $mg.L^{-1}$, quando esta concentração é corrigida pelo aumento do volume da solução. Dentro deste contexto a equação 1 que foi anteriormente apresentada no Capítulo 3 na seção 3.9: **Método de recuperação**, possui o parâmetro $A_i = 0,996 mg.L^{-1}$ como o número de unidades do analito introduzidas. Com as novas adições de 10 μL , 20 μL e 40 μL para a construção da curva analítica, obtêm-se as respectivas novas concentrações de 1,990 $mg.L^{-1}$, 3,972 $mg.L^{-1}$ e 7,913 $mg.L^{-1}$ de Cu^{2+} (Figura 31 b). Em seguida inicia-se a aplicação do teste de recuperação que considerar o primeiro ponto de concentração como zero, e os pontos subsequentes são descontados deste valor, como mostra a Tabela 12.



Tabela 12: Dados gerais agrupados para a construção da curva de recuperação.

Normal / [mg.L ⁻¹]	Corrigida / [mg.L ⁻¹]	Curva de Recuperação [mg.L ⁻¹]	I _p / μA
1	0,996	0	0,01711
2	1,990	0,994	0,05132
4	3,972	2,976	0,10020
8	7,913	6,917	0,18960

Este teste culmina com a construção da curva de recuperação mostrada na Figura 32, onde pela extrapolação da nova reta analítica que atravessa o eixo da ordenada e intercepta um ponto no eixo da abscissa se encontra o valor de A_r , unidades do analito recuperadas. O módulo do valor da intersecção é obtido pela divisão dos coeficientes linear e angular respectivamente (A e B , obtidos através da regressão linear desta nova reta analítica). Estes valores agora podem ser interpretados através das equações 1, 2 e 3 (seção 3.9), para obtenção dos valores encontrados de F_{rec} , LD e LQ, respectivamente.

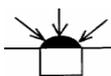
O fator de recuperação (F_{rec}) servirá futuramente para as medidas em amostras reais onde não se sabe a concentração da espécie de interesse, e dentro de uma determinada faixa analítica pré-determinada para a análise da amostra, este valor serve para corrigir o dado de concentração obtido.

4.5 - Resultados obtidos para a determinação de As^{3+}

Nesta seção serão apresentados os parâmetros para a determinação do As^{3+} , o qual ainda não se encontra na presença dos outros metais, ou seja, Cu e Cr. As curvas analíticas construídas para o As bem como o teste de recuperação e o limite de detecção, também se encontram nesta seção.

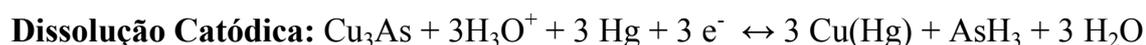
4.5.1- Parâmetros para o As^{3+}

Na determinação do As^{3+} , sobre o microeletrodo de fibra de carbono modificado com filme de Hg, foram usados alguns parâmetros específicos em conjunto com a técnica de Pulso Diferencial, os quais estão agrupados na Tabela 13.

Tabela 13: Condições experimentais usadas na DP para análises de As^{3+} em HCl.

Parâmetro	Valor ou comentário
Potencial de Deposição / V	-0,45
Tempo de deposição / s	15, 120 e 180
Agitação durante a deposição	Em todas as deposições
Eletrólito	HCl 1,0 mol L ⁻¹ com 20 ppm de Cu
Presença de Hg na solução	30 ppm
Tempo de Purga / min.	20 min
Eletrodo de Trabalho (ET)	fibra C com filme de Hg
Amplitude de pulso / V	0,025
Velocidade de varredura / mV s ⁻¹	10
Faixa de varredura	-0,7 a -1,0 V
Tipo de varredura	catódica

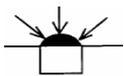
A adição de Cu^{2+} no meio contendo As^{3+} resulta na formação de um composto intermetálico de maior solubilidade sobre o filme de mercúrio, que dessa forma possibilita a sua pré-concentração na superfície do eletrodo para uma futura quantificação analítica, conforme já discutido no Capítulo 1: Figura 7. As reações que ocorrem neste processo são:



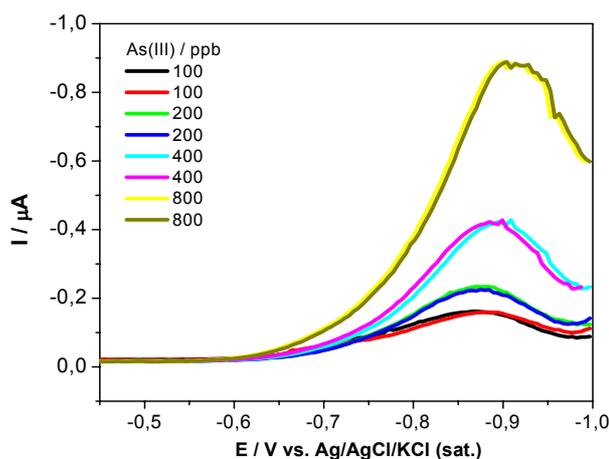
4.5.2- Voltametria de Pulso Diferencial para As^{3+}

Para estes estudos foram feitas soluções estoques de íons As^{3+} em meio ácido como descrito na seção de preparo de soluções. As soluções de estoque utilizadas foram de 1, 10, 100 mg L⁻¹ obtidas pela diluição de uma solução estoque principal de 1000 mg L⁻¹ de As^{3+} .

Nas Figura 33 (a) e (b) são apresentados os perfis voltamétricos obtidos pela técnica de pulso diferencial para a redissolução catódica da espécie Cu_3As formada sobre o filme de Hg, durante a etapa de pré-concentração. Foi utilizado um tempo de pré-concentração de 150 s e 15 s, para as faixas de concentração de 10 a 80 ppb e 100 a 800

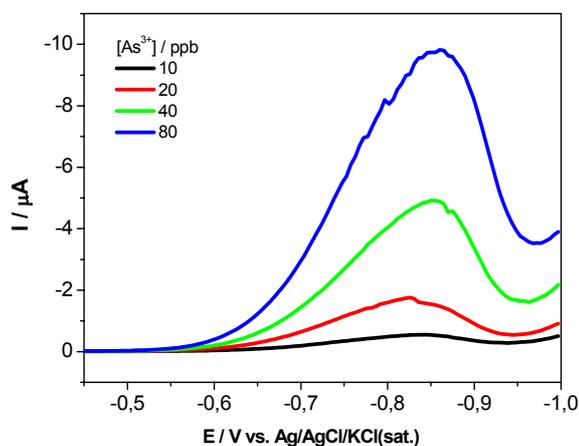


ppb, respectivamente. Pode-se observar nas duas faixas de concentração estudadas, a presença um pico em aproximadamente $-0,9$ V correspondente à redução do composto intermetálico. As correntes de pico de redissolução, referentes a cada concentração, foram utilizadas para a construção das curvas analíticas como anteriormente descrito.



(a)

Item	Valor	Desvio
A	1,0999E-07	2,0007E-09
B	1,0426E-06	5,7088E-09
Sd	1,7263E-09	
LD/ppm	0,0050	
LQ/ppm	0,0166	
Ai/ppm	0,0979	
Ar/ppm	0,1055	
Fr	107,76%	0,35
R	0,9966	



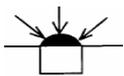
(b)

Item	Valor	Desvio
A	5,5313E-07	2,0296E-07
B	9,6124E-05	4,4028E-06
Sd	2,9608E-08	
LD/ppm	0,0009	
LQ/ppm	0,0031	
Ai/ppm	0,0100	
Ar/ppm	0,0058	
Fr	57,54%	0,05
R	0,9998	

Figura 33: Voltametria de Pulso Diferencial para um eletrodo de fibra de C com filme de Hg, na presença de íons As^{3+} e Cu^{2+} em meio de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ com 30 ppm de Hg. Faixa de 10 a 100 ppb (a) e 100 a 1000 ppb (b).

4.5.3- Curvas analíticas para As^{3+}

Com os valores obtidos para as correntes de pico de redissolução catódica da referida espécie Cu_3As , foi possível traçar as curvas analíticas, as quais podem ser



observadas nas Figura 34 (a) e (b). De um modo geral, houve uma boa linearidade para a determinação desta espécie dentro das faixas de concentração estudadas.

Na Tabela 14 apresentam-se os resultados obtidos para LD, LQ e Fr nas duas faixas de concentração estudadas.

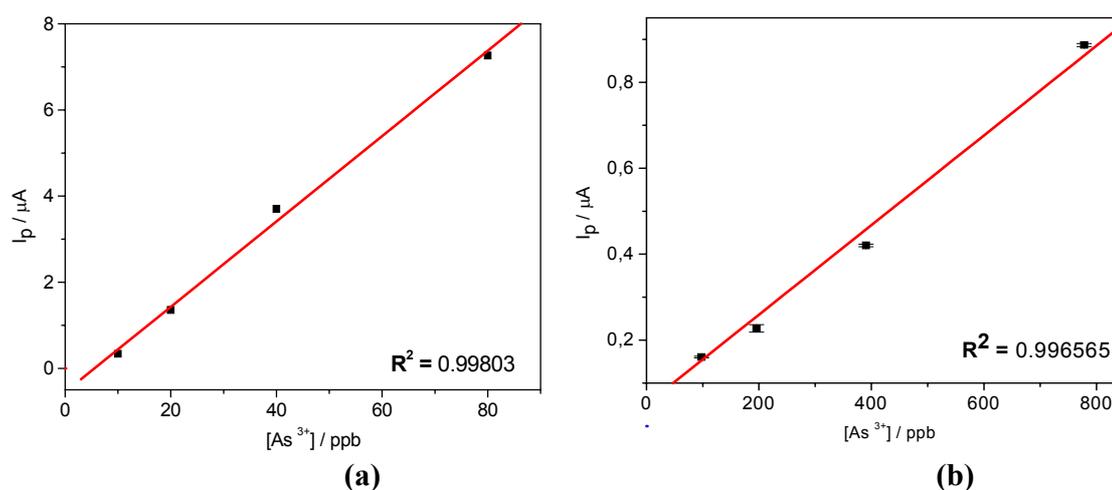


Figura 34: Curvas analíticas para As^{3+} . Faixa de 10 a 100 ppb (a) e 100 a 1000 ppb (b).

Com relação às respostas obtidas para as duas faixas de concentração podemos chegar a algumas conclusões que são citadas a seguir:

- Também foi observada uma boa linearidade em toda a faixa analítica estudada.
- Quando se trabalha em concentrações abaixo de 100 ppb, se julgou necessário um tempo de deposição dez vezes maior, com isto os valores obtidos para as correntes de pico na faixa de concentração menor - 1 a 10 ppb - possuem valores de correntes superiores à faixa analítica maior.
- Observando cada faixa analítica, Tabela 14, pode-se concluir que o valor de F_{rec} reduz em menores concentrações de As, para uma concentração fixa de Cu^{2+} , o que, provavelmente, indica a possível formação de compostos intermetálicos de estequiometria não definida nestas condições, conforme foi relatado na literatura.
- Neste eletrólito não foi possível obter as curvas analíticas em concentrações maiores que 1 ppm devido a uma instabilidade do filme de Hg.



Tabela 14: Limite de detecção, quantificação e fator de recuperação para As^{3+} em HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para diferentes faixas de concentração.

Faixa Analítica	LD/ ppb	LQ/ ppb	F_{rec}
1000 a 8000 ppb	---	---	---
100 a 800 ppb	5,0	16,6	$107,76 \pm 0,35 \%$
10 a 80 ppb	0,9	3,1	$57,54 \pm 0,05 \%$

4.6- Resultados obtidos para a determinação de Cr^{3+}

Nesta seção serão apresentados os parâmetros para a determinação do Cr^{3+} e as curvas analíticas construídas, bem como o teste de recuperação e o limite de detecção.

4.6.1- Parâmetros para Cr^{3+}

Com as mesmas condições otimizadas experimentalmente para a deposição do filme de mercúrio, a determinação de Cr^{3+} , realizada através da técnica de pulso diferencial, seguiu os parâmetros específicos que se encontram agrupados na Tabela 15.

