 **Universidade Federal de Uberlândia**
Programa de Pós-Graduação em Química
Instituto de Química

**DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE ZINCO
EMPREGANDO ELETRODOS QUIMICAMENTE
MODIFICADOS COM BISMUTO**

WILSON TIAGO DA FONSECA

MESTRADO

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

**DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE ZINCO
EMPREGANDO ELETRODOS QUIMICAMENTE
MODIFICADOS COM BISMUTO**

WILSON TIAGO DA FONSECA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ORIENTADOR

PROF. DR. ANDRÉ LUIZ DOS SANTOS

Uberlândia

Julho/2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

**DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE ZINCO
EMPREGANDO ELETRODOS QUIMICAMENTE
MODIFICADOS COM BISMUTO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Aluno: Wilson Tiago da Fonseca

Orientador: Prof. Dr. André Luiz dos Santos

Área de concentração: Eletroquímica Aplicada

Uberlândia
Julho/2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

F676d
2016

Fonseca, Wilson Tiago da, 1990
Determinação voltamétrica de zinco empregando eletrodos quimicamente modificados com bismuto / Wilson Tiago da Fonseca. - 2016.
121 f. : il.

Orientador: André Luiz dos Santos.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química.
Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Voltametria - Teses. 3. Extração (Química) - Teses. 4. Zinco - Teses. I. Santos, André Luiz dos. II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU: 54



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE Mestrado junto ao Programa de Pós-Graduação em
Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE Mestrado Acadêmico, NÚMERO 239/PPQUI.

DATA: 18/07/2016

DISCENTE: Wilson Tiago da Fonseca

MATRÍCULA: 11422QMI014

TÍTULO DO TRABALHO: Determinação voltamétrica de zinco empregando eletrodos quimicamente modificados com bismuto.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Eletroquímica Aplicada

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Desenvolvimento de sensores eletroquímicos para a eletroanálise de amostras de interesse ambiental, farmacêutico e alimentício.

Às quatorze horas do dia dezoito de julho do ano dois mil e dezesseis, no Auditório 2 do Campus do Pontal, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Magno Aparecido Gonçalves Trindade, da Universidade Federal Grande Dourados, Eduardo Mathias Richter e André Luiz dos Santos, da Universidade Federal da UFU, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em seqüência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e A provou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será

MANTIDO

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 17 horas e 50 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.


Prof. Dr. Magno Aparecido G. Trindade

UFGD


Prof. Dr. Eduardo Mathias Richter

IQUFU


Orientador(a): Prof. Dr. André Luiz dos Santos – UFU

Dedico este trabalho,
Aos meus pais, Wilson Aparecido e Maura Helena,
pelo apoio, afeto e compreensão.
À minha namorada Maria Cecília,
por todo amor, carinho e força durante o período deste trabalho.
Ao André e à Regina, pela dedicação e orientação.
E aos parceiros do Grupo de Pesquisa,
Leandro Antônio e Lauro Pradela, pelo auxílio e parceria.

AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a Deus por me proporcionar força e coragem para enfrentar com dignidade e sabedoria todas as dificuldades encontradas no meu caminho, permitindo a realização deste Trabalho com muita fé e perseverança.

À minha mãe Maura Helena Fonseca por todo amparo, carinho e suporte durante todo período deste Trabalho.

Ao meu pai Wilson Aparecido da Fonseca por toda ajuda, conselhos e valores morais que me foram concedidos.

À minha namorada Maria Cecília Matias da Fonsêca, por todo amor, carinho, paciência e compreensão em todos os momentos.

Ao meu orientador Prof. Dr. André Luiz dos Santos, por ter aceitado me orientar, me incentivando durante todo decorrer deste Trabalho.

À minha coorientadora Prof.^a Dra. Regina Massako Takeuchi por todo auxílio e instrução.

Aos professores do Instituto de Química, por compartilharem parte de seus conhecimentos científicos possibilitando uma excelente formação acadêmica e profissional.

À secretária Mayta Mamede Negroto Peixoto pela paciência e por todos os serviços prestados.

Ao Mestrando Leandro Antonio de Resende Ribeiro por ter me auxiliado em vários momentos no decorrer dos estudos efetuados.

Ao Mestrando Lauro Antonio Pradela Filho pelo companheirismo e parceria.

À Fundação de Amparo e Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG), Processo: APQ-02497-12 pelos recursos concedidos ao Grupo de Pesquisa e a FACIP-UFU pelo espaço cedido para elaboração e realização de todo o Trabalho.

Enfim, agradeço a CAPES pela bolsa concedida durante a execução deste Trabalho. Esta foi bastante importante no período de estudo.

EPÍGRAFE

Sempre útil não te esqueceres de que te encontras em estágio educativo na Terra.
Jornadeando nas trilhas da evolução, não é o tempo que passa por ti, mas, inversamente,
és a criatura que passa pelo tempo.

Conserva a esperança em teus apetrechos de viagem.

Caminha trabalhando e fazendo o bem que poderes.

Aceita os companheiros do caminho, qual se mostram, sem exigir-lhes a perfeição da qual
todos nos vemos ainda muito distantes.

Suporta as falhas do próximo com paciência, reconhecendo que nós, os espíritos ainda
vinculados à Terra, não nos achamos isentos de imperfeições.

Levanta os caídos e ampara os que tropecem.

Não te lamentos.

Habitua-te a facear dificuldades e problemas, de ânimo firme, assimilando-lhes o ensino de
que te façam portadores.

Não te detenhas no passado, embora o passado deva ser uma lição inesquecível no arquivo da
experiência.

Desculpa, sem condições, quaisquer ofensas, sejam quais sejam, para que consigas avançar,
estrada afora, livre do mal.

Auxilia aos outros, quanto estiver ao teu alcance, e repete semelhante benefício, tantas vezes
quantas isso te for solicitado.

Não te sirvam de estorvo ao trabalho evolutivo as calamidades e provas em que te vejas, já
que te reconheces passando pela Terra, a caminho da Vida Maior.

Louva, agradece, abençoa e serve sempre.

E não nos esqueçamos de que as nossas realizações constituem a nossa própria bagagem, onde
estivermos, e nem olvidemos que das parcelas de tudo aquilo que doamos ou fazemos na
Terra, teremos a justa equação na Vida Espiritual.

(Emmanuel)

RESUMO

Esta dissertação apresenta o desenvolvimento de métodos voltamétricos para a determinação de zinco em amostras comerciais de polivitamínicos, talco e materiais artísticos para pintura (giz pastel) combinando uma extração alcalina com solução aquosa de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e eletrodos quimicamente modificados com bismuto. Foram utilizados dois eletrodos para a quantificação de zinco nas amostras, eletrodo de filme de bismuto (BiFE) crescidos *in situ* sobre carbono vítreo e eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado com a resina de troca iônica fortemente ácida Amberlite® IR 120 e nanoestruturas de bismuto (EPCAmbBi). Verificou-se que a melhor concentração de Bi^{3+} para o crescimento do filme de Bi sobre carbono vítreo foi $4,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ utilizando uma solução aquosa de tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,5$) como eletrólito de suporte. A melhor condição para a formação das nanoestruturas de Bi no EPC modificado com 10% de Amberlite® IR 120 foi a utilização de 30 s de pré-concentração (circuito aberto) em uma solução aquosa de Bi^{3+} $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 5,5$) preparada com a solução do eletrólito de suporte. A curva analítica obtida para o Zn^{2+} utilizando o BiFE apresentou uma região linear de $0,5$ a $5,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ o valor de Limite de Detecção (LD) foi de 41 nmol L^{-1} . Para o EPCAmbBi foi observado um único intervalo linear na curva analítica construída variando a concentração do Zn^{2+} de $0,05$ a $8,2 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, o LD obtido nesta curva foi igual a 10 nmol L^{-1} . O EPCAmbBi apresentou picos de redissolução anódica para Zn^{2+} mais intensos e estreitos e, portanto, com melhor perfil voltamétrico, com uma sensibilidade superior à obtida com o BiFE. Além disso, o EPCAmbBi apresentou um LD menor do que o obtido com o BiFE. A extração alcalina foi um procedimento de pré-tratamento de amostra eficiente para extrair o Zn^{2+} da matriz de amostras sólidas, além disso, este método de extração é menos susceptível à interferências do Cu^{2+} , uma vez que este permanece insolúvel como $\text{Cu}(\text{OH})_2$ durante a extração. A combinação da extração alcalina com o EPCAmbBi mostrou-se uma forma simples, rápida, eficiente e de baixo custo para a determinação de zinco em amostras de formulações farmacêuticas e de materiais artísticos para pintura (giz pastel), podendo ser empregada como um método alternativo e de menor custo em relação à espectroscopia de absorção atômica.

Palavras-chave: voltametria de redissolução anódica, extração alcalina, polivitamínicos, zinco.

ABSTRACT

This dissertation presents the development of voltammetric methods to zinc determination in multivitamin commercial samples, talc, and art materials for painting (soft pastel) combining an alkaline extraction with 1.0 mol L^{-1} NaOH aqueous solution and bismuth modified electrodes. Two electrodes were used to zinc quantification in the samples, bismuth film electrode (BiFE) plated *in situ* onto glassy carbon and carbon paste electrode chemically modified with strongly acidic ion exchange resin Amberlite[®] IR 120 and bismuth nanostructures (EPCAmbBi). It was verified that the best concentration of Bi^{3+} for Bi film deposition onto glassy carbon was $4.0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ using an 0.1 mol L^{-1} acetate buffer aqueous solution ($\text{pH} = 4.5$) as supporting electrolyte. The best condition to formation of Bi nanostructures in the EPC modified with 10 % Amberlite[®] IR 120 was the use of 30 s to pre-concentration (open circuit) in 0.5 mmol L^{-1} Bi^{3+} aqueous solution ($\text{pH} 5.5$) prepared with supporting electrolyte solution. The obtained analytical curve for Zn^{2+} using BiFE presented linear range from 0.5 to $5.0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, the limit of detection (LD) was 41 nmol L^{-1} . For EPCAmbBi only one linear range was observed for the analytical curve varying the Zn^{2+} concentration from 0.05 to $8.2 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, LD obtained in this curve it was equal to 10 nmol L^{-1} . The EPCAmbBi presented the most intense and sharp anodic stripping peaks for Zn^{2+} presenting, therefore, a better voltammetric profile, with sensitivity higher than obtained with the BiFE. Moreover, the EPCAmbBi presented a LD lower than that obtained with the BiFE. Alkaline extraction was an efficient sample pretreatment to extract Zn^{2+} from solid samples, besides that, this procedure was less susceptible to interferences from Cu^{2+} , since it remains at extracting vessel as insoluble $\text{Cu}(\text{OH})_2$. The combination of alkaline extraction with the EPCAmbBi is a simple, fast, efficient and low cost for the zinc determination in pharmaceutical formulations and art materials for painting (soft pastel) samples, which can be employed as a low-cost alternative method to the atomic absorption spectroscopy.

Keywords: Anodic stripping voltammetry, alkaline extraction, multivitamin formulations, zinc.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Voltametria de pulso normal: a) aplicação do pulso de potencial iniciando a partir do E_{base} . b) resposta obtida através do registro da corrente versus potencial [17].	21
Figura 2: a) esquema de aplicação de potencial em função do tempo para a técnica de voltametria de pulso diferencial. b) resposta obtida através do registro de corrente versus potencial [17].	22
Figura 3: Sequência potencial versus tempo utilizada em voltametria de onda quadrada [16].	23
Figura 4: Parâmetros tempo e potencial aplicado em voltametria de onda quadrada, onde: τ = tempo de um ciclo de onda quadrada; $1/\tau$ = frequência da onda quadrada em Hz; E_{sw} = amplitude de pulso da onda quadrada em mV; E_{etapa} = potencial em mV da etapa de rampa de potencial em degraus e $2E_{sw}$ é a amplitude de pico a pico da onda quadrada em mV [16].	24
Figura 5: (a) Etapas envolvidas na voltametria de redissolução anódica. (a) Programação E vs t mostrando os tempos de deposição (Td); e potenciais de deposição Ed, para Cd^{2+} e Cu^{2+} . (b) Tempo de repouso (Tr) e (c) Etapa de redissolução. Na Figura 1b: Voltamogramas hipotéticos obtidos na etapa da redissolução para Cd^{2+} e Cu^{2+} [16].	26
Figura 6: Etapas envolvidas na voltametria de redissolução adsorptiva catódica, acumulação e redissolução na determinação de um metal M^{n+} em presença de um agente complexante (ligante L) [16].	28
Figura 7: Esquema do pré-tratamento de amostra utilizado para a quantificação de zinco nas amostras de polivitamínicos e formulações contendo a associação Vitamina C + Zn.	45
Figura 8: Etapas envolvidas no preparo do eletrodo modificado com Amberlite® IR120 e Bi^{3+}	46
Figura 9: Esquema do procedimento de extração ácida ASTM D335-85a empregado no pré-tratamento das amostras de giz pastel.	47
Figura 10: A) SW-ASVs registrados em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 4,5) na presença de $5,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} : (---) ausência de Bi^{3+} e (—) Presença de $5,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Bi^{3+} . B) Componentes resultante, direta e reversa da SW-ASV: ausência (abaixo) e presença de Bi^{3+} (acima). Condições voltamétricas: Ed: -1,2 V; Td: 120 s; E_{sw} : 25 mV; f: 25 Hz; E_{etapa} : 2mV.	50
Figura 11: SW-ASV registrados na presença de Zn^{2+} e Bi^{3+} ambos $5,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ em diferentes eletrólitos de suporte, todos com concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Condições voltamétricas: Ed: -1,5 V; Td: 120 s; E_{sw} : 25 mV; f: 25 Hz; E_{etapa} : 2 mV. Voltamogramas com correção da linha de base.	51
Figura 12: Gráfico de $i_{pZn^{2+}}$ em função do potencial de eletrodeposição em tampão acetato (pH = 4,5) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Td: 120 s; E_{sw} : 25 mV; f: 25 Hz; E_{etapa} : 2 mV. Presença de Zn^{2+} e Bi^{3+} ambos $5,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$.	54
Figura 13: Gráfico de $i_{pZn^{2+}}$ em função do tempo de eletrodeposição e da concentração de Bi^{3+} . Resultados obtidos em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 4,5). Ed: -1,40 V; E_{sw} : 25 mV; f: 25 Hz; E_{etapa} : 2 mV.	55
Figura 14: Voltamogramas de onda quadrada registrados em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 4,5); Bi^{3+} $4,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e Zn^{2+} $5,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ em diferentes tempos de eletrodeposição: (a) 30; (b) 60; (c) 90; (d) 120; (e) 180; (f) 240 e (g) 300 s. Ed: -1,40 V, E_{sw} : 25 mV; f: 25 Hz; E_{etapa} : 2 mV.	56
Figura 15: Voltamogramas de onda quadrada registrados em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 4,5); Bi^{3+} $4,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e Zn^{2+} $5,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ em diferentes valores de frequência: (a) 10; (b) 25; (c) 50; (d) 75; (e) 100; (f) 150 e (g) 200 Hz. Ed: -1,40 V, Td: 180 s; E_{sw} : 25 mV; E_{etapa} : 2 mV.	57

Figura 16: Corrente e largura de pico do Zn^{2+} em função da frequência em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,5$); Bi^{3+} $4,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e Zn^{2+} $5,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Ed: $-1,40 \text{ V}$, Td: 180 s ; E_{sw} : 25 mV ; E_{etapa} : 2 mV ..	58
Figura 17: SW-ASV registrados em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,5$); Bi^{3+} $4,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e Zn^{2+} $5,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ em diferentes valores de amplitude de pulso: (a) 10 ; (b) 25 ; (c) 50 e (d) 75 mV . Ed: $-1,40 \text{ V}$, Td: 180 s ; f: 100 Hz ; E_{etapa} : 2 mV	59
Figura 18: Voltamogramas de onda quadrada registrados em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,5$); Bi^{3+} $4,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e Zn^{2+} $5,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ em diferentes valores de incremento de potencial: (a) 2 ; (b) 4 ; (c) 6 e (d) 8 mV . Ed: $-1,40 \text{ V}$, Td: 180 s ; f: 100 Hz ; E_{sw} : 25 mV	59
Figura 19: Voltamogramas de onda quadrada registrados em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,5$). A) Ausência de Bi^{3+} e B) Presença de $4,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Bi^{3+} . (a) $0,00$; (b) $0,50$; (c) $1,00$; (d) $2,50$; (e) $5,00$; (f) $7,50$ e (g) $10,00 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} . Ed: $-1,40 \text{ V}$, Td: 180 s ; f: 100 Hz ; E_{sw} : 25 mV ; E_{etapa} : 2 mV	61
Figura 20: A) Voltamogramas de onda quadrada registrados em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,5$), Bi^{3+} $4,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e Zn^{2+} : (a) $0,5$; (b) $1,0$; (c) $2,0$; (d) $3,0$; (e) $4,0$; (f) $5,0$; (g) $6,0$; (h) $7,0$; (i) $8,0$; (j) $9,0$; e (l) $10,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Ed: $-1,40 \text{ V}$, Td: 180 s ; f: 100 Hz ; E_{sw} : 25 mV ; E_{etapa} : 2 mV . B) Curva analítica que relaciona a área com a concentração de zinco.	63
Figura 21: A) SW-ASVs registrados em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,5$) contendo Bi^{3+} $4,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, (a) alíquota de $10 \text{ } \mu\text{L}$ da amostra A e adições sucessivas de Zn^{2+} : (b) $1,0$; (c) $2,0$ e (d) $3,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Ed: $-1,40 \text{ V}$, Td: 180 s ; f: 100 Hz ; E_{sw} : 25 mV ; E_{etapa} : 2 mV . B) Curva de adição de padrão que relaciona a área com a concentração de zinco.	66
Figura 22: Quantidade de Zn^{2+} encontrada em uma formulação de polivitamínico em função do tempo de extração com diferentes soluções extratoras: (■) HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e (★) $NaOH$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$	68
Figura 23: A) SW-ASVs registrados em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,5$), Bi^{3+} $4,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, (a) alíquota de $25 \text{ } \mu\text{L}$ da amostra B após 20 min de extração em $NaOH$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e adições de Zn^{2+} : (b) $1,0$; (c) $2,0$ e (d) $3,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Ed: $-1,40 \text{ V}$, Td: 180 s ; f: 100 Hz ; E_{sw} : 25 mV ; E_{etapa} : 2 mV . B) Curva de adição de padrão.	69
Figura 24: A) SW-ASVs registrados em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,5$), Bi^{3+} $4,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, (a) alíquota de $25 \text{ } \mu\text{L}$ da amostra C após 20 min de extração em $NaOH$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e adições de Zn^{2+} : (b) $1,0$; (c) $2,0$ e (d) $3,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Ed: $-1,40 \text{ V}$, Td: 180 s ; f: 100 Hz ; E_{sw} : 25 mV ; E_{etapa} : 2 mV . B) Curva de adição de padrão que relaciona a área com a concentração de zinco.	70
Figura 25: A) SW-ASV registrados em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,5$) empregando EPC 70% pó de grafite e 30% parafina, Bi^{3+} $4,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e Zn^{2+} : (a) 0 ; (b) $1,0$; (c) $2,0$; (d) $3,0$ e (e) $4,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Ed: $-1,40 \text{ V}$, Td: 180 s ; f: 100 Hz ; E_{sw} : 25 mV ; E_{etapa} : 2 mV . B) Curva analítica obtida para o Zn^{2+}	72
Figura 26: A) SW-ASV registrados em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,5$) empregando EPC 70% pó de carbono vítreo e 30% de parafina, Bi^{3+} $4,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e Zn^{2+} : (a) 0 ; (b) $1,0$; (c) $2,0$; (d) $3,0$ e (e) $4,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Ed: $-1,40 \text{ V}$, Td: 180 s ; f: 100 Hz ; E_{sw} : 25 mV ; E_{etapa} : 2 mV . B) Curva analítica obtida para o zinco.	74
Figura 27: SW-ASV registrados em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,5$) empregando EPC 65% pó de carbono vítreo, 5% nanotubos de carbono e 30% de parafina, Bi^{3+} $4,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e Zn^{2+} : (a) 0 ; (b) $1,0$; (c) $2,0$; (d) $3,0$ e (e) $4,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Ed: $-1,40 \text{ V}$, Td: 180 s ; f: 100 Hz ; E_{sw} : 25 mV ; E_{etapa} : 2 mV . B) Curva analítica obtida para o zinco.	75

- Figura 28: SW-ASVs registrados em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH = 4,5) empregando EPCAmb e Zn²⁺: (a) 0; (b) 1,0; (c) 2,0; (d) 3,0 e (e) 4,0 μmol L⁻¹. Ed: -1,40 V, Td: 180 s; f: 100 Hz; E_{sw}: 25 mV; E_{etapa}: 2mV. B) Curva analítica obtida..... 77
- Figura 29: A) SW-ASV registrados em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH = 4,5) empregando EPC 65 % pó de carbono vítreo, 5 % de Amberlite e 30 % de parafina. Adições de Zn²⁺: (a) 0; (b) 1,0; (c) 2,0; (d) 3,0 e (e) 4,0 μmol L⁻¹. B) Mesmas condições de A contendo Bi³⁺ 4,0 μmol L⁻¹. Ed: -1,40 V, Td: 180 s; f: 100 Hz; E_{sw}: 25 mV; E_{etapa}: 2mV..... 79
- Figura 30: SW-ASVs registrados em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH = 4,50) + KNO₃ 0,1 mol L⁻¹ empregando EPCAmb com 5 min pré-concentração (circuito aberto) em Bi³⁺: (a) 0,1; (b) 0,5 e (c) 1,0 mmol L⁻¹. Ed: -1,30V; Td: 180 s; f: 100 Hz; E_{sw}: 25 mV; E_{etapa}: 2mV. 80
- Figura 31: A) SW-ASVs registrados em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH = 4,50) + KNO₃ 0,1 mol L⁻¹ empregando EPCAmb com pré-concentração (circuito aberto) em Bi³⁺ 0,5 mmol L⁻¹ em diferentes tempos: (a) 0,5; (b) 1,0; (c) 3,0; e (d) 5,0 min. Ed: -1,40 V; Td: 180 s; f: 100 Hz; E_{sw}: 25 mV; E_{etapa}: 2mV. Figuras com correção da linha de base. B) Corrente de pico do Bi³⁺ em função do tempo de pré-concentração (circuito aberto) em Bi³⁺ 0,5 mmol L⁻¹..... 82
- Figura 32: A) SW-ASV registrados em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH = 4,50) + KNO₃ 0,1 mol L⁻¹ na presença de 2,0 μmol L⁻¹ de Zn²⁺ empregando EPCAmb após pré-concentração (circuito aberto) em Bi³⁺ 0,5 mmol L⁻¹: (▲) 0,5; (■) 1,0; (★) 3,0; e (●) 5,0 min. Ed: -1,40 V; Td: 180 s; f: 100 Hz; E_{sw}: 25 mV; E_{etapa}: 2mV. B) Corrente de pico do Zn²⁺ em função do tempo de pré-concentração (circuito aberto) em Bi³⁺ 0,5 mmol L⁻¹ nas mesmas condições voltamétricas de A. 83
- Figura 33: A) SW-ASVs registrados empregando EPC 65 % pó de carbono vítreo, 10 % de Amberlite e 25 % de parafina após pré-concentração (circuito aberto) em Bi³⁺ 0,5 mmol L⁻¹ em diferentes valores de pH: (a) 6,2; (b) 5,6 e (c) 4,4. Ed: -1,40 V; Td: 180 s; f: 100 Hz; E_{sw}: 25 mV; E_{etapa}: 2mV. B) Corrente de pico do Bi³⁺ em função do pH. 84
- Figura 34: SW-ASV registrados em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ empregando EPCAmb em pH: (---) 4,4 e (—) 5,6 na presença de 1,0 μmol L⁻¹ de Zn²⁺. Ed: -1,40 V; Td: 180 s; f: 100 Hz; E_{sw}: 25 mV; E_{etapa}: 2mV..... 85
- Figura 35: SW-ASVs registrados em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH = 5,5) na presença de 1,0 μmol L⁻¹ de Zn²⁺ empregando diferentes eletrodos. Td: 180 s; Ed: -1,40 V; f: 100 Hz; E_{sw}: 25 mV; E_{etapa}: 2mV..... 87
- Figura 36: Imagens por microscopia eletrônica de varredura para os diferentes EPC estudados: (A) EPC não modificado e (B) EPCAmb (C) EPCAmbBi..... 89
- Figura 37: Variação da corrente de pico para zinco em função do potencial e do tempo de eletrodeposição. Eletrólito de suporte: tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH = 5,6). Concentração de Zn²⁺: 2,0 μmol L⁻¹ de Zn²⁺. Condições voltamétricas: f = 100 Hz; E_{sw} = 25 mV; E_{etapa} = 2mV..... 91
- Figura 38: A) SW-ASVs registrados em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH = 5,6) empregando EPCAmbBi na presença de 2,0 μmol L⁻¹ de Zn²⁺ em diferentes tempos de eletrodeposição: (a) 30; (b) 60; (c) 90; (d) 120; (e) 180 e (e) 240 s. Ed: -1,35 V; f: 100 Hz; E_{sw}: 25 mV; E_{etapa}: 2mV. B) Corrente de pico do Zn²⁺ em função do tempo de eletrodeposição..... 92
- Figura 39: SW-ASVs registrados em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH = 5,6) empregando EPCAmbBi na presença de 2,0 μmol L⁻¹ de Zn²⁺ em diferentes valores de frequência: (a) 25; (b) 50; (c) 75; (d) 100; (e) 125 e (f) 150 Hz. Ed: -1,35 V; Td: 240s; E_{sw}: 25 mV; E_{etapa}: 2mV. B) Corrente de pico e W1/2 do Zn²⁺ em diferentes valores de frequência. 93

- Figura 40: A) SW-ASVs registrados em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH = 5,6) empregando EPCAmbBi na presença de 2,0 μmol L⁻¹ de Zn²⁺ em diferentes valores de amplitude de pulso: (a) 10; (b) 25 e (c) 50 mV. Ed: -1,35 V; Td: 240 s; f: 100 Hz; E_{etapa}: 2 mV. B) Corrente de pico e W1/2 do Zn²⁺ em diferentes valores de amplitude de pulso. 94
- Figura 41: A) SW-ASVs registrados em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH = 5,6) empregando EPCAmbBi na presença de 2,0 μmol L⁻¹ de Zn²⁺ em diferentes valores de incremento de potencial: (a) 2,0; (b) 2,5; (c) 3,0 e (d) 4,0 mV. Ed: -1,35 V; Td: 240 s; f: 100 Hz; E_{sw}: 25 mV. B) Corrente de pico e W1/2 do Zn²⁺ em diferentes valores de incremento de potencial..... 95
- Figura 42: A) SW-ASVs registrados em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH = 5,5) empregando EPCAmbBi na presença de Zn²⁺ 2,0 μmol L⁻¹. Td: 240 s; Ed: -1,35 V; f: 100 Hz; E_{sw}: 25 mV; E_{etapa}: 3 mV. B) Área de pico do Zn²⁺ para cada medida voltamétrica. 96
- Figura 43: A) SW-ASVs registrados em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH = 5,5) empregando EPCAmbBi na presença de Zn²⁺ 2,0 μmol L⁻¹ em diferentes superfícies eletródicas. Td: 240 s; Ed: -1,35 V; f: 100 Hz; E_{sw}: 25 mV; E_{etapa}: 3 mV. B) Área de pico do Zn²⁺ para cada superfície eletródica do EPCAmbBi..... 97
- Figura 44: A) SW-ASVs registrados em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH = 5,5) empregando EPCAmbBi em diferentes concentrações de Zn²⁺: (a) 0,05; (b) 0,10; (c) 0,24; (d) 1,00; (e) 1,70; (f) 2,40; (g) 3,90, (h) 5,30, (i) 6,70 e (j) 8,20 μmol L⁻¹. Td: 240 s; Ed: -1,35 V; f: 100 Hz; E_{sw}: 25 mV; E_{etapa}: 3 mV. B) Curva analítica obtida para o zinco. 98
- Figura 45: A) SW-ASVs registrados em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH = 5,5) empregando EPCAmbBi em diferentes concentrações de Zn²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺: (a) 0,05; (b) 0,10; (c) 0,24; (d) 1,00; (e) 1,76; (f) 2,50; (g) 4,00, (h) 5,60, (i) 7,00 e (j) 8,60 μmol L⁻¹. Td: 240 s; Ed: -1,35 V; f: 100 Hz; E_{sw}: 25 mV; E_{etapa}: 3mV. B) Curva analítica: (●) zinco, (■) cádmio e (▲) chumbo..... 99
- Figura 46: A) SW-ASVs registrados em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH = 5,5) empregando EPCAmbBi, (a) alíquota de 25 μL da amostra I após extração alcalina e adições de Zn²⁺: (b) 1,0; (c) 2,0 e (d) 3,0 μmol L⁻¹. Td: 240 s; Ed: -1,35 V; f: 100 Hz; E_{sw}: 25 mV; E_{etapa}: 3mV. B) Curva de adição de padrão que relaciona a área de pico do Zn²⁺ com a concentração de zinco..... 102
- Figura 47: A) SW-ASVs registrados em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH = 5,5) empregando EPCAmbBi, (a) alíquota de 25 μL da amostra de polvilho antisséptico após extração alcalina e adições de Zn²⁺: (b) 1,0; (c) 2,0 e (d) 3,0 μmol L⁻¹. Td: 240 s; Ed: -1,35 V; f: 100 Hz; E_{sw}: 25 mV; E_{etapa}: 3mV. B) Curva de adição de padrão que relaciona a área de pico do Zn²⁺ com a concentração de zinco.... 104
- Figura 48: Quantidade de Zn²⁺ encontrada na amostra de giz pastel branco em função do tempo de extração empregando uma solução extratora de NaOH 1,0 mol L⁻¹. 105
- Figura 49: A) SW-ASVs registrados em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH = 5,5) empregando EPCAmbBi, (a) alíquota de 10 μL da amostra de giz pastel branco após tratamento ácido e adições de Zn²⁺: (b) 1,0; (c) 2,0 e (d) 3,0 μmol L⁻¹. Td: 240 s; Ed: -1,35 V; f: 100 Hz; E_{sw}: 25 mV; E_{etapa}: 3mV. B) Curva de adição de padrão que relaciona a área de pico do Zn²⁺ com a concentração de zinco..... 107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros da SW-ASV avaliados no estudo de otimização empregando o BiFE.....	60
Tabela 2: Métodos descritos na literatura que empregam a ASV para quantificação de Zn(II).....	64
Tabela 3: Parâmetros da SW-ASV avaliados no estudo de otimização empregando o EPCAmbBi.....	96
Tabela 4: Parâmetros analíticos obtidos na curva analítica simultânea de Cd(II), Pb(II) e Zn(II).....	100
Tabela 5: Resultados da determinação de Zn(II) em amostras de polivitamínicos utilizando o EPCAmbBi.....	103

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ASV	Voltametria de Redissolução Anódica, do inglês, Anodic Stripping Voltammetry
BiFE	Eletrodo de Filme de Bismuto, do inglês, Bismuth Film Electrode
CSV	Voltametria de Redissolução Catódica, do inglês, Cathodic Stripping Voltammetry
Ed	Potencial de eletrodeposição
E_{etapa}	Potencial da etapa da rampa de potencial em degraus
EPC	Eletrodo de pasta de carbono
EPCAmb	Eletrodo de pasta de carbono modificado com Amberlite® IR 120
EPCAmbBi	EPC modificado com Amberlite® IR 120 e nanoestruturas de bismuto
E_{sw}	Amplitude do pulso de onda quadrada
f	Frequência
i	Corrente
M	Representativo de um metal qualquer
M^{n+}	Representativo de cátion metálico qualquer
SW-ASV	Voltametria/Voltamograma de redissolução anódica de onda quadrada, do inglês, square wave anodic stripping voltammetry
t	Tempo
Td	Tempo de eletrodeposição
Tr	Tempo de repouso
τ	Tempo de um ciclo de onda quadrada
v	Velocidade de varredura

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO.....	17
1.1 Metais pesados	18
1.2 Técnicas voltamétricas	20
1.3 Voltametria de redissolução	25
1.4 Eletrodos de trabalho para a voltametria de redissolução	29
1.4.1 Eletrodos de filme de bismuto.....	30
1.4.2 Eletrodos de pasta de carbono.....	32
1.4.3 Eletrodos de pasta de carbono modificados com bismuto	33
1.5 Zinco	35
CAPÍTULO 2 OBJETIVOS.....	37
2 Objetivos	38
CAPÍTULO 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	39
3.1 Reagentes e soluções.....	40
3.2 Eletrodos de trabalho.....	41
3.2.1 Eletrodo de carbono vítreo	41
3.2.2 Eletrodos de pasta de carbono.....	41
3.2.3 Eletrodo de pasta de carbono modificado com Amberlite® IR120 e Bi ³⁺	42
3.3 Instrumentação	43
3.4 Otimização dos parâmetros experimentais.....	43
3.4.1 Eletrodo de filme de bismuto	43
3.4.2 Eletrodo de pasta de carbono modificado com Amberlite® IR 120 e Bi ³⁺	44
3.5 Procedimento analítico.....	44
3.5.1 Eletrodo de Filme de bismuto	44
3.5.2 Eletrodo de pasta de carbono modificado com Amberlite® IR120 e Bi ³⁺	46
CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4.1 Estudo do eletrólito de suporte.....	50
4.1.1 Otimização do potencial de eletrodeposição	54
4.1.2 Otimização do tempo de eletrodeposição e da concentração de bismuto.....	55
4.1.3 Otimização dos parâmetros da técnica de voltametria de onda quadrada	57
4.1.4 Construção da curva analítica	61
4.1.5 Aplicação em amostra de comprimido efervescente	66
4.1.6 Aplicação em amostras de polivitamínicos	68
4.2 Filmes de bismuto crescidos in situ sobre eletrodos de pasta de carbono.....	72
4.3 Eletrodos de pasta de carbono modificados com a resina Amberlite® IR 120 e Bi ³⁺	77
4.3.1 Pré-concentração de Bi ³⁺ sem aplicação de potencial	80

4.3.2 Otimização do potencial e tempo de eletrodeposição de Zn^{2+}	91
4.3.3 Otimização dos parâmetros da voltametria de onda quadrada	93
4.3.4 Construção da curva analítica	98
4.3.5 Aplicação em amostras de polivitamínicos e polvilho antisséptico	101
4.3.6 Aplicação em amostras comerciais de materiais artísticos para pintura	105
CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES	108
5 CONCLUSÕES.....	109
CAPÍTULO 6 TRABALHOS REALIZADOS DURANTE O MESTRADO	110
6.1 Publicações de artigos em revistas científicas.....	111
6.2 Trabalhos apresentados em congressos	111
6.3 Minicurso ministrado em evento.....	112
CAPÍTULO 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	114

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Metais pesados

Os metais pesados podem ser definidos como elementos metálicos de elevada densidade [1] não biodegradáveis [2], bioacumulativos e altamente tóxicos, que podem ser encontrados naturalmente na crosta terrestre [3,4,5]. Os metais pesados podem causar sérios danos à saúde dos seres vivos e ao meio ambiente, quando abundantes em rios, solos e alimentos [6]. A contaminação ambiental por metais pesados pode acontecer pelo transporte desses contaminantes de uma região para outra pelas correntes de ar, quando adsorvidos em materiais particulados em suspensão [7]. Portanto, seu monitoramento é de grande relevância para a sociedade em geral, pois pode ser útil na identificação de fontes poluidoras, no entendimento da propagação dos poluentes, além de auxiliar no estabelecimento de um procedimento de remediação [8].

A exposição humana a estes metais pesados tem aumentado drasticamente em virtude do uso destes elementos em vários segmentos econômicos, com destaque na indústria, agricultura, aplicações tecnológicas, além do uso doméstico. A ampla utilização de metais pesados aumenta a possibilidade de contaminações ambientais com estes elementos, representando, portanto, um sério risco à saúde humana. No entanto, alguns metais, tais como: Co, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Se e Zn são nutrientes essenciais com funções fisiológicas e bioquímicas. Assim, a deficiência destes metais essenciais pode provocar vários problemas de saúde, como por exemplo, síndromes, além de várias doenças [1].

Nos últimos anos, a determinação de metais pesados em amostras ambientais tem sido uma grande preocupação para toda a sociedade, em virtude da elevada toxicidade destas espécies [9]. Portanto, o desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de metais pesados em amostras de interesse ambiental, comercial e tecnológico é bastante importante para minimizar vários problemas ambientais, de saúde pública e possíveis contaminações de todo ecossistema.

A técnica de Espectroscopia de Absorção Atômica (AAS, do inglês Atomic Absorption Spectroscopy) é bastante empregada para a determinação de vários íons metálicos com concentrações em níveis de traço [10], no entanto, a quantificação de metais em níveis de traço através da AAS pode apresentar limitações com relação a efeitos de matriz em vários tipos de amostras [11]. Além disso, a técnica de espectroscopia de absorção atômica normalmente não permite a realização de análises multielementares, o que faz com que cada analito presente na amostra seja determinado separadamente aumentando o tempo de análise e o custo com geração de grande quantidade de resíduos. Por outro lado, a determinação

simultânea de íons metálicos pode ser realizada empregando a Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). Entretanto, esta técnica é pouco utilizada em quantificações de íons metálicos em virtude do alto custo tanto do equipamento quanto para a manutenção do mesmo [9].

Além das técnicas de AAS e ICP-OES empregadas para a realização de determinações de íons metálicos, as quantificações de metais também podem ser realizadas utilizando a técnica de Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS), contudo, a técnica de ICP-MS também possui um custo extremamente elevado além de eventuais problemas com interferências de elementos que possuem a mesma razão massa/carga [12] o que pode introduzir vários erros nas quantificações de metais. Portanto, diante destes inconvenientes apresentados pelas técnicas espectroscópicas nas determinações de íons metálicos, é necessário o desenvolvimento de outros métodos de análise para a quantificação de metais pesados que apresentem boa sensibilidade, rapidez e baixo custo.

As técnicas eletroanalíticas têm sido bastante empregadas na determinação de inúmeros íons metálicos, pois apresentam várias vantagens tais como baixo custo de instrumentação [13], limites de detecção extremamente baixos [14] e permitem análises simultâneas [15]. Além disso, as técnicas eletroanalíticas são técnicas não destrutivas de análise, tornando possível a recuperação da amostra para realização de outros estudos analíticos sem perdas significativas da quantidade da amostra. Portanto, a determinação de íons metálicos em concentrações extremamente baixas (níveis traço) utilizando as técnicas eletroanalíticas é uma alternativa bastante atrativa e eficaz com desempenho semelhante ou superior ao da técnica de espectroscopia de absorção atômica e com um custo relativamente baixo quando comparado ao das técnicas espectroscópicas. Além disso, as técnicas eletroanalíticas minimizam as etapas de pré-tratamento de amostras sem perdas significativas na sensibilidade e no limite de detecção, pois estas técnicas analíticas permitem que a pré-concentração do analito seja realizada na própria superfície do eletrodo, como é o caso das técnicas voltamétricas de redissolução.

1.2 Técnicas voltamétricas

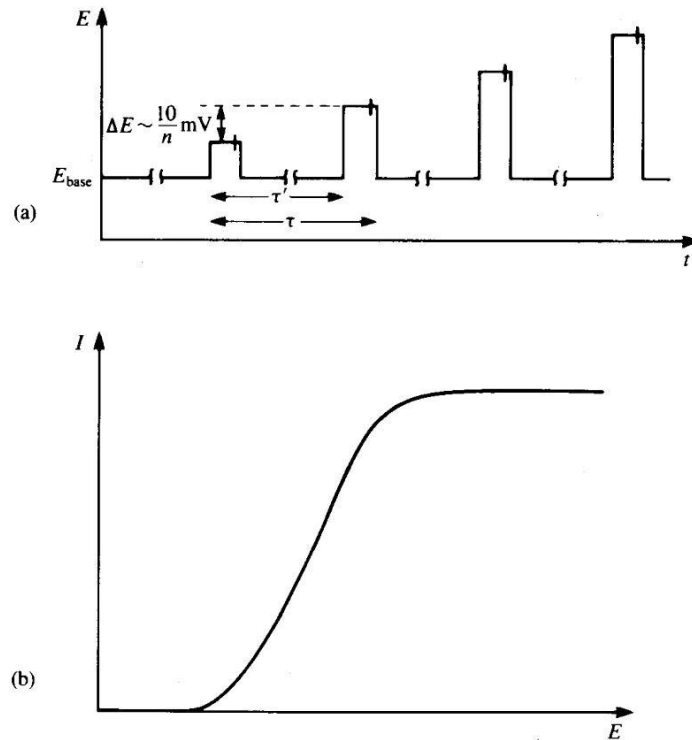
Nas técnicas voltamétricas as informações quantitativas são obtidas por meio da corrente que flui por uma célula eletroquímica em condições de potencial variável no tempo [13]. Dessa forma, em voltametria, os dados qualitativos e quantitativos de uma espécie química são obtidos por meio do registro de curvas corrente-potencial. O registro destas curvas é realizado durante a eletrólise da espécie em uma célula eletroquímica composta por no mínimo dois eletrodos, sendo um dos eletrodos (eletrodo de trabalho) e o outro um eletrodo de superfície com maior dimensão (chamado de eletrodo de referência) [16].

A eletrólise do analito ocorre na superfície do eletrodo de trabalho e, devido à pequena área deste eletrodo, a quantidade de analito consumida durante a medida voltamétrica é extremamente pequena, portanto, as técnicas voltamétricas são técnicas não destrutivas de análise. Atualmente, a configuração mais usual de uma célula voltamétrica é composta por três eletrodos: o eletrodo de trabalho, no qual ocorre a reação redox do analito; o eletrodo de referência, responsável por permitir o controle de potencial e, finalmente, o eletrodo auxiliar (ou contra eletrodo), responsável por fechar o circuito elétrico na célula eletroquímica permitindo o fluxo de corrente.

As técnicas voltamétricas são classificadas de acordo com o tipo de perturbação potencial-tempo aplicada ao eletrodo de trabalho. Dentre as diversas técnicas voltamétricas existentes, as técnicas que envolvem pulsos de potencial são as preferidas para aplicações analíticas, pois são mais eficientes para discriminar entre as correntes faradaica e capacitiva, o que leva a maior sensibilidade e a menores limites de detecção. As técnicas voltamétricas de pulso mais comuns são a voltametria de pulso normal, voltametria de pulso diferencial e a voltametria de onda quadrada [16].

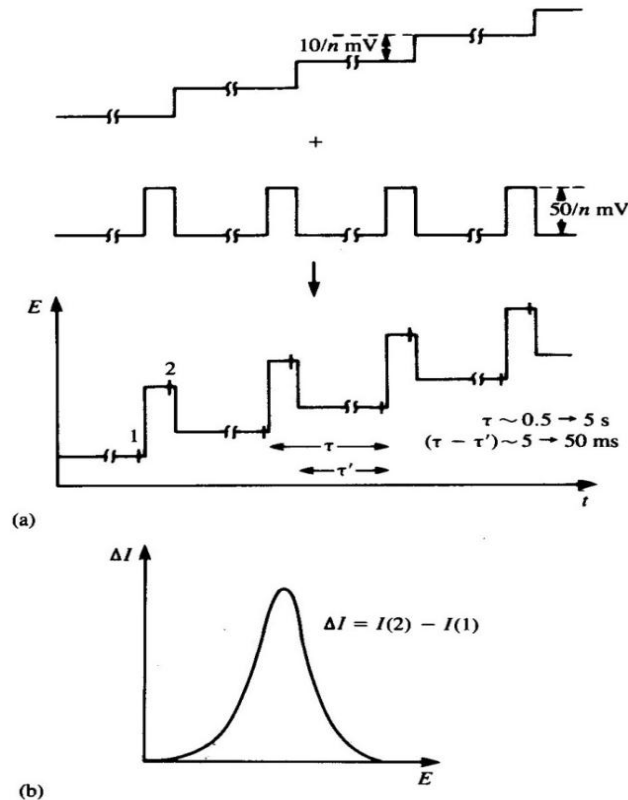
A voltametria de pulso normal (NPV, do inglês normal pulse voltammetry) é utilizada através da aplicação de um valor de potencial base (E_{base}) ao eletrodo de trabalho. Posteriormente, são aplicados pulsos de amplitude crescente com o aumento sempre igual em cada amplitude de pulso. A amostragem da corrente é realizada no fim de cada pulso supondo que I para E_{base} é zero, que normalmente tem duração de 5 e 100 ms e o intervalo entre os pulsos entre 2 e 4 s. A Figura 1 apresenta o esquema da perturbação potencial versus tempo e a resposta obtida empregando a técnica de voltametria de pulso normal [17].

Figura 1: Voltametria de pulso normal: a) aplicação do pulso de potencial iniciando a partir do E_{base} . b) resposta obtida através do registro da corrente versus potencial [17].



A voltametria de pulso diferencial (DPV, do inglês differential pulse voltammetry) é parecida com a voltametria de pulso normal, entretanto a DPV possui duas diferenças de grande importância. A primeira é o fato de o potencial base ser aumentado igualmente entre os pulsos durante a aplicação do pulso de potencial e a segunda diferença está relacionada com o registro da corrente, que é medida imediatamente antes da aplicação do pulso (I_1) e no fim do pulso (I_2). Assim, o registro da corrente é realizado através da diferença entre as duas correntes medidas, ou seja, $\Delta I = I_2 - I_1$ [17]. A Figura 2 apresenta a aplicação de uma perturbação potencial versus tempo em voltametria de pulso diferencial.

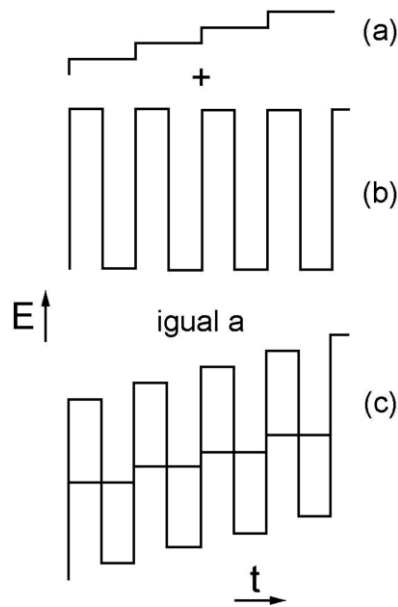
Figura 2: a) esquema de aplicação de potencial em função do tempo para a técnica de voltametria de pulso diferencial. b) resposta obtida através do registro de corrente versus potencial [17].



O valor da diferença das correntes registradas antes da aplicação do pulso e no fim do pulso permite que a corrente capacitiva seja descontada, levando a um aumento da sensibilidade da técnica de voltametria de pulso diferencial. A DPV é uma técnica sofisticada que permite a determinação quantitativa de várias espécies orgânicas e inorgânicas com limites de detecção que podem chegar a 10^{-7} a 10^{-8} mol L⁻¹ [16].

Outra técnica voltamétrica de pulso bastante utilizada é a voltametria de onda quadrada (SWV, do inglês square wave voltammetry), que, geralmente, é ainda mais sensível do que a voltametria de pulso diferencial [16]. Ao contrário da voltametria de pulso diferencial, na onda quadrada elevadas velocidades de varredura podem ser empregadas, o que garante maior sensibilidade e menores tempos de análise [16,18]. A voltametria de onda quadrada foi desenvolvida por Baker em 1957, no entanto, nesta época, a utilização da técnica era bastante limitada pela tecnologia eletrônica. A partir da década de 80, os avanços da tecnologia analógica e digital permitiram que a voltametria de onda quadrada de varredura rápida fosse utilizada nos polarógrafos [16] podendo ser bastante empregada até os dias de hoje em diversos estudos voltamétricos de várias espécies químicas. A Figura 3 ilustra a programação de potencial utilizada na técnica de voltametria de onda quadrada.

Figura 3: Sequência potencial versus tempo utilizada em voltametria de onda quadrada [16].



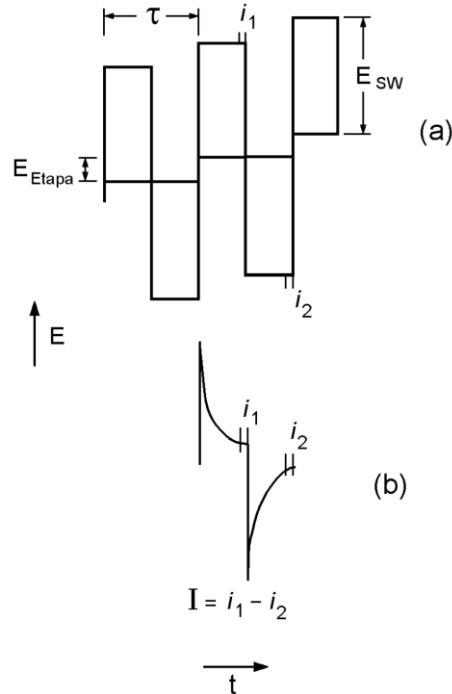
Na Figura 3, observa-se que uma onda quadrada simétrica (Figura 3b) é superposta a uma rampa de potencial em forma de degraus (Figura 3a). Observa-se, portanto, que existe um pulso de potencial no sentido da varredura (pulso direto) e um pulso reverso no sentido inverso ao da varredura, conforme mostra a Figura 3c. O pulso reverso da onda quadrada por sua vez coincide com a metade da etapa da rampa em degraus. A rápida execução dos experimentos é uma grande vantagem da técnica em relação à voltametria de pulso diferencial, com sensibilidade semelhante ou um pouco melhor, pois aqui também ocorre a discriminação entre as correntes capacitiva e faradaica. Uma medida voltamétrica que exige aproximadamente três minutos para ser realizada utilizando voltametria de pulso diferencial pode ser executada em alguns segundos pela voltametria de onda quadrada [16].

Os parâmetros da SWV tempo e potencial aplicado são mostrados na Figura 4, onde τ é o tempo de um ciclo de onda quadrada e também de um ciclo da rampa em degraus. A frequência (f) da onda quadrada em Hz é $1/\tau$. E_{sw} é a amplitude do pulso de onda quadrada em mV, a amplitude do pico direto ao reverso, ou seja, a amplitude de pico a pico, é representada por $2xE_{sw}$.

O potencial da etapa da rampa de potencial em degraus é representado por E_{etapa} . A velocidade de varredura ν para um experimento de voltametria de onda quadrada pode ser calculada utilizando-se a seguinte equação:

$$\nu = \text{mV/s} = (E_{etapa}/\text{mV})/(\tau/\text{s}) = E_{etapa} f \quad (\text{Equação 1})$$

Figura 4: Parâmetros tempo e potencial aplicado em voltametria de onda quadrada, onde: τ = tempo de um ciclo de onda quadrada; $1/\tau$ = frequência da onda quadrada em Hz; E_{sw} = amplitude de pulso da onda quadrada em mV; E_{etapa} = potencial em mV da etapa de rampa de potencial em degraus e $2E_{sw}$ é a amplitude de pico a pico da onda quadrada em mV [16].



A medida de corrente utilizando-se a voltametria de onda quadrada é realizada amostrando-se a mesma duas vezes durante cada ciclo da onda quadrada, uma vez no final do pulso direto e a outra no final do pulso reverso. A técnica discrimina a corrente capacitiva em razão de sua diminuição mais rápida com o tempo do que a corrente faradaica. Assim, ao final de cada pulso, onde a corrente é amostrada, a corrente capacitiva já terá caído a praticamente zero. A diferença da corrente entre as duas amostragens é registrada em função do potencial da rampa em degraus. De maneira análoga à técnica de pulso diferencial, a voltametria de onda quadrada produz picos para processos faradaicos, cuja altura é proporcional à concentração da espécie eletroativa, analisada durante as medidas voltamétricas [16].

1.3 Voltametria de redissolução

A voltametria de redissolução é um método bem estabelecido para a determinação de metais pesados [19] com a grande vantagem de proporcionar um aumento na sensibilidade e baixos limites de detecção [17]. O método consiste em uma etapa de pré-concentração, realizada através da deposição ou adsorção do analito no eletrodo de trabalho durante um determinado tempo (esta etapa pode ocorrer com ou sem a aplicação de potencial), posteriormente, ocorre a redução/oxidação das espécies que foram pré-concentradas na superfície eletródica. Este processo pode ser realizado através da variação do potencial aplicado, utilizando qualquer técnica voltamétrica descrita na seção anterior, o que produzirá um sinal analítico na forma de um pico de corrente proporcional à concentração do analito presente na solução [17]. A pré-concentração da espécie eletroativa a ser determinada é realizada no próprio eletrodo de trabalho, o que torna o método vantajoso e permite alcançar limites de detecção inferiores a 10^{-7} e 10^{-8} mol L⁻¹. A voltametria de redissolução pode ser classificada de acordo com o método de detecção do analito em dois modos: voltametria de redissolução anódica (ASV, do inglês, anodic stripping voltammetry), quando o analito é detectado por meio de sua oxidação, e voltametria de redissolução catódica (CSV, do inglês, cathodic stripping voltammetry), quando a redução do analito é empregada para detectá-lo [16].

Na ASV, geralmente, a espécie eletroativa (ou íon metálico) é pré-concentrada na superfície do eletrodo de trabalho através do processo de eletrodeposição, por meio da redução dos íons metálicos à forma metálica. O tempo de eletrodeposição depende da concentração do analito em solução, para concentrações mais baixas é necessário um maior tempo de eletrodeposição, ao passo que amostras mais concentradas requerem um menor tempo de eletrodeposição. No caso da utilização de um eletrodo de mercúrio como eletrodo de trabalho, o íon metálico é reduzido e concentrado no eletrodo de Hg formando amálgamas conforme mostra a Reação 1 [18].

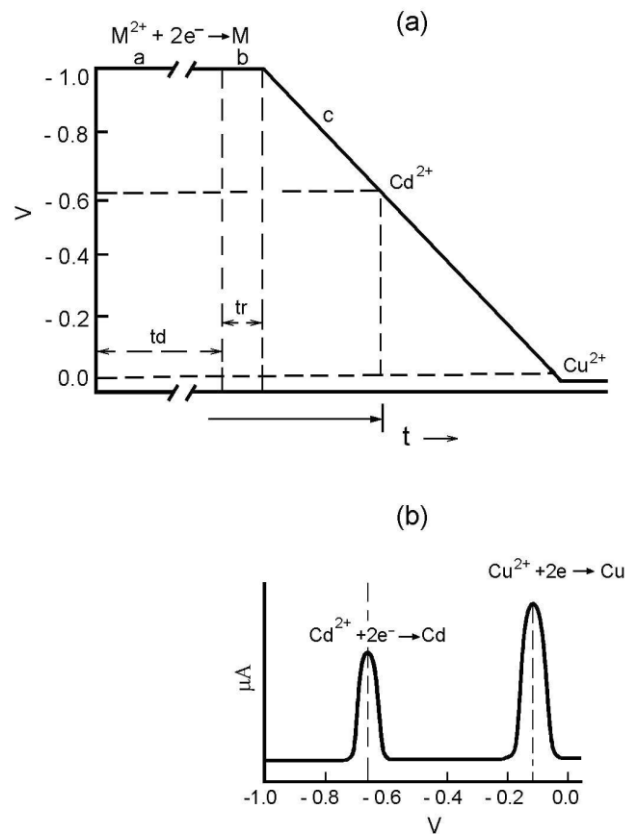


Posteriormente, a amálgama formada com o metal é reoxidada ocorrendo a redissolução da espécie metálica para fora do eletrodo. A oxidação do metal (redissolução) faz a corrente fluir na célula eletroquímica, conforme mostra a Reação 2 [18].



O processo empregado na voltametria de redissolução anódica realizado no sentido inverso origina a voltametria de redissolução catódica (CSV) [18], ou seja, neste caso a pré-concentração do analito ocorre por uma reação de oxidação e a detecção por um processo de redução. Exemplos de CSV incluem a pré-concentração de chumbo e manganês por meio de conversão aos respectivos óxidos (processo anódico) e a detecção pela redução destes óxidos (processo catódico). A Figura 5 apresenta as etapas envolvidas na voltametria de redissolução anódica, neste caso, tem-se uma determinação simultânea de cobre e cádmio [16].

Figura 5: (a) Etapas envolvidas na voltametria de redissolução anódica. (a) Programação E vs t mostrando os tempos de deposição (T_d); e potenciais de deposição E_d , para Cd^{2+} e Cu^{2+} . (b) Tempo de repouso (T_r) e (c) Etapa de redissolução. Na Figura 1b: Voltamogramas hipotéticos obtidos na etapa da redissolução para Cd^{2+} e Cu^{2+} [16].



O voltamograma gerado exibe dois picos em regiões diferentes do gráfico como mostra a Figura 5 b, este efeito se deve ao fato dos potenciais de redução das espécies eletroativas serem diferentes, exibindo assim picos em posições distintas, o que neste caso torna a análise simultânea viável [16].

A voltametria de redissolução pode, ainda, ser classificada de acordo com a etapa de pré-concentração. Processos espontâneos que conduzem à pré-concentração do analito na superfície do eletrodo por adsorção sem que haja a necessidade da conversão do analito a um novo estado de oxidação originam a chamada voltametria de redissolução adsortiva (AdSV, do inglês adsorptive stripping voltammetry). Dependendo da forma utilizada para detectar o analito pré-concentrado na superfície do eletrodo, a voltametria de redissolução adsortiva pode ser catódica (detecção do analito via redução eletroquímica) ou anódica (detecção do analito via eletro-oxidação) [16].

Na determinação de íons metálicos, a voltametria de redissolução adsortiva normalmente consiste na adição de um agente complexante (L) adequado à solução que contém um íon metálico (M^{n+}), o complexo formado entre o metal e o ligante (ML) será adsorvido na superfície do eletrodo de trabalho (ML_{ads}) durante um determinado tempo (tempo de acumulação) conforme apresenta as Reações 3 e 4.

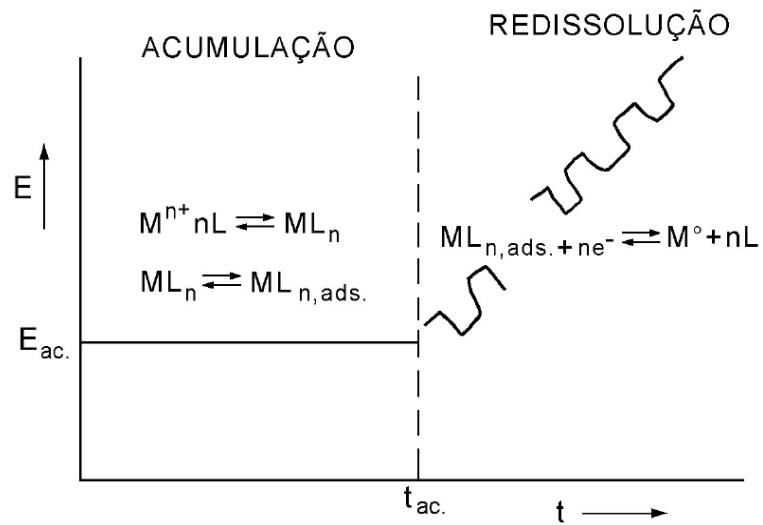


Após a etapa de pré-concentração, é realizada a varredura de potencial na direção catódica ou anódica, que pode ser feita através de uma técnica voltamétrica adequada. Uma etapa de redissolução catódica é ilustrada na Reação 5.



A representação esquemática do procedimento utilizado na voltametria de redissolução adsortiva catódica mostrando as etapas para a acumulação e redissolução na determinação de um íon metálico M^{n+} na presença de um agente complexante é apresentado na Figura 6.

Figura 6: Etapas envolvidas na voltametria de redissolução adsortiva catódica, acumulação e redissolução na determinação de um metal M^{n+} em presença de um agente complexante (ligante L) [16].



A voltametria de redissolução adsortiva permite a análise de um grande número de espécies, a técnica pode ser aplicada na determinação de várias espécies orgânicas e também de espécies inorgânicas tais como Pd, Ti, Co, Ni, Pt, Sb, Fe, Cr, V, U, Mo e Mn [20].

1.4 Eletrodos de trabalho para a voltametria de redissolução

A polarografia, desenvolvida em 1922 por Heyrovsky e Kucera [16] foi a precursora das técnicas voltamétricas modernas e é caracterizada pelo uso do eletrodo gotejante de mercúrio como eletrodo de trabalho. Este eletrodo possui um reservatório de mercúrio ligado a um tubo capilar de vidro com comprimento que pode variar de 5 a 20 cm e diâmetro interno de 0,02 a 0,05 mm. O mercúrio passa pelo tubo capilar através da ação da gravidade originando um fluxo constante de gotas idênticas de Hg com diâmetros que normalmente podem variar de 0,2 a 1 mm. Com o desenvolvimento da técnica e com auxílio dos recursos instrumentais, o gotejamento do mercúrio pode ser controlado por dispositivos eletromecânicos [16]. No início, os experimentos que utilizavam a técnica de onda quadrada eram realizados empregando o eletrodo gotejante de mercúrio (EGM) como eletrodo de trabalho. Neste eletrodo, o mercúrio flui constantemente, ocasionando mudanças em sua área superficial na medida em que a gota de mercúrio é formada. Por consequência, ocorrem inclinações na linha de base da rampa de potencial e a interpretação de dados experimentais torna-se mais complexa. A fim de solucionar este inconveniente, o EGM foi substituído pelo eletrodo de mercúrio no modo estático (EMGE), eletrodo de mercúrio de gota estática ou, do inglês, static mercury dropping electrode, (SMDE). Neste eletrodo, a gota é formada de tal modo que permaneça com tamanho constante durante todo o tempo despendido para a medida voltamétrica, não apresentando os problemas de área superficial que ocorrem ao se utilizar eletrodo gotejante de mercúrio [16].

Os eletrodos de mercúrio são capazes de formar amálgamas com vários íons metálicos, outra característica bastante atrativa deste eletrodo é a reprodutibilidade das medidas, com uma superfície que pode ser continuamente renovada minimizando vários tipos de interferências tornando as medidas altamente precisas [21]. Outra vantagem da utilização do eletrodo de mercúrio é o elevado sobrepotencial para a redução dos íons H^+ em soluções aquosas, o que permite trabalhar com este material em uma faixa de potencial negativo maior do que qualquer outro eletrodo de trabalho, chegando a alcançar um potencial de $-2,0 V$ vs. SCE. Entretanto, em potenciais acima de $+0,2 V$ vs. SCE ocorre a oxidação do mercúrio, o que implica em uma maior utilização deste material em experimentos que envolvem processos de redução [17].

Apesar da importância do mercúrio no desenvolvimento das técnicas voltamétricas modernas, o uso de eletrodos de Hg tem sido desencorajado ultimamente, devido a questões ambientais (o Hg apresenta elevada toxicidade) e devido a limitações práticas associadas ao

eletrodo gotejante de mercúrio, tais como: frequente entupimento do capilar, dificuldade para ser utilizado em análises *in situ* e em condições hidrodinâmicas. O eletrodo de Hg também apresenta alguns problemas nas determinações de íons metálicos, pois o íon metálico reduzido na superfície do mercúrio pode difundir para dentro da gota de Hg resultando em ligações Hg-M. Além disso, quando mais de uma espécie metálica está presente em solução, pode ocorrer a formação de compostos intermetálicos na gota de Hg, por exemplo, o intermetálico Cu-Zn que se forma quando Cu^{2+} e Zn^{2+} estão presentes em solução. O processo de reoxidação de compostos intermetálicos acontece em um potencial diferente daquele dos respectivos metais, ocasionando problemas na resolução de picos adjacentes o que pode introduzir erros nas determinações destes metais [17]. Assim, as técnicas voltamétricas modernas utilizam eletrodos sólidos como eletrodo de trabalho, sendo necessários materiais com boa condutividade elétrica e quimicamente inertes.