Tabela 15: Condições experimentais usadas na DP.

Parâmetro	Valor ou comentário
Potencial de Deposição / V	-0,4
Tempo de deposição / s	60
Agitação durante a deposição	sim
Eletrólito	KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$
Presença de Hg na solução	-
Tempo de Purga / min.	15
Eletrodo de Trabalho (ET)	fibra de C com filme de Hg
Amplitude de pulso / V	0,025
Velocidade de varredura / mV s^{-1}	10
Faixa de varredura	-0,4 a -1,65 V
Tipo de varredura	catódica



4.6.2- Voltametria de Pulso Diferencial para o íon Cr^{3+}

Para estes estudos foram feitas soluções estoques de íons Cr^{3+} e Cr^{6+} como foi descrito no capítulo anterior. As concentrações utilizadas foram de 1,0 a 16,0 mg L^{-1} de Cr^{3+} , onde os potenciais de pico referentes à dissolução do íon metálico foram utilizados na etapa seguinte para a construção das curvas analíticas.

Inicialmente para a determinação de cromo foram utilizados três meios como eletrólito de suporte. Uma solução contendo KNO_3 0,5 mol L^{-1} , DTPA 10 mmol L^{-1} e $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 40 mmol L^{-1} , o segundo meio testado foi LiNO_3 1,0 mol L^{-1} e por último KCl 1,0 mol L^{-1} . O primeiro e o último eletrólito foram testados com o eletrodo de filme de mercúrio depositado sobre a fibra de carbono, segundo a proposta da literatura [26, 27, 30, 35] e [37]. Já o meio de nitrato de lítio foi testado apenas sobre a fibra de carbono, sem o depósito de mercúrio, uma vez que está proposta na literatura a determinação de Cr neste meio em eletrodos compósitos de grafite.

Na Figura 35 são apresentadas as curvas obtidas pela técnica de pulso diferencial para a dissolução do Cr^{3+} no eletrodo de carbono com filme de mercúrio. O tempo de deposição utilizado foi de 60 s e a faixa de concentração de 1 a 20 ppm.

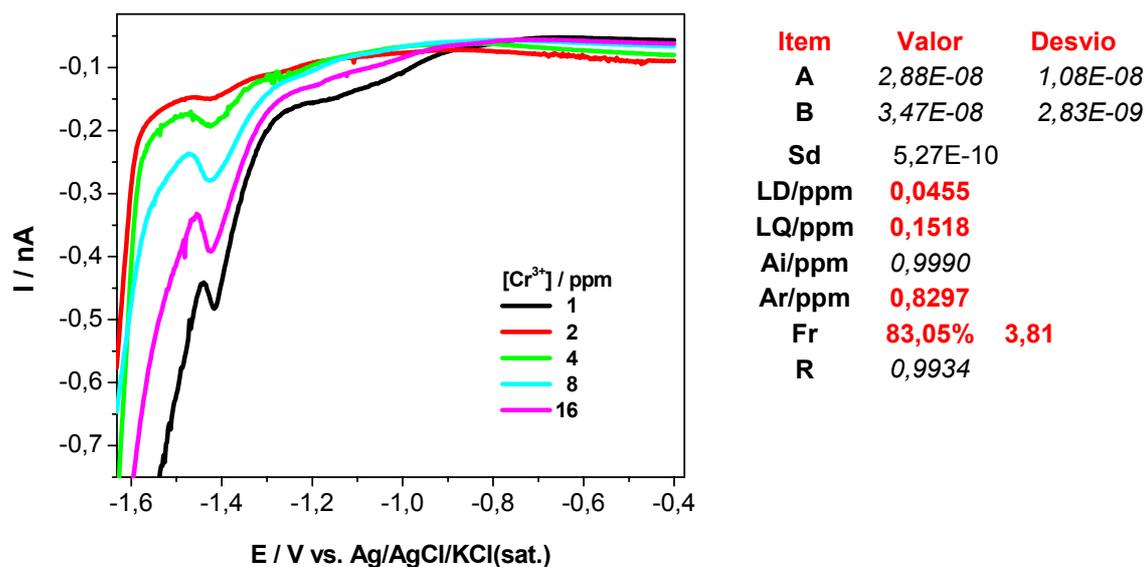
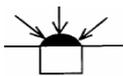


Figura 35: Voltametria de Pulso Diferencial na presença de íons Cr^{2+} em KCl 1,0 mol.L^{-1} .



Nestas primeiras análises apenas foi obtido resultados significativos em meio de KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, portanto, nesta seção serão apresentados os resultados envolvendo este eletrólito.

4.6.3- Curvas analíticas para Cr^{3+}

Nas Figuras 36 (a) e (b) são mostradas as curvas analíticas para o Cr^{3+} nas faixas de concentração de 1 a 10 ppm e de 1 a 20 ppm, respectivamente. Pode-se observar uma boa linearidade dentro da faixa de concentração de 1 a 10 ppm, mas quando a faixa é ampliada até 20 ppm de Cr^{3+} ocorre um desvio da linearidade indicando a saturação do filme de Hg. Na Tabela 16 são apresentados os resultados obtidos para LD, LQ e F_{rec} na faixa de concentração permitida.

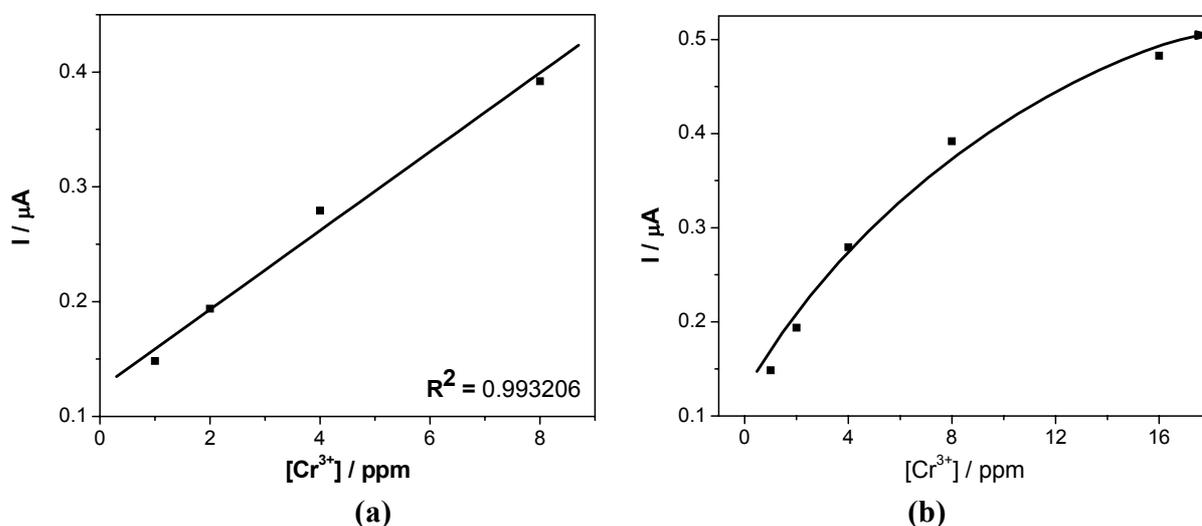
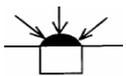


Figura 36: Curva analítica obtida para Cr^{3+} . Faixa de 1 a 10 ppm (a) e 1 a 20 ppm (b).

Com relação às respostas obtidas para este teste podemos chegar a algumas conclusões que são citadas a seguir:



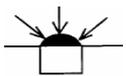
- Foi observada uma boa linearidade até o valor de $8,0 \text{ mg L}^{-1}$, mas com uma certa dificuldade com relação a reprodutibilidade, durante as medidas, e com uma tendência a saturação em concentrações superiores.
- Dos três meios testados apenas um apresentou resultados significativos para a determinação desta espécie (Cr^{3+}) em solução.
- Não foi possível utilizar o Hcl como eletrólito na determinação de Cr, devido a simultaneidade do pico de redução de Cr e a reação de desprendimento de hidrogênio, o qual já tinha suas condições otimizadas para as espécies Cu e As na obtenção de suas curvas analíticas.
- Como o teste em KCl se mostrou eficaz sobre este eletrodo apenas para a faixa de concentração de 1 a 10 ppm, optou-se por testar novamente as duas primeiras espécies metálicas (Cu e As) neste eletrólito de modo a encontrar uma metodologia bastante similar para uma futura determinação e conjunto destas espécies.
- Como pode ser observado na Figura 35, a determinação de Cr ocorre conjuntamente com a reação de hidrogênio o que levou a necessidade de um método que descontasse esta linha de base, melhorando com isto a recuperação, uma vez sem esta linha de base o valor encontrado foi muito superior a 100%.

Tabela 16: Limite de detecção, quantificação e fator de recuperação para Cr^{3+} em KCL $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para diferentes faixas de concentração.

Faixa Analítica	LD	LQ	F _{rec}
1000 a 8000 ppb	45,5	151,8	$83,05 \pm 3,81 \%$
100 a 800 ppb	---	---	---
10 a 80 ppb	---	---	---

4.7- Testes envolvendo a determinação simultânea de Cu, As e Cr.

Um dos objetivos deste trabalho é desenvolver uma metodologia para determinação simultânea dos metais Cu, As e Cr. Com a revisão teórica (Capítulo I) dos

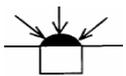


trabalhos que envolvem tal tipo de determinação e com a análise dos trabalhos para determinação em conjunto [63, 13, 8, 79-85], pode-se concluir que eles não são descritos para uma determinação simultânea que se enquadre em condições rápidas e diretas. A metodologia empregada é nestes casos é muito complexa e envolve várias etapas dentro das técnicas de redissolução, com varreduras catódicas e anódicas, com ajuste de pH e adição de agentes complexantes no meio reacional. Portanto optou-se pela escolha de um eletrólito que possibilitasse este tipo de determinação simultânea dentro de condições experimentais bem próximas, simplificando a análise destes três metais.

Utilizando o eletrodo proposto neste trabalho, primeiro verificou-se qual destes meios testados até o momento poderia ser usado para que todas as curvas analíticas fossem feitas nele. Os melhores resultados obtidos para os teste analíticos foram dentro de dois eletrólitos principais: HCl e KCl. Dessa forma, pretende-se ao longo deste capítulo mostrar a descrição deste procedimento, assim como as referidas curvas analíticas para estes metais. E ainda testar os outros estados de oxidação importantes sob os quais estas espécies comumente são encontradas nos meios reacionais em questão. Para o caso de determinações com As, testar os estados de oxidação (III) e (V) e para Cr os estados (III) e (VI), juntamente com cobre.

Como também foi descrita a formação de compostos intermetálicos entre estas espécies de interesse (Capítulo II), pretende-se avaliar também a interação entre estas espécies, uma vez que se trata de uma determinação simultânea. Mas, para tanto, primeiro estas espécies em seus diferentes estados de oxidação foram avaliadas no eletrólito que foi escolhido para as determinações simultâneas. Em seguida os resultados obtidos para estas espécies em separado como: fator de recuperação (F_{rec}), coeficiente de correlação linear (R^2), potencial de redissolução (E_{red}), etc, serão comparados com os da determinação de destas espécies aos pares, ou seja, As/Cu, Cr/As e Cu/Cr.

Na determinação das curvas analíticas dos metais de interesse, em separado, foi utilizada a técnica diferencial de pulso. O tempo de pré-concentração foi de 60 s, nos potenciais de -0,7 V com varredura anódica e catódica, para Cu^{2+} e -0,4 V, para As^{3+} e



Cr^{3+} , com varredura catódica. Para os teste de interação entre estas espécies optou-se por obter as curvas analíticas na faixa de concentração de 1 a 10 ppm, uma vez que estas concentrações estão dentro da faixa de concentração, geralmente, encontradas nas amostras de madeira tratadas com CCA. Quanto às curvas analíticas, pode-se observar uma boa linearidade para os 3 íons metálicos avaliados em seus diferentes estados de oxidação.