Dentre os materiais empregados como eletrodo de trabalho em voltametria destacam-se: eletrodos a base de carbono (carbono vítreo, pirolítico, pasta de carbono, etc.); metais nobres (Pt, Au), filmes metálicos tais como Bi, Sb, Hg. As características atrativas desses eletrodos sólidos incluem maior robustez e menor toxicidade quando comparados aos eletrodos de mercúrio [16]. Portanto, diante da variedade de materiais que podem ser empregados como eletrodos de trabalho, nota-se a importância do desenvolvimento de novos materiais em eletroanálise com características semelhantes as do mercúrio, mas com baixa toxicidade e elevada sensibilidade.

1.4.1 Eletrodos de filme de bismuto

Os eletrodos de filme de bismuto (BiFEs) são amplamente empregados para a determinação de vários metais por voltametria de redissolução anódica desde a sua introdução por Wang e colaboradores em 2000 [22]. O bismuto, além de apresentar algumas das propriedades vantajosas do Hg, tais como: elevado sobrepotencial para a redução de hidrogênio, alta capacidade para formação de ligas metálicas e baixas correntes residuais [23,24]; apresenta ainda como vantagem adicional o fato de ser substancialmente menos tóxico do que o mercúrio [25]. Outras características vantajosas dos eletrodos de filme de bismuto incluem: facilidade de preparo, baixo custo e insensibilidade ao oxigênio dissolvido. [26,27]. Vários materiais a base de carbono podem ser utilizados em eletroanálise para o crescimento do filme de Bi [28], tais como carbono vítreo [29], pasta de carbono [30], grafite

[31], grafite de lapiseira [32], diamante dopado com boro [33], nanotubos de carbono [34] e eletrodos impressos de carbono [35].

O filme de bismuto pode ser crescido na superfície do eletrodo de trabalho por dois métodos, *in situ* ou *ex situ* [22,24]. O crescimento do filme *in situ* é realizado através da adição de uma solução aquosa de íons Bi^{3+} na célula eletroquímica contendo a solução da amostra a ser analisada, posteriormente os íons Bi^{3+} são eletrodepositados na superfície do eletrodo juntamente com o analito (M^{n+}) presente na solução da amostra através da aplicação de um potencial suficiente para a redução destes metais na superfície do eletrodo de trabalho formando o filme de bismuto. Portanto, no método de crescimento do filme de Bi *in situ* a pré-concentração do analito e a formação do filme na superfície eletródica acontecem simultaneamente conforme apresentam as reações 6 e 7 [28].



Este método de preparo para o crescimento do filme de Bi é realizado em condições de potencial controlado, sendo necessário realizar controle de algumas condições experimentais, tais como: potencial e tempo de eletrodeposição, além de se manter a velocidade de agitação da solução constante. É importante manter um controle rigoroso destes parâmetros, pois são os que mais influenciam no crescimento do filme de bismuto sobre o eletrodo de trabalho [28].

O método de crescimento do filme de bismuto *ex situ* consiste em uma etapa de eletrodeposição em um compartimento contendo uma solução aquosa de íons Bi^{3+} separado da solução (ou amostra) contendo o analito, nesta etapa ocorre a redução do bismuto na superfície do eletrodo de trabalho conforme mostrado na Reação 6. Posteriormente, o eletrodo de trabalho no qual foi realizado o crescimento do filme de bismuto é transferido para uma célula eletroquímica contendo a solução da amostra para realização das medidas voltamétricas na presença do analito [28].

Os eletrodos de filme de bismuto são atualmente utilizados para análise de inúmeros metais pesados, possibilitando a determinação de Mn, Cd, Pb e Zn [36]. A voltametria de redissolução anódica empregando-se BiFE pode ser utilizada para quantificação de íons metálicos em vários tipos de amostras tais como Cd e Pb em amostras de água [19], Sn em amostras de biodiesel [37], Pb em querosene [38], Cd em solo [39] e Pb e Zn em amostras de cabelo [40]. Utilizando a voltametria de onda quadrada, os íons Tl(I), Cu(II), In(III) e Hg(II)

também podem ser quantificados [41]. A voltametria de redissolução adsortiva também possibilita a determinação de outros metais tais como Co em amostras de solo [39] e ainda Ni e Co em amostras de fluídos biológicos [42]. Portanto, os eletrodos de filme de bismuto têm se mostrado extremamente atrativos para a determinação voltamétrica de diversos metais pesados em diferentes tipos de amostras.

1.4.2 Eletrodos de pasta de carbono

Os eletrodos de pasta de carbono (EPCs) foram introduzidos por Ralph N. Adams [43] em 1958 e, desde então, vêm sendo amplamente utilizados, tendo contribuído significativamente para o avanço da eletroquímica e eletroanálise [44]. A pasta de carbono utilizada para a fabricação do eletrodo pode ser preparada através da mistura do carbono com um líquido orgânico (aglutinante) até a obtenção de uma mistura uniforme. Esta mistura é empregada para a construção do eletrodo com o auxílio de um suporte quimicamente inerte (como Teflon[®]) com diâmetro interno de aproximadamente 3 mm contendo um bastão metálico (êmbolo) para realizar o contato elétrico com a pasta de carbono. A pasta de carbono deve ser devidamente compactada dentro do suporte e a superfície do eletrodo de pasta de carbono perfeitamente lisa e sem bordas para um melhor desempenho do eletrodo de pasta de carbono nas medidas eletroquímicas [45].

Vários tipos e aglutinantes podem ser utilizados para o preparo da pasta de carbono, dentre eles destacam-se o óleo mineral [46], hidrocarbonetos alifáticos [47] e aromáticos [48], óleo de silicone [49] e hidrocarbonetos halogenados [45]. A maior parte dos eletrodos de pasta de carbono é preparada empregando pó de grafite comercial [43]. No entanto, outros tipos de materiais podem ser utilizados juntamente com o pó de grafite para o preparo de EPCs tais como carbono black [50], pó de carbono vítreo [51], nanofibras de carbono [52] e nanotubos de carbono [53]. Portanto, nota-se a diversidade de materiais que podem ser empregados no preparo de eletrodos de pasta de carbono para a realização da mistura entre carbono e aglutinante para a posterior utilização em experimentos eletroquímicos e eletroanalíticos.

Uma característica importante dos eletrodos de pasta de carbono é a baixa toxicidade, pois os EPCs são materiais completamente não tóxicos [44], assim, estes eletrodos podem ser utilizados sem o risco de ocasionar problemas de contaminação/intoxicação e futuros problemas ambientais. Além disso, eles apresentam várias características atrativas tais como

rápido e fácil preparo [45], baixas correntes residuais [43], superfícies eletródicas totalmente renováveis, compatibilidade para estudos eletroquímicos de inúmeras espécies orgânicas e inorgânicas [48] e baixo custo [49]. A diversidade de materiais que podem ser empregados no preparo dos eletrodos de pasta de carbono também é outra característica bastante atrativa para o emprego destes eletrodos em eletroanálise.

Além da mistura de aglutinante e carbono para a formação da pasta de carbono, outros materiais podem ser adicionados à pasta para a modificação dos EPCs a fim de melhorar o desempenho analítico dos mesmos. Os eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificados têm sido utilizados desde 1960 por Kuwana e French [43]. Posteriormente, ocorreu a propagação do uso de eletrodos quimicamente modificados através dos estudos realizados por Murray [54,55], e após também por Wang [43]. Atualmente, vários tipos de eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificados vêm sendo desenvolvidos para a determinação de inúmeras espécies inorgânicas e orgânicas em diversos tipos de amostras de forma rápida, simples e sem o risco de contaminações.

1.4.3 Eletrodos de pasta de carbono modificados com bismuto

A modificação química dos EPCs é uma etapa bastante importante em eletroanálise, pois permite uma melhora significativa na sensibilidade, desempenho analítico e estabilidade dos eletrodos de trabalho. Os eletrodos de pasta de carbono têm sido quimicamente modificados com vários íons metálicos, dentre eles destacam-se os EPCs modificados com mercúrio [56], estanho [57] e bismuto [58]. Contudo, os eletrodos de pasta de carbono modificados com bismuto são vantajosos, pois apresentam baixa toxicidade além de várias propriedades eletroquímicas importantes, tais como: amplo intervalo de potencial, baixa sensibilidade ao oxigênio dissolvido e alta capacidade para formação de ligas com vários metais [24].

Os eletrodos modificados com bismuto são comumente preparados através da modificação com filmes de Bi crescidos *in situ* [30] ou *ex situ* [59]. Outro tipo de modificação bastante utilizada é a modificação dos eletrodos de pasta de carbono com Bi_2O_3 , este método envolve a incorporação do Bi_2O_3 no eletrodo por meio da mistura do mesmo na pasta de carbono, seguido de uma redução eletroquímica do Bi^{3+} para Bi^0 [60]. A utilização de nanoestruturas de bismuto é outro tipo de modificação bastante promissora, pois permite que as propriedades eletroquímicas do bismuto sejam combinadas com as características dos

nanomateriais [58], as quais se destacam a alta condutividade, elevada área superficial, estabilidade mecânica, eficiência no transporte de massa e elevada capacidade de transferência eletrônica [61,62].

Dois métodos interessantes para a modificação de eletrodos de pasta de carbono com nanoestruturas de bismuto foram descritos na literatura: o primeiro sintetiza as nanopartículas a partir de Bi metálico [63], enquanto o segundo, sintetiza as nanopartículas por meio da redução de Bi^{3+} empregando NaBH_4 [64]. No entanto, estes dois métodos são demorados, necessitando de uma complexa instrumentação e com grande geração de resíduos. Uma alternativa é a utilização de materiais funcionalizados que possuem interação com os íons Bi^{3+} , o que permite uma eficiente pré-concentração destes íons na superfície do eletrodo para a posterior redução eletroquímica do bismuto e a formação de nanoestruturas de Bi na superfície do eletrodo de pasta de carbono [58]. Portanto, a modificação dos eletrodos de pasta de carbono com materiais funcionalizados que possuem interação com os íons Bi^{3+} é um método de modificação bastante atrativo, pois permite a formação de nanoestruturas de Bi na superfície do eletrodo, melhorando significativamente a sensibilidade e o desempenho analítico do eletrodo de pasta de carbono. Além disso, este método de modificação é bastante rápido e de baixo custo.

Os eletrodos de pasta de carbono também podem ser modificados com resinas de troca iônica para a determinação de metais [65], estas resinas possuem polímeros de estireno e divinilbenzeno e podem ser classificadas como resinas trocadoras básicas ou ácidas. As resinas básicas (ou aniônicas) possuem sais quaternários de amônia ($-\text{CH}_2-\text{NR}_3^+$) ao passo que as resinas fortemente ácidas (ou catiônicas) são funcionalizadas com grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3^-\text{H}^+$) [66]. Existem várias resinas de troca iônica comerciais disponíveis no mercado com grande estabilidade química e alta capacidade de troca em uma ampla faixa de pH. Dentre as resinas ácidas, a resina de troca catiônica Amberlite[®] IR 120 pode ser empregada como modificador de eletrodos de pasta de carbono para a pré-concentração e determinação de Pb^{2+} em amostras de etanol combustível [67] podendo ser também utilizada para a determinação de metais em outros tipos de amostras. Os íons Bi^{3+} podem ser pré-concentrados na superfície de EPCs quimicamente modificados com a resina Amberlite[®] IR 120, possibilitando a formação de nanoestruturas de bismuto na superfície do eletrodo de pasta de carbono para uma posterior utilização na quantificação de íons metálicos em vários tipos de amostras.

Portanto, o desenvolvimento de eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificados com a resina catiônica Amberlite[®] IR 120 e bismuto para a determinação de íons metálicos é um método bastante viável que pode ser utilizado de forma simples, rápida, de

baixo custo e com o um desempenho analítico semelhante ou superior ao obtido com outros tipos de modificadores.

1.5 Zinco

O zinco é um metal indispensável ao organismo humano presente em várias enzimas e proteínas, atuando com funções catalíticas, estruturais e reguladoras [68]. Nos animais, o consumo menor que 500 ppm de zinco não oferece risco à saúde, mas altas concentrações podem ocasionar problemas de contaminação e intoxicação [5]. Plantas deficientes em zinco são menos desenvolvidas, com internódios curtos e folhas lanceoladas. Tal fato é justificado pela participação do zinco na síntese do aminoácido triptofano, precursor do ácido indol acético, um hormônio do crescimento [69]. Diante de tantos aspectos importantes, nota-se a relevância da determinação de zinco no meio ambiente, onde se deve ter um controle de sua concentração e propagação para prevenção e remediação, evitando futuros problemas ambientais.

Os produtos industrializados contendo zinco, também devem ser analisados com cuidado, para que não ocorra contaminação após seu consumo. No entanto, a deficiência de zinco é mais comum do que a contaminação com este metal [70]. Diversos suplementos alimentares e polivitamínicos contêm Zn^{2+} e a determinação do teor desse metal nessas formulações é muito importante para fins de controle de qualidade. Nesse contexto, verifica-se que o desenvolvimento de métodos analíticos capazes de quantificar Zn^{2+} de maneira simples, rápida, confiável e com baixo custo é extremamente desejável, podendo contribuir tanto para preservação e remediação ambiental quanto para o controle de qualidade de medicamentos consumidos pela sociedade em geral.

A voltametria de redissolução anódica é bastante utilizada para a determinação de zinco em amostras de águas naturais, podendo também ser aplicada em outros tipos de amostras [40,71]. No entanto, a técnica apresenta alguns inconvenientes para quantificação de zinco. Um dos maiores problemas está na interferência com outros metais, como é o caso do cobre. O cobre gera grande interferência na determinação de zinco, pois o composto intermetálico Cu-Zn formado traz problemas nas medidas voltamétricas, para contornar este problema adiciona-se gálio, forma-se então o composto intermetálico Cu-Ga que mascara o cobre, permitindo a determinação do Zn^{2+} sem interferência [23,72].

Outra dificuldade encontrada para a determinação de Zn^{2+} por voltametria de redissolução anódica é que a redução do Zn^{2+} ao estado metálico ocorre em potenciais extremamente negativos, nos quais ocorre também a redução de H^+ em grande extensão. A intensa redução de H^+ na superfície do eletrodo gera muitas bolhas de $H_{2(g)}$, o que traz muitos inconvenientes, tais como: perda de repetitividade, baixa eficiência de corrente para a eletrodeposição do Zn^{2+} , danos na superfície do eletrodo, caso este seja um eletrodo compósito ou de filme metálico [73,74]. Entretanto, os eletrodos de filme de bismuto são promissores para a determinação de Zn^{2+} , pois apresentam elevado sobrepotencial para a redução do H^+ e elevada capacidade para a formação de ligas metálicas [25].

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo geral preparar eletrodos quimicamente modificados com bismuto e empregá-los no desenvolvimento de métodos voltamétricos para a quantificação de zinco.

Os objetivos específicos do trabalho em questão podem ser divididos em duas partes:

I) Desenvolver um método de pré-tratamento de amostra para extração de zinco em amostras de formulações farmacêuticas e de materiais artísticos para pintura que consiga extrair o Zn^{2+} da matriz da amostra com eficiência, agilidade, simplicidade e ainda com pouca geração de resíduos.

II) Desenvolver eletrodos modificados com filmes de bismuto crescidos *in situ* e eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificados com nanoestruturas de bismuto para a quantificação de Zn^{2+} em amostras de formulações farmacêuticas e de materiais artísticos para pintura contendo zinco empregando a voltametria de redissolução anódica de onda quadrada combinada ao procedimento de pré-tratamento de amostra desenvolvido.

CAPÍTULO 3

PROCEDIMIENTO

EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico e todas as soluções foram preparadas com água ultrapura (ASTM tipo I), com resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, produzida por um sistema de ultrapurificação da marca Megapurity[®] (Billerica, EUA).

Diferentes soluções de eletrólito de suporte foram utilizadas com o intuito de avaliar o efeito do eletrólito de suporte na redissolução anódica de Zn^{2+} sobre filmes de bismuto crescidos *in situ* em eletrodo de carbono vítreo. Os sais utilizados para o preparo das soluções de eletrólitos de suporte de KCl, KNO_3 e o ácido acético glacial foram todos obtidos da Vetec (Rio de Janeiro, Brasil) e acetato de sódio sólido da Merck (Darmstadt, Alemanha). As soluções extratoras utilizadas foram preparadas com NaOH e HNO_3 , ambos reagentes obtidos da Vetec (Rio de Janeiro, Brasil). No estudo do pH foram utilizadas soluções tampão acetato e tampão fosfato, as soluções tampão fosfato foram preparadas com KH_2PO_4 e K_2HPO_4 ambos da Vetec (Rio de Janeiro, Brasil). Para o ajuste do pH das soluções foi utilizado uma solução aquosa de NaOH.

As soluções estoque de zinco foram preparadas diariamente a partir da diluição de uma solução de Zn^{2+} 1000 mg L^{-1} padrão de absorção atômica (Fluka, St. Louis, MO, EUA) no eletrólito de suporte. A solução de Bi^{3+} $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada através da dissolução de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) em uma solução aquosa 10% (v:v) de HNO_3 (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil). Estas soluções foram utilizadas para o preparo de soluções de Bi^{3+} através da diluição em água ultrapura para produzir uma solução estoque de Bi^{3+} $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$. Alíquotas desta solução $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de Bi^{3+} foram transferidas para a célula eletroquímica de acordo com a concentração de bismuto desejada. Todos os experimentos voltamétricos foram realizados com a solução $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de Bi^{3+} e com os padrões de Zn^{2+} recém-preparados.

Os eletrodos de pasta de carbono foram preparados utilizando pó de grafite com diâmetro de partícula menor do que $20 \mu\text{m}$ e pó de carbono vítreo com partículas esféricas de $2\text{-}12 \mu\text{m}$ ambos obtidos da Sigma–Aldrich (St. Louis, MO, EUA). Os aglutinantes empregados no preparo dos EPCs foram óleo mineral Nujol[®] (Sigma–Aldrich, St. Louis, MO, EUA) e parafina sólida da Synth (São Paulo, Brasil). Dois modificadores foram utilizados no preparo dos eletrodos de pasta de carbono, nanotubos de carbono de paredes múltiplas obtidos da Sigma–Aldrich (St. Louis, MO, EUA) e a resina de troca iônica fortemente ácida Amberlite[®] IR120 (Fluka, St. Louis, MO, EUA).

3.2 Eletrodos de trabalho

3.2.1 Eletrodo de carbono vítreo

O eletrodo de carbono vítreo empregado neste trabalho consistiu em um disco de carbono vítreo com 2 mm de diâmetro embutido em um corpo de Teflon, sendo o contato elétrico promovido por uma haste de latão. Estes eletrodos são produzidos no Instituto de Química da Unesp de Araraquara e comercializados via Fundação de Apoio a Ciência Tecnologia e Educação (FACTE). O eletrodo de carbono vítreo foi polido sobre tecido de polimento metalográfico naplan (Metalotest[®]) imobilizado em uma superfície lisa. Os polimentos foram realizados empregando-se uma solução abrasiva de alumina com diâmetro de partícula de 0,5 μm , seguido de uma lavagem com água ultrapura. O eletrodo de carbono vítreo foi polido diariamente, antes do início de cada estudo voltamétrico.

3.2.2 Eletrodos de pasta de carbono

Inicialmente, foram preparados eletrodos de pasta de carbono com proporção em massa de 70 % de carbono (pó de grafite ou pó de carbono vítreo) e 30 % de aglutinante (parafina ou Nujol[®]). A pasta de carbono foi preparada misturando o carbono com o aglutinante por aproximadamente 10 min até a obtenção de uma mistura uniforme. No preparo da pasta com parafina, a mesma foi previamente fundida em banho aquecido. Após a fusão da parafina, esta foi misturada ao pó de carbono por cerca de 10 min, tempo necessário para que a pasta adquirisse uma consistência uniforme. Posteriormente, cada pasta de carbono foi introduzida e compactada em um suporte cilíndrico de Teflon[®], contendo um êmbolo de cobre como contato elétrico.

Dois EPCs quimicamente modificados foram preparados, os modificadores utilizados foram Amberlite[®] IR120 (Amb) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT). Os eletrodos modificados foram preparados com proporção em massa de 65 % de pó de carbono vítreo, 30 % de parafina e 5 % Amb ou MWCNT. Os nanotubos de carbono foram tratados com uma mistura de $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{SO}_4$ (3:1 v/v) durante 4 h em temperatura ambiente. A suspensão obtida foi centrifugada e lavada várias vezes com água ultrapura até que a água de lavagem apresentasse pH próximo a 7. Posteriormente, os MWCNT foram secos a uma temperatura de 80 °C durante 24 h. Este tratamento dos MWCNTs foi realizado previamente a utilização do modificador no preparo dos EPCs.

Outro EPC quimicamente modificado foi preparado com 65 % de pó de carbono vítreo, 25 % de parafina e 10% Amb. No preparo dos eletrodos modificados, cada modificador foi adicionado ao pó de carbono vítreo e realizou-se a mistura com almofariz e pistilo por aproximadamente 20 min até a obtenção de uma mistura uniforme. Posteriormente, o pó de carbono vítreo modificado foi empregado para preparar os EPCs de forma análoga aos EPC não modificados utilizando a parafina como aglutinante.

Todos os EPCs preparados foram polidos primeiramente sobre papel sulfite e, posteriormente, sobre papel impermeável devidamente afixados em uma placa de vidro até que o eletrodo apresentasse uma superfície lisa, uniforme e brilhante. Posteriormente, os EPCs foram transferidos para a célula eletroquímica contendo o eletrólito de suporte para o registro de 25 ciclos sucessivos com varredura de potencial de -1,3 e +0,5 V *vs.* Ag/AgCl, KCl_{sat} a 100 mV s⁻¹ através da técnica de voltametria cíclica. Este procedimento foi realizado previamente a realização de cada experimento empregando os eletrodos de pasta de carbono.

3.2.3 Eletrodo de pasta de carbono modificado com Amberlite® IR120 e Bi³⁺

O eletrodo quimicamente modificado com 65 % de pó de carbono vítreo, 25 % de parafina e 10% Amb (EPCAmb) também foi modificado com íons Bi³⁺.

O processo de modificação do EPCAmb com bismuto consiste em três etapas:

- i) Imobilização de Bi³⁺: Imersão do EPCAmb em uma solução de Bi³⁺ preparada no eletrólito de suporte mantida sob agitação (em circuito aberto) por um tempo pré-definido;
- ii) Lavagem: Imersão do EPCAmbBi em um béquer de 10 mL contendo água ultrapura;
- iii) SW-ASV: Transferência do EPCAmbBi para a célula voltamétrica e registro de voltamogramas de redissolução anódica de onda quadrada.

Este procedimento de modificação do EPCAmb com bismuto foi realizado previamente a realização de cada estudo voltamétrico. Com este procedimento, consegue-se imobilizar os íons Bi³⁺ na superfície do EPCAmb por meio das atrações eletrostáticas entre o cátion metálico e os grupos sulfônicos da resina Amberlite® IR120. Posteriormente, o Bi³⁺ imobilizado é reduzido a bismuto metálico durante o procedimento de voltametria de redissolução anódica, formando as nanoestruturas de bismuto metálico.

3.3 Instrumentação

Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados empregando-se um potenciostato/galvanostato Autolab (Eco Chemie, Utrecht, Holanda), modelo μ Autolab tipo III interfaceado a um microcomputador e gerenciado pelo software GPES versão 4.9. Foi utilizada uma célula eletroquímica de três eletrodos à temperatura ambiente em um compartimento único preenchido com 10 mL de eletrólito de suporte. Os eletrodos de referência e auxiliar empregados foram de: Ag/AgCl imerso em solução saturada de KCl e fio de platina em espiral, respectivamente. Os eletrodos de trabalho empregados foram de filme de bismuto crescidos sobre carbono vítreo e pasta de carbono quimicamente modificado com Amberlite[®] IR 120 e nanoestruturas de bismuto.

O pH das soluções foi medido com um pHmetro (HANNA) modelo HI 3221 com um eletrodo de vidro combinado. As imagens da superfície do EPCAmbBi foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico de varredura Carl Zeiss modelo EVOMA-10.

3.4 Otimização dos parâmetros experimentais

3.4.1 Eletrodo de filme de bismuto

Inicialmente, foi realizada a escolha do melhor eletrólito de suporte e potencial de eletrodeposição (Ed) para a redissolução anódica do Zn^{2+} na presença do filme de bismuto. Os eletrólitos estudados foram: KCl, KNO_3 e tampão acetato (pH = 4,5), todos com concentração igual a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

O filme de Bi foi crescido *in situ* sobre o carbono vítreo em condições de potencial controlado e por tempo definido após a adição de uma alíquota da solução estoque de Bi^{3+} $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ à célula eletroquímica. Os experimentos foram realizados em diferentes concentrações de Bi^{3+} na célula eletroquímica, as concentrações de bismuto estudadas foram 1; 2; 3; 4; 5 e $6 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. O tempo de eletrodeposição (Td) foi variado de 30 a 300 s para cada concentração do filme de Bi, visando escolher o melhor Td e a melhor concentração de Bi^{3+} na célula eletroquímica para o crescimento dos filmes de Bi.

Posteriormente, foi realizada a otimização dos parâmetros da técnica de voltametria de onda quadrada. Os parâmetros otimizados foram f, E_{sw} e E_{etapa} . Estas condições foram otimizadas no decorrer do trabalho, visando estabelecer as condições ideais para a detecção voltamétrica do Zn^{2+} . Curvas analíticas foram construídas empregando as condições

otimizadas, variando a concentração de Zn^{2+} de 0,5 a 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ utilizando o BiFE crescido *in situ* sobre carbono vítreo.

3.4.2 Eletrodo de pasta de carbono modificado com Amberlite® IR 120 e Bi^{3+}

Inicialmente, foi realizada a escolha da melhor concentração da solução de Bi^{3+} para a imobilização de Bi^{3+} em condições de circuito aberto no EPCAmb. Neste estudo a concentração de Bi^{3+} foi variada de 0,1 a 1,0 mmol L^{-1} . Posteriormente, diferentes tempos de pré-concentração (circuito aberto) de Bi^{3+} foram estudados, os tempos avaliados foram 0,5; 1,0; 3,0 e 5,0 min.

Posteriormente, foi realizada a escolha do melhor pH para a pré-concentração do bismuto no EPCAmb. Neste estudo o pH da solução de Bi^{3+} e do eletrólito de suporte foi variado de 4,5 a 6,2. Posteriormente, os parâmetros da técnica de voltametria de redissolução anódica de onda quadrada foram otimizados. Os parâmetros otimizados foram E_d , T_d , f , E_{sw} e E_{etapa} . Curvas analíticas foram construídas empregando as condições otimizadas, variando a concentração de Zn^{2+} na célula eletroquímica de 0,05 a 8,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

3.5 Procedimento analítico

3.5.1 Eletrodo de Filme de bismuto

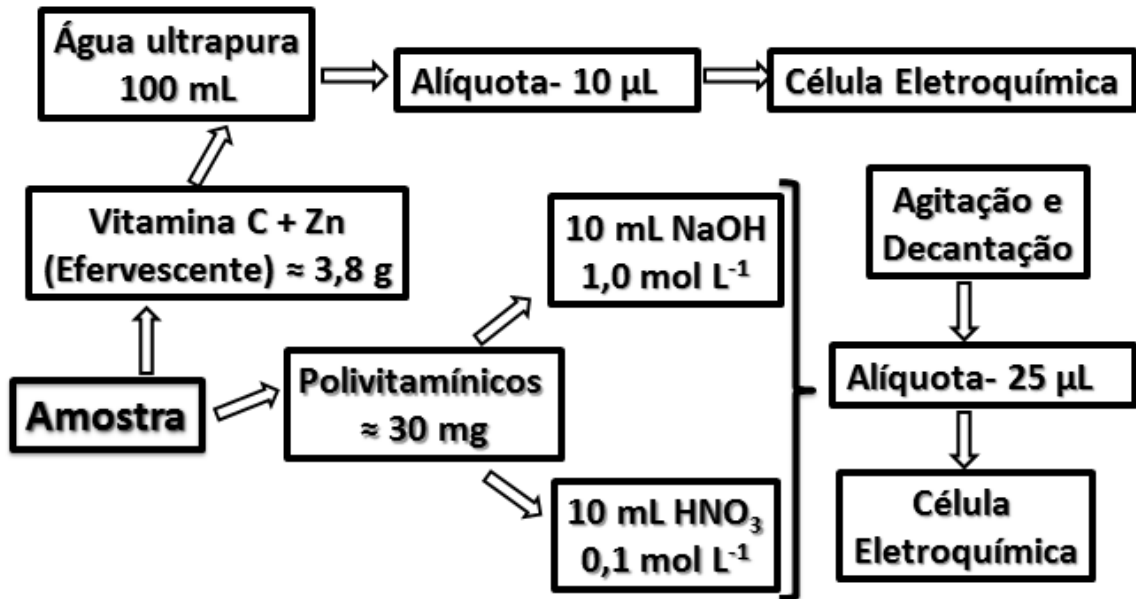
Todos os estudos analíticos foram realizados através da técnica de voltametria de redissolução anódica de onda quadrada empregando uma solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} pH = 4,5. O procedimento analítico envolveu três etapas:

- i) Eletrodeposição de Bi^{3+} e Zn^{2+} sob condições controladas de potencial;
- ii) Registro de voltamogramas de redissolução anódica de onda quadrada;
- iii) Limpeza eletroquímica da superfície através da aplicação de +0,5 V (vs. $Ag/AgCl, KCl_{sat}$) por 30 s em uma solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} .

Realizou-se a quantificação de Zn^{2+} em amostras de medicamentos contendo a associação vitamina C+ Zn^{2+} (totalmente solúvel) e em duas amostras de formulações de polivitamínicos (parcialmente solúveis), sendo um deles específico para suplementação alimentar de gestantes. A Figura 7 apresenta o esquema do pré-tratamento de amostra

utilizado para a extração de zinco das amostras de polivitamínicos e formulações contendo a associação Vitamina C + Zn.

Figura 7: Esquema do pré-tratamento de amostra utilizado para a quantificação de zinco nas amostras de polivitamínicos e formulações contendo a associação Vitamina C + Zn.