4.7.1.- Avaliação dos eletrólitos HCl vs. KCl

O meio mais simples encontrado para determinação direta de Cr^{3+} foi KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, dessa forma optou-se por testar novamente a determinação de As e Cu neste eletrólito de modo a encontrar uma metodologia bastante similar para uma futura determinação em conjunto destas espécies com Cr, uma vez que elas apenas tinham sido testadas em HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Como se pretende determinar os outros estados de oxidação destas espécies estas também foram testadas frente a estes dois eletrólitos. Na Figura 37 são apresentadas as curvas obtidas para a espécie As^{5+} em meio de KCl e HCl e pode-se observar claramente um pico de redução em $-1,35 \text{ V}$ em meio de KCl. Este fato foi surpreendente, pois segundo o levantamento realizado na literatura, As^{5+} é uma espécie que apenas pode ser determinada pela redução a As^{3+} , ou ainda em um pH extremamente ácido [57]. Deste modo, levantou-se à possibilidade de uma determinação de As^{5+} sem a necessidade desta etapa adicional ou mesmo alteração no pH. Este resultado, bastante incomum será explorado mais adiante.

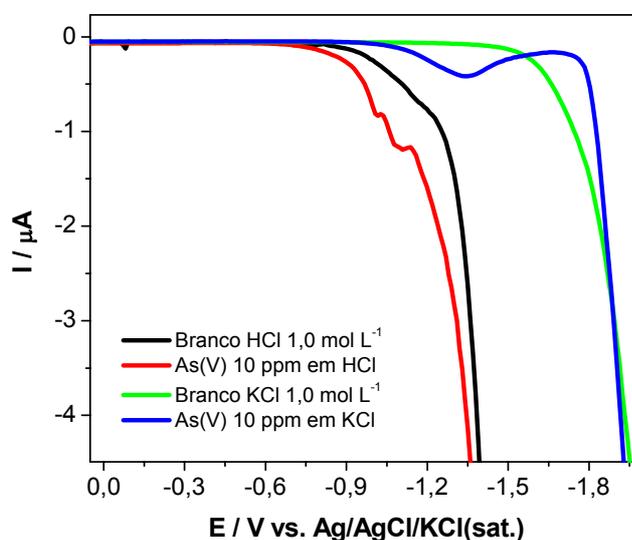


Figura 37: Comparação entre voltametria de Pulso Diferencial para 10 ppm de As^{5+} realizadas em dois eletrólitos diferentes: KCl e HCl.

Outro ponto importante que pode ser analisado na Figura 37 é a região do pico de redução de As^{5+} é mesma observada na Figura 35 para Cr^{3+} , cujo pico aparece em $-1,42$ V, o que impossibilita a determinação simultânea de Cr^{3+} e As^{5+} neste meio.

Também se pode concluir que a determinação de Cr^{3+} em meio de HCl não é possível porque neste meio há um aumento exponencial da corrente a partir de $-0,9$ V devido a reação de geração de hidrogênio sobre o filme de Hg.

4.7.2- Determinação de As^{3+} , As^{5+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} e Cu^{2+} em meio de KCl

A sobreposição das voltametrias de pulso diferencial obtidas até o momento para a determinação das espécies, em separado, de As, Cr e Cu em meio de KCl (que foi estipulado como sendo o melhor), e para um potencial de pré-concentração de $-0,4$ V, está representada na Figura 36. Nela pode-se observar que na varredura catódica ocorre a presença de quatro picos de redução, dentro da faixa de potenciais de 0,0 a $-1,65$ V. O primeiro destes picos, da direita para esquerda, é referente à redução de cobre e ocorre sem a necessidade de um tempo de deposição em um potencial mais positivo. Ao passo



que na varredura anódica, aparece um pico referente à oxidação de Cu, que foi depositado no potencial de -0,7 V. A seguir aparece o pico referente à espécie As^{3+} em -1,0 V, As^{5+} em -1,2 V e Cr^{3+} em -1,4 V.

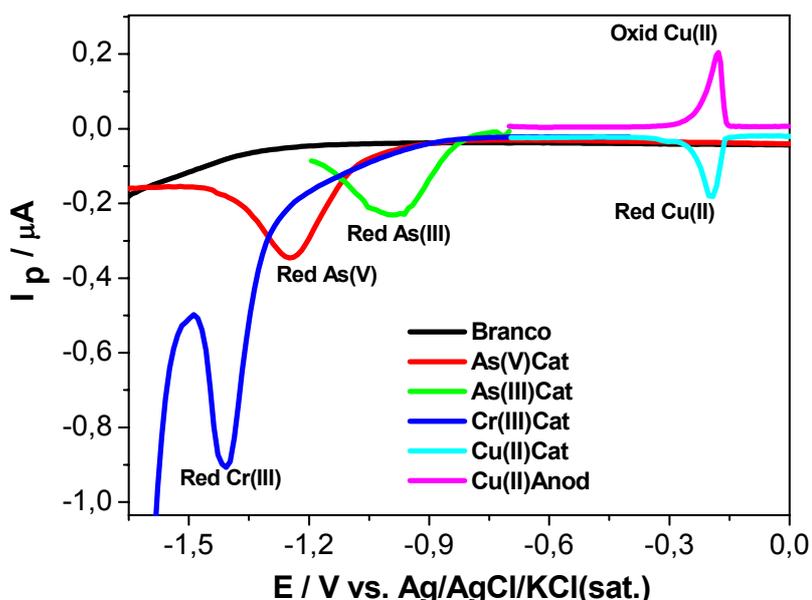


Figura 36: Voltametria de pulso diferencial em meio de $KCl\ 1,0\ mol\ L^{-1}$ para As^{3+} , As^{5+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} .

As reações envolvidas para cada uma destas determinações estão alocadas na

Tabela 17, abaixo, onde também pode ser observado o tipo de varredura e de reação que irá se proceder na etapa de redissolução.

Tabela 17: Resumo de algumas condições experimentais para determinação simultânea

Íon	Varredura	Deposição	Reação	Redissolução
Cu^{2+}	Anódica	$Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu$	Oxidação	$Cu \leftrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$
Cu^{2+}	Catódica	---	Redução	$Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu$
Cr^{3+}	Catódica	$Cr^{3+} + 3OH^- \leftrightarrow Cr(OH)_3$	Redução	$Cr(OH)_3 + 3e^- \leftrightarrow Cr$
Cr^{6+}	Anódica	$Cr^{6+} + 3e^- \leftrightarrow Cr(OH)_3$	Oxidação	$Cr(OH)_3 \leftrightarrow Cr^{6+} + 3e^-$
As^{3+}	Catódica	$As^{+3} + 3\ CuCl_3^{-2} + 6\ e^- \leftrightarrow Cu_3As + 9\ Cl^-$	Redução	$Cu_3As + 3H_3O^+ + 3\ Hg + 3\ e^- \leftrightarrow 3\ Cu(Hg) + AsH_3 + 3\ H_2O$
As^{5+}	Catódica	$As^{5+} \rightarrow As$	Redução	$As \rightarrow As^{3-}$



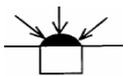
A Tabela 18 resume as condições experimentais que foram encontradas para a determinação, em separado, desses íons em meio de HCl e KCl, onde pode ser observado o potencial utilizado para a deposição (E_d), o tempo de deposição (t_d), o eletrólito de suporte e até mesmo a faixa de varredura na qual a determinação voltamétrica foi efetuada.

Analisando de uma maneira geral esta tabela, apenas em KCl seria possível determinar todas as espécies metálicas de interesse para a realização deste trabalho. Sendo que, observando os itens destacados na última coluna desta tabela, pode-se ainda concluir que utilizando um único tipo de varredura (catódica) essa determinação poderia se processar simultaneamente com as espécies As^{3+} , Cr^{3+} e Cu^{2+} e até mesmo As^{5+} . Este fato ainda se fortalece quando se observa os potenciais de redissolução, bastante distintos, destas espécies na Figura 38.

Tabela 18: Parâmetros utilizados para a determinação dos metais em separado.

Íon	E_{dep} / V	T_{dep} / s	[Eletrólito] / mol L ⁻¹	Faixa de Varredura / V
Cu^{2+}	-0,7	15 a 180	HCl ou KCl 1,0	-0,7 a 0
Cu^{2+}	---	---	KCl 1,0	0,05 a -0,4
Cr^{3+}	-0,4	60 e 120	KCl 1,0	-0,4 a -1,65
Cr^{6+}	-0,4	60 e 120	KCl 1,0	-0,4 a -1,65
As^{3+}	-0,45	15, 120 e 180	HCl 1,0 + 20 ppm Cu^{2+}	-0,7 a -1,0
As^{3+}	-0,45	60 e 120	KCl 1,0 + 10 ppm Cu^{2+}	-0,45 a -1,2
As^{5+}	-0,45	60 e 120	KCl 1,0	-0,45 a -1,2

A seguir serão mostradas algumas das curvas analíticas e a recuperação referente a cada íon, agora no meio de KCl. Para esta parte do trabalho optou-se por construir as curvas analíticas na faixa de concentração de 1 a 10 ppm, pois se conhece pelos dados de absorção atômica que esta é a faixa de concentração obtida nas amostras



de madeira tratadas com CCA juntamente com o fato de que a espécie de Cr^{3+} não apresenta boa recuperação em concentrações inferiores a 100 ppb.

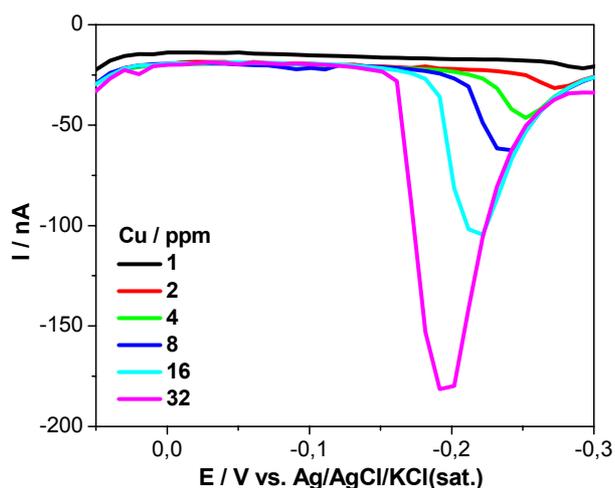
4.7.2.1- Determinação de Cu^{2+} em KCl por varredura catódica

A determinação de Cu por varredura catódica foi realizada segundo as condições listadas na Figura 17, o obteve-se as curvas representadas na

Figura 37. Cabe ressaltar que a voltametria de pulso diferencial foi obtida durante a varredura de potencial em direção a valores negativos sem a necessidade de aplicação de um tempo de pré-concentração adequado.

Como pode ser observado na

Figura 37, a determinação por varredura catódica é possível para espécie Cu^{2+} em KCl 1.0 mol L^{-1} onde se obtém uma curva analítica com boa linearidade na faixa de 1 a 8 ppm, Figura 38. Os valores de LD e LQ foram de 42,7 e 142,4 ppb, respectivamente e o F_{rec} de 111,5 % é considerado aceitável.



Item	Valor	Desvio
A	8,6013E-09	7,8974E-10
B	7,7451E-09	2,0563E-10
Sd	1,1026E-10	
LD/ppm	0,0427	
LQ/ppm	0,1424	
Ai/ppm	0,9960	
Ar/ppm	1,1106	
Fr	111,50%	3,84
R	0,9993	

Figura 37: Voltametria de Pulso Diferencial na presença de íons Cu^{2+} em KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

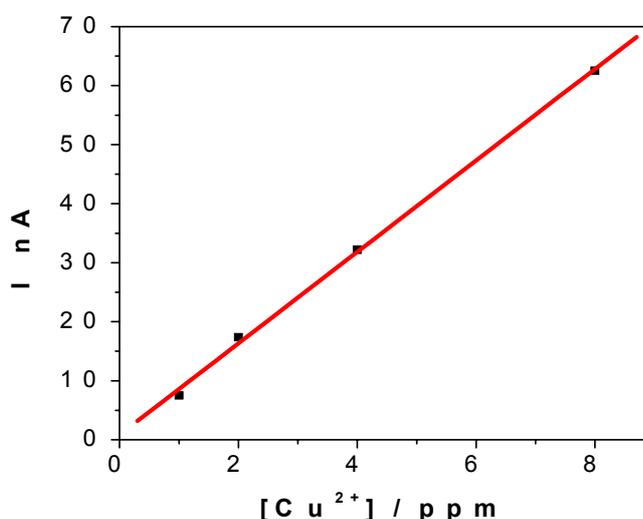
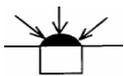


Figura 38: Curva analítica obtida a partir das correntes de pico quando se varia a concentração de Cu^{2+} .