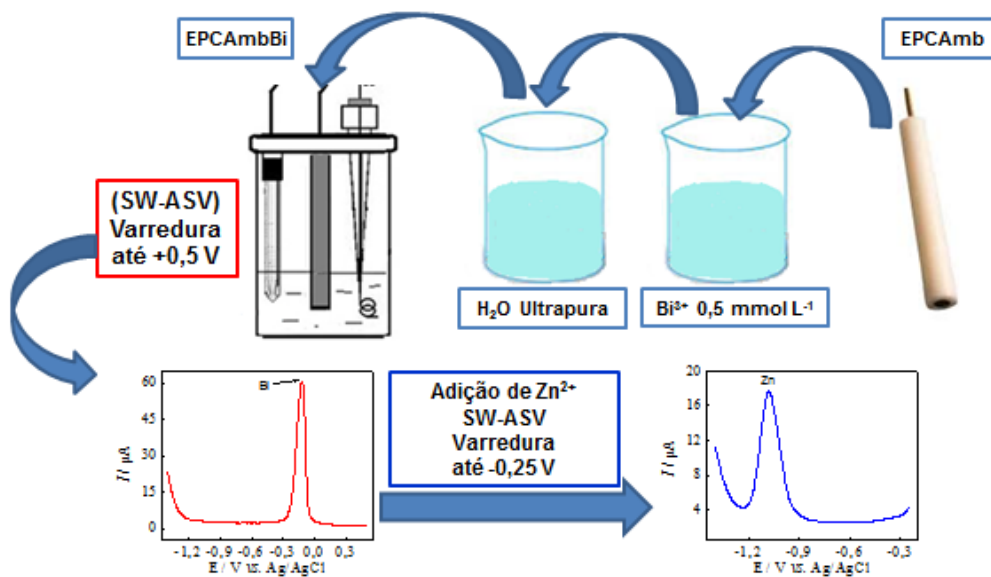
Para a amostra contendo vitamina C+ Zn^{2+} , foram macerados 10 comprimidos da amostra utilizando almofariz e pistilo e, em seguida, pesaram-se aproximadamente 3,8 g do produto macerado (correspondente a massa média de 1 comprimido), os quais foram dissolvidos em 100 mL de água ultrapura. Posteriormente, uma alíquota de 10 μ L desta solução foi adicionada à célula eletroquímica e o teor de zinco nesta amostra foi determinado utilizando o método da adição de padrões.

Para a quantificação de Zn^{2+} nas amostras de polivitamínicos, 20 comprimidos de cada amostra foram macerados (com almofariz e pistilo) e uma quantidade do pó macerado, correspondendo a aproximadamente 30 mg da amostra, foi pesada e transferida para 10 mL de uma solução aquosa de HNO_3 0,1 mol L^{-1} ou $NaOH$ 1,0 mol L^{-1} . Essa mistura foi mantida sob agitação por um intervalo de tempo seguido por um período de decantação do material não dissolvido. Posteriormente, uma alíquota de 25 μ L desta mistura foi adicionada à célula eletroquímica e o teor de Zn^{2+} nessas amostras foi determinado pelo método da adição de padrões. Nestes experimentos, todas as medidas foram realizadas em triplicata.

3.5.2 Eletrodo de pasta de carbono modificado com Amberlite® IR120 e Bi³⁺

Todos os estudos analíticos foram realizados através da técnica de voltametria de redissolução anódica de onda quadrada empregando uma solução aquosa de tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ pH = 5,5. A Figura 8 apresenta as etapas envolvidas no preparo do eletrodo modificado com Amberlite® e bismuto.

Figura 8: Etapas envolvidas no preparo do eletrodo modificado com Amberlite® IR120 e Bi³⁺.



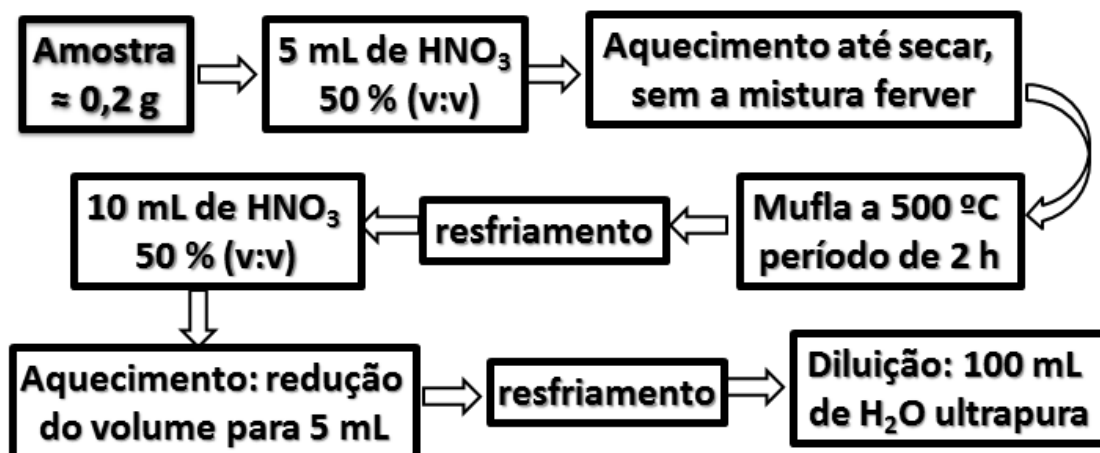
Conforme apresentado na Figura 8, o procedimento analítico envolve seis etapas:

- i) Imersão do EPCAmb em solução de Bi³⁺ 0,5 mmol L⁻¹ preparada em eletrólito de suporte mantida sob agitação (em circuito aberto) durante 30 s;
- ii) Imersão do EPCAmbBi em um béquer de 10 mL contendo água ultrapura;
- iii) Transferência do EPCAmbBi para a célula voltamétrica e registro de voltamogramas de redissolução anódica de onda quadrada;
- iv) Eletrodeposição de Zn²⁺ sob condições de potencial controlado;
- v) Registro de voltamogramas de redissolução anódica de onda quadrada;
- vi) Limpeza eletroquímica da superfície por meio da aplicação de -0,25 V (vs. Ag/AgCl, KCl_{sat}) por 60 s em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ pH = 5,5.

Realizou-se a quantificação de Zn^{2+} em três amostras de formulações de polivitamínicos, uma amostra de polvilho antisséptico (talco) e uma amostra de material artístico para pintura (giz pastel) todas parcialmente solúveis em água. Para a quantificação de Zn^{2+} nas amostras de polivitamínicos, adotou-se o mesmo procedimento de pré-tratamento da amostra descrito na seção 3.5.1. A quantificação de Zn^{2+} na amostra de polvilho antisséptico foi realizada através da pesagem de aproximadamente 11 mg da amostra seguida de uma extração em NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ da mesma forma realizada nas amostras de polivitamínicos. Posteriormente, uma alíquota de $10 \mu\text{L}$ desta mistura foi adicionada à célula eletroquímica e o teor de zinco nessas amostras foi determinado pelo método da adição de padrões.

A determinação de Zn^{2+} na amostra de material artístico para pintura foi realizada adicionando aproximadamente 20 mg da amostra em uma solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ empregando a extração alcalina da mesma forma que nas amostras de polivitamínicos. Entretanto, com um menor tempo de extração igual a 10 min. Posteriormente, uma alíquota de $10 \mu\text{L}$ desta mistura foi adicionada à célula eletroquímica e o teor de zinco nessas amostras foi determinado pelo método da adição de padrões. Nestes experimentos, todos os procedimentos foram realizados em triplicata. Estas amostras também foram submetidas ao procedimento de extração ácida ASTM (do inglês, *American Society For Testing Materials*) D335-85a, este estudo foi realizado utilizando as amostras de giz pastel branco e vermelho. A Figura 9 apresenta o esquema do procedimento de extração ácida ASTM D335-85a.

Figura 9: Esquema do procedimento de extração ácida ASTM D335-85a empregado no pré-tratamento das amostras de giz pastel.



A massa da amostra de giz pastel vermelho empregada foi de 0,1994 g e a de giz branco igual a 0,2080 g. Cada amostra foi tratada com um volume de 5 mL de HNO₃ 50 % (v:v) e a mistura foi aquecida em chapa de aquecimento até secar, sem permitir que as misturas fervessem. Posteriormente, o resíduo foi levado à mufla a 500 °C por um período de 2 h. Após o resfriamento das cápsulas de porcelana, estas foram levadas novamente para as chapas de aquecimento, foram adicionados 10 mL de HNO₃ 50 % (v:v) e as misturas foram mantidas sob aquecimento até que o volume fosse reduzido para aproximadamente 5 mL. Após o resfriamento, as misturas foram transferidas para balões volumétricos de 100 mL e o volume foi completando com água ultrapura.

CAPÍTULO 4

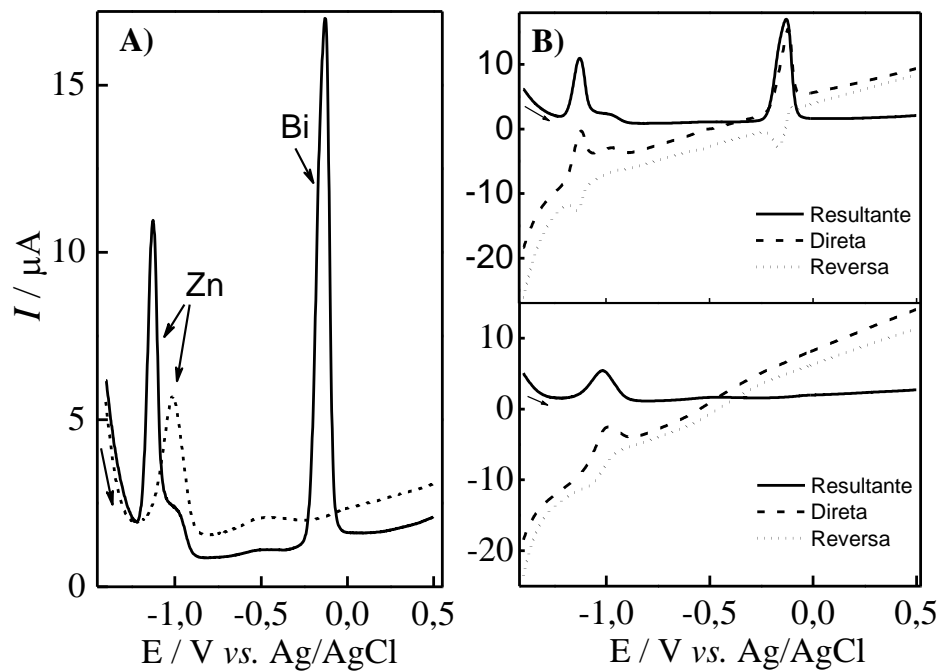
RESULTADOS

E DISCUSSÃO

4.1 Estudo do eletrólito de suporte

Inicialmente, a redissolução anódica do zinco foi estudada empregando um eletrodo de carbono vítreo (ECV) e um eletrodo de filme de bismuto crescido *in situ* sobre carbono vítreo, visando comparar o efeito do filme de Bi na resposta do Zn^{2+} . Para isso, foram registrados voltamogramas de redissolução anódica de onda quadrada (SW-ASVs) em uma solução de tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,5$) contendo $5,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} na ausência e na presença de $5,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Bi^{3+} . A Figura 10 apresenta os SW-ASVs registrados neste estudo.

Figura 10: A) SW-ASVs registrados em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,5$) na presença de $5,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} : (---) ausência de Bi^{3+} e (—) Presença de $5,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Bi^{3+} . B) Componentes resultante, direta e reversa da SW-ASV: ausência (abaixo) e presença de Bi^{3+} (acima). Condições voltamétricas: E_d : $-1,2 \text{ V}$; T_d : 120 s ; E_{sw} : 25 mV ; f : 25 Hz ; E_{etapa} : 2 mV .

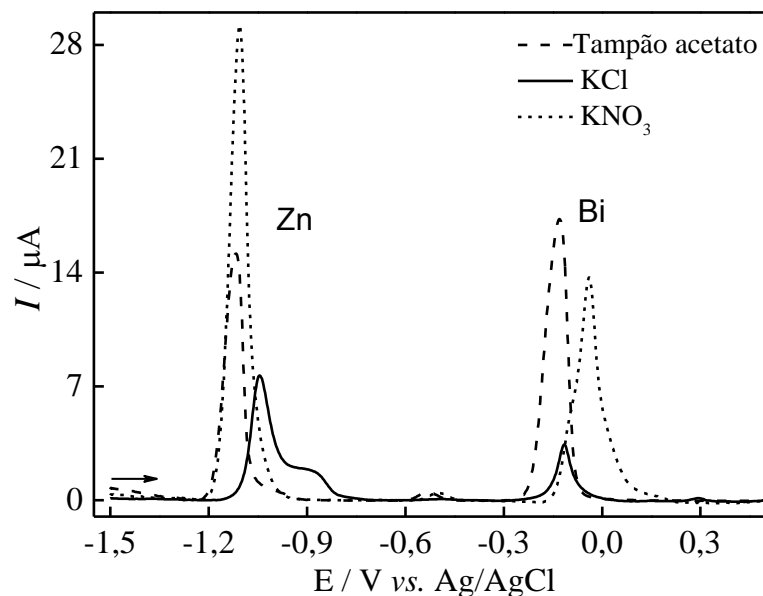


A Figura 10A mostra uma melhora significativa no sinal voltamétrico do zinco quando se emprega o BiFE para a redissolução anódica do zinco, produzindo um pico voltamétrico mais intenso e estreito do que o observado na ausência do BiFE. Este bom desempenho do BiFE pode ser explicado pela maior facilidade de nucleação de íons metálicos durante o processo de eletrodeposição quando se emprega o BiFE [24,75], o que aumenta a quantidade de metal eletrodepositado sobre o filme de bismuto comparado à quantidade depositada sobre o carbono vítreo. Este aumento na quantidade de metal eletrodepositado favorece a eletrodeposição das espécies metálicas em um único estado de adsorção (como uma solução

sólida com o Bi) fazendo com que os picos voltamétricos sejam mais intensos e estreitos [40,76,77]. No entanto, de acordo com Królicka *et al.* [73], o zinco não forma uma solução sólida com o Bi, sendo demonstrado por estes autores que ocorre um aumento na reversibilidade da oxidação do zinco quando se emprega o BiFE, o que resulta em uma melhora no desempenho voltamétrico para a determinação deste metal. Além disso, este trabalho também relata que o Zn co-depositado com o Bi é mais facilmente oxidado do que o Zn depositado sobre carbono vítreo, o que provoca um deslocamento do pico de redissolução anódica do Zn^{2+} para potenciais mais negativos quando comparado com o ECV. Este efeito pode ser observado na Figura 10A, na qual se observa que o pico voltamétrico da redissolução anódica do Zn^{2+} apresenta um potencial mais negativo com o BiFE do que com o ECV. Além disso, a Figura 10B mostra que a reversibilidade da oxidação do zinco é maior com o BiFE do que com o ECV, o que implica em uma maior contribuição da componente reversa para a corrente resultante com o BiFE. Portanto, estes resultados estão de acordo com os obtidos por Królicka *et al.* [73], sugerindo que as explicações e interpretações fornecidas por estes autores sejam plenamente aplicáveis às condições experimentais adotadas no presente trabalho.

A redissolução anódica do Zn^{2+} também foi avaliada em outros dois eletrólitos de suporte mantendo as mesmas condições voltamétricas. O mesmo estudo foi realizado empregando como eletrólito de suporte uma solução de KCl e KNO_3 , ambas com concentração igual a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os SW-ASVs são apresentados na Figura 11.

Figura 11: SW-ASV registrados na presença de Zn^{2+} e Bi^{3+} ambos $5,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ em diferentes eletrólitos de suporte, todos com concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Condições voltamétricas: $E_d: -1,5 \text{ V}$; $T_d: 120 \text{ s}$; $E_{sw}: 25 \text{ mV}$; $f: 25 \text{ Hz}$; $E_{etapa}: 2 \text{ mV}$. Voltamogramas com correção da linha de base.



Além dos picos do Zn^{2+} e do Bi^{3+} , a Figura 11 também apresenta um pico de pequena intensidade em $-0,5$ V, provavelmente de uma contaminação dos reagentes utilizados no preparo dos eletrólitos de suporte. Este pico também foi observado em alguns experimentos realizados com tampão acetato. Entretanto, a intensidade deste pico sempre foi bastante baixa não interferindo da resposta voltamétrica do Zn^{2+} e do Bi^{3+} .

A melhor resposta voltamétrica para o Zn^{2+} foi obtida em KNO_3 $0,1$ mol L^{-1} ao passo que a menor intensidade de sinal para o Zn^{2+} foi obtida empregando o KCl $0,1$ mol L^{-1} como eletrólito de suporte conforme apresentado na Figura 11. As soluções de KCl e KNO_3 possuem pH em torno de 3 em virtude do ácido proveniente da solução de Bi^{3+} adicionado à célula eletroquímica. Nos estudos realizados por Baldrianova *et al.* [78] foi observado que os BiFEs crescidos *in situ* preparados em soluções ligeiramente ácidas (com HNO_3) em ausência de íons acetato possibilitam uma melhor resposta voltamétrica para Cd e Pb. De acordo com estes autores, os íons acetato comprometem o desempenho analítico dos BiFEs crescidos *in situ* para medidas de Cd e Pb, o que pode ser atribuído à habilidade de coordenação dos íons acetato com estes metais. Estes autores relatam que a taxa de eletrodeposição de Pb e Cd a partir de complexos com acetato é mais baixa do que a partir de complexos aquosos, o que faz diminuir a resposta voltamétrica para o Cd e o Pb quando íons acetatos estão presentes em solução. Para o zinco isto também pode ser verdadeiro, o que poderia explicar a menor intensidade de sinal obtida em tampão acetato comparado com a resposta em KNO_3 $0,1$ mol L^{-1} (pH = 3) conforme apresentado na Figura 11.

Na solução de KCl , os picos voltamétricos do Zn^{2+} e do Bi^{3+} foram de menor intensidade do que os apresentados em solução de KNO_3 e tampão acetato indicando que esta solução não é adequada para a eletrodeposição destes metais. Esta baixa resposta voltamétrica obtida em KCl pode ser explicada pela habilidade de coordenação dos íons cloretos com íons metálicos, que converte os aqua-complexos $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ e $[Bi(H_2O)_4]^{3+}$ de cargas positivas em cloro-complexos de carga negativa, tais como: $ZnCl_4^{2-}$ e $BiCl_4^-$. Diferente dos íons acetato, os íons cloreto são capazes de complexar tanto Zn^{2+} quanto Bi^{3+} [79]. Portanto, é de se esperar que este ânion tenha uma influência maior do que o acetato no desempenho dos BiFEs crescidos *in situ*. De acordo com a literatura [79], os cloro-complexos de bismuto são relativamente estáveis ($\log \beta BiCl_n^{(n-3)-} = 2,4 - 6,6$ para $n = 1-6$ [80]) podendo dificultar a redução do Bi^{3+} a Bi^0 , o que pode resultar em uma menor quantidade de bismuto eletrodepositado e, por consequência, um pior desempenho analítico dos BiFEs. Outra possibilidade para explicar o pior desempenho do perfil voltamétrico do Zn^{2+} e do Bi^{3+}

observado em KCl é a precipitação do bismuto na forma de BiOCl. Esta precipitação é possível na interface eletrodo/solução mesmo em condições moderadamente ácidas, uma vez que a redução de íons hidrogênio pode causar um aumento local de pH, resultando na hidrólise do Bi^{3+} e a precipitação de BiOCl [73]. Portanto, a formação do composto insolúvel BiOCl comprometeria o perfil voltamétrico tornando os picos com baixa intensidade e reprodutibilidade conforme observado na Figura 11. Assim, a formação de cloro-complexos de bismuto e a precipitação de BiOCl é uma combinação que pode ser responsável pelo pior desempenho analítico dos BiFEs preparados na solução aquosa de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 3).

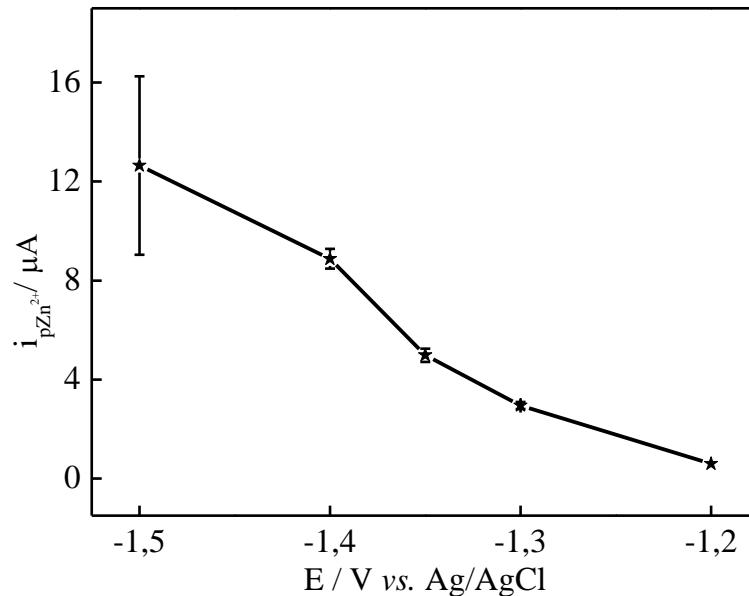
Apesar da melhor resposta voltamétrica para o Zn^{2+} obtida em solução de KNO_3 , foi observada uma diminuição contínua da intensidade dos picos voltamétricos para varreduras sucessivas, conduzindo a uma repetibilidade inaceitavelmente baixa. O procedimento de limpeza eletroquímica da superfície (+0,5 V por 30 s) foi empregado nestes estudos, porém, não foi capaz de evitar a perda gradativa de sinal. Este mesmo comportamento foi observado por Królicka *et al.* [73] quando o Zn^{2+} foi eletrodepositado em potenciais bastante negativos (-1,2 a -1,7). De acordo com estes autores, a falta de reprodutibilidade pode ser atribuída à formação de compostos insolúveis de bismuto tais como Bi_2O_3 que ficam na superfície do carbono vítreo após cada medida de redissolução. Como a quantidade de metais eletrodepositados aumenta (em solução de KNO_3) a quantidade dos produtos de oxidação na superfície do carbono vítreo também aumenta e, portanto, a queda do sinal para medidas voltamétricas sucessivas é mais pronunciada em KNO_3 .

Na solução de tampão acetato, este processo também ocorre, mas a quantidade de metais eletrodepositados e os produtos de oxidação que bloqueiam a superfície do eletrodo é menor do que no caso da solução de KNO_3 . Como consequência, foi observada uma melhor repetibilidade para o sinal voltamétrico do Zn^{2+} em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 4,5). A evolução de hidrogênio também pode comprometer a repetibilidade originando bolhas de hidrogênio que podem causar danos no filme de bismuto depositado ou bloquear parcialmente a superfície do eletrodo de carbono vítreo [81]. O pH 3 da solução de KNO_3 é consideravelmente menor do que o da solução de tampão acetato (pH = 4,5), ou seja, a evolução de hidrogênio é mais favorável na solução de KNO_3 do que na de tampão acetato. Com base nestes resultados, a solução de tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 4,5) foi escolhida como eletrólito de suporte para a realização dos experimentos subsequentes.

4.1.1 Otimização do potencial de eletrodeposição

Na otimização do potencial de eletrodeposição, a redissolução anódica do Zn^{2+} foi avaliada variando o potencial de eletrodeposição de -1,20 a -1,50 V empregando tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 4,5) como eletrólito de suporte, a concentração de Bi^{3+} e Zn^{2+} foi de $5,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. A Figura 12 apresenta o gráfico obtido da corrente de pico do Zn^{2+} em função do potencial de eletrodeposição.

Figura 12: Gráfico de $i_{p\text{Zn}^{2+}}$ em função do potencial de eletrodeposição em tampão acetato (pH = 4,5) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Td: 120 s; E_{sw} : 25 mV; f: 25 Hz; E_{etapa} : 2 mV. Presença de Zn^{2+} e Bi^{3+} ambos $5,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$.



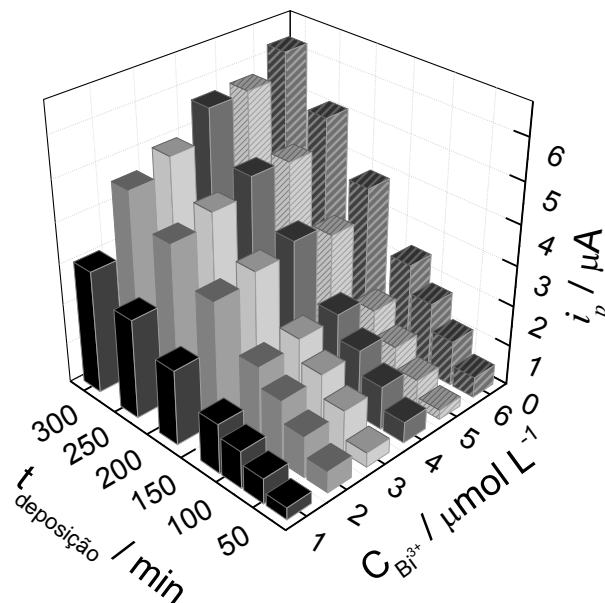
A utilização de potenciais de eletrodeposição mais negativos provoca um aumento no sinal analítico para o zinco em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O zinco apresenta um potencial de redissolução anódica bastante negativo e para que aconteça uma eletrodeposição eficiente sobre a superfície do eletrodo de trabalho é necessário o emprego de potenciais de eletrodeposição mais negativos. A Figura 12 mostra que nos potenciais de eletrodeposição de -1,30 e -1,40 V foi observado um grande aumento na corrente de pico do Zn^{2+} . Nestes potenciais, aparentemente, a evolução de hidrogênio não é favorecida, ou seja, a formação de bolhas de H_2 na superfície do carbono vítreo em virtude da redução do íon H^+ acontece em menor extensão provocando um dano menor na fina camada de Bi permitindo uma melhor formação do filme e uma eletrodeposição mais eficiente de Zn. Apesar do aumento no sinal analítico para a Zn^{2+} no potencial de -1,50 V, neste potencial a repetibilidade não foi aceitável

como a obtida nos potenciais de -1,30 e -1,40 V. Este comportamento também foi observado nos estudos de Królicka *et al.* [73] em um estudo realizado para a eletrodeposição de zinco empregando potenciais de eletrodeposição na faixa de -1,2 a -1,7 V em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ utilizando BiFEs. Segundo estes autores, uma baixa repetibilidade na resposta voltamétrica do Zn²⁺ foi observada em potenciais mais negativos em virtude da intensa evolução de hidrogênio que é favorecida nestes potenciais causando danos no filme de Bi crescido na superfície do eletrodo de trabalho. Portanto, os resultados obtidos experimentalmente estão de acordo com os descritos na literatura e o potencial de eletrodeposição de -1,40 V foi escolhido para a realização dos estudos posteriores, pois proporciona maiores sensibilidade e repetitividade nas medidas voltamétricas para Zn²⁺ utilizando o BiFE.

4.1.2 Otimização do tempo de eletrodeposição e da concentração de bismuto

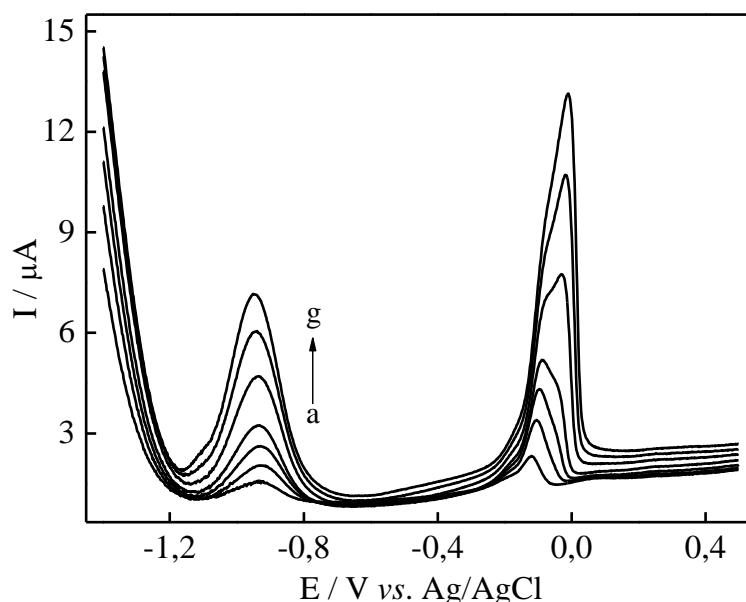
O tempo de eletrodeposição e a concentração de bismuto também foram otimizados, para isto fixou-se a concentração de Bi³⁺ e o tempo de eletrodeposição foi variado entre 30 e 300 s. Este estudo foi realizado para diferentes concentrações de Bi³⁺ no intervalo de 1 a 6 μmol L⁻¹. Os resultados obtidos nestes estudos são apresentados na Figura 13.

Figura 13: Gráfico de $i_{pZn^{2+}}$ em função do tempo de eletrodeposição e da concentração de Bi³⁺. Resultados obtidos em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH = 4,5). Ed: -1,40 V; E_{sw}: 25 mV; f: 25 Hz; E_{etapa}: 2 mV.



A Figura 13 mostra que o emprego de elevadas concentrações de Bi^{3+} e maiores tempos de eletrodeposição proporcionam um aumento na intensidade do sinal analítico para o Zn^{2+} . Entretanto, com o aumento destes parâmetros foi observado um alargamento do pico de redissolução anódica do Zn^{2+} . Além disso, o uso de elevados valores para Td compromete a frequência analítica do método. Foi observado que a concentração de Bi^{3+} de $4,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ foi a que forneceu picos voltamétricos intensos e relativamente estreitos, mesmo para maiores valores de Td, conforme ilustra a Figura 14.

Figura 14: Voltamogramas de onda quadrada registrados em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,5$); Bi^{3+} $4,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ e Zn^{2+} $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ em diferentes tempos de eletrodeposição: (a) 30; (b) 60; (c) 90; (d) 120; (e) 180; (f) 240 e (g) 300 s. Ed: $-1,40 \text{ V}$, E_{sw} : 25 mV ; f: 25 Hz ; E_{etapa} : 2 mV .

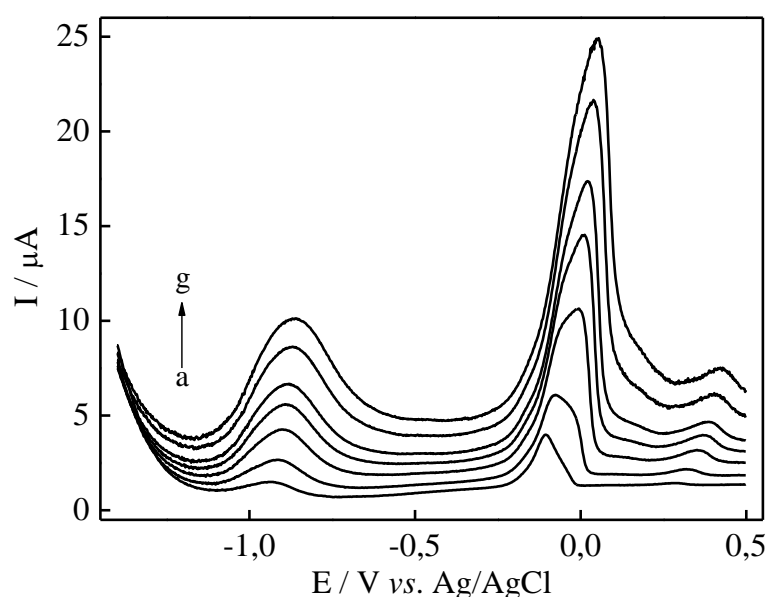


Com base nos resultados apresentados na Figura 14, a concentração de bismuto de $4,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ foi adotada como valor otimizado. Concentrações de Bi^{3+} maiores que $6,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ não foram estudadas, pois a literatura tem mostrado que concentrações de Bi^{3+} próximas a $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ causam uma diminuição do pico de redissolução anódica do Zn^{2+} [73,82]. Visando obter o melhor compromisso entre sensibilidade e frequência analítica, o Td de 180s foi adotado nos experimentos posteriores. Portanto, as condições otimizadas adotadas em todos os experimentos subsequentes foram: concentração de bismuto de $4,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ e tempo de eletrodeposição de 180 s.

4.1.3 Otimização dos parâmetros da técnica de voltametria de onda quadrada

Inicialmente, foi realizada a otimização da frequência a fim de proporcionar uma maior sensibilidade para a técnica. Neste estudo, variou-se a frequência de 10 a 200 Hz obtendo voltamogramas de onda quadrada para cada valor de frequência conforme apresenta a Figura 15.