4.7.2.2- Determinação de As^{3+} em KCl por varredura catódica

A necessidade da presença de íons Cu^{2+} na determinação de As^{3+} por voltametria catódica adsortiva já foi relatada na literatura e extensivamente discutida no decorrer deste trabalho, não sendo necessário que se aprofunde em detalhes adicionais, entretanto julgou-se necessário mostrar a efetiva necessidade deste íon neste tipo de análise. Na Figura 39 pode-se observar que a resposta obtida após a adição de uma concentração de 1 ppm de As^{3+} , é a mesma do eletrólito de suporte (branco). O pico de redissolução de As^{3+} só aparece, em -0,9 V, com a adição de uma concentração de 20 ppm de Cu^{2+} . O pico de redução de Cu também é visto nesta figura em -0,22 V. Este resultado comprova a necessidade da presença de Cu nas análises de As^{3+} .

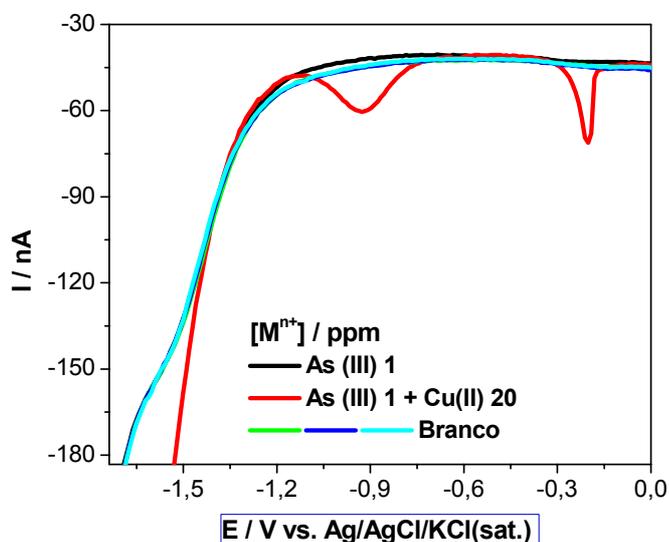
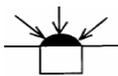


Figura 39: Voltametria de Pulso Diferencial na presença 1,0 ppm de As^{3+} em KCl 1,0 mol L^{-1} com e sem 20 ppm de Cu^{2+} .

Após o teste anterior procedeu-se a determinação de As^{3+} por varredura catódica, em meio de KCl , segundo as condições listadas na X. As curvas voltamétricas e curva analítica estão representadas nas Figuras 42 e 43. Os valores obtidos para LD, LQ e F_{rec} foram de 20,7, 68,9 ppb e 95,5 %, respectivamente.

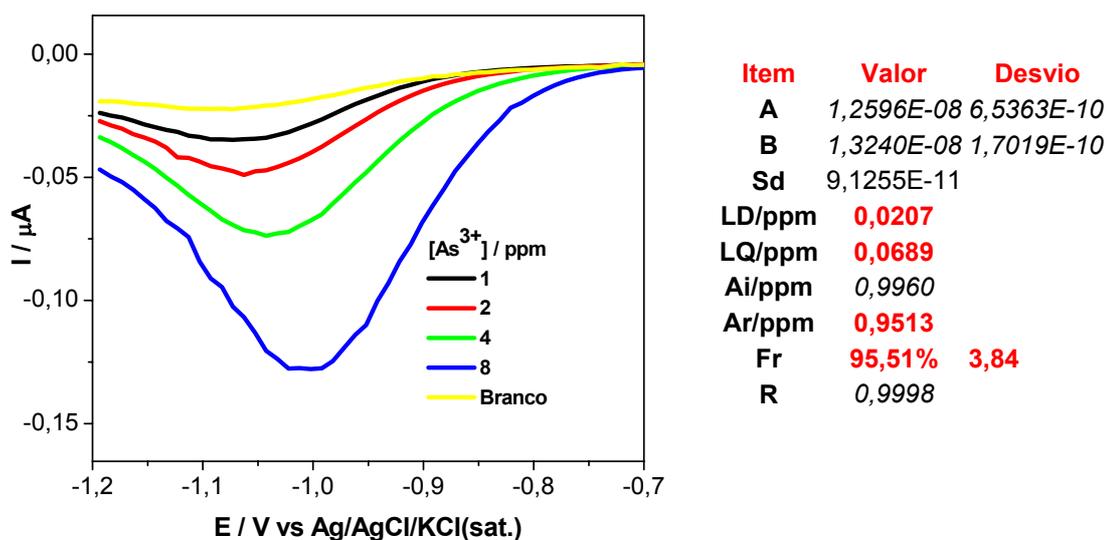


Figura 40: Voltametria de Pulso Diferencial na presença de íons As^{3+} em KCl 1,0 mol L^{-1} com 10 ppm de Cu^{2+} .

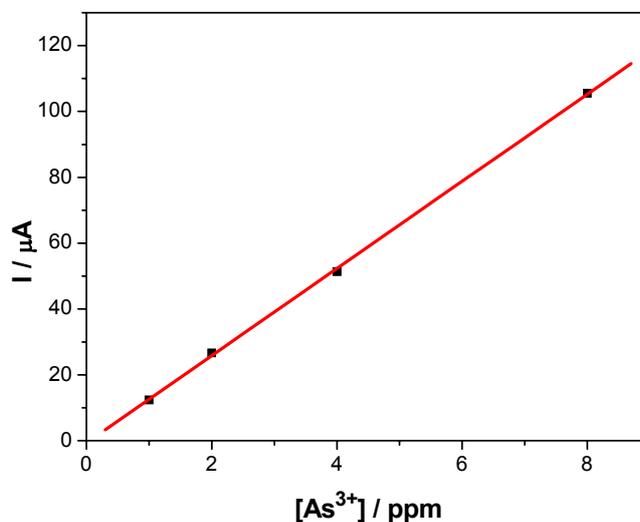
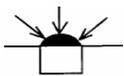
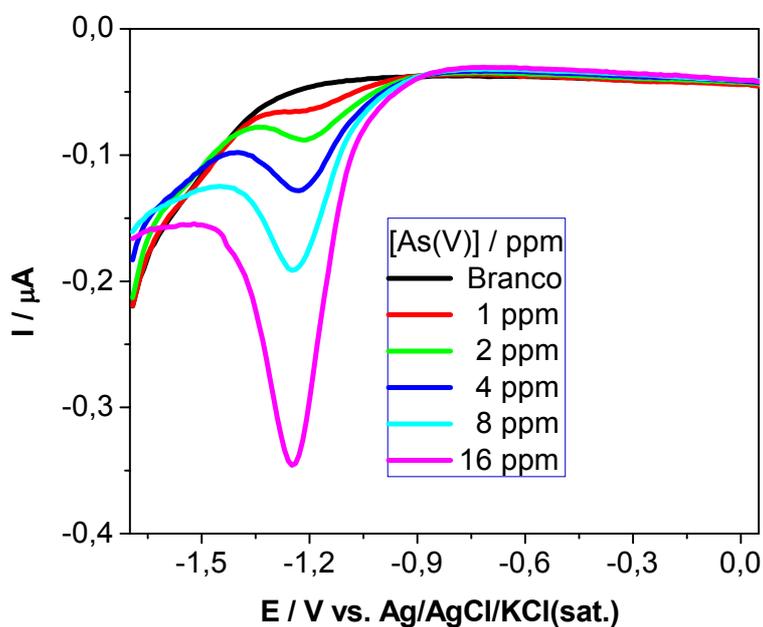
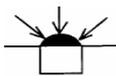


Figura 41: Curva analítica obtida a partir das correntes de pico quando se varia a concentração de As^{3+} .

4.7.2.3- Determinação de As^{5+} em KCl por varredura catódica

A determinação de As^{5+} por varredura catódica foi realizada dentro das mesmas condições estipuladas para os outros íons, como foi listado anteriormente na Tabela 18.

A seguir será apresentada uma determinação por varredura catódica para espécie As^{5+} em KCl 1.0 mol L^{-1} . As voltametrias de pulso diferencial que está apresentada na Figura 44 foram obtidas durante a varredura de potenciais em direção a valores negativos e foram realizadas na ausência de qualquer contra íon. Para estas curvas foi possível representar a curva analítica da Figura 45 onde foram obtidos os valores de 19,6 e 5,9 ppb e 112,8% para LQ, LD e F_{rec} , respectivamente.



Item	Valor	Desvio
A	2,0730E-02	2,2300E-03
B	1,8450E-02	2,9595E-04
Sd	3,6100E-05	
LD/ppm	0,0059	
LQ/ppm	0,0196	
Ai/ppm	0,9960	
Ar/ppm	1,1236	
Fr	112,81%	7,54
R	0,9996	

Figura 42: Voltametria de Pulso Diferencial na presença de íons As^{5+} (padrão) KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$

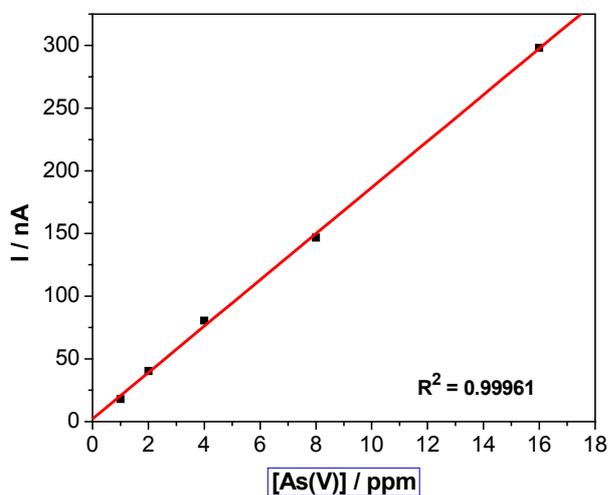
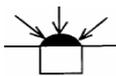


Figura 43: Curva analítica obtida a partir das correntes de pico quando se varia a concentração de As^{5+}

Como relatado no Capítulo 1, a determinação direta de As^{5+} em varredura catódica não está descrita na literatura e, portanto, procurou-se estudar mais detalhadamente este tipo de determinação.



Inicialmente optou-se por avaliar se ocorre interferência na resposta do As^{5+} na presença de outros íons metálicos. Como a adição de íons Cu^{2+} é necessária para a determinação de As^{3+} , foi primeiro avaliada a influência desta espécie. Na Figura 44 apresenta-se os voltamogramas de pulso diferencial obtidos para 16 ppm As^{5+} na ausência e presença de 20 ppm de Cu^{2+} . Para comparação também é apresentada uma curva de 16 ppm de As^{3+} e 20 ppm de Cu^{2+} . Pode-se observar nesta figura que o pico de redissolução da espécie As^{5+} se desloca em direção ao do As^{3+} na presença de Cu. Isto, provavelmente, deve ocorrer devido a uma formação de um composto intermetálico de As^{5+} com Cu assim como o que ocorre com As^{3+} , pois neste caso a corrente de pico aumentou significativamente. O fato de aumentar a corrente indica um aumento de sensibilidade, mas ao mesmo tempo há uma desvantagem, pois o sinal para as duas espécies de As agora aparece no mesmo potencial, impedindo a especificação das mesmas.

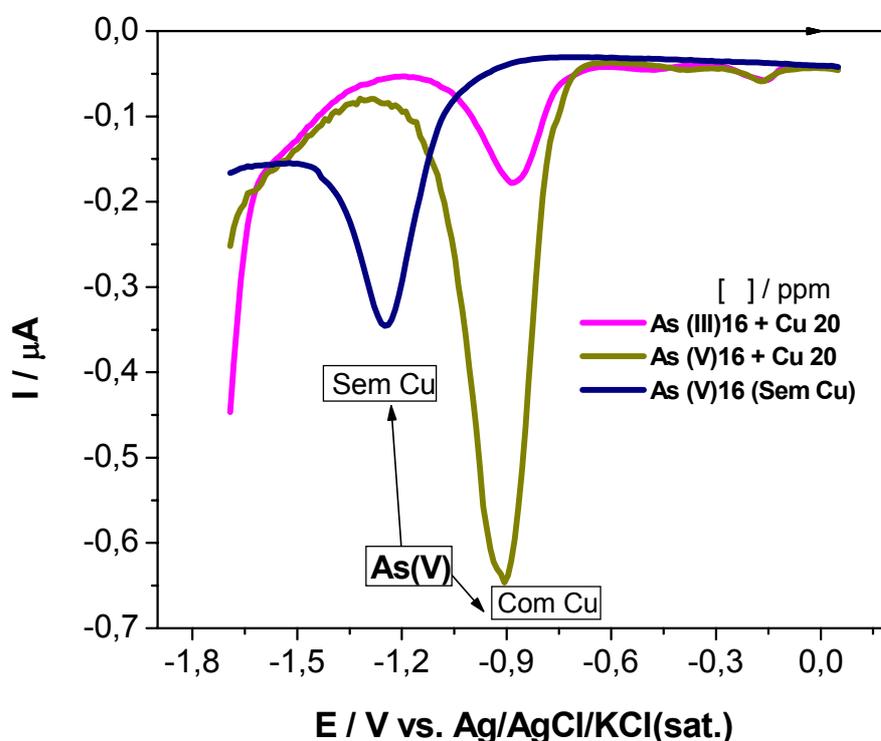
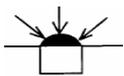


Figura 44: Voltametria de pulso diferencial em meio de $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Sobreposições de As^{5+} com e sem Cu^{2+} , sobre a determinação analítica de As^{3+} na presença de Cu^{2+} na faixa de concentração de 2 a 32 ppm.



Se uma nova quantidade de As^{5+} for adicionada na solução contendo Cu pose-se observar que a corrente de pico, em $-0,9\text{ V}$, continua respondendo ao incremento da concentração, como pode ser observado na Figura 45, abaixo.

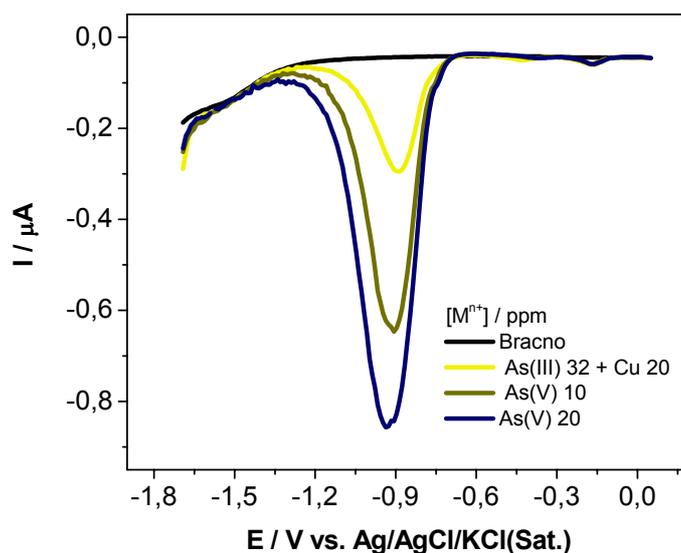
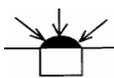


Figura 45: Voltametria de pulso diferencial na presença em meio de $\text{KCl } 1,0\text{ mol L}^{-1}$ com 20 ppm de Cu^{2+} . Sobreposições de 32 ppm de As^{3+} com duas adições de 10 ppm As^{5+} .

Dessa forma um outro teste foi realizado envolvendo a determinação de As^{5+} na presença de Cu de modo a se averiguar se ocorreria uma mudança significativa no valores apresentados na Figura 46 quando esta determinação ocorreu na ausência de Cu.

Neste teste iniciou-se com duas adições de As^{5+} e foi observado um pico em $-1,2\text{ V}$ que aumentou sua corrente nas adições subseqüentes (Figura 46). Em seguida foi adicionado 10 ppm de Cu e o pico se deslocou para $-0,9\text{ V}$ o qual teve sua corrente aumentada com as adições sucessivas de As^{5+} . Por ultimo foi adicionado Cr^{3+} nesta solução e nenhuma mudança foi observada, indicando que esta espécie não interferia na resposta, mas também não era detectada durante a varredura de potenciais. Na tabela ao lado da Figura 48 são apresentados os valores de F_{rec} , LQ e LD para a faixa de 4 a 32 ppm e na Tabela 18 tem-se uma comparação destes valores com os obtidos para As^{5+} sem a



adição de Cu e observa-se que estes valores aumentam na presença de Cu, mas ainda assim poderiam ser considerados razoáveis para uma determinação analítica.

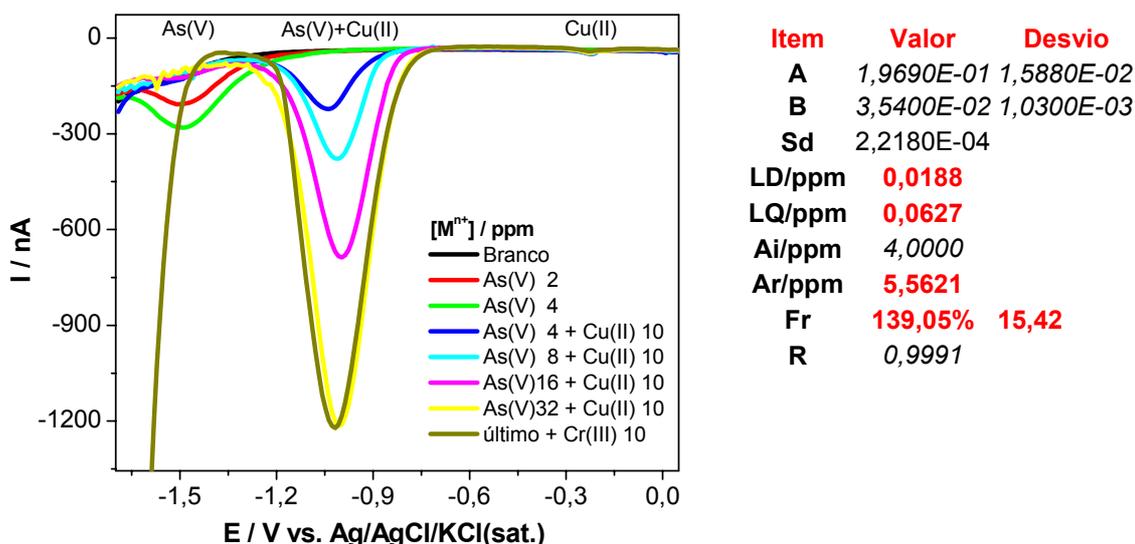
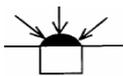


Figura 46: Voltametria de pulso diferencial na presença em meio de KCl 1,0 mol L⁻¹. Pico de redissolução de As⁵⁺ em -1,5 V passando a -1,0 V pela adição de 10 ppm de Cu²⁺. Faixa de concentração de 2 a 32 ppm.

Tabela 19: Comparação dos parâmetros entre As⁵⁺ com e sem cobre na determinação analítica.

Parâmetro	As ⁵⁺ sem cobre (E _p = -1,35V)	As ⁵⁺ com cobre (E _p = -1,0 V)
LD	0,0059	0,0188
LQ	0,0196	0,0627
F _{rec}	112,81% ± 5,54	139,05% ± 15,42
R	0,9996	0,9991

Analisando-se outras interações, o pico de redissolução de As⁵⁺ também sofre alteração quando esse se encontra na presença de Cr³⁺, pois o pico muda sua forma e a corrente aumenta, indicando que o Cr³⁺ reduz na mesma região. Quando se adiciona Cu nesta solução o comportamento é similar ao descrito anteriormente. Neste caso ocorre provavelmente a formação do composto intermetálico CrAsO₄ [30] com pico de



redissolução também no potencial de aproximadamente $-0,9$ V como pode ser observado na Figura 47.

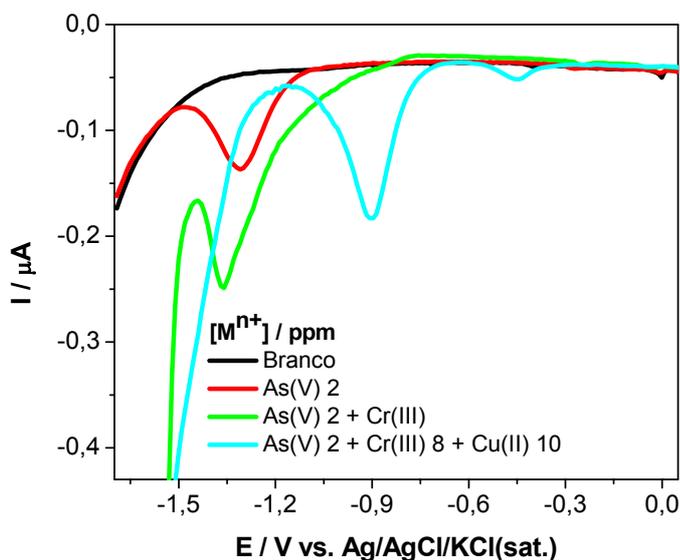


Figura 47: Voltametria de pulso diferencial na presença em meio de KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Sobreposições de As^{5+} com e sem a presença de Cr^{3+} e Cu^{2+} .

Como As^{3+} , As^{5+} e Cr^{3+} formam compostos intermetálicos com Cu que possuem um mesmo potencial de redissolução, a determinação fica restrita novamente aos pares destes íons Cr/Cu e As/Cu , sendo que a espécie As^{5+} , apenas pode ser determinada sem nenhuma interferência na ausência dos íons estudados no presente trabalho.

A Figura 48 apresenta um resumo das reações envolvidas na determinação de As^{5+} indiretamente ou diretamente na superfície do eletrodo de filme de mercúrio, sendo que a determinação indireta ocorre pela redução com $Na_2S_2O_3$ no meio reacional.

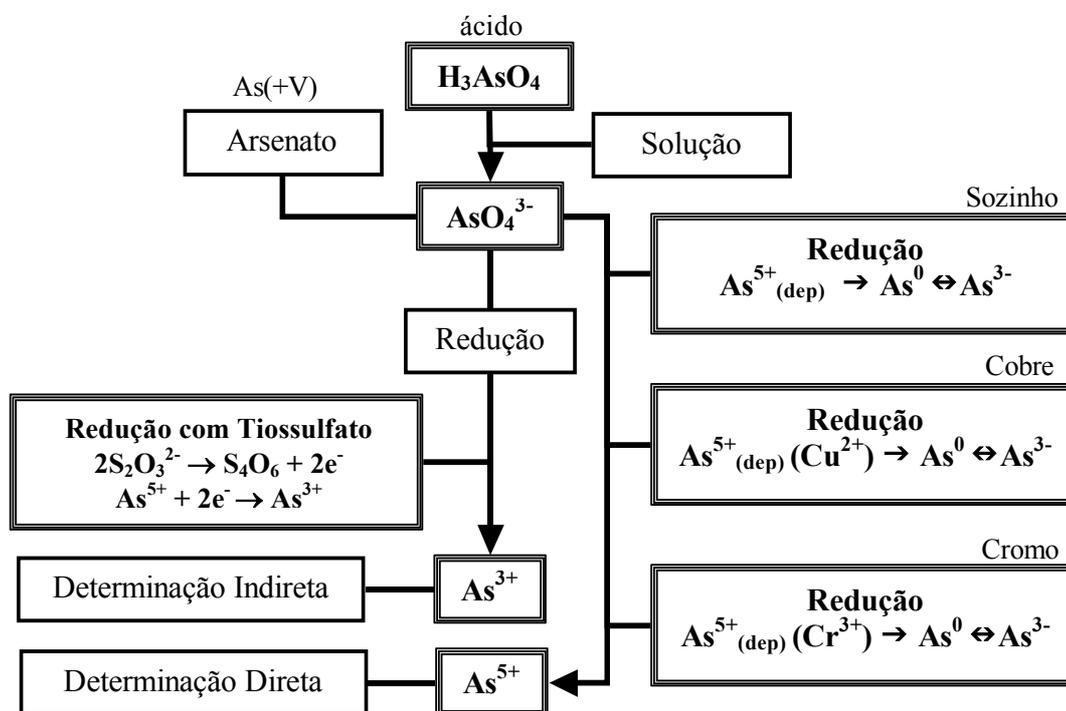
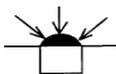


Figura 48: Fluxograma das reações envolvidas para a determinação de As⁵⁺.