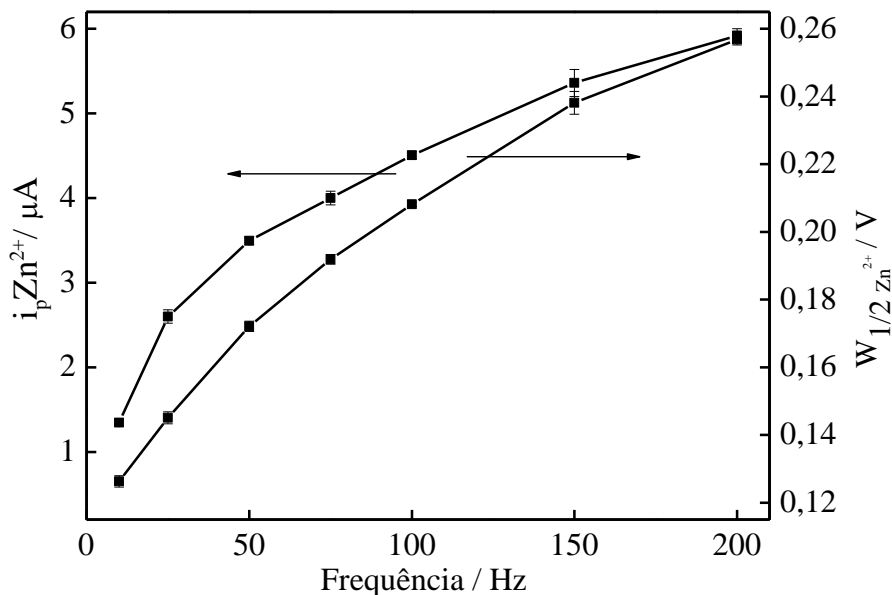
Figura 15: Voltamogramas de onda quadrada registrados em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,5$); Bi^{3+} $4,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e Zn^{2+} $5,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ em diferentes valores de frequência: (a) 10; (b) 25; (c) 50; (d) 75; (e) 100; (f) 150 e (g) 200 Hz. Ed: $-1,40 \text{ V}$, Td: 180 s ; E_{sw} : 25 mV ; E_{etapa} : 2 mV .



A Figura 15 mostra um aumento na linha de base dos voltamogramas de onda quadrada quando se emprega maiores valores de frequência. Este efeito pode ser explicado pelo aumento da corrente capacitiva em maiores valores de frequência. Portanto, valores elevados de frequência não são ideais para o emprego da técnica de voltametria de redissolução anódica de onda quadrada. A análise de íons metálicos em níveis traço requer baixos limites de detecção, o que não é possível quando se emprega um valor de frequência alto, que por sua vez provoca um aumento significativo na corrente residual dos SW-ASVs de acordo com os resultados apresentados na Figura 15.

Posteriormente, para uma melhor escolha da frequência foi feito um gráfico de corrente e largura de pico para Zn^{2+} em função da frequência conforme apresenta a Figura 16.

Figura 16: Corrente e largura de pico do Zn^{2+} em função da frequência em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,5$); Bi^{3+} $4,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e Zn^{2+} $5,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Ed: $-1,40 \text{ V}$, Td: 180 s ; E_{sw} : 25 mV ; E_{etapa} : 2 mV .

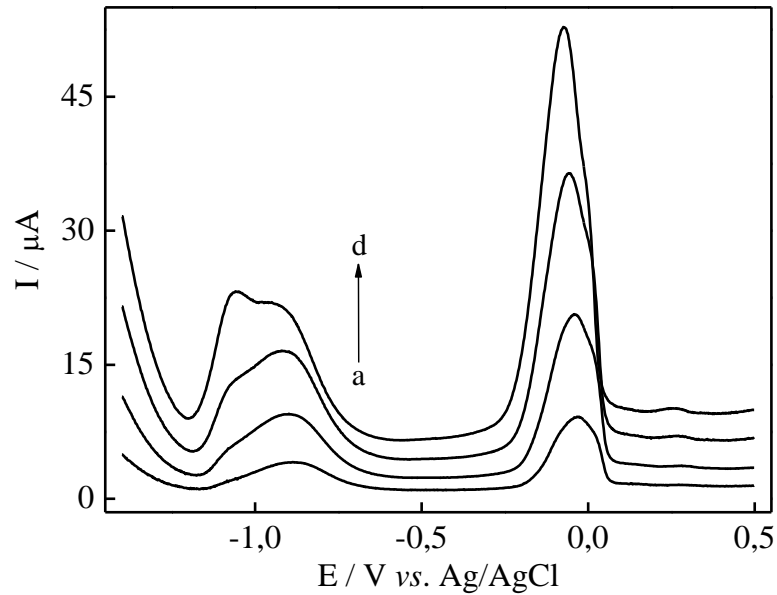


O aumento da frequência provoca um alargamento significativo nos picos de redissolução anódica para Zn^{2+} e Bi^{3+} . Este efeito traz problemas na determinação de metais em amostras, pois pode ocorrer a sobreposição de picos de outras espécies que possuem sinal perto destes metais, ocasionando erros nas análises de metais por meio desta técnica.

O valor escolhido de frequência foi de 100 Hz , a Figura 16 mostra que nesta frequência ocorre um ganho significativo de corrente de pico para Zn^{2+} sem um aumento muito pronunciado da largura do pico. Sendo, portanto, um ótimo valor de frequência para ser empregado nas medidas de onda quadrada para Zn^{2+} empregando o filme de Bi crescido *in situ* sobre carbono vítreo.

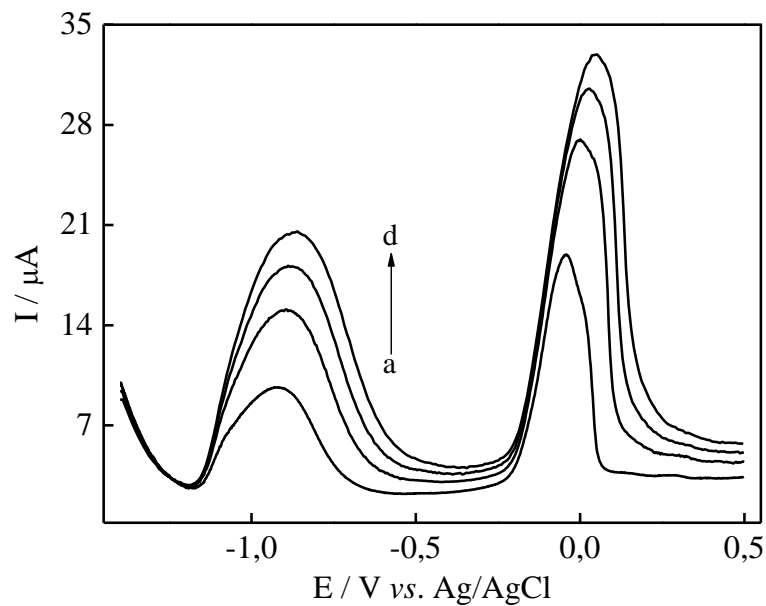
Outro parâmetro da voltametria de onda quadrada otimizado foi a amplitude de pulso, os valores estudados foram: 10 , 25 , 50 , e 75 mV . A Figura 17 mostra que a intensidade de sinal aumenta até 75 mV e ao mesmo tempo ocorre um alargamento para os picos de redissolução anódica do zinco e bismuto. O aumento da amplitude de pulso implica em uma maior corrente capacitiva, o que compromete a detectabilidade do método analítico proposto. Assim, o valor de amplitude de pulso escolhido foi de 25 mV , a fim de proporcionar uma melhora na detectabilidade do método proposto sem comprometer o perfil voltamétrico do zinco.

Figura 17: SW-ASV registrados em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,5$); Bi^{3+} $4,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e Zn^{2+} $5,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ em diferentes valores de amplitude de pulso: (a) 10; (b) 25; (c) 50 e (d) 75 mV. Ed: $-1,40 \text{ V}$, Td: 180 s; f: 100 Hz; E_{etapa} : 2 mV.



Após a otimização da amplitude de pulso, foram realizadas medidas voltamétricas variando o incremento de potencial (ou E_{etapa}) de 2 a 8 mV. A Figura 18 apresenta os resultados obtidos neste estudo.

Figura 18: Voltamogramas de onda quadrada registrados em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,5$); Bi^{3+} $4,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e Zn^{2+} $5,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ em diferentes valores de incremento de potencial: (a) 2; (b) 4; (c) 6 e (d) 8 mV. Ed: $-1,40 \text{ V}$, Td: 180 s; f: 100 Hz; E_{sw} : 25 mV.



A Figura 18 mostra que ocorre um ganho bastante significativo de corrente de pico para o Zn^{2+} à medida que os valores de incrementos de potencial são aumentados. Contudo, o pico do Zn^{2+} também sofre um alargamento acentuado para maiores valores de incremento de potencial mostrando que elevados valores deste parâmetro não são ideais para estudos de redissolução anódica de Zn^{2+} com BiFE. Portanto, a fim de proporcionar um bom perfil voltamétrico para o Zn^{2+} foi escolhido o incremento de potencial de 2 mV, este valor proporciona picos estreitos sem perda significativa na velocidade das medidas voltamétricas. Além disso, menores valores de incremento de potencial proporcionam maior resolução aos voltamogramas de onda quadrada. A Tabela 1 apresenta os parâmetros da SW-ASV avaliados no estudo de otimização empregando o BiFE com os valores escolhidos para cada parâmetro.

Tabela 1: Parâmetros da SW-ASV avaliados no estudo de otimização empregando o BiFE.

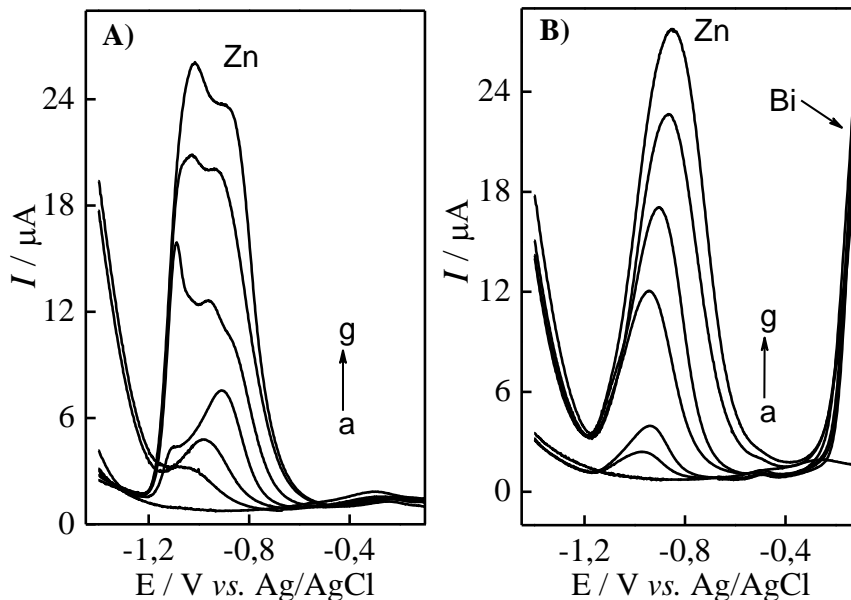
Parâmetro	Intervalo avaliado	Escolhido
Potencial de eletrodeposição	-1,20 a -1,50 V	-1,40 V
Tempo de eletrodeposição	30 a 300 s	180 s
Frequência	10 a 200 Hz	100 Hz
Amplitude de pulso	10 a 75 mV	25 mV
Incremento de potencial	2 a 8 mV	2 mV

Posteriormente, empregando os parâmetros otimizados da SW-ASV o BiFE foi utilizado para a construção de curvas analíticas para o zinco.

4.1.4 Construção da curva analítica

Utilizando as condições voltamétricas otimizadas da SW-ASV, foram realizadas medidas voltamétricas variando a concentração de Zn^{2+} de 0,50 a 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ na célula eletroquímica contendo tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH = 4,5) empregando os eletrodos de carbono vítreo (ECV) e BiFE. A Figura 19 apresenta os voltamogramas obtidos neste estudo.

Figura 19: Voltamogramas de onda quadrada registrados em tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH = 4,5). A) Ausência de Bi^{3+} e B) Presença de 4,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Bi^{3+} . (a) 0,00; (b) 0,50; (c) 1,00; (d) 2,50; (e) 5,00; (f) 7,50 e (g) 10,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} . Ed: -1,40 V, Td: 180 s; f: 100 Hz; E_{sw} : 25 mV; E_{etapa} : 2 mV.



A Figura 19 mostra que o BiFE apresenta uma elevada sensibilidade com um melhor perfil voltamétrico para o Zn^{2+} . O ECV em concentrações de Zn^{2+} superiores a 1,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ apresenta um pico de redissolução anódica do Zn^{2+} de intensidade menor com um alargamento significativo concomitante a formação de picos duplos. A formação de picos duplos em ASV é bastante comum em superfícies que possuem altas concentrações de íons metálicos [73,78,83]. De acordo com os estudos realizados por Pei *et al.* [84] os picos duplos de redissolução anódica do Zn^{2+} podem ser atribuídos aos diferentes potenciais de redissolução do Zn^{2+} depositado sobre uma fina camada de Zn comparado com aquele depositado sobre o substrato. Portanto, o Zn pode ser redissolvido a partir de diferentes superfícies em potenciais distintos, o que resulta na formação de picos de redissolução anódica largos ou duplos. Este efeito é mais pronunciado para elevadas concentrações de Zn^{2+}

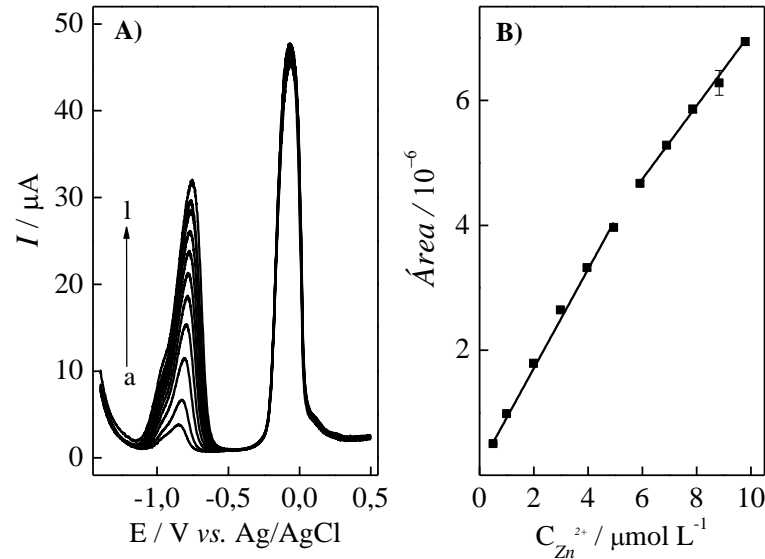
e altos valores de Td, pois nestas condições a superfície do substrato (carbono vítreo) torna-se coberta com uma monocamada de átomos de Zn antes de a eletrodeposição estar completa.

Na presença de Bi^{3+} , o Zn está provavelmente codepositado com o Bi em um único estado de adsorção o que faz com que os picos voltamétricos do Zn^{2+} sejam únicos e bem definidos até mesmo em elevadas concentrações de Zn^{2+} , conforme apresenta a Figura 19B. Os SW-ASVs apresentados na Figura 19B mostram que o BiFE é mais adequado do que o ECV (sem Bi) para a quantificação de Zn^{2+} empregando a SW-ASV.

Os resquícios de metais oxidados tais como Bi_2O_3 e ZnO que permanecem na superfície do eletrodo após cada varredura podem ser também responsáveis pelo alargamento e a formação de picos duplos [73]. Isto pode ser observado na diferença entre o perfil voltamétrico do Zn^{2+} obtido apenas com o ECV observado na Figura 10A e o na Figura 19A. Na Figura 19A são observados picos largos e duplos ao passo que na Figura 10A um pico único e bem definido é observado. Dois fatores podem explicar esta diferença. O primeiro se refere ao fato de os SW-ASVs apresentados na Figura 19A serem registrados após um longo Td e também após a realização de várias varreduras de potencial, o que favorece a formação de picos de redissolução largos e duplos conforme discutido anteriormente. O segundo fator, está relacionado com o polimento da superfície do eletrodo, pois os SW-ASVs apresentados na Figura 10A são registrados imediatamente após o polimento do ECV. Os SW-ASVs apresentados na Figura 19A são registrados após adições sucessivas de Zn^{2+} à célula eletroquímica sem a realização do polimento do eletrodo entre cada medida. Nestas condições, os resquícios de metais oxidados acumulados na superfície do eletrodo resultariam no pior perfil voltamétrico observado na Figura 19A. No entanto, o polimento da superfície do ECV previamente a realização da medida voltamétrica produz um pico de redissolução anódica com melhor perfil voltamétrico conforme apresentado na Figura 10A. No BiFE, a formação destes resquícios de metais oxidados é minimizada e um único pico voltamétrico bem definido é obtido sem a necessidade de polir o eletrodo entre cada medida, o que torna bastante atrativa a utilização deste eletrodo em virtude da melhora na frequência analítica. Portanto, o BiFE foi empregado para a construção de uma curva analítica em virtude do melhor sinal analítico obtido com este eletrodo.

A curva analítica foi construída utilizando a área do pico voltamétrico do zinco como sinal analítico, pois a repetibilidade das medidas empregando a corrente de pico não foi satisfatória. A Figura 20-A apresenta os voltamogramas de onda quadrada registrados em diferentes concentrações de Zn^{2+} , sendo estes empregados para a construção das curvas analíticas apresentadas na Figura 20-B.

Figura 20: A) Voltamogramas de onda quadrada registrados em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,5$), $\text{Bi}^{3+} 4,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ e Zn^{2+} : (a) $0,5$; (b) $1,0$; (c) $2,0$; (d) $3,0$; (e) $4,0$; (f) $5,0$; (g) $6,0$; (h) $7,0$; (i) $8,0$; (j) $9,0$; e (l) $10,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Ed: $-1,40 \text{ V}$, Td: 180 s ; f: 100 Hz ; E_{sw} : 25 mV ; E_{etapa} : 2 mV . B) Curva analítica que relaciona a área com a concentração de zinco.



Dois intervalos lineares foram observados na construção da curva analítica conforme apresentado na Figura 20B. Pei *et al.* [84] também obtiveram dois intervalos lineares para o Zn^{2+} empregando a ASV com um eletrodo de trabalho de cobre. Neste trabalho, o primeiro intervalo linear para o Zn^{2+} também foi para concentrações abaixo de $5,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Assim, os resultados obtidos com o BiFE estão de acordo com a literatura conforme os resultados relatados por Pei *et al.* [84]. Para o primeiro intervalo linear obtido na Figura 20B, isto é, de $0,50$ a $5,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} a seguinte equação linear foi obtida:

$$A_{\text{Zn}} = 0,13 + 0,79 C_{\text{Zn}^{2+}} (\mu\text{mol L}^{-1}) \quad (\text{Equação 2})$$

onde A_{Zn} é a área do pico de redissolução anódica do Zn^{2+} e $C_{\text{Zn}^{2+}}$ a concentração de Zn^{2+} .

A Equação 2 apresenta coeficiente de correlação linear igual a $0,998$, ou seja, a curva analítica construída experimentalmente é adequada para determinar os parâmetros analíticos do método proposto. O limite de detecção (LD), que corresponde a menor concentração do analito que pode ser detectada pelo método proposto com certo nível de confiança, foi calculado com auxílio da Equação 3.

$$\text{LD} = \frac{3S_b}{m} \quad (\text{Equação 3})$$

onde m é a inclinação da curva analítica e S_b , o desvio padrão do branco [85].

O erro do intercepto foi utilizado para estimar o valor do S_b , o valor de LD calculado foi de 41 nmol L^{-1} (2,7 ppb). A menor quantidade da espécie de interesse que pode ser determinada com precisão e exatidão, ou seja, o limite de quantificação (LQ), também foi calculado empregando a Equação 4.

$$LQ = \frac{10S_b}{m} \quad (\text{Equação 4})$$

O valor calculado de LQ encontrado foi de $0,14 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ (9,2 ppb). A Tabela 2 apresenta alguns valores de LD para o zinco obtidos por outros métodos que empregam a voltametria de redissolução anódica.

Tabela 2: Métodos descritos na literatura que empregam a ASV para quantificação de Zn(II).

Tipo de eletrodo	Td / s	Técnica eletroquímica	LD / ppb	Referência
EPC modificado com dioctil ftalato e bismuto	240	SW-ASV	0,1	[23]
Eletrodo de Bi	180	SW-ASV	0,4	[75]
BDD	120	SW-ASV	5,0	[70]
Microeletrodo de Cu	300	SW-ASV	9,0	[78]
BiFE crescido in situ sobre ECV	120	SW-ASV	0,6	[82]
BiFE crescido in situ sobre CNT-SPE	300	SW-ASV	12,0	[86]
BiFE crescido in situ sobre ECV	120	SW-ASV	11,0	[72]
ECV	180	DPV-ASV com sistema FIA	14,7	[87]
Microeletrodo de bismuto	600	SW-ASV	392	[77]
BIFE microfabricado em dispositivo do tipo "lab-on-chip"	900	SW-ASV	3,9	[88]
C-SPE	60	DP-ASV	0,4	[89]
BiFE crescido in situ sobre ECV	180	SW-ASV	2,7	Este trabalho

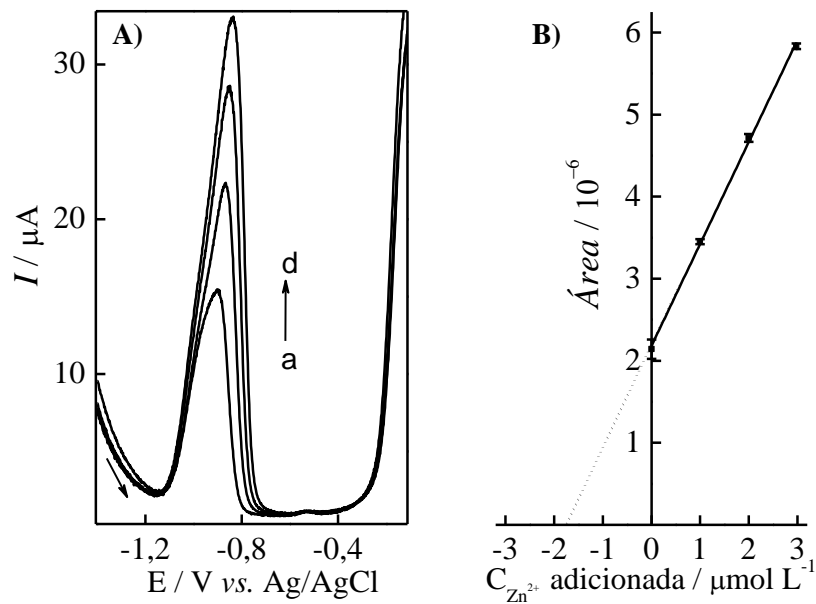
DDB: Diamante dopado com boro. ECV: eletrodo de carbono vítreo. CNT-SPE: Eletrodos impressos de nanotubos de carbono. C-SPE: Eletrodos impressos de carbono.

Como pode ser observado na Tabela 2, o LD para o zinco obtido através do método analítico desenvolvido neste trabalho empregando um BiFE crescido *in situ* sobre carbono vítreo está de acordo com os métodos relatados na literatura que empregam a ASV. No entanto, o valor de LD pode ser abaixado ainda mais aumentando o tempo de eletrodeposição, caso isto seja necessário.

4.1.5 Aplicação em amostra de comprimido efervescente

O método analítico desenvolvido foi empregado para a quantificação de Zn^{2+} em uma amostra de comprimido efervescente contendo a associação Vitamina C+ Zn^{2+} (Amostra A). Esta amostra foi dissolvida em 100 mL de água ultrapura e 10 μL da solução resultante foram adicionados à célula eletroquímica. A concentração de Zn^{2+} na amostra de comprimido efervescente foi determinada através do método de adição de padrão, os voltamogramas de onda quadrada registrados para a amostra e após as adições sucessivas de 1,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} são apresentados na Figura 21A. A Figura 21-B apresenta a curva de adição de padrão referente às análises desta amostra, os pontos mostrados nesta curva são referentes aos valores médios das três replicatas.

Figura 21: A) SW-ASVs registrados em tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH = 4,5) contendo Bi^{3+} 4,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, (a) alíquota de 10 μL da amostra A e adições sucessivas de Zn^{2+} : (b) 1,0; (c) 2,0 e (d) 3,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Ed: -1,40 V, Td: 180 s; f: 100 Hz; E_{sw} : 25 mV; E_{etapa} : 2 mV. B) Curva de adição de padrão que relaciona a área com a concentração de zinco.



A curva de adição de padrão apresentou linearidade satisfatória, pois forneceu coeficiente de correlação linear igual a 0,999; sendo descrita pela Equação 5.

$$A_{Zn} = 2,24 + 1,21 C_{Zn^{2+}adicionada}(\mu\text{mol L}^{-1}) \quad (\text{Equação 5})$$

Diante dos resultados, foi possível calcular a concentração de Zn^{2+} e o intervalo de confiança (IC), Equação 7, empregando o valor de t_{tabelado} 4,30 para dois graus de liberdade e com 95% de confiança.

$$IC = \bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{N}} \quad (\text{Equação 6})$$

Onde \bar{x} é a média, s , o desvio padrão e N , o número de medidas.

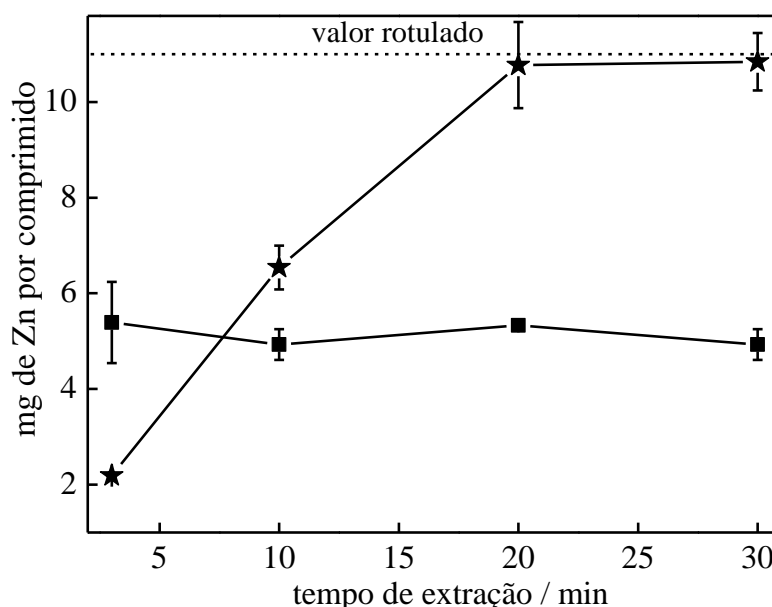
O teor de zinco encontrado nesta amostra, em mg por comprimido, foi de (11 ± 1) , sendo este resultado apresentado na forma: (valor médio \pm intervalo de confiança) com 95% de grau de confiança e $N = 3$. A massa de zinco por comprimido informada pelo fabricante é de 10 mg, ou seja, não há diferenças estatísticas entre o valor determinado experimentalmente e o valor informado pelo fabricante, com 95 % de grau de confiança. Este resultado indica que o método proposto neste estudo pode ser empregado com êxito para a determinação de zinco em amostras de comprimidos efervescentes.

Os picos voltamétricos obtidos para o Zn^{2+} na amostra de comprimido efervescente apresentados na Figura 21 foram mais intensos do que aqueles obtidos apenas em solução de tampão acetato, levando a uma inclinação da curva de adição de padrão (1,21) significativamente maior que a inclinação da curva analítica (0,59). Este resultado evidencia que a amostra apresenta efeitos de matriz. Alguns autores têm demonstrado que o íon citrato melhora o desempenho analítico dos BiFEs [25]. A amostra analisada contém uma elevada quantidade deste íon e ácido ascórbico, que provavelmente pode também ter provocado um efeito positivo na eletrodeposição do Bi^{3+} e do Zn^{2+} resultando em picos voltamétricos mais intensos do que aqueles obtidos apenas em solução de tampão. Apesar do efeito de matriz apresentado pela amostra A, quando o método de adição de padrão foi empregado para a determinação de Zn^{2+} , o resultado foi satisfatório, apresentando resultados concordantes com o valor informado pelo fabricante. Portanto, o método proposto pode ser empregado para a determinação de Zn^{2+} em amostras de formulações farmacêuticas contendo a associação vitamina C+ Zn^{2+} quando a calibração por adição de padrão é empregada.

4.1.6 Aplicação em amostras de polivitamínicos

O método proposto também foi empregado para a determinação de zinco em duas amostras de polivitamínicos (Amostra B e C), entretanto, estas amostras apresentaram baixa solubilidade em água ultrapura. Assim, para a quantificação do Zn^{2+} em formulações de polivitamínicos foi utilizado um procedimento de extração ácida (HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e básica ($NaOH$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$) como pré-tratamento de amostra, a fim de avaliar a eficiência destas soluções para extrair o Zn^{2+} da matriz das amostras. Inicialmente, 30 mg de pó macerado referente a uma das amostras foi mantido sob agitação em 10 mL de uma solução aquosa de HNO_3 ou $NaOH$ em diferentes tempos de extração, seguido de um período de decantação do material não dissolvido. Posteriormente, uma alíquota de 25 μL do sobrenadante foi adicionada à célula eletroquímica e realizaram-se as quantificações de Zn^{2+} através do método de adição de padrão. A Figura 22 apresenta a quantidade de zinco encontrada para uma das amostras de polivitamínicos em função do tempo de extração empregando as duas soluções extratoras.

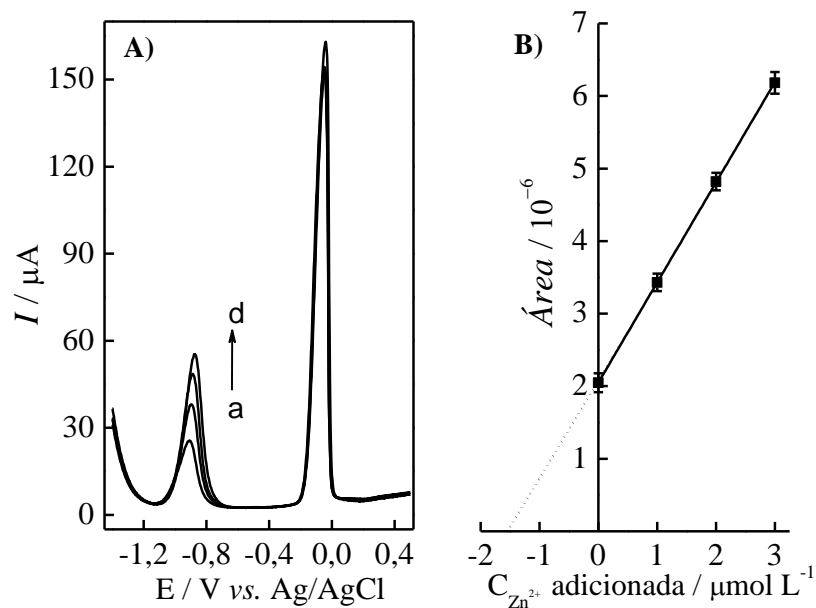
Figura 22: Quantidade de Zn^{2+} encontrada em uma formulação de polivitamínico em função do tempo de extração com diferentes soluções extratoras: (■) HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e (★) $NaOH$ $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.