4.7.2.4- Testes para o As⁵⁺.

Para tentar averiguar se realmente o As encontra-se na solução no estado de oxidação +5 foi realizada a redução do As⁵⁺ a As³⁺ pela adição de Na₂S₂O₃ no eletrólito de suporte. Como pode ser observado na Figura 49 ocorre o desaparecimento do pico de redissolução atribuído ao As⁵⁺ quando se faz esta adição (curva A e A' para a curva B e B'). Em seguida, com a adição de Cu²⁺, é formado um composto intermetálico com o As neste novo estado de oxidação; e o pico de redissolução que havia desaparecido surge novamente, só que no potencial de -0,9 V (curva C).

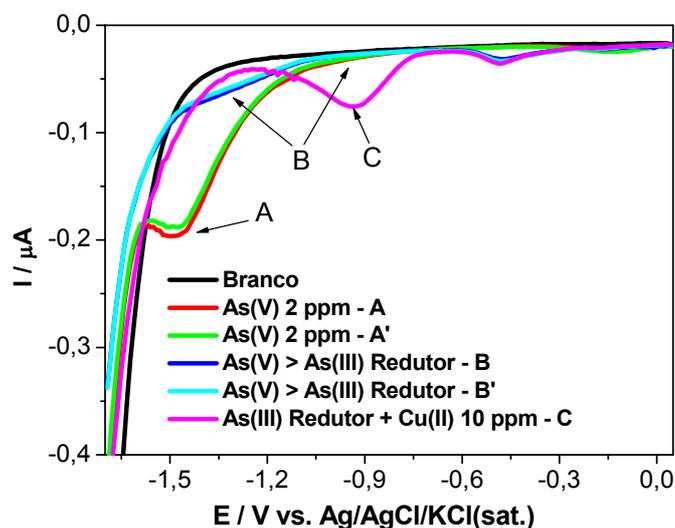
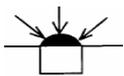


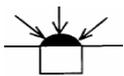
Figura 49: Voltametria de pulso diferencial na presença de 2 ppm de As^{5+} em meio de KCl 1,0 mol L^{-1} sem Cu^{2+} .

4.7.2.5- Determinação de Cr^{3+} e Cr^{6+} em KCl por varredura catódica

O Cr^{3+} foi determinado em meio de KCl nas condições anteriormente especificadas, entretanto testes envolvendo determinação direta de Cr^{6+} a partir de uma solução de $K_2Cr_2O_7$ não apresentaram bons resultados neste eletrólito, sendo apenas determinado quando se efetua uma redução a Cr^{3+} .

4.7.2.6- Análise da interação entre as espécies na determinação conjunta em KCl

Após a determinação destes íons em separado, uma outra etapa foi à tentativa da determinação simultânea das espécies de interesse. Na Figura 50 são apresentadas as curvas obtidas para as espécies As^{3+} , Cr^{3+} e Cu^{2+} . Neste caso o Cu^{2+} e Cr^{3+} , foram analisados simultaneamente e o As^{3+} em separado. O mesmo comportamento é observado para a determinação Cu^{2+}/As^{3+} e Cr^{3+} em separado. É possível observar nesta figura que estes metais apresentam potenciais bastante distintos o que indicaria que os



mesmos poderiam ser determinados simultaneamente. Entretanto, uma tentativa de detectar o sinal analítico para estes três íons em uma única varredura catódica (Figura 47), em meio de KCl mostrou que mistura dos 3 metais ocorre um deslocamento do pico de redissolução do As^{3+} , com uma posterior sobreposição com Cr^{3+} , impossibilitando a determinação simultânea destes metais. Isto ocorre devido às interações entre As e Cr discutidas anteriormente.

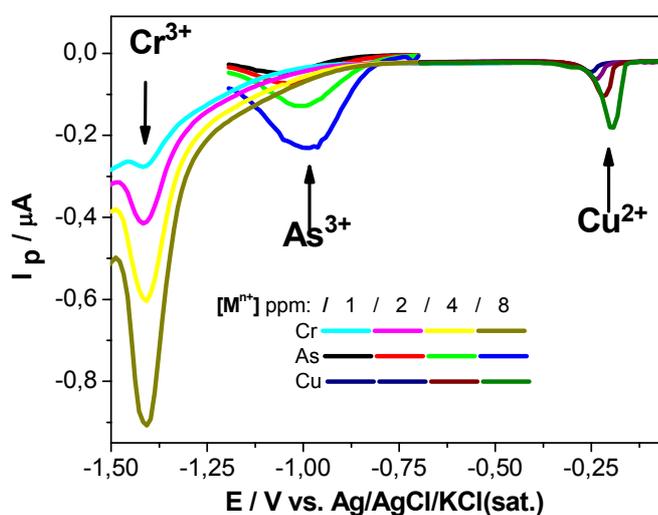


Figura 50: Voltametria de pulso diferencial na presença de íons As^{5+} em Cu^{2+} em $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Faixa de concentração de 1 a 8 ppm.

Com o objetivo de avaliar a interação entre as espécies As^{3+} , As^{5+} , Cu^{2+} e Cr^{3+} par a par, foram realizados alguns testes que envolveram a determinação analítica propriamente dita na presença de outra espécie, sendo que esta estaria em uma concentração constante. As curvas analíticas referentes a alguns dos experimentos realizados são apresentadas na Figura 51.

A Tabela 20 apresenta as condições em que os testes foram realizados nos quais foram utilizados os pares $\text{As}^{5+}/\text{Cr}^{3+}$, $\text{As}^{5+}/\text{Cu}^{2+}$, $\text{As}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ e $\text{Cr}^{3+}/\text{As}^{5+}$.

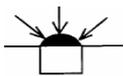


Tabela 20: Interações entre As^{5+} , As^{3+} , Cu^{2+} e Cr^{3+} durante a determinação analítica simultânea.

$[M^{n+}]$	$[M^{n+}]^*$	E_{red}/V	F_{rec}
As^{5+}	Cr^{3+}	-0,9	$95,02\% \pm 22,32$
As^{5+}	Cu^{2+}	-0,9	$139,05\% \pm 15,42$
As^{5+}	---	-1,3	$112,81\% \pm 7,54$
As^{3+}	Cu^{2+}	-0,9	$95,51\% \pm 3,84$
Cr^{3+}	As^{5+}	-0,9	$116,45\% \pm 21,42$
Cr^{3+}	---	-1,4	$83,05\% \pm 3,81$
Cu^{2+}	Cr^{3+}	-0,2	$111,50\% \pm 3,84$

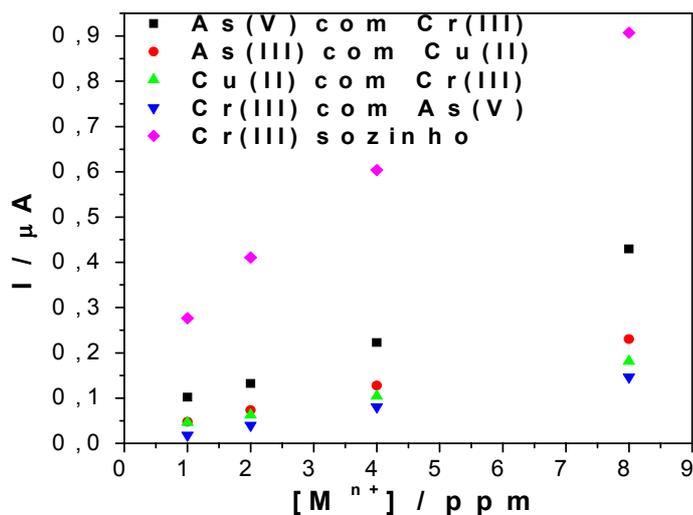
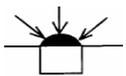


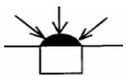
Figura 51: Curva analítica para determinação das espécies As^{3+} , As^{5+} , Cr^{3+} e Cu^{2+} .



4.8.- Análise de uma amostra de madeira tratada com CCA

Conforme mencionado no item, considerações gerais, o interesse no desenvolvimento desta metodologia era com o intuito de futuramente empregá-la para a determinação de amostras de madeira preservadas com o CCA que é composto de uma mistura dos óxidos CuO , As_2O_5 e CrO_3 . Um único teste foi efetuado, até o momento, com uma amostra anteriormente analisada por Bento [101] pela técnica de polarografia de pulso diferencial em meio de HCl e com eletrodo gotejante de Hg . Esta amostra de madeira foi retirada de um poste de eucalipto da RGE, moída e digerida em solução ácida.

Empregando a metodologia proposta neste trabalho, ou seja, em meio de KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, microeletrodo de fibra de C modificado com Hg , polarização em $-0,4 \text{ V}$ e varredura catódica de $0,0$ a $-1,6 \text{ V}$ foi possível quantificar Cu e As e os resultados foram concordantes tanto com os dados de Bento como os obtidos pela análise de espectroscopia de absorção atômica. O Cr ainda não foi analisado e outras amostras devem ser utilizadas para validar a metodologia proposta.



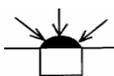
CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES



“A verdadeira dificuldade não está em aceitar idéias novas, mas em livra se das antigas.”
“The greatest difficulty is not in accepting new ideias, but getting rid of the old ones.”

(John Maynard Keynes)



5- CONCLUSÕES

Neste capítulo serão apresentadas as conclusões inerentes a este trabalho, as quais serão divididas em: conclusões sobre cobre, cromo, arsênio e determinação simultânea.

5.1- Cobre

Pode ser determinado tanto em varredura catódica como em varredura anódica no potencial de $-0,2$ V, com um $F_{\text{rec}} = 90,15 \pm 4,36\%$ e $111,50 \pm 3,84\%$, respectivamente, na faixa de concentração de 1 a 10 ppm tanto nos eletrólitos, KCl e HCl.

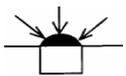
Foi observada uma boa linearidade em toda a faixa analítica estudada inclusive para a determinação por varredura catódica. Este tipo de análise na varredura catódica não se encontra descrito na literatura para a determinação de Cu. Foi observada apenas uma melhora na reprodutibilidade das curvas analíticas quando estas são feitas na presença de Cr^{3+} .

5.3- Arsênio

O As^{3+} pode ser determinado apenas em varredura catódica no potencial de $-0,9$ V e na presença de Cu^{2+} , para que seja formado o composto intermetálico Cu_3As , tanto em HCl como em KCl, com um fator de recuperação de $F_{\text{rec}} = 107,15\% \pm 0,49$ e $95,51\% \pm 3,84$, respectivamente nestes eletrólitos.

Foi observado que há algum tipo de interação entre As^{3+} e Cr^{3+} , pois o pico de redissolução para Cr^{3+} sofre um deslocamento para potenciais mais positivos quando As^{3+} está presente e acaba se sobrepondo ao pico de redissolução desta espécie que aparece $-0,9$ V.