A Figura 22 mostra que, mesmo após 30 min, a solução ácida não é capaz de extrair completamente o Zn^{2+} da amostra, enquanto a solução de $NaOH$ extrai eficientemente o Zn^{2+} após 20 min de tempo de contato. Em soluções fortemente alcalinas, o zinco é convertido a $Zn(OH)_4^{2-}$ liberando-o da matriz da amostra, este possui alta estabilidade

($\log \beta \text{Zn(OH)}_4^{2-} = 15,5$) [90] e sua formação é bastante favorável, o que faz com que a extração alcalina seja mais eficiente do que a extração ácida. Portanto, a extração alcalina foi utilizada para determinar Zn^{2+} nas amostras de polivitamínicos utilizando 20 min de extração. A Figura 23 apresenta os resultados obtidos para a determinação de zinco na amostra B.

Figura 23: A) SW-ASVs registrados em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,5$), $\text{Bi}^{3+} 4,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, (a) alíquota de $25 \text{ } \mu\text{L}$ da amostra B após 20 min de extração em $\text{NaOH } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e adições de Zn^{2+} : (b) $1,0$; (c) $2,0$ e (d) $3,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Ed: $-1,40 \text{ V}$, Td: 180 s ; f: 100 Hz ; E_{sw} : 25 mV ; E_{etapa} : 2 mV . B) Curva de adição de padrão.



Os picos voltamétricos do Zn^{2+} e Bi^{3+} obtidos na amostra B são mais intensos do que os obtidos apenas na solução de eletrólito de suporte. A amostra B também contém uma grande quantidade de ácido ascórbico e ácido fólico além de outras vitaminas presentes na matriz da amostra, o que pode melhorar o processo de eletrodeposição do Zn^{2+} e Bi^{3+} . Estes resultados também foram observados no trabalho de Królicka *et al.* [73] e de acordo com os autores a determinação de elementos traço em amostras reais com BiFEs empregando a ASV pode apresentar efeitos de matriz sendo necessária a realização de estudos de otimização nas amostras reais e não na solução pura de eletrólito de suporte.

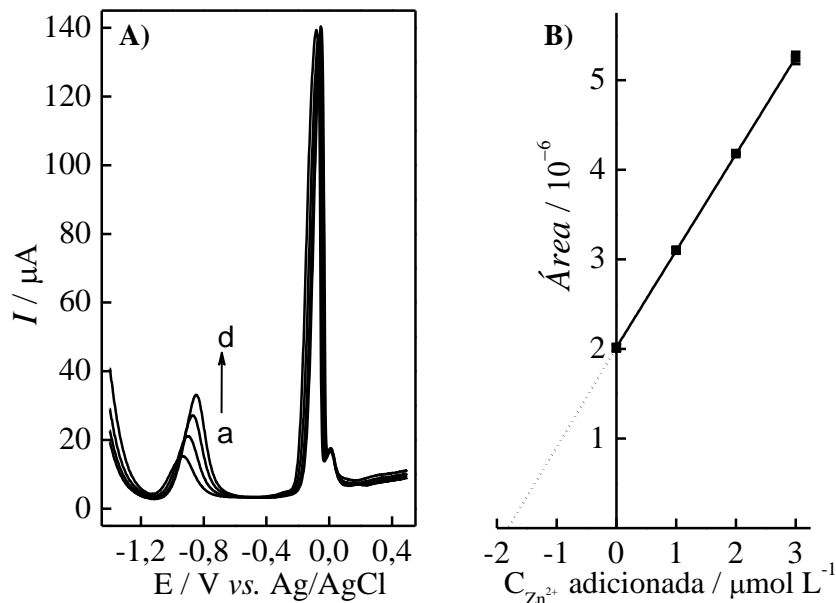
A curva de adição de padrão foi $A_{\text{Zn}} = 2,05 + 1,38 C_{\text{Zn}^{2+}} (\mu\text{mol L}^{-1})$ com $R = 0,99997$, nota-se que o coeficiente angular da curva de adição de padrão também é significativamente maior que o da curva analítica (0,59) construída apenas no eletrólito de suporte, o que indica que a amostra B também apresenta efeitos de matriz. Além disso, a inclinação da curva de

adição de padrão possui valor próximo ao da curva da amostra A (1,21), o que mostra que os efeitos de matriz são semelhantes nas duas amostras.

O teor de zinco encontrado nesta amostra, em mg por comprimido, foi de (11 ± 2) , sendo este resultado apresentado na forma: (valor médio \pm intervalo de confiança) com 95% de grau de confiança e $N = 3$. O valor de desvio padrão relativo obtido foi de 2 %, indicando que a repetitividade do método é satisfatória. O teor de zinco informado pelo fabricante é de 11 mg de zinco por comprimido. Assim, constata-se que também para esta amostra não foram encontradas evidências de erros sistemáticos no método proposto. Estes resultados sugerem que o método proposto é adequado para a quantificação de zinco em amostras de polivitamínicos, fornecendo resultados precisos e com elevada confiabilidade.

Posteriormente, o mesmo estudo foi realizado para a amostra C empregando 20 min de extração em NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ como pré-tratamento de amostra. A Figura 24 apresenta os resultados obtidos para a amostra C.

Figura 24: A) SW-ASVs registrados em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,5$), Bi^{3+} $4,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, (a) alíquota de $25 \text{ } \mu\text{L}$ da amostra C após 20 min de extração em NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e adições de Zn^{2+} : (b) 1,0; (c) 2,0 e (d) $3,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Ed: $-1,40 \text{ V}$, Td: 180 s; f: 100 Hz; E_{sw} : 25 mV; E_{etapa} : 2 mV. B) Curva de adição de padrão que relaciona a área com a concentração de zinco.



A curva de adição de padrão obtida para a amostra C foi linear de acordo com a equação: $A_{\text{Zn}} = 2,02 + 1,08 C_{\text{Zn}^{2+}} (\mu\text{mol L}^{-1})$ com $R = 0,99998$, o coeficiente angular da curva de adição de padrão também foi maior que o da curva analítica (0,59), o que indica que a amostra C também apresenta efeitos de matriz. A inclinação da curva de adição de padrão

possui valor próximo aos obtidos nas curvas das amostras B e C, estes resultados demonstram que os efeitos de matriz são semelhantes nas três amostras de polivitamínicos (A, B e C), o que é coerente com a semelhança em suas composições químicas.

O teor de zinco encontrado nesta amostra, em mg por comprimido, foi de (22 ± 2) , sendo este resultado apresentado na forma: (valor médio \pm intervalo de confiança) com 95% de grau de confiança e $N = 3$. O valor informado pelo fabricante do teor de Zn na amostra C é de 23,9 mg de zinco por comprimido, ou seja, não há diferenças estatísticas entre o valor determinado experimentalmente e o valor informado pelo fabricante.

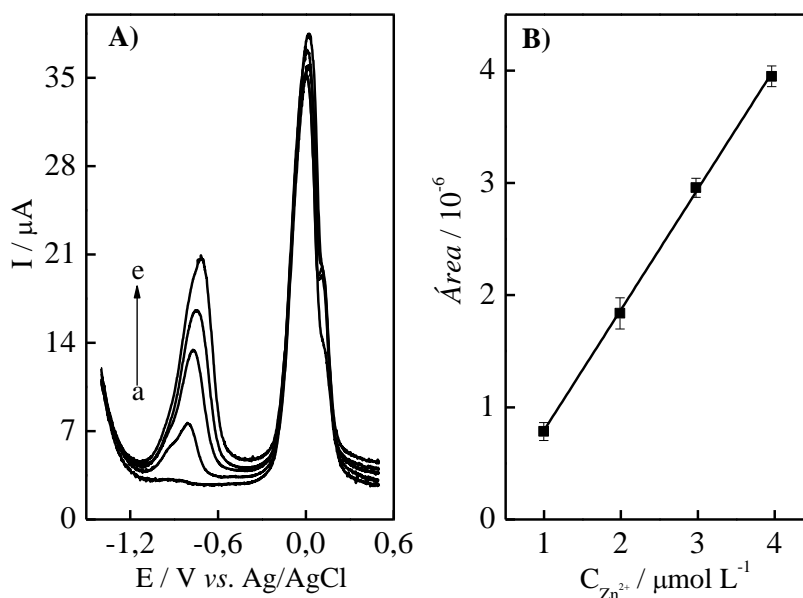
A Figura 24-A apresenta um pequeno pico na região próxima a +0,1 V provavelmente do Cu^{2+} , o qual é um interferente bastante conhecido nas determinações voltamétricas de zinco [81]. A amostra C possui 3 mg de Cu/comprimido, entretanto, o Cu pode ser eliminado através do procedimento de extração, pois o Cu^{2+} não pode formar complexos solúveis em meio alcalino. Assim, o procedimento de extração provoca a precipitação do Cu^{2+} como $\text{Cu}(\text{OH})_2$, fazendo com que o método proposto seja menos susceptível a interferência de Cu^{2+} , conforme foi demonstrado de acordo com os resultados apresentados para a determinação de zinco nas amostras de polivitamínicos. O cobre também está presente na amostra B, mas em uma concentração muito menor, de 0,5 mg de Cu/comprimido, o que justifica o não aparecimento do pico do Cu na Figura 23A. Além do Cu, a amostra B contém outras espécies metálicas, seus teores por comprimido são: Fe (27 mg), Se (15 μg), Mn (1 mg) e Cr (15 μg). Contudo, a determinação de zinco nesta amostra de polivitamínico foi satisfatória indicando que o método proposto é confiável e seletivo para a quantificação de Zn^{2+} em formulações de polivitamínicos.

4.2 Filmes de bismuto crescidos *in situ* sobre eletrodos de pasta de carbono

Inicialmente, foi preparado um EPC com proporção em massa de 70 % pó de grafite e 30 % parafina e, mantendo as condições voltamétricas otimizadas para os filmes de Bi crescidos *in situ* sobre carbono vítreo, foram construídas curvas analíticas variando a concentração de Zn^{2+} na célula eletroquímica de 1 a 4 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

A Figura 25A apresenta os SW-ASVs registrados em tampão acetato (pH = 4,5) para o EPC, enquanto a Figura 25B apresenta a curva analítica.

Figura 25: A) SW-ASV registrados em tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH = 4,5) empregando EPC 70 % pó de grafite e 30 % parafina, Bi^{3+} 4,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e Zn^{2+} : (a) 0; (b) 1,0; (c) 2,0; (d) 3,0 e (e) 4,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Ed: -1,40 V, Td: 180 s; f: 100 Hz; E_{sw} : 25 mV; E_{etapa} : 2mV. B) Curva analítica obtida para o Zn^{2+} .



A equação de reta obtida para a curva analítica construída na Figura 25B foi igual a $A_{Zn} = -0,28 + 1,07 C_{Zn^{2+}} (\mu\text{mol L}^{-1})$ com $R = 0,999$. A curva analítica obtida com o BiFE crescidos *in situ* sobre carbono vítreo apresentou um coeficiente angular igual a 0,79 e $R = 0,998$ (Equação 2). Estes resultados demonstram que o EPC preparado com 70% de grafite e 30% de parafina para o crescimento do filme de Bi além de apresentar uma maior sensibilidade para o Zn^{2+} também possui uma curva analítica com uma melhor linearidade ($R = 0,999$).

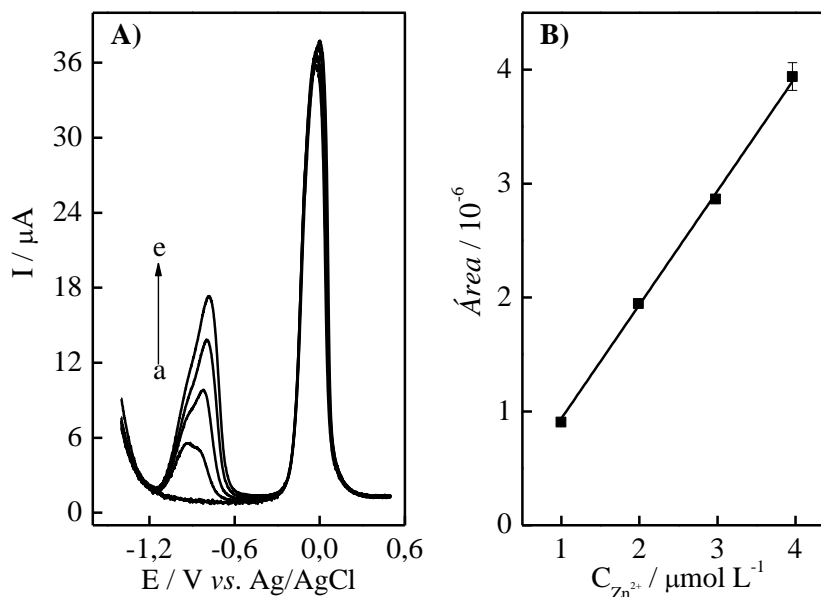
Os voltamogramas obtidos na Figura 25A apresentam um aumento na linha de base à medida que o Zn^{2+} é adicionado à célula eletroquímica o que compromete o perfil voltamétrico para a redissolução anódica de Zn^{2+} e os limites de detecção e quantificação. Além das variações na linha de base, também foram observados picos voltamétricos durante

os registros de SW-ASVs na célula eletroquímica contendo apenas o eletrólito de suporte com o EPC preparado com o pó de grafite indicando que este material não possui pureza elevada. No trabalho de Svancara *et al.* [51] foram realizados estudos eletroquímicos empregando EPCs preparados com pó de grafite e pó de carbono vítreo. Neste estudo, também foram observados problemas na linha de base dos voltamogramas registrados para o EPC preparado com o pó de grafite, este efeito pode ser explicado pela interferência do oxigênio/grupos oxigenados presente na pasta de carbono (em elevada quantidade) preparada com grafite que pode ser reduzido durante as varreduras de potencial em intervalos de potenciais de -1,0 a +0,2 V (vs. Ag/AgCl) ocasionando em variações na linha de base dos voltamogramas registrados [51].

O oxigênio pode ser adicionalmente adsorvido nos poros do grafite durante o processo de fabricação da pasta de carbono e esta elevada concentração de oxigênio na pasta é a responsável pelo aumento das correntes de fundo durante as varreduras de potencial em virtude da redução do oxigênio [43] durante a realização das medidas voltamétricas. Além disso, o pó de grafite pode conter algumas impurezas que interferem seriamente no desempenho dos EPCs preparados com este material, estas espécies interferentes estão comumente em concentrações em níveis traço e alguns exemplos destas impurezas encontradas no pó de grafite incluem B, Ca, Cu, Fe, Mg, Si, Ti e V [43]. Assim, para a utilização do pó de grafite no preparo de eletrodos de pasta de carbono é necessária a realização de procedimentos de pré-tratamento para a eliminação dos interferentes presentes no pó de grafite o que dificulta a utilização deste material no preparo e utilização dos eletrodos de pasta de carbono.

O pó de carbono vítreo também foi utilizado para preparar outro eletrodo de pasta de carbono com 70 % de pó de carbono vítreo e 30 % de parafina (EPCV). As mesmas condições experimentais e voltamétricas da Figura 25A foram mantidas para o EPCV e construiu-se uma curva analítica variando a concentração de Zn^{2+} na célula eletroquímica de 1 a 4 $\mu\text{mol L}^{-1}$ empregando o EPCV, os resultados obtidos empregando este eletrodo são apresentados na Figura 26.

Figura 26: A) SW-ASV registrados em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH = 4,5) empregando EPC 70 % pó de carbono vítreo e 30 % de parafina, Bi³⁺ 4,0 μmol L⁻¹ e Zn²⁺: (a) 0; (b) 1,0; (c) 2,0; (d) 3,0 e (e) 4,0 μmol L⁻¹. Ed: -1,40 V, Td: 180 s; f: 100 Hz; E_{sw}: 25 mV; E_{etapa}: 2 mV. B) Curva analítica obtida para o zinco.



A equação de reta obtida para a curva analítica construída com o EPCV foi igual a $A_{Zn} = -0,061 + 0,999 C_{Zn^{2+}}(\mu\text{mol L}^{-1})$, $R = 0,999$. Quando o pó de carbono vítreo foi empregado para o preparo do EPC não foi observado nenhum pico voltamétrico durante o registro do branco na realização dos experimentos eletroquímicos e a curva analítica obtida para o Zn²⁺ apresentou uma repetibilidade melhor do que a obtida com o EPC preparado com o pó de grafite. O pó de carbono vítreo é um tipo de material obtido pelo tratamento térmico do grafite [43], que pode ser obtido através da carbonização por aquecimento de fenol/polímeros de formaldeído ou poliacrilonitrila entre 1000 e 3000 °C sob pressão [17]. Em contraste com as características do grafite, o carbono vítreo possui pouca porosidade e baixa capacidade para processos de oxidação espontâneos [51], além de ser um bom condutor de corrente [91]. Estas características fazem com que o pó de carbono vítreo seja um excelente material para o preparo dos EPCs e realização de estudos de redissolução anódica de zinco empregando BiFEs.

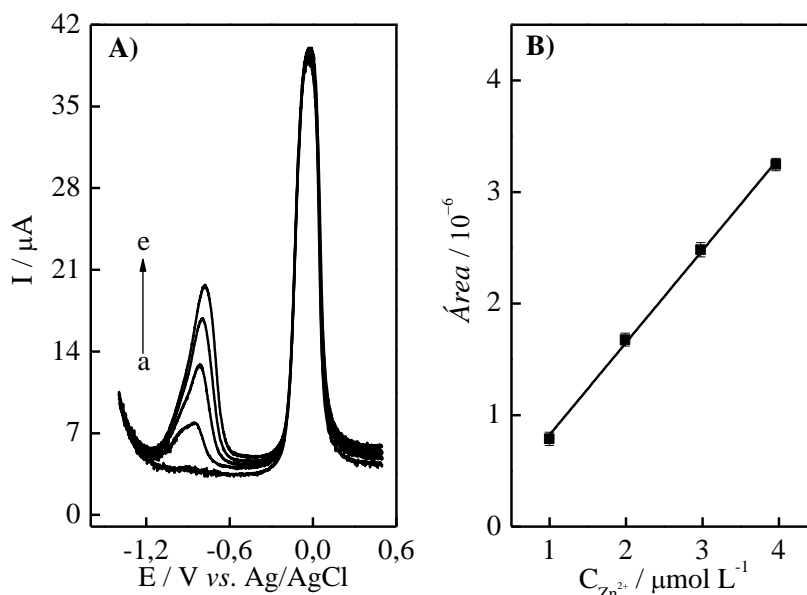
Portanto, os resultados obtidos experimentalmente empregando eletrodos preparados com pó de grafite e pó de carbono vítreo estão de acordo com os descritos na literatura e a fim de obter um material com uma maior pureza e melhor desempenho analítico dos eletrodos, o pó de carbono vítreo foi escolhido para o preparo dos EPCs utilizados nos estudos posteriores.

O nujol também foi empregado para preparar outro eletrodo de pasta de carbono com 70 % de pó de carbono vítreo e 30 % de Nujol. Entretanto, este aglutinante não foi adequado

para o preparo dos EPCs empregando o pó de carbono vítreo, em virtude da mistura binária obtida apresentar baixa resistência mecânica inviabilizando a utilização deste EPC nos estudos eletroquímicos. Assim, a parafina foi escolhida como aglutinante para o preparo dos eletrodos de pasta de carbono juntamente com o pó de carbono vítreo na proporção em massa de 70 % de pó de carbono vítreo e 30 % de parafina. Esta mistura foi mantida para o preparo de EPCs quimicamente modificados em estudos posteriores.

A fim de melhorar o desempenho analítico do EPCV, foi realizada a modificação do EPCV com nanotubos de carbono de paredes múltiplas. Para isto foi utilizada a proporção em massa de 65 % de pó de carbono vítreo, 5 % nanotubos de carbono e 30 % de parafina, EPCNT. As mesmas condições da Figura 26 foram mantidas para o EPCNT e construiu-se uma nova curva analítica para o zinco variando a concentração de Zn^{2+} na célula eletroquímica de 1 a 4 $\mu\text{mol L}^{-1}$. A Figura 27 apresenta os resultados obtidos para o EPC modificado com nanotubos de carbono.

Figura 27: SW-ASV registrados em tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH = 4,5) empregando EPC 65 % pó de carbono vítreo, 5 % nanotubos de carbono e 30 % de parafina, Bi^{3+} 4,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e Zn^{2+} : (a) 0; (b) 1,0; (c) 2,0; (d) 3,0 e (e) 4,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Ed: -1,40 V, Td: 180 s; f: 100 Hz; E_{sw} : 25 mV; E_{etapa} : 2 mV. B) Curva analítica obtida para o zinco.



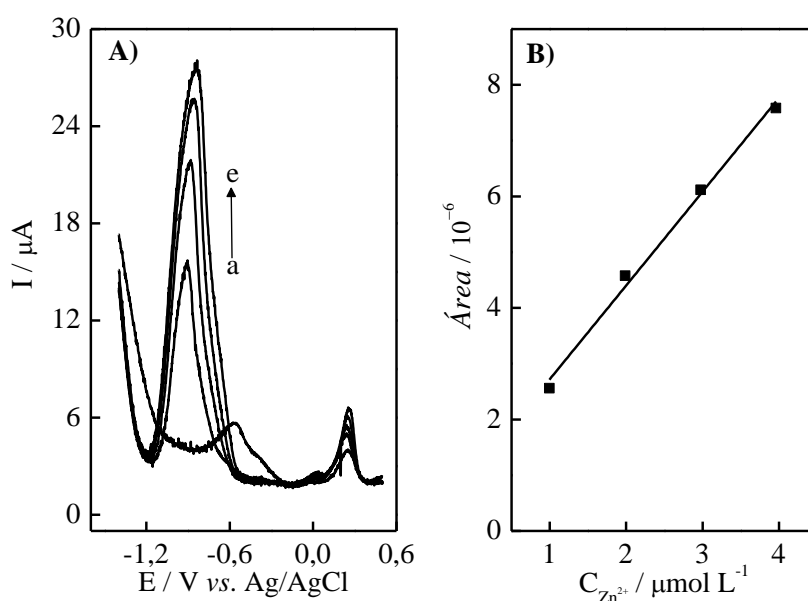
A equação de reta obtida para a curva analítica construída na Figura 27B foi $A_{Zn} = -0,003 + 0,827 C_{Zn^{2+}} (\mu\text{mol L}^{-1})$ com $R = 0,998$. A Figura 27 mostra claramente que não ocorre uma melhora significativa no desempenho do EPCV quando é realizada a modificação da pasta de carbono com nanotubos de carbono de paredes múltiplas, mostrando que este tipo modificador não é atrativo para a modificação de eletrodos de pasta de carbono empregados

para a redissolução anódica de zinco com filmes de Bi crescidos *in situ*, uma vez que o desempenho analítico deste não foi melhor do que o obtido com o BiFE crescidos *in situ* sobre carbono vítreo. Além disso, ocorreu uma piora na sensibilidade comparado ao resultados obtidos com o EPCV. Portanto, este modificador não foi empregado em estudos posteriores para a redissolução anódica de zinco.

4.3 Eletrodos de pasta de carbono modificados com a resina Amberlite® IR 120 e Bi³⁺

A resina catiônica ácida Amberlite® IR 120 foi empregada como modificador do EPCV para a redissolução anódica de Zn²⁺. Neste estudo, foi preparado um EPC com proporção em massa de 65 % de pó de grafite, 5 % de Amberlite® e 30 % de parafina, EPCAmb. Posteriormente, foram construídas curvas analíticas variando a concentração de Zn²⁺ na célula eletroquímica de 1 a 4 μmol L⁻¹ empregando o EPCAmb como eletrodo de trabalho, a Figura 28A apresenta os voltamogramas de onda quadrada registrados em tampão acetato (pH = 4,5) para o EPCAmb, enquanto a Figura 28B apresenta as curvas analíticas para o Zn²⁺ empregando o EPCAmb.

Figura 28: SW-ASVs registrados em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH = 4,5) empregando EPCAmb e Zn²⁺: (a) 0; (b) 1,0; (c) 2,0; (d) 3,0 e (e) 4,0 μmol L⁻¹. Ed: -1,40 V, Td: 180 s; f: 100 Hz; E_{sw}: 25 mV; E_{etapa}: 2mV. B) Curva analítica obtida.



Os voltamogramas de redissolução anódica obtidos para o Zn²⁺ empregando o EPC quimicamente modificado com 5 % de Amberlite® IR 120 apresentam uma maior intensidade de sinal para o zinco conforme mostrado na Figura 28A. A curva analítica obtida para o EPCAmb foi $A_{Zn} = 1,04 + 1,68 C_{Zn^{2+}} (\mu\text{mol L}^{-1})$, $R = 0,991$. Uma maior sensibilidade foi obtida para o EPCAmb quando comparado ao EPCV e também ao BiFE crescidos *in situ* sobre carbono vítreo, sugerindo que este modificador seja adequado para a quantificação de Zn²⁺ por voltametria de redissolução anódica.

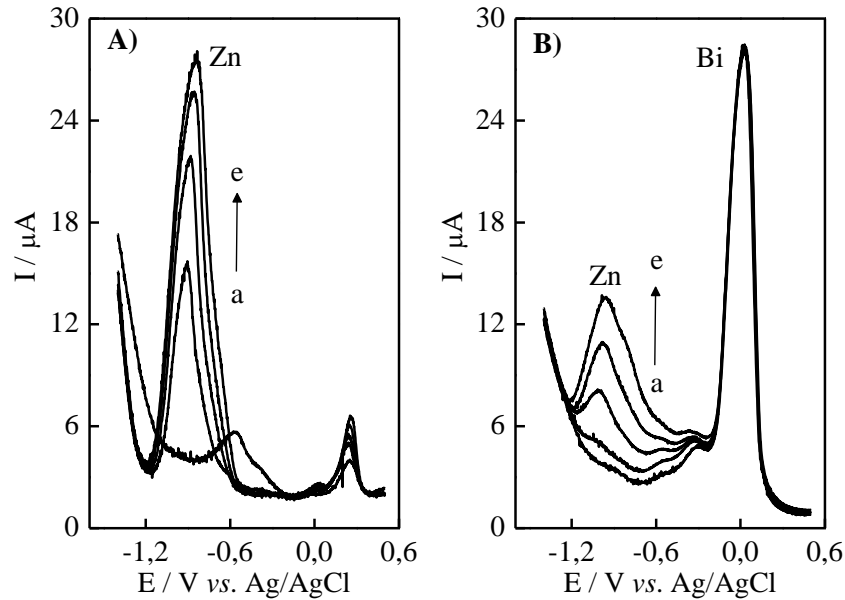
A Amberlite® IR 120 é uma resina de troca iônica catiônica que possui grupos ácidos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}^+$) na matriz da resina, os quais permitem a realização da troca dos íons H^+

presentes na resina por íons Zn^{2+} durante o contato da Amberlite[®] com a solução contendo os íons Zn^{2+} [66]. Portanto, a interação dos íons Zn^{2+} é maior com o EPCAmb do que com o EPCV o que resulta em uma maior quantidade de Zn^{2+} na superfície eletródica do EPCAmb e, conseqüentemente, uma pré-concentração mais eficiente do analito na superfície do eletrodo, que justifica a melhor resposta voltamétrica para o zinco quando se emprega a resina de troca iônica Amberlite[®] como modificador do EPC.

Apesar da melhor resposta voltamétrica do EPCAmb, durante a realização das medidas eletroquímica foi observado uma intensa evolução de hidrogênio na superfície do eletrodo de trabalho e também o aparecimento de picos em regiões diferentes do pico de redissolução anódica do Zn^{2+} conforme apresentado na Figura 28A. A resina Amberlite[®] IR 120 possui grupos ácidos sulfônicos ligados a matriz polimérica formada de estireno-divinilbenzeno [66], a presença de íons H^+ no modificador e a aplicação de um potencial bastante negativo (-1,40 V) para a redissolução anódica do Zn^{2+} são condições que favorecem bastante a redução do íon H^+ para $H_{2(g)}$ o que pode provocar danos à superfície do EPCAmb e a liberação da resina para a solução do eletrólito de suporte. Os picos observados na Figura 28A em regiões diferentes do sinal analítico do zinco podem ser atribuídos a possíveis impurezas presentes na matriz da resina, pois o fabricante da resina não descreve nenhum tipo de informação relacionada à pureza deste material, sobretudo a descrição de traços de metais presentes na resina que podem originar picos de redissolução anódica durante a realização dos registros dos SW-ASV.

A fim de solucionar o problema da evolução de hidrogênio durante a realização das medidas eletroquímicas empregando o eletrodo modificado com Amberlite[®] IR 120, o mesmo estudo foi repetido com o EPCAmb na presença de bismuto. A concentração de Bi^{3+} na célula eletroquímica foi a mesma otimizada para o crescimento do filme de Bi sobre carbono vítreo, ou seja, $4,0 \mu mol L^{-1}$. A Figura 29A apresenta os resultados obtidos na ausência de Bi^{3+} ao passo que a Figura 29B mostra os SW-ASVs registrados na presença de bismuto.

Figura 29: A) SW-ASV registrados em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH = 4,5) empregando EPC 65 % pó de carbono vítreo, 5 % de Amberlite e 30 % de parafina. Adições de Zn²⁺: (a) 0; (b) 1,0; (c) 2,0; (d) 3,0 e (e) 4,0 μmol L⁻¹. B) Mesmas condições de A contendo Bi³⁺ 4,0 μmol L⁻¹. Ed: -1,40 V, Td: 180 s; f: 100 Hz; E_{sw}: 25 mV; E_{etapa}: 2mV.



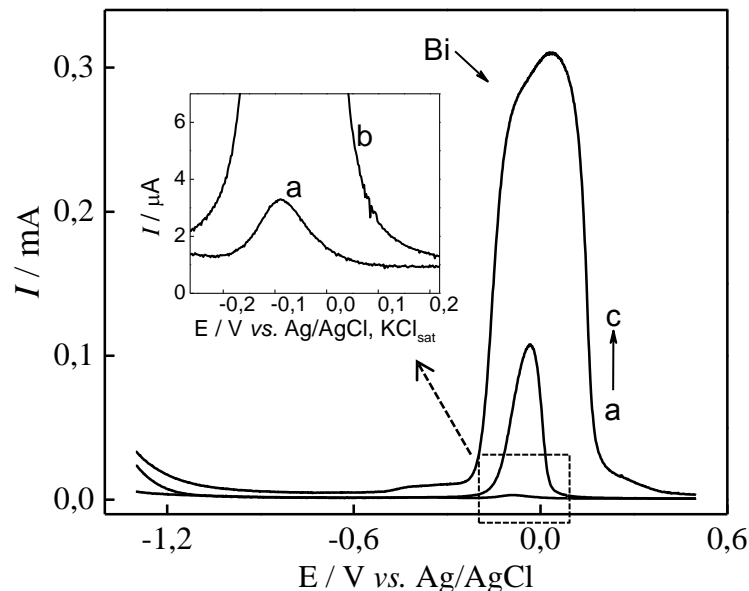
A Figura 29B mostra claramente que ocorre uma diminuição significativa do pico de redissolução anódica do Zn²⁺ na presença do Bi³⁺ na célula eletroquímica. Este resultado pode ser explicado pelo fato dos íons Bi³⁺ possuírem maior afinidade pelos sítios ativos da resina do que os íons Zn²⁺, pois o grau de afinidade em um trocador catiônico fortemente ácido é maior para íons de maior carga [66] o que justifica a diminuição no sinal analítico do Zn²⁺ na presença de Bi³⁺ na solução do eletrólito de suporte. Portanto, a utilização de filmes de bismuto crescidos sobre o eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado com a resina Amberlite® IR 120 não apresenta um resultado satisfatório indicando que este tipo de eletrodo não é ideal para ser utilizado em estudos de redissolução anódica de zinco empregando filmes de bismuto.