Quanto ao outro estado de oxidação do arsênio, ou seja, As^{5+} , este pode ser determinado diretamente neste eletrólito sobre o filme de mercúrio formado na superfície



da fibra de carbono no potencial de $-1,3$ V, sem que seja necessária uma prévia redução de As^{5+} a As^{3+} .

5.4- Cromo

Dos três meios testados apenas KCl apresentou resultados significativos para a determinação da espécie Cr^{3+} em solução, onde apenas na varredura catódica é possível sua determinação no potencial de $-1,45$ V. Foi observada uma boa linearidade na faixa testada, mas com uma certa dificuldade em reprodutibilidade durante as medidas e com uma tendência a saturação em concentrações superiores a $8,0 \text{ mg L}^{-1}$. A espécie Cr^{6+} não pode ser analisada nas condições experimentais utilizadas no decorrer deste trabalho.

5.5- Determinação Simultânea de Cu, Cr e As

Neste tipo de determinação tanto As^{3+} como Cr^{3+} podem ser determinados junto com Cu^{2+} nos potenciais $-0,9$ e $-1,4$ V, respectivamente. Para o $\text{Cr}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ com o aumento da concentração de Cu ocorre um deslocamento do pico de redissolução em direção a potenciais mais positivos, $-0,9$ V.

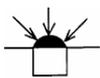
A espécie Cu^{2+} pode ser determinada na presença de As^{3+} , As^{5+} e Cr^{3+} sem que nenhuma interferência seja observada tanto na varredura anódica como na varredura catódica.

Por último, As^{3+} não pode ser determinado na ausência de Cu^{2+} , ao passo que As^{5+} pode ser determinado diretamente em KCl no potencial de $-1,2$ V, sem que seja necessária uma prévia redução. A detecção de As^{5+} na varredura catódica não está relatada na literatura. Na presença dos outros íons metálicos ocorre interferência durante a determinação analítica deste estado de oxidação do As, ocorrendo um deslocamento novamente para o potencial de $-0,9$ V, ou seja, na região de redissolução do As^{3+} quando esse se encontra na presença de Cu ou Cr^{3+} . Para este último íon provavelmente ocorre a formação do composto intermetálico CrAsO_4 .



Como As^{3+} , As^{5+} e Cr^{3+} formam compostos intermetálicos com Cu e neste caso passam a apresentar um mesmo potencial de redissolução a determinação fica restrita novamente aos pares destes íons Cr/Cu e As/Cu e a espécie As^{5+} apenas pode ser determinada, sem interferência, sem a presença de nenhum íon adicional.

Os resultados preliminares da aplicação da metodologia proposta para a determinação de As e Cu em amostras de madeira tratada com arseniato de cobre cromatado mostrou-se satisfatória indicando que há possibilidade de aplicação desta metodologia para a determinação em amostras que apresentem três espécies. Futuramente outras amostras devem ser analisadas para testar a metodologia.



CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS



*“Nenhuma decisão sensata pode ser tomada sem que se leve em conta o mundo não apenas como ele é,
mas como virá a ser.”*

*“No sensible decision can be taken without considering that the world is not only what it is, but what it
is to be.”*

(Isaac Asimov)



6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, **1999**. Tradução da 5. ed. Inglesa.
2. KLAASSEN, C. D. **Toxicology: the basic science of poisons**. 5. ed. Nova York: [s.n.] **1996**.
3. HUGHES, M. N. **The inorganic chemistry of biological processes**. New York: Wiley, **1998**.
4. SANNA, G. *et al.* Determination of heavy metals in honey by anodic stripping voltammetry at microelectrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 415, p. 165-173, **2000**.
5. DANIELE, S. *et al.* Determination of heavy metals in real samples by anodic stripping voltammetry with mercury microelectrodes: part 1. application to wine. **Analytica Chimica Acta**, v. 219; p. 9-18, **1989**.
6. DANIELE, S. *et al.* Determination of heavy metals in real samples by anodic stripping voltammetry with mercury microelectrodes: part 2. application to rain and sea waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 219; p. 19-26, **1989**.
7. BARBEIRA, P. J. S.; STRADIOTTO, N. R. Simultaneous determination of trace amounts of zinc, lead and copper in rum by anodic stripping voltammetry. **Talanta**, v. 44, p. 185-188, **1997**.
8. SANCHO, D. *et al.* Determination of copper and arsenic in refined beet sugar by stripping voltammetry without sample pretreatment. **Analyst**, v. 4, p. 743-747, **1998**.
9. ZHANG, Y. *et al.* Voltammetric detection of traces of copper using a carbon paste electrode modified with tetraphenylporphyrin. **Analytical Letters**, v. 35, p. 369-381, **2002**.



10. YANG, W. R.; GOODING, J. J.; HIBBERT, D. B. Characterisation of gold electrodes modified with self-assembled monolayers of L-cysteine for the adsorptive stripping analysis of copper. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 516, p. 1-2, **2001**.
11. BHALOTRA, A.; PURI, B. K. Preconcentration of bismuth(III) and copper(II) by solid-phase extraction and subsequent determination by differential pulse polarography. **Journal of Aoac International**, v. 84, p. 47-52, **2001**.
12. GHONEIM, M. M.; HASSANEIN, A. M.; HAMMAM, E. Simultaneous determination of Cd, Pb, Cu, Sb, Bi, Se, Zn, Mn, Ni, Co and Fe in water samples by differential pulse stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode. **Journal Analytical Chemistry**, v. 367, p. 378-383, **2000**.
13. LOCATELLI, C.; TORSI, G. Determination of Se, As, Cu, Pb, Cd, Zn and Mn by anodic and cathodic stripping voltammetry in marine environmental matrices in the presence of reciprocal interference. Proposal of a new analytical procedure. **Microchemical Journal**, v. 65, p.293-303, **2000**.
14. RUISÁNCHEZ, I.; LARRECHI, M. S.; RIUS, F. X. Expert system for the voltammetric determination of the traces metals: part I. determination of copper, zinc, cadmium, lead and indium. **Analytica Chimica Acta**, v. 268, p. 95-105, **1992**.
15. ORNELLA, A. *et al.* Determination of copper, cadmium, iron, manganese, nickel and zinc in Antarctic sea water. Comparison of electrochemical and spectroscopic procedures. **Analytica Chimica Acta**, v. 305, p. 200-206, **1995**.
16. QUENTEL, F. *et al.* Determination of copper in seawater by adsorptive voltammetry with 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfonic acid. **Electroanalysis**, v. 6, n. 8, p. 683-688, **1994**.



17. COLLADO-SANCHEZ, C. *et al.* Rapid determination of copper, lead and cadmium in unpurged seawater by adsorptive stripping voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 320, p. 19-30, **1996**.
18. FARIAS, P. A. M. *et al.* Adsorptive stripping voltammetric behavior of copper-complex of some heterocyclic azo-compounds. **Talanta**, v. 39, n. 10, p. 1245-1253, **1992**.
19. CULJAK, I.; MLAKAR, M.; BRANICA, M. Cathodic stripping voltammetry of the copper-1,10-phenanthroline complex. **Electroanalysis**, v. 7, n. 1, 64-69, **1995**.
20. ZHANG, G. R.; FU, C. G. Adsorptive voltammetric determination of copper with a benzoin oxime graphite paste electrode. **Talanta**, v. 38, n. 12, p. 1481-1485, **1991**.
21. BARROS, M. A. S. D. **Elemento cromo e suas características**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – UEM, Maringá.
22. CUKROWSKA, E.; DUBE, A. Chemical speciation of chromium in various matrices in South African terrestrial water using an optimised adsorptive stripping voltammetric procedure. **South African Journal of Chemistry-Suid-Afrikaanse Tydskrif Vir Chemie**, v. 54, p. 1-19, **2001**.
23. LI, Y. J.; XUE, H. B. Determination of Cr(III) and Cr(VI) species in natural waters by catalytic cathodic stripping voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 448, p.121-134, **2001**.
24. BOUSSEMARY, M.; VAN DER BERG, C. M. G.; GHADDAF, M. The determination of the chromium speciation in sea water using catalytic cathodic stripping voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 262, p. 103-115, **1992**.
25. TORRANCE, K.; GATFORD, C. Determination of soluble chromium in simulated PWR coolant by differential-pulse adsorptive stripping voltammetry. **Talanta**, v. 34, p. 939-944, **1987**.



26. KOROLCZUK, M.; GRABARCZYK, M. Selective voltammetric determination of chromium (VI) with DTPA and nitrate. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v. 363, p. 421–423, **1999**.
27. KOROLCZUK, M.; GRABARCZYK, M. Voltammetric determination of Cr(VI) in a flow system in the presence of diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) following its deposition in the metallic state. **Analytica Chimica Acta**, v. 387, p. 97-102, **1999**.
28. WANG, J. Simultaneous measurements of trace chromium and uranium using mixed ligand adsorptive stripping analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 354, p. 275-281, **1997**.
29. BOBROWSKI, A. *et al.* Metrological characteristics and comparison of analytical methods for determination of chromium traces in water samples. **Acta Chim. Slov.**, v. 51, p. 77–93, **2004**.
30. KOROLCZUK, M. How faster and cheaper to determine chromium by adsorptive cathodic stripping voltammetry in the presence of DTPA and nitrate. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v. 367, n. 8, p. 761-762, **2000**.
31. GHANDOUR, M. A. *et al.* Adsorptive cathodic stripping voltammetric determination of hexavalent chromium. **Analytical Letters**, v. 29, n. 8, p. 1431-1445, **1996**.
32. GHANDOUR, M. A. *et al.* Determination of Cu(II) and Cr(VI) in cement by differential pulse polarography. **Zkg International**, v. 55, p.94-98, **2002**.
33. MARKOVA, I. V. Coulometric determination of chromium(VI) and copper(II) present simultaneously. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 56, p. 859-863, **2001**.
34. DESIMONI, E. *et al.* Voltammetric determination of Cr(VI) in Cr(VI)- and [Cr(VI) plus Mn(IV)]-spiked reference soil samples as a function of incubation time and extraction procedures. **Electroanalysis**, v. 12, n. 5, p. 337-342, **2000**.



35. SANCHEZ, M. A. *et al.* Determination of Cr (in small quantities) by adsorptive stripping voltammetry: a comparative study of square wave versus differential pulse. **Analytica and Bioanalytical Chemistry**, v. 376, p. 1119-1125, **2003**.
36. GEVORGYAN, A. M.; VAKHNENKO, S. V.; ARTYKOV, A. T. Determination of chromium in natural water by stripping voltammetry. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 59, n. 4, p. 371-374, **2004**.
37. LINGANE, J. J.; PECSOK, R. L. Quantitative interpretation of polarographic hydrolysis current of chromic ion. **Journal America Chemical Society**, v. 71, p. 425-428, **1949**.
38. KOROLCZUK, M. Voltammetric determination of traces of Cr(VI) in the presence of Cr(III) and humic acid. **Analytica Chimica Acta**, v. 414, n. 1-2, p. 165-171, **2000**.
39. KOROLCZUK, M.; GRABARCZYK, M. Determination of Cr(VI) in the presence of Cr(III) and humic acid by cathodic stripping voltammetry. **Microchemical Journal**, v. 72, n. 1, p. 103-109, **2002**.
40. BOBROWSKI, A. *et al.* Chromium speciation study in polluted waters using catalytic adsorptive stripping voltammetry and tangential flow filtration. **Talanta**, v. 63, n. 4, p. 1003-1012, **2004**.
41. WANG, J.; LU, J. M.; OLSEN, K. Measurement of ultratrace levels of chromium by adsorptive catalytic stripping voltammetry in the presence of cupferron. **Analyst**, v. 117, n. 12, p. 1913-1917, **1992**.
42. BOUSSEMARY, M.; VANDENBERG, C. M. G.; GHADDAF, M. The Determination of the chromium speciation in sea-water using catalytic cathodic stripping voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 262, n. 1, p. 103-115, **1992**.