4.3.1 Pré-concentração de Bi^{3+} sem aplicação de potencial

Outro eletrodo de pasta de carbono foi preparado empregando 65 % de pó de carbono vítreo, 25 % de parafina e 10 % da resina Amberlite[®] IR120 (EPCAmb). O eletrodo foi imerso por 5 min em 10 mL de uma solução aquosa de Bi^{3+} $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ preparada com a mesma solução do eletrólito de suporte, para que ocorresse a imobilização espontânea dos íons Bi^{3+} na superfície do eletrodo. Posteriormente, o eletrodo foi transferido para a célula voltamétrica e registraram-se voltamogramas de onda quadrada em uma solução tampão acetato ($\text{pH} = 4,50$) + KNO_3 , ambos $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, este procedimento também foi repetido realizando a pré-concentração (circuito aberto) em soluções de Bi^{3+} $0,5$ e $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$.

A Figura 30 apresenta os voltamogramas de redissolução anódica de onda quadrada registrados em tampão acetato ($\text{pH} = 4,50$) + KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ empregando o EPCAmb após 5 min de exposição (circuito aberto) às soluções de Bi^{3+} $0,1$; $0,5$ e $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Neste estudo, as mesmas condições voltamétricas anteriores foram mantidas exceto o potencial de eletrodeposição e condicionamento conforme apresenta a Figura 30.

Figura 30: SW-ASVs registrados em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,50$) + KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ empregando EPCAmb com 5 min pré-concentração (circuito aberto) em Bi^{3+} : (a) $0,1$; (b) $0,5$ e (c) $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Ed: $-1,30\text{V}$; Td: 180 s ; f: 100 Hz ; E_{sw} : 25 mV ; E_{etapa} : 2mV .

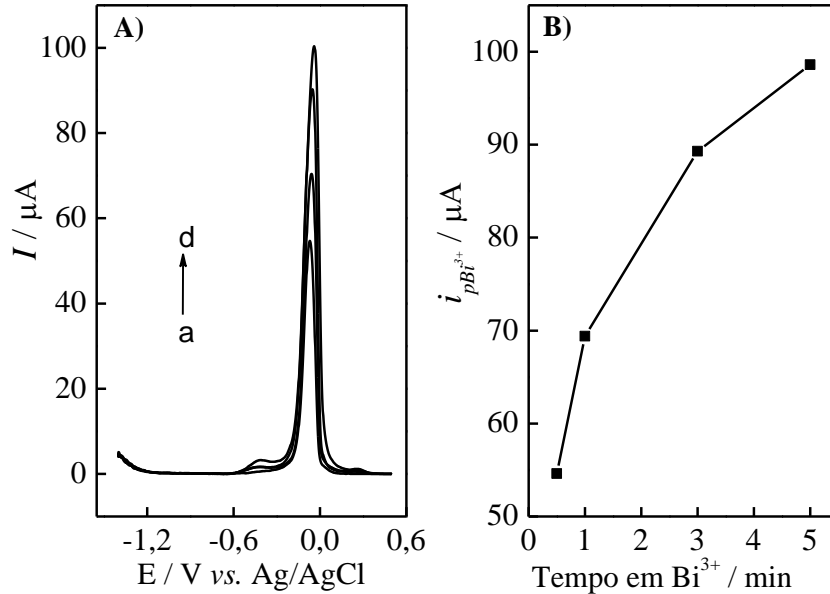


Os SW-ASVs apresentados na Figura 30 mostram que com o aumento da concentração da solução de Bi^{3+} utilizada na etapa de pré-concentração (circuito aberto) ocorre um aumento no pico de redissolução anódica do Bi^{3+} indicando que uma quantidade

maior de bismuto é imobilizada na superfície do EPCAmb quando a concentração dos íons Bi^{3+} é aumentada. A modificação do EPCAmb em Bi^{3+} $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ não foi eficiente conforme apresenta o SW-ASV de baixa intensidade de sinal obtido para o Bi^{3+} apresentado na Figura 30. A imobilização do Bi^{3+} no EPCAmb realizada em uma solução de Bi^{3+} $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ forneceu um pico de redissolução anódica para o Bi^{3+} bastante intenso, no entanto, este pico também apresentou um alargamento bastante significativo indicando que esta concentração não é adequada para a modificação do EPCAmb. Por outro lado, a modificação do EPCAmb realizada em uma solução de Bi^{3+} $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ resulta em um boa condição para a imobilização de Bi^{3+} no EPCAmb, pois o pico voltamétrico obtido para o Bi^{3+} nesta concentração de bismuto além de intenso é também bastante estreito conforme apresenta a Figura 30, indicando que a concentração da solução aquosa de Bi^{3+} igual a $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ é ideal para a modificação do EPCAmb. Portanto, nos estudos posteriores a imobilização do Bi^{3+} no EPCAmb foi realizada em circuito aberto empregando uma solução aquosa de Bi^{3+} $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ preparada no eletrólito de suporte.

Posteriormente, foi realizado o estudo do melhor tempo para a imobilização de Bi^{3+} (em circuito aberto) empregando a solução de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$. Para isto, o mesmo procedimento anterior foi adotado para diferentes tempos de contato do EPCAmb com a solução de Bi^{3+} $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$, os tempos avaliados foram 0,5; 1,0; 3,0 e 5,0 min. Neste estudo, foram mantidas as mesmas condições voltamétricas da Figura 30, com exceção do E_d que foi de $-1,40 \text{ V}$, a Figura 31 apresenta os resultados obtidos neste estudo.

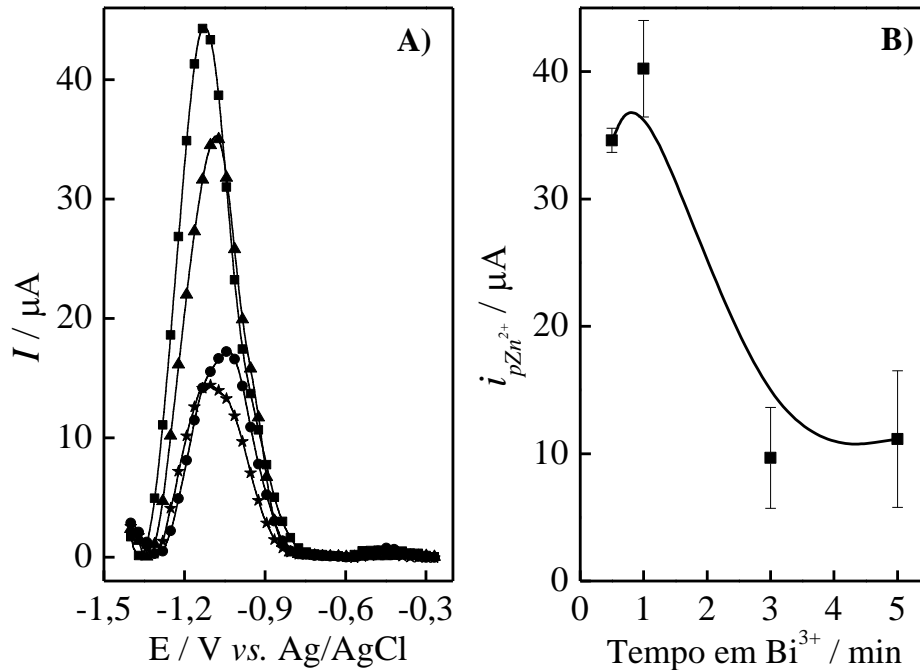
Figura 31: A) SW-ASVs registrados em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,50$) + KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ empregando EPCAmb com pré-concentração (circuito aberto) em Bi^{3+} $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em diferentes tempos: (a) 0,5; (b) 1,0; (c) 3,0; e (d) 5,0 min. Ed: $-1,40 \text{ V}$; Td: 180 s ; f: 100 Hz ; E_{sw} : 25 mV ; E_{etapa} : 2 mV . Figuras com correção da linha de base. B) Corrente de pico do Bi^{3+} em função do tempo de pré-concentração (circuito aberto) em Bi^{3+} $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$.



Os SW-ASVs registrados em tampão acetato ($\text{pH} = 4,50$) + KNO_3 ambos $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ após diferentes tempos de pré-concentração do EPCAmb na solução de Bi^{3+} $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ mostram claramente que o pico de redissolução anódica do Bi^{3+} aumenta a medida que o tempo de exposição à solução de Bi^{3+} é aumentado, indicando que uma quantidade maior de íons Bi^{3+} é imobilizada na superfície do eletrodo quando se emprega um maior tempo de contato com a solução de bismuto de acordo com os resultados apresentados na Figura 31.

A redissolução anódica do Zn^{2+} também foi avaliada para cada EPCAmb modificado com Bi^{3+} (EPCAmbBi), neste estudo, os EPCAmbBi foram transferidos para uma célula eletroquímica contendo uma solução de tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,50$) + KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e registraram-se SW-ASVs na presença de Zn^{2+} $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ na célula eletroquímica. A Figura 32A apresenta os SW-ASVs registrados para cada EPCAmbBi na presença de zinco ao passo que as correntes de pico do Zn^{2+} para cada eletrodo são apresentados na Figura 32B.

Figura 32: A) SW-ASV registrados em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 4,50) + KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de $2,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} empregando EPCAmb após pré-concentração (circuito aberto) em Bi^{3+} $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$: (\blacktriangle) 0,5; (\blacksquare) 1,0; (\blackstar) 3,0; e (\bullet) 5,0 min. Ed: $-1,40 \text{ V}$; Td: 180 s; f: 100 Hz; E_{sw} : 25 mV; E_{etapa} : 2mV. B) Corrente de pico do Zn^{2+} em função do tempo de pré-concentração (circuito aberto) em Bi^{3+} $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ nas mesmas condições voltamétricas de A.



O tempo de contato em circuito aberto do EPCAmb com a solução de Bi^{3+} $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ é um parâmetro que influencia fortemente no desempenho do eletrodo para a redissolução anódica do Zn^{2+} . A Figura 32 mostra que tempos de contato maiores que 1,0 min provocam uma diminuição na resposta voltamétrica do Zn^{2+} . No entanto, quando a imobilização do Bi^{3+} é realizada em tempos mais curtos tais como 0,5 e 1,0 min o pico de redissolução anódica do Zn^{2+} é mais intenso, conforme apresentado na Figura 32A. A maior resposta para o zinco foi obtida após a modificação do EPCAmb em Bi^{3+} durante 1,0 min, apesar da melhor intensidade de sinal para o Zn^{2+} com este eletrodo, o mesmo não apresenta uma boa repetitividade (Figura 32B). Contudo, uma excelente repetitividade e uma boa intensidade de sinal para o zinco foi obtida com o EPCAmbBi modificado com 30 s de tempo de contato em Bi^{3+} $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$. Portanto, este tempo de imobilização foi escolhido para a modificação da superfície do EPCAmb nos estudos posteriores.

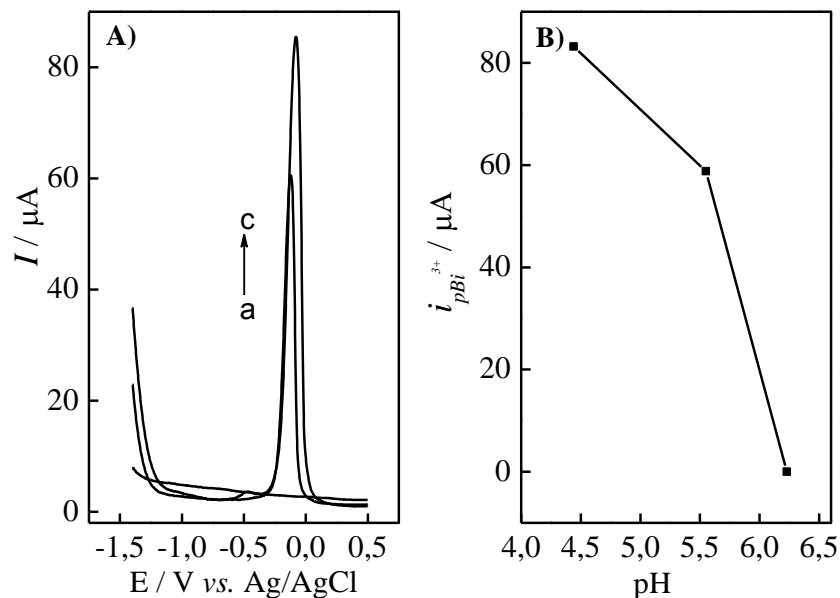
Um comportamento semelhante foi descrito no trabalho de Agustini *et al.* [58] utilizando um eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado com biochar. Neste trabalho, os autores realizaram a imobilização de Bi^{3+} (circuito aberto) em um EPC modificado com biochar para a redissolução anódica de Pb^{2+} . Os picos de redissolução anódica do Pb^{2+} obtidos apresentaram uma intensidade menor após a utilização de longos

tempos de pré-concentração em uma solução de Bi^{3+} $3,0 \text{ mmol L}^{-1}$, este efeito provavelmente ocorre em virtude do aumento do tamanho dos clusters de bismuto, o que resulta na saturação dos sítios do material funcionalizado (biochar) que ocorre após 30 s de pré-concentração em uma solução aquosa de Bi^{3+} pH 6,0 [58].

Posteriormente, o pH da solução de imobilização de Bi^{3+} e do eletrólito de suporte foi submetido a um estudo de otimização, sendo sempre mantido o mesmo pH para ambas as soluções. Neste estudo, a modificação do EPCAmb foi realizada variando o pH do eletrólito de suporte e da solução de Bi^{3+} de 4,4 a 6,2 utilizada para a pré-concentração do bismuto (em circuito aberto) no EPCAmb. As soluções empregadas como eletrólito de suporte neste estudo foram tampão acetato (pH = 4,4 ou 5,6) e tampão fosfato (pH = 6,2) todos com concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência de KNO_3 .

A Figura 33A apresenta os SW-ASVs registrados para cada eletrodo após 30 s de exposição à solução de Bi^{3+} (potencial de circuito aberto) em diferentes valores de pH. A Figura 33B mostra as correntes de pico do Bi^{3+} ($i_{p\text{Bi}^{3+}}$) obtidas para cada EPCAmbi.

Figura 33: A) SW-ASVs registrados empregando EPC 65 % pó de carbono vítreo, 10 % de Amberlite e 25 % de parafina após pré-concentração (circuito aberto) em Bi^{3+} $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em diferentes valores de pH: (a) 6,2; (b) 5,6 e (c) 4,4. Ed: $-1,40 \text{ V}$; Td: 180 s; f: 100 Hz; E_{sw} : 25 mV; E_{etapa} : 2mV. B) Corrente de pico do Bi^{3+} em função do pH.



A Figura 33 mostra claramente que ocorre uma diminuição do pico de redissolução anódica do Bi^{3+} com um aumento do pH da solução de Bi^{3+} (preparada com a solução de eletrólito de suporte). Este efeito pode ser explicado pelo aumento do pH favorecer a hidrólise

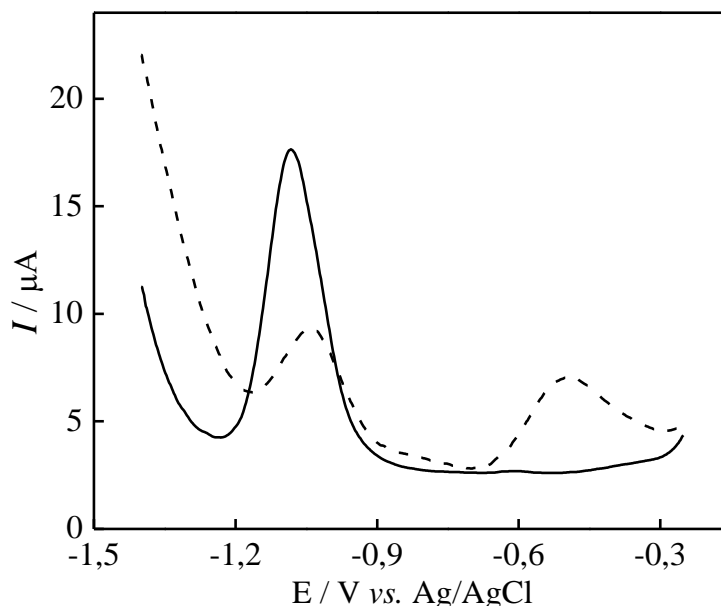
dos íons Bi^{3+} que não estão complexados em solução [92] formando um precipitado de $\text{Bi}(\text{OH})_3$ conforme mostra a Reação 8.



A precipitação dos íons Bi^{3+} na forma de $\text{Bi}(\text{OH})_3$ prejudica a imobilização dos íons Bi^{3+} na superfície dos EPCAmb comprometendo o processo de troca iônica entre os íons Bi^{3+} pelos H^+ presentes na matriz da resina fortemente ácida Amberlite® IR 120 o que resulta em uma menor quantidade de Bi^{3+} imobilizada no eletrodo e picos voltamétrico menos intensos para o bismuto em maiores valores de pH.

Posteriormente, foram registrados SW-ASVs para os eletrodos modificados com Bi^{3+} em $\text{pH} = 4,4$ e $5,6$ na presença de $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} na célula eletroquímica. A Figura 34 apresenta os resultados obtidos neste estudo.

Figura 34: SW-ASV registrados em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ empregando EPCAmb em pH : (---) 4,4 e (—) 5,6 na presença de $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} . Ed: $-1,40 \text{ V}$; Td: 180 s ; f: 100 Hz ; E_{sw} : 25 mV ; E_{etapa} : 2 mV .



A Figura 34 mostra que os SW-ASVs registrados em tampão acetato ($\text{pH} = 4,4$) apresentam outro pico de redissolução anódica ($-0,5 \text{ V}$) além do sinal do Zn^{2+} em aproximadamente $-1,1 \text{ V}$. Este pico também foi observado nos SW-ASVs registrados na Figura 29A e sua atribuição pode ser dada a possíveis impurezas presentes no modificador do

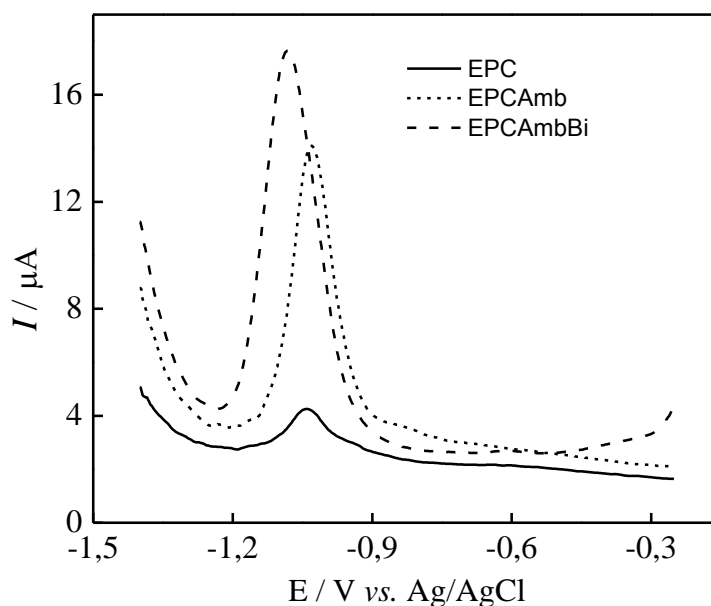
eletrodo que são liberadas para a solução do eletrólito de suporte após a geração de $H_{2(g)}$ na superfície do EPCAmBi, pois, neste estudo também foi observado uma intensa evolução de hidrogênio. Portanto, a modificação do EPCAmb com Bi^{3+} em $pH = 4,4$ compromete o desempenho analítico do eletrodo para a redissolução anódica do Zn^{2+} empregando o EPCAmbBi. Assim, estes resultados demonstram que tanto a imobilização dos íons Bi^{3+} quanto a redissolução anódica de zinco na solução de tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ $pH = 4,4$ são prejudicados.

Em contraste com os resultados obtidos em $pH = 4,4$, o desempenho do EPCAmbBi modificado em $pH = 5,5$ foi superior não apresentando indícios de evolução de hidrogênio na superfície eletródica, com um bom perfil voltamétrico para o Zn^{2+} conforme foi observado na Figura 34. O aumento do pH de $4,4$ para $5,6$ melhora o desempenho do EPCAmbBi tanto para a modificação do EPCAmb em Bi^{3+} quanto para a redissolução anódica do Zn^{2+} não favorecendo a redução de íons H^+ na superfície do eletrodo e sim a eletrodeposição do zinco no EPCAmbBi, o que aumenta a eficiência do processo de pré-concentração de zinco para a posterior redissolução deste metal.

Portanto, diante dos resultados apresentados, o melhor pH para a imobilização do Bi^{3+} e para a redissolução anódica de Zn^{2+} foi $5,6$. Este valor de pH foi escolhido para a realização dos estudos posteriores para a redissolução anódica de zinco.

Posteriormente, a redissolução anódica do Zn^{2+} foi avaliada empregando três eletrodos, EPC (não modificado), EPCAmb (modificado com 10% de Amberlite) e EPCAmBi (modificado com 10% de Amberlite + Bi^{3+}). A Figura 35 apresenta os SW-ASVs obtidos tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($pH = 5,6$) na presença de $1,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} empregando cada eletrodo de pasta de carbono preparado.

Figura 35: SW-ASVs registrados em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH = 5,5) na presença de 1,0 μmol L⁻¹ de Zn²⁺ empregando diferentes eletrodos. Td: 180 s; Ed: -1,40 V; f: 100 Hz; E_{sw}: 25 mV; E_{etapa}: 2mV.

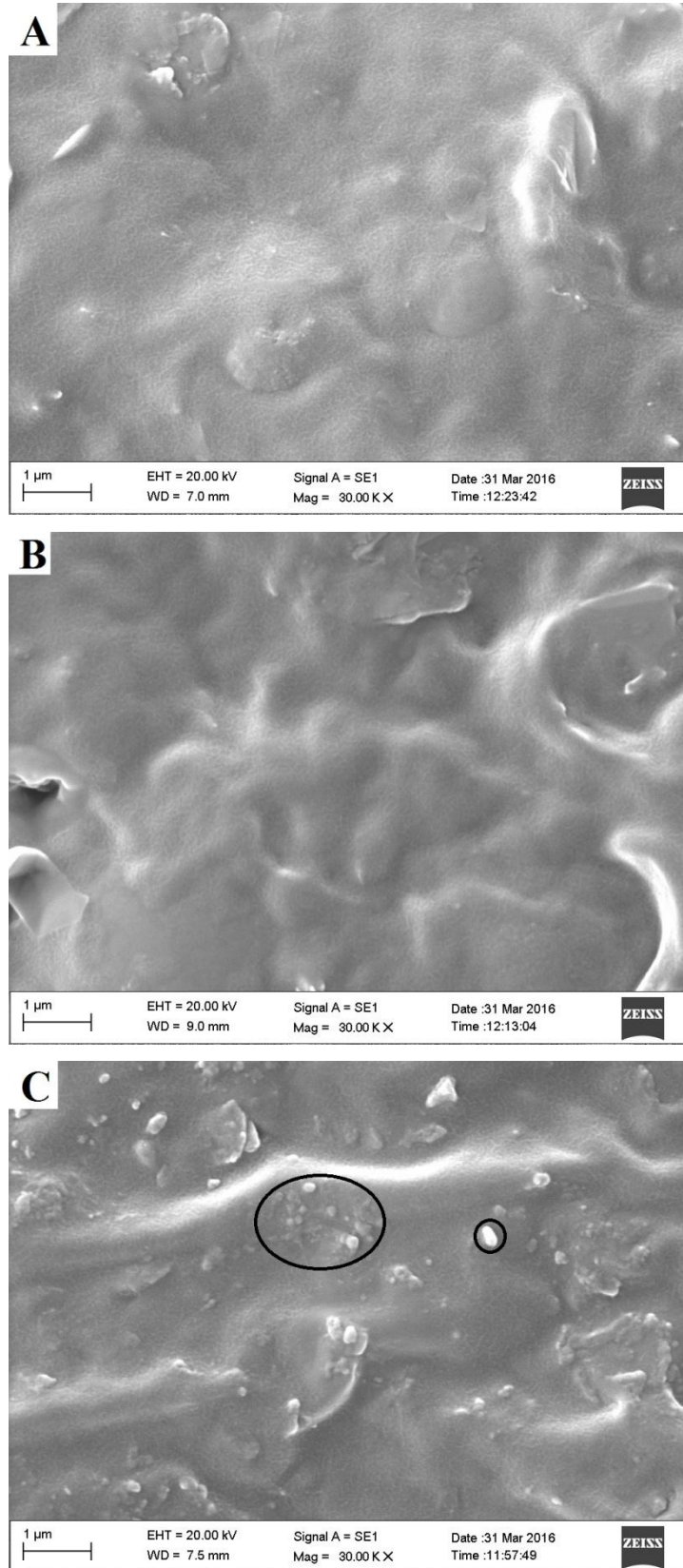


Os SW-ASVs apresentados na Figura 35 mostram que tanto a modificação do EPC com Amberlite[®] quanto a modificação com Bi³⁺ (em circuito aberto) melhoram significativamente o desempenho analítico dos eletrodos. Quando a redissolução anódica do Zn²⁺ foi realizada empregando o EPC (sem modificação), o pico voltamétrico do Zn²⁺ apresentou baixa intensidade, conforme mostra a Figura 35. No entanto, quando o EPC foi modificado com 10 % de Amberlite[®] o pico voltamétrico do Zn²⁺ apresenta intensidade maior do que a obtida com o EPC (sem modificação). Estes resultados (já discutidos na Seção 4.3) podem ser explicados pelo fato da interação dos íons Zn²⁺ ser maior com a resina Amberlite[®] IR 120 do que com o carbono vítreo o que resulta em uma melhor resposta voltamétrica quando se emprega a resina de troca iônica como modificador do eletrodo. Além disso, a modificação do EPCAmb com bismuto por meio da imobilização dos íons Bi³⁺ na superfície do eletrodo em circuito aberto (EPCAmbBi) resulta em um desempenho do eletrodo ainda melhor do que o obtido com o eletrodo modificado com a resina Amberlite[®] IR 120 (EPCAmb) na ausência de bismuto, conforme os resultados apresentados na Figura 35.

As propriedades eletroquímicas do bismuto melhoram significativamente o desempenho dos eletrodos para a redissolução anódica de vários metais [24,26,28,29] e o processo de imobilização dos íons Bi³⁺ em circuito aberto empregado EPCs modificados com materiais funcionalizados é capaz de modificar a superfície do EPC com nanoestruturas de bismuto melhorando ainda mais o desempenho do eletrodo [58]. Visando caracterizar as

estruturas de bismuto presentes no EPCAmbBi, a técnica de microscopia eletrônica de varredura foi empregada. A caracterização do EPCAmbBi foi realizada após a exposição deste eletrodo por 30 s a uma solução de Bi^{3+} $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em condições de circuito aberto. Posteriormente, foi realizada uma etapa de redução eletroquímica por meio da aplicação de $-1,40 \text{ V}$ durante 180 s, a Figura 36 apresenta os resultados obtidos para cada EPC.

Figura 36: Imagens por microscopia eletrônica de varredura para os diferentes EPC estudados: (A) EPC não modificado e (B) EPCAmb (C) EPCAmbBi

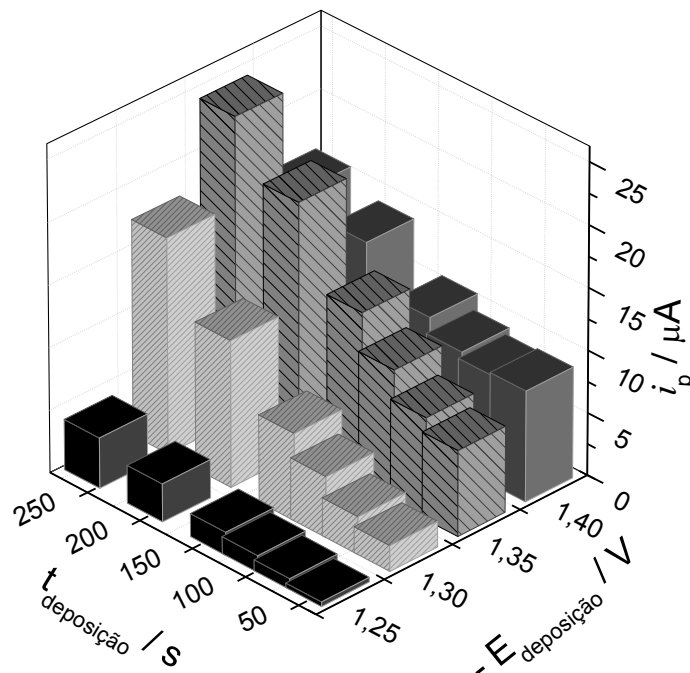


As Figuras 36 A e B indicam que a introdução da resina Amberlite® IR 120 na pasta de carbono não causa alteração significativa na morfologia do eletrodo. Na ampliação empregada (30 mil vezes) ambos os eletrodos apresentam um aspecto liso e relativamente uniforme. Entretanto, a Figura 36C mostra a presença de grãos nanométricos (tamanho médio de 90 nm), os quais estão ausentes no EPC não modificado e no EPC modificado apenas com Amberlite® IR 120. Alguns destes grãos foram destacados por meio de círculos pretos na Figura 36C. Provavelmente, estes grãos sejam de Bi metálico formado após a etapa de redução eletroquímica o que confirmaria a formação das nanoestruturas de Bi que seriam as responsáveis pelo melhor desempenho deste eletrodo para a detecção de Zn^{2+} comparado aos outros dois eletrodos. Uma análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) poderia confirmar facilmente esta hipótese, entretanto, devido a um problema técnico no microscópio eletrônico, não foi possível realizar a análise por EDX, o que impediu a confirmação de que estes grãos sejam mesmo de Bi.

4.3.2 Otimização do potencial e tempo de eletrodeposição de Zn^{2+}

Inicialmente, realizou-se a otimização do potencial e do tempo eletrodeposição do Zn^{2+} empregando o EPCAmbBi mantendo as condições previamente otimizadas. Neste estudo, o potencial de eletrodeposição foi variado de -1,25 a -1,40 V e o tempo de eletrodeposição de 30 a 240 s. Todas as medidas voltamétricas foram realizadas em uma solução de tampão acetato (pH = 5,6) na presença de $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} empregando o EPC modificado com a resina Amberlite[®] e nanoestruturas de bismuto (EPCAmbBi). Os resultados obtidos neste estudo são apresentados na Figura 37.

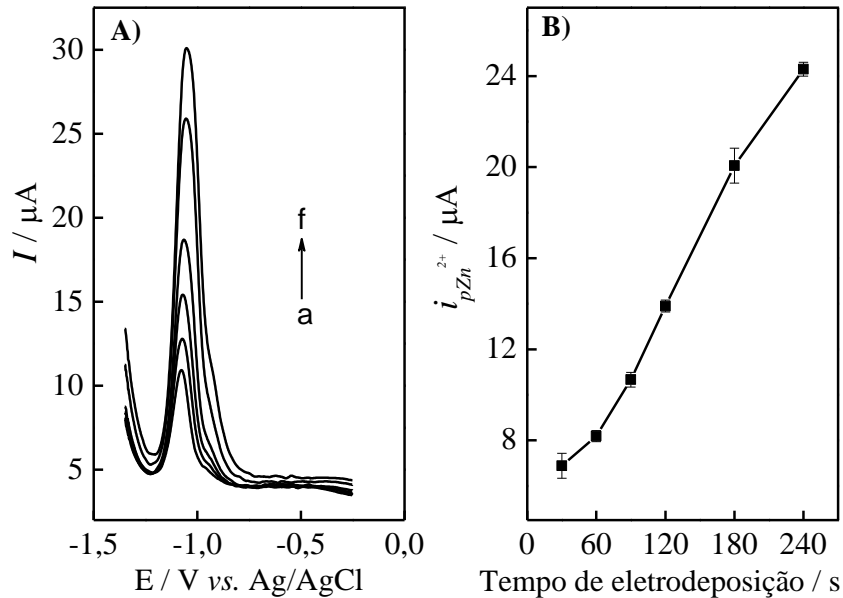
Figura 37: Variação da corrente de pico para zinco em função do potencial e do tempo de eletrodeposição. Eletrólito de suporte: tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 5,6). Concentração de Zn^{2+} : $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} . Condições voltamétricas: $f = 100 \text{ Hz}$; $E_{sw} = 25 \text{ mV}$; $E_{etapa} = 2 \text{ mV}$.