43. YANG, Y.; LIU, G. Applications of adsorptive stripping voltammetry for the trace ... **Xiamen Daxue Xuebao. Ziran Kexueban**, v. 29, p. 318-322, **1990**.
44. JIANG, X. et al. **Fenxi Xuaxue**, v. 19, p. 1311-1313, **1991**.
45. GHANDOUR, M. A. *et al.* Adsorptive cathodic stripping voltammetric determination of hexavalent chromium. **Analytical Letters**, v. 29, n. 6, p. 1431-1445, **1996**.
46. GAO, Z. Q.; SIOW, K. S. Catalytic-adsorptive stripping voltammetric determination of chromium in environmental materials. **Eletroanalysis**, v. 8, n. 6, p. 602-606, **1996**.
47. JAIN, C. K.; ALI, I. Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. **Wat. Res.**, v. 34, p. 4304-4312, **2000**.
48. PETERS, S. C. *et al.* Arsenic occurrence in new hampshire drinking water. **Environ. Sci. Technol**, v. 33, p. 1328-1333, **1999**.
49. CARVALHO, L. M. *et al.* Especificação analítica de compostos de arsênio empregando métodos voltamétricos e polarográficos: uma revisão comparativa de suas principais vantagens e aplicações. **Quimica Nova**, v. 27, p. 261-269, **2004**.
50. PEREIRA, M. S. S.; RATH, S.; FOSTIER, A. H. Determinação de As(III) e As(V) por voltametria de redissolução catódica utilizando eletrodo de mercúrio. **XIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica - SIBEE**, v. [s.n.], p. 470-471, Araraquara, SP, BRASIL, **2002**.
51. BILLING, C.; GROOT, D. R.; VAN STADEN, J. F. Determination of arsenic in gold samples using matrix exchange differential pulse stripping voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 453, p. 201-208, **2002**.
52. HAMILTON, T. W.; ELLIS, J.; FLORENCE, T. M. Determination of Arsenic and Antimony in Electrolytic Copper by Anodic-Stripping Voltammetry at a gold film electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 119, p. 225-233, **1980**.



53. WANG J.; GREENE, B. Characteristics of a flow cell for the determination of arsenic (III) by stripping voltammetry. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 154, p. 261-268, **1983**.
54. KOPANICA, M.; NOVOTNÝ, L. Determination of traces of arsenic(III) by anodic stripping voltammetry in solutions, natural waters and biological material. **Analytica Chimica Acta**, v. 368, p. 211-218, **1998**.
55. SVANCARA, I. *et al.* Determination of arsenic at a gold-plated carbon paste electrode using constant current stripping analysis. **Talanta**, v. 58, n. 1, p. 45-55, **2002**.
56. HUANG, H. L.; JAGNER, D.; RENMAN, L. Flow potentiometric and constant-current stripping analysis for arsenic(V) without prior chemical-reduction to arsenic(III) - application to the determination of total arsenic in seawater and urine. **Analytica Chimica Acta**; v. 207, n. 1-2, p. 37-46, **1988**.
57. HUANG, H. L.; DASGUPTA, P. K. A field-deployable instrument for the measurement and speciation of arsenic in potable water. **Analytica Chimica Acta**, v. 380, n. 1, p. 27-37, **1999**.
58. REYES-SALAS, E.O. *et al.* Simultaneous determination of nickel, cobalt, antimony, and arsenic in an aqueous sample by differential pulse polarography. **Analytical Letters**, v. 35, p. 123-133, **2002**.
59. TANAKA, T.; SATO, T. Determination of arsenic and antimony in iron and steel by differential pulse anodic stripping voltammetry at a rotating gold film electrode. **Journal of Trace and Microprobe Techniques**, v. 19, p. 521-531, **2001**.
60. CHADIM, P. *et al.* Gold-plated carbon paste electrodes for anodic stripping determination of arsenic. **C. of Czechoslovak Chemical Communications**, v. 65, p. 1035-1046, **2000**.



61. BARRA, C. M.; SANTOS, M. M. C. Speciation of inorganic arsenic in natural waters by square-wave cathodic stripping voltammetry. **Electroanalysis**, v. 13, p. 1098-1104, **2001**.
62. KOWALSKA, J.; GOLIMOWSKI, J.; KAZIMIERSKA, E. Determination of total and mobile arsenic content in soils. **Electroanalysis**, v. 10, p. 872-875, **2001**.
63. LOCATELLI, C.; TORSI, G. Heavy metal determination in aquatic species for food purposes. **Annali Di Chimica**, v. 91, p. 65-72, **2001**.
64. JURICA, L.; BEINROHR, E. The determination of trace concentrations of arsenic by stripping voltammetry. **Chemicke Listy**, v. 94, p. 159-167, **2000**.
65. MORENO-BARON, L.; MERKOCI, A.; ALEGRET, S. Graphite-epoxy composite as an alternative material to design mercury free working electrodes for stripping voltammetry. **Electrochimica Acta**, v. 48, p. 2599-2605, **2003**.
66. KOWALSKA, J. *et al.* Voltammetric determination of arsenic in plant material. **Electroanalysis**, v. 11, n. 17, p. 1301-1304, **1999**.
67. KOWALSKA, J.; KRASNODEBSKA-OSTREGA, B.; GOLIMOWSKI, J. Electroanalytical methods for determination of the metal content and acetic-acid-available metal fractions in soils. **Analytica and Bioanalytical Chemistry**, v. 373, n. 1-2, p. 116-118, **2002**.
68. BINOTHMAN, M. R.; HILL, J. O.; MAGEE, R. J. Determination of arsenic in biological samples by cathodic stripping voltammetry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 168, n. 1-2, p. 219-226, **1984**.
69. ADELOJU, S. B. *et al.* Constant current cathodic stripping potentiometric determination of arsenic on a mercury film electrode in the presence of copper ions. **Analytica Chimica Acta**, v. 381, n. 2-3, p. 207-213, **1999**.



70. JAYA, S.; RAO, T.P.; RAO, G.P. Anodic-stripping voltammetric determination of arsenic at a copper-coated glassy-carbon electrode. **Talanta**, v. 34, n. 6, p. 574-576, **1987**.
71. FERREIRA, M. A.; BARROS, A. A. Determination of As(III) and arsenic(V) in natural waters by cathodic stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 459, n. 1, p. 151-159, **2002**.
72. HENZE, G.; WAGNER, W.; SANDER, S. Speciation of arsenic(V) and arsenic(III) by cathodic stripping voltammetry in fresh water samples. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 358, n. 6, p.741-744, **1997**.
73. GREULACH, U.; HENZE, G. Analysis of arsenic(V) by cathodic stripping voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 306, n. 2-3, p. 217-223, **1995**.
74. GRESCHONIG, H.; IRGOLIC, K. J. Electrochemical methods for the determination of total arsenic and arsenic compounds. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 6, n. 7, p. 565-577, **1992**.
75. MUNOZ, E.; PALMERO, S. Analysis and speciation of arsenic by stripping potentiometry: a review. **Talanta**, v. 65, n. 3, p.613-620, **2005**.
76. LI, H.; SMART, R. B. Determination of sub-nanomolar concentration of arsenic(III) in natural waters by square wave cathodic stripping voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 325, p. 25-32, **1996**.
77. CHANG, L.; JAMES, B. D.; MAGEE, R. J. Adsorptive stripping voltammetry of some trace-elements in biological samples. part 2: nickel, arsenic aluminum and selenium. **Mikrochim Acta**, v. 2, p.149-156, **1989**.
78. HENRY, F. T.; KIRCH, T. O.; THORPE, T. M. Determination of trace level arsenic(III), arsenic(V), and total inorganic arsenic by differential pulse polarography. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 2, p. 215-218, **1979**.



79. LOCATELLI, C.; TORSI, G. Voltametric trace metal determination by cathodic and anodic stripping voltammetry in environmental matrices in the presence of mutual interferences. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 509, p. 80-89, **2001**.
80. KAMENEV, A. I.; LYAKHOV, A. B.; ORLOV, S. E. Determination of arsenic(III) and copper(II) by stripping voltammetry in a mixed EDTA-phosphoric acid, **Journal Analytical Chemistry**, v. 60, n. 2, p. 156-162, **2005**.
81. LOCATELLI, C. Analytical procedure for the simultaneous voltammetric determination of toxic metals in dialysis fluids. **Analytica and Bioanalytical Chemistry**, v. 376, p. 518-523, **2003**.
82. MUÑOZ, E.; PALMERO, S.; GARCÍA-GARCÍA, M. A. A continuous flow system design for simultaneous determination of heavy metals in river water samples. **Talanta**, v. 57, p. 985-992, **2002**.
83. MARKOVA, I. V. Coulometric determination of chromium (VI) and copper (II) present simultaneously. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 56, n. 9, p. 859-863, **2001**.
84. LANN, M. L. *et al.* Analysis of chromium and copper by cathodic stripping voltammetry with mixed ligands; **Environmental Chemical Letters**, v. 1, p. 98-102, **2003**.
85. SOMER, G.; UNAL, U. A new and direct method for the trace elements determination in cauliflower by differential pulse polarography. **Talanta**, v. 62, p. 323-328, **2004**.
86. ESTEBAN, M.; ARIÑO, C. Expert system for the voltammetric determination of trace metals. **Analytica Chimica Acta**, v. 285, p. 193-208, **1994**.
87. BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Nova York: Oxford University Press, **1996**.



88. BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electroanalysis**. Nova York: Oxford Univerty Press, **1998**.
89. BARD, J. A.; FAULKNER, I. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. Canadá: John Wiley & Sons, **1980**.
90. BALDO, M. A.; DANIELE, S.; MAZZOCCHIN, G. A. Cyclic voltammetry at mercury microelectrodes. Effects of mercury thickness and scan rate. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 6, p. 811-818, **1996**.
91. WEHMEYER, K. R.; WIGHTMAN, R. M. Cyclic voltammetry and anodic-stripping voltammetry with mercury ultramicroelectrodes. **Analytical Chemistry**, v. 57, n. 9, p. 1989-1993, **1985**.
92. NYHOLM, L.; BJOREFORS, F. Stability of preplated mercury coated platinum and carbon fibre microelectrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 327, n. 3, p. 211-222, **1996**.
93. DANIELE, S.; BRAGATO, C.; ARGESE, E. Mercury-coated platinum microelectrodes for steady-state voltammetry in aqueous solutions at high temperature. **Electrochemistry Communications**, v. 2, n. 6, p. 399-403, **2000**.
94. BJOREFORS, F.; NYHOLM, L. Stripping voltammetry at preplated mercury coated microelectrodes in flowing solutions. **Analytica Chimica Acta**, v. 325, n. 1-2, p.11-24, **1996**.
95. ALARNES-VARELA, G.; SUAREZ-FERNANDEZ, A. L.; COSTA-GARCIA, A. Formation of mercury-coated carbon fiber microelectrodes in aprotic media: application to the voltammetric study of vitamin K-1. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 5, p. 763-772, **1998**.
96. VANÝSEK, P. **Modern techniques in electroanalysis**. Canadá: John Wiley & Sons, **1996**.



97. KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. **Laboratory techniques in electroanalytical chemistry**. 2. ed., revised and expanded, New York: Marcel Dekker, 1996.
98. KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. Cyclic voltammetry. **Jouranl of Chemical Education**, v. 60, n. 9, p. 702-706, 1983.
99. **INSTRUMENTALS METHODS IN ELECTROCHEMISTRY**. New York: Ellsi Horwood series in Physical Chemistry, 1985.
100. **HANDDBOOK SERIES IN INORGANIC ELECTROCHEMISTRY**. Boca Raton. Flórida: CRC PRESS. Inc., 1982.
101. BENTO, F.R. **Utilização de técnicas eletroquímicas para a determinação de Cu, Cr e As em madeira de eucalipto preservada com produtos hidrossolúveis**. Tese (Mestrado em Química) – UFPR, Paraná (2004).