A Figura 37 mostra que a corrente de pico do Zn^{2+} aumenta com o aumento do tempo de eletrodeposição e com potencial de deposição até -1,35 V. A partir deste valor, ocorre uma diminuição de i_p para o Zn^{2+} , o que provavelmente está associado à maior extensão da redução de H^+ em potenciais mais negativos do que -1,35 V. Além de diminuir a intensidade do pico voltamétrico do Zn^{2+} , o potencial de eletrodeposição de -1,4 V forneceu baixa repetibilidade e alargamento significativo dos picos voltamétricos. O potencial de

eletrodeposição de $-1,35$ V, por sua vez, forneceu picos intensos e estreitos para todos os tempos de deposição estudados conforme mostra a Figura 38.

Figura 38: A) SW-ASVs registrados em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 5,6$) empregando EPCAmbBi na presença de $2,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} em diferentes tempos de eletrodeposição: (a) 30; (b) 60; (c) 90; (d) 120; (e) 180 e (e) 240 s. Ed: $-1,35$ V; f: 100 Hz; E_{sw} : 25 mV; E_{etapa} : 2mV. B) Corrente de pico do Zn^{2+} em função do tempo de eletrodeposição.

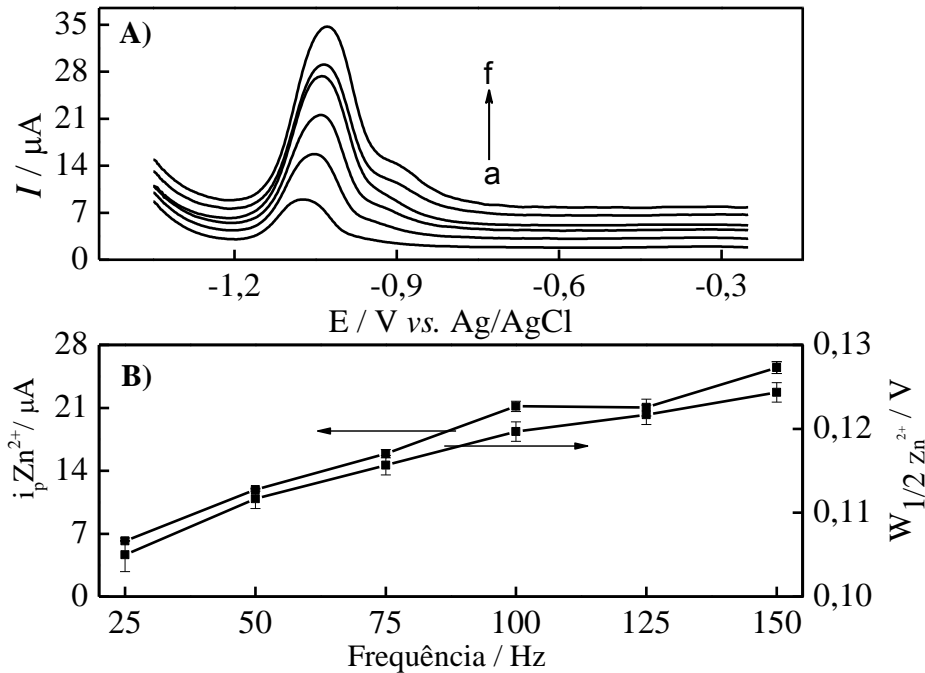


Portanto, visando obter picos intensos e repetitivos sem comprometer seriamente a frequência analítica, a eletrodeposição de Zn^{2+} foi realizada empregando-se o potencial de eletrodeposição de $-1,35$ V e Td igual a 240 s, sendo estas condições adotadas em todos os estudos subsequentes.

4.3.3 Otimização dos parâmetros da voltametria de onda quadrada

O primeiro parâmetro otimizado da SWV foi a frequência com o intuito de obter uma maior sensibilidade e velocidade durante a realização das medidas eletroquímicas. Neste estudo, a frequência foi variada de 25 a 150 Hz obtendo SW-ASVs para cada valor de frequência e a fim de escolher um melhor valor de frequência foi construído um gráfico de corrente e largura de pico do Zn^{2+} para cada frequência medida. Os resultados obtidos neste estudo são apresentados na Figura 39.

Figura 39: SW-ASVs registrados em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH = 5,6) empregando EPCAmbBi na presença de 2,0 μmol L⁻¹ de Zn^{2+} em diferentes valores de frequência: (a) 25; (b) 50; (c) 75; (d) 100; (e) 125 e (f) 150 Hz. Ed: -1,35 V; Td: 240s; E_{sw}: 25 mV; E_{etapa}: 2mV. B) Corrente de pico e W1/2 do Zn^{2+} em diferentes valores de frequência.

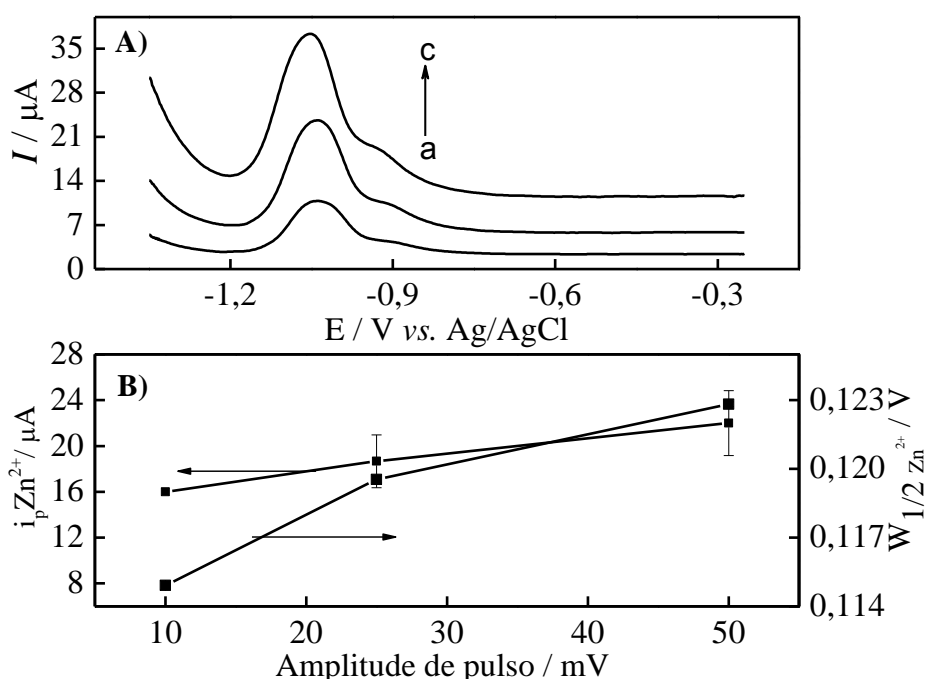


A Figura 39A mostra um comportamento parecido com o obtido empregando o BiFE crescido *in situ* sobre carbono vítreo (Seção 4.1.4), ou seja, o aumento na corrente capacitiva com o aumento da frequência, indicando que valores elevados de frequência não são ideais para a redissolução anódica de Zn^{2+} utilizando o EPCAmbBi. O aumento da frequência provoca um alargamento significativo nos picos de redissolução anódica para Zn^{2+} o que pode resultar em problemas na determinação íons metálicos em virtude da sobreposição de picos de outras espécies que possuem sinal analítico próximo ao do zinco.

A Figura 39B mostra que a frequência de 100 Hz proporciona uma intensa corrente de pico do Zn^{2+} sem aumento significativo na largura do pico do metal. Portanto, o valor de frequência otimizado para a realização das medidas eletroquímicas de Zn^{2+} empregando o EPCAmbBi foi de 100 Hz.

Posteriormente, realizou-se a otimização da amplitude de pulso, os valores utilizados neste estudo foram: 10, 25 e 50 mV, a Figura 40 apresenta os resultados obtidos neste estudo.

Figura 40: A) SW-ASVs registrados em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 5,6$) empregando EPCAmbBi na presença de $2,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} em diferentes valores de amplitude de pulso: (a) 10; (b) 25 e (c) 50 mV. Ed: $-1,35 \text{ V}$; Td: 240 s; f: 100 Hz; E_{etapa} : 2 mV. B) Corrente de pico e $W_{1/2}$ do Zn^{2+} em diferentes valores de amplitude de pulso.

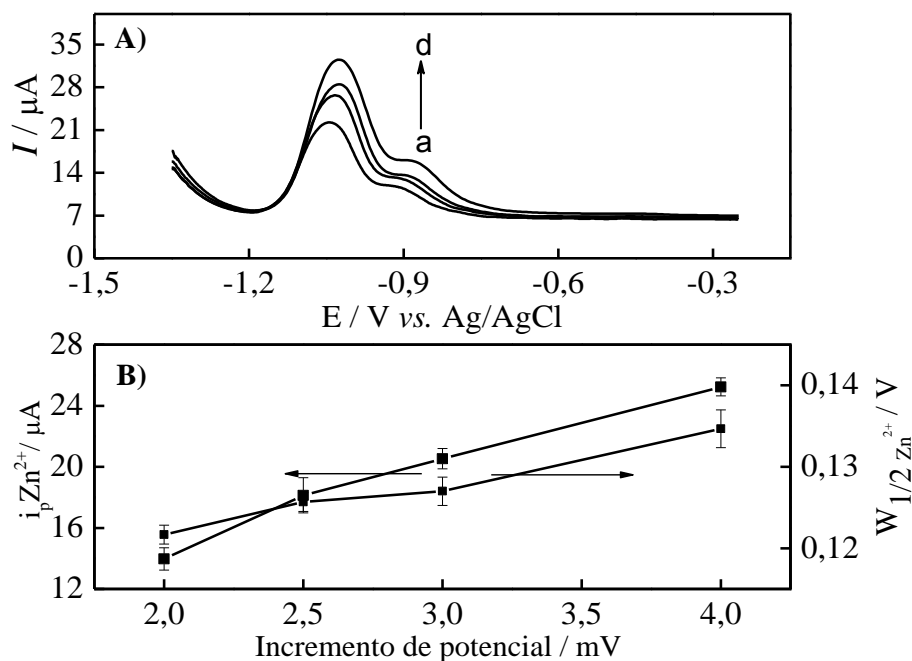


A Figura 40B mostra claramente que ocorre um aumento na intensidade de sinal do Zn^{2+} com a utilização de maiores valores de amplitude de pulso e concomitantemente um alargamento nos picos de redissolução anódica do zinco. Uma maior corrente capacitiva é gerada com o aumento da amplitude de pulso comprometendo a detectabilidade do método analítico proposto. Assim, o valor de amplitude de pulso escolhido foi de 25 mV, este valor proporciona picos voltamétricos para o zinco intensos e com um bom perfil voltamétrico.

Posteriormente, foi realizada a otimização do incremento de varredura, neste estudo o parâmetro foi variado de 2 a 4 mV. A Figura 41 apresenta os voltamogramas de onda

quadrada obtidos em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 5,5$) em diferentes valores de incremento de potencial na presença de Zn^{2+} $2,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ empregando o EPCAmbBi.

Figura 41: A) SW-ASVs registrados em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 5,6$) empregando EPCAmbBi na presença de $2,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} em diferentes valores de incremento de potencial: (a) 2,0; (b) 2,5; (c) 3,0 e (d) 4,0 mV. Ed: $-1,35 \text{ V}$; Td: 240 s; f: 100 Hz; E_{sw} : 25 mV. B) Corrente de pico e $W_{1/2}$ do Zn^{2+} em diferentes valores de incremento de potencial.



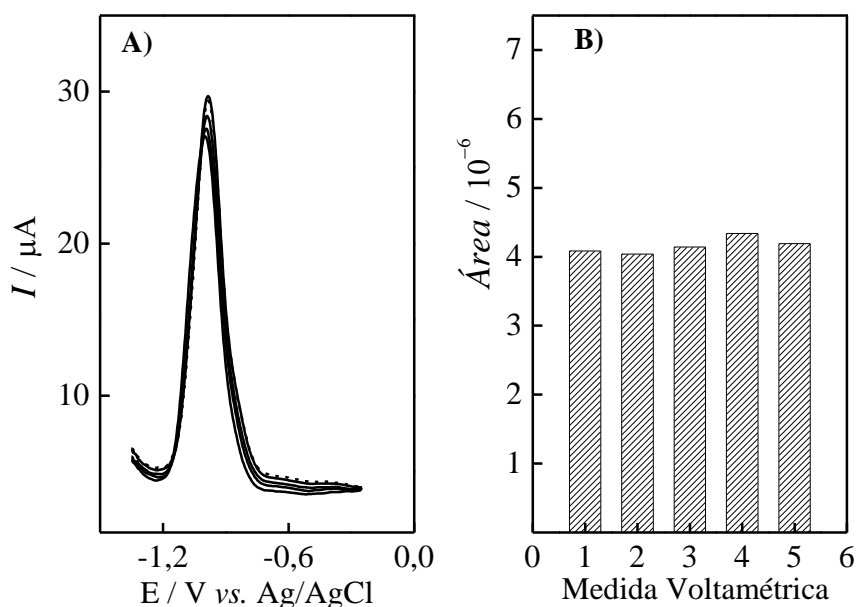
A Figura 41B mostra que o aumento do valor de incremento de potencial resulta em uma maior intensidade na corrente de pico do Zn^{2+} , entretanto, o alargamento do pico de redissolução anódica do Zn^{2+} também ocorre concomitantemente à medida que o incremento de potencial é elevado. O valor de incremento de potencial igual a 3 mV proporciona um aumento significativo no sinal analítico do Zn^{2+} sem provocar alargamento intenso do pico voltamétrico do zinco. Portanto, a fim de proporcionar um bom perfil voltamétrico e uma melhor resposta voltamétrica para o Zn^{2+} , foi escolhido o valor de incremento de potencial igual a 3 mV. A Tabela 3 apresenta os parâmetros voltamétricos da SW-ASV escolhidos.

Tabela 3: Parâmetros da SW-ASV avaliados no estudo de otimização empregando o EPCAmbBi.

Parâmetro	Intervalo avaliado	Escolhido
Potencial de eletrodeposição	-1,25 a -1,40 V	-1,35 V
Tempo de eletrodeposição	30 a 240 s	240 s
Frequência	25 a 150 Hz	100 Hz
Amplitude de pulso	10 a 50 mV	25 mV
Incremento de potencial	2 a 4 mV	3 mV

Posteriormente, todas as condições voltamétricas otimizadas foram mantidas para a realização do estudo de repetibilidade. Neste estudo, foram registrados cinco SW-ASVs para o Zn^{2+} $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ em uma solução de tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 5,5) empregando a mesma superfície de um EPCAmbBi preparado nas condições otimizadas. A Figura 42 apresenta os resultados obtidos neste estudo.

Figura 42: A) SW-ASVs registrados em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 5,5) empregando EPCAmbBi na presença de Zn^{2+} $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$. Td: 240 s; Ed: -1,35 V; f: 100 Hz; E_{sw} : 25 mV; E_{etapa} : 3 mV. B) Área de pico do Zn^{2+} para cada medida voltamétrica.

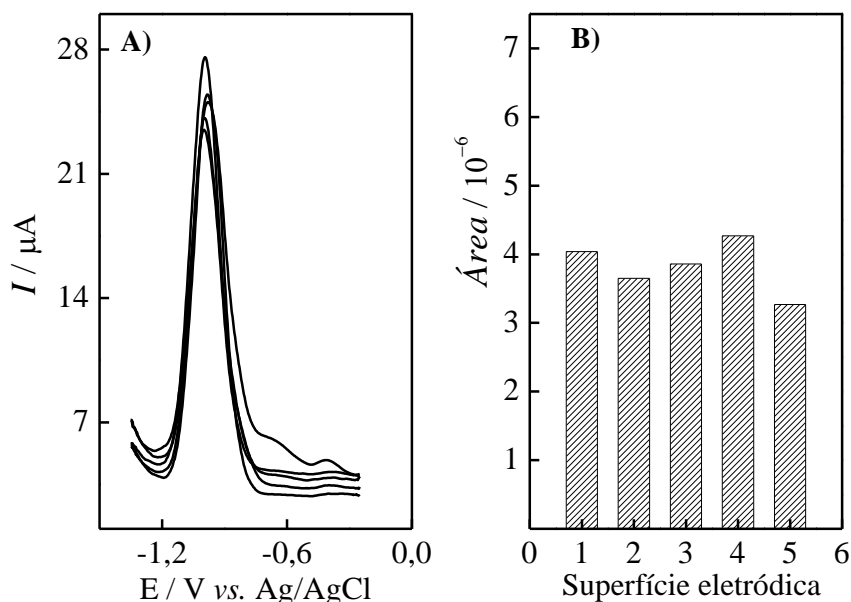


O valor de RSD obtido neste estudo foi de 2,9 % para uma mesma superfície eletrodica empregando o EPCAmbBi. Estes resultados demonstram que uma excelente

repetibilidade é obtida quando se emprega uma mesma superfície eletródica empregando o EPCAmbBi.

Posteriormente, este mesmo procedimento foi repetido empregando cinco superfícies eletródicas diferentes após a modificação do EPCAmb com as nanoestruturas de bismuto através do método de imobilização de Bi^{3+} em circuito aberto. Os resultados obtidos para o registro dos SW-ASVs na presença do Zn^{2+} $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ em uma solução de tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 5,5$) empregando as cinco superfícies eletródicas são apresentados na Figura 43.

Figura 43: A) SW-ASVs registrados em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 5,5$) empregando EPCAmbBi na presença de Zn^{2+} $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ em diferentes superfícies eletródicas. Td: 240 s; Ed: $-1,35 \text{ V}$; f: 100 Hz; E_{sw} : 25 mV; E_{etapa} : 3 mV. B) Área de pico do Zn^{2+} para cada superfície eletródica do EPCAmbBi.



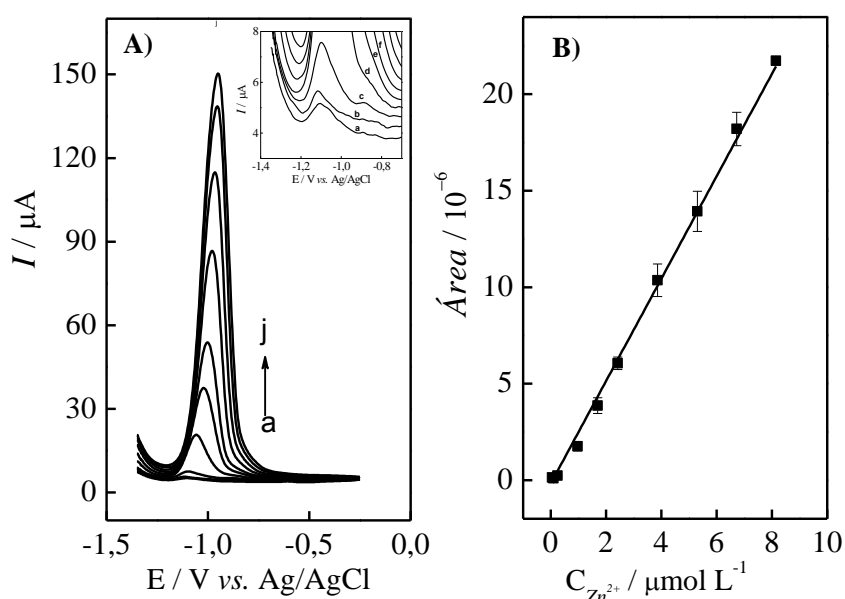
O valor de RSD obtido no estudo realizado com cinco superfícies eletródicas diferentes para o EPCAmbBi foi de 10 %. Estes resultados indicam que o EPCAmbBi pode ser empregado com confiabilidade para a redissolução anódica de Zn^{2+} e o método de modificação do eletrodo com nanoestruturas de bismuto além de simples, rápido e de baixo custo é também bastante confiável pois o valor de RSD foi menor do que 10 % para as medidas realizadas empregando os cinco EPCAmbBi.

Posteriormente, todas as condições voltamétricas otimizadas foram mantidas para a construção de uma curva analítica para o Zn^{2+} empregando o EPCAmbBi.

4.3.4 Construção da curva analítica

As condições voltamétricas otimizadas da SW-ASV foram empregadas para a construção de uma curva analítica para o Zn^{2+} variando a concentração deste metal de 0,05 a 8,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em uma solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH = 5,5) empregando o EPCambBi. A Figura 44 apresenta os resultados obtidos neste estudo.

Figura 44: A) SW-ASVs registrados em tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH = 5,5) empregando EPCambBi em diferentes concentrações de Zn^{2+} : (a) 0,05; (b) 0,10; (c) 0,24; (d) 1,00; (e) 1,70; (f) 2,40; (g) 3,90; (h) 5,30; (i) 6,70 e (j) 8,20 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Td: 240 s; Ed: -1,35 V; f: 100 Hz; E_{sw} : 25 mV; E_{etapa} : 3 mV. B) Curva analítica obtida para o zinco.

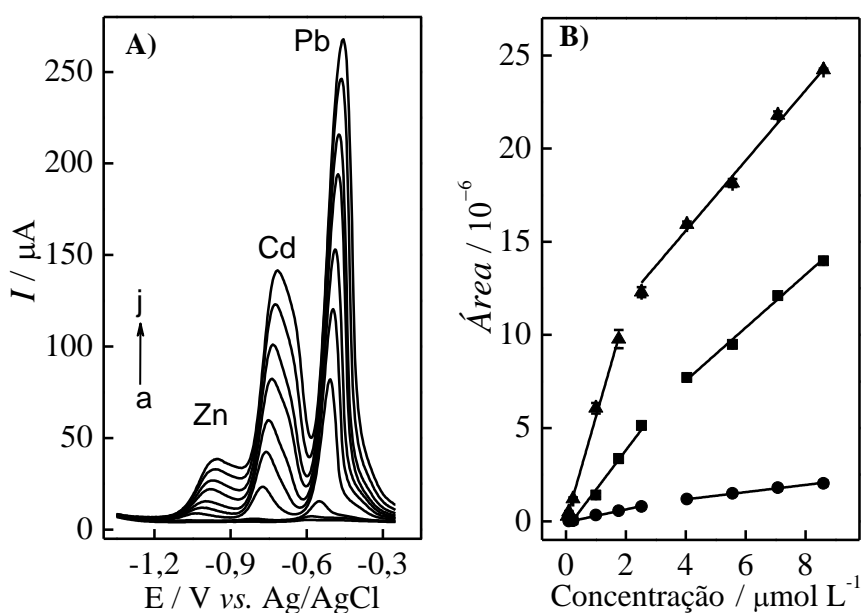


A equação de regressão linear obtida para a curva analítica apresentada na Figura 44B foi $A_{Zn} = -0,17 + 2,65 C_{Zn^{2+}} (\mu\text{mol L}^{-1})$ com coeficiente de correlação linear (R) igual a 0,991; os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) calculados para a curva analítica obtida na Figura 44B foram respectivamente 10 (0,7 ppb) e 32 nmol L^{-1} (2,1 ppb). O valor de LQ encontrado está próximo ao primeiro ponto da curva analítica, que foi de 50 nmol L^{-1} , sendo este, portanto, um valor de LQ mais realístico. A Figura 44A apresenta picos de redissolução anódica para o Zn^{2+} mais estreitos e a curva analítica construída para o Zn^{2+} empregando o EPCamb possui uma sensibilidade superior à obtida com o BiFE crescido *in situ* sobre carbono vítreo ($S = 0,79 \mu\text{mol}^{-1} \text{L}$). O melhor perfil voltamétrico para Zn^{2+} fornecido pelo EPCambBi possibilitou a obtenção de uma linearidade satisfatória da curva analítica, mesmo empregando-se a corrente de pico como sinal analítico, de acordo com a equação: $i_{pZn^{2+}} (\mu\text{A}) = -0,79 + 17,63 C_{Zn^{2+}} (\mu\text{mol L}^{-1})$, $R = 0,996$. Os valores de LD e LQ calculados

para a curva analítica construída com o EPCAmbBi também foram menores do que os obtidos com o BiFE crescidos sobre carbono vítreo. É importante ressaltar que os custos dos EPCAmbBi são muito menores do que os custos de um eletrodo de carbono vítreo comercial. Estes resultados demonstram que o método desenvolvido para a modificação de eletrodos de pasta de carbono é bastante promissor para a determinação de zinco, podendo ser aplicado de maneira simples, rápida, de baixo custo com um desempenho analítico superior ao obtido com o BiFE crescido sobre carbono vítreo.

Posteriormente, o EPCAmbBi foi utilizado para a construção de curvas analíticas de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} variando a concentração dos íons metálicos na célula eletroquímica de 0,05 a 8,6 $\mu mol L^{-1}$ em uma solução de tampão acetato 0,1 $mol L^{-1}$ (pH = 5,5), todos os SW-ASVs foram registrados na presença dos três metais na célula eletroquímica, a Figura 45 apresenta os resultados obtidos.

Figura 45: A) SW-ASVs registrados em tampão acetato 0,1 $mol L^{-1}$ (pH = 5,5) empregando EPCAmbBi em diferentes concentrações de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} : (a) 0,05; (b) 0,10; (c) 0,24; (d) 1,00; (e) 1,76; (f) 2,50; (g) 4,00, (h) 5,60, (i) 7,00 e (j) 8,60 $\mu mol L^{-1}$. Td: 240 s; Ed: -1,35 V; f: 100 Hz; E_{sw} : 25 mV; E_{etapa} : 3mV. B) Curva analítica: (●) zinco, (■) cádmio e (▲) chumbo.



A Figura 45 mostra que os SW-ASVs registrados para o Zn^{2+} na presença de Cd^{2+} e Pb^{2+} apresentam picos de redissolução anódica mais largos e menos intensos do que os obtidos na célula eletroquímica contendo apenas Zn^{2+} empregando o EPCAmbBi. O valor do limite de detecção para o zinco também foi maior do que o obtido na ausência dos íons Cd^{2+} e

Pb²⁺ na célula eletroquímica. A Tabela 4 apresenta os parâmetros obtidos para a curva analítica simultânea de Zn²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺.

Tabela 4: Parâmetros analíticos obtidos na curva analítica simultânea de Cd(II), Pb(II) e Zn(II).

Metal	Intervalo linear* / μmol L ⁻¹	Regressão linear / A _M = a + bC _{M2+} **		LD***	R
		a	b		
Cd ²⁺	0,24 a 2,52	-0,4337	2,1226	25	0,989
Pb ²⁺	0,05 a 1,76	0,0047	5,5997	7	0,991
Zn ²⁺	0,094 a 2,52	-0,0580	0,3463	53	0,994

*Obtido para o primeiro intervalo linear da Figura 45B. **C_{M2+} em μmol L⁻¹.

***Expresso em nmol L⁻¹.

A redissolução anódica de Cd²⁺ e Pb²⁺ foi avaliada no trabalho de Manivannan *et al.* [93], neste trabalho os autores observaram que a resposta voltamétrica obtida para o cádmio diminui quando a redissolução anódica é realizada na presença de chumbo na célula eletroquímica. Segundo estes autores, este efeito está relacionado com o potencial padrão de cada metal e pode ser explicado pelo fato do potencial padrão do chumbo ser menos negativo do que o do cádmio. Assim, o chumbo é depositado preferencialmente, e posteriormente o Cd é depositado sobre o Pb, pois, metais que possuem potenciais padrão mais negativos são depositados sobre metais que possuem potenciais padrão menos negativos [93]. Portanto, durante a etapa de eletrodeposição de Zn²⁺, Cd²⁺, e Pb²⁺, espera-se que o zinco tenha a menor resposta voltamétrica em virtude de o seu potencial padrão ser mais negativo do que o do Cd e do Pb. Diante disso, espera-se que durante a redissolução anódica de Zn²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺ a menor resposta voltamétrica seja para o zinco e a maior para o Pb, o que justifica a diminuição no pico de redissolução anódica do Zn²⁺ na presença de Cd²⁺ e Pb²⁺ na célula eletroquímica.

Uma menor resposta voltamétrica para o zinco também foi constatada no trabalho de Kefala *et al.* [40] durante a redissolução anódica simultânea de Zn²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺ empregando um eletrodo de fime de bismuto crescido *in situ*. Este comportamento também foi observado no trabalho de Bernardelli *et al.* [5] em um estudo realizado com um EPC modificado com bismuto. Neste estudo, os autores observaram que ocorre uma queda significativa na resposta voltamétrica do zinco quando a redissolução anódica do Zn²⁺ é realizada na presença de Cd²⁺

e Pb^{2+} . Segundo estes autores, o efeito pode ser explicado pela competição entre os íons metálicos por sítios ativos na superfície do eletrodo de trabalho durante a etapa de eletrodeposição.

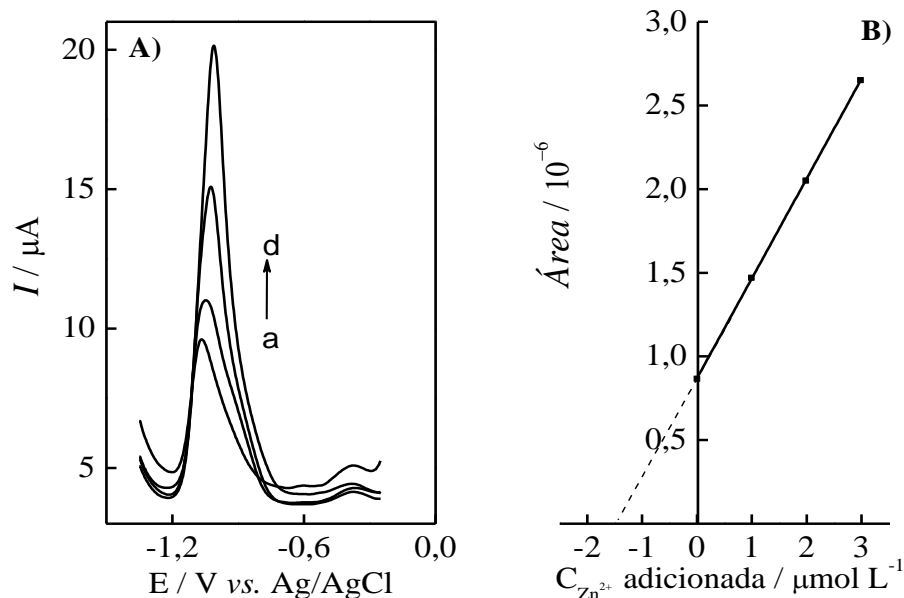
No trabalho de Hwang *et al.* [86] foram construídas curvas analíticas simultâneas para zinco, cádmio e chumbo empregando um eletrodo modificado com nanotubos de carbono e bismuto, os valores de limite de detecção para o Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} obtidos neste trabalho foram 12; 1,3 e 0,7 ppb, ou seja, os resultados obtidos empregando o EPCAmbBi estão de acordo com os resultados descritos na literatura. Além disso, o valor de LD para o Zn foi menor (53 nmol L^{-1} ou 3,4 ppb) do que o obtido por Hwang *et al.* [86] na presença de chumbo e cádmio na célula eletroquímica.

Portanto, os resultados obtidos experimentalmente neste trabalho estão de acordo com os relatados na literatura, o que indica que o eletrodo de pasta de carbono modificado com Ambelite® IR 120 e nanoestruturas de bismuto pode ser empregado para a determinação simultânea de zinco, cádmio e chumbo em diversas amostras. Apesar da interferência de Cd^{2+} e Pb^{2+} na resposta voltamétrica do Zn^{2+} , determinações simultâneas podem ainda ser possíveis, utilizando-se o método de adição de padrão.

4.3.5 Aplicação em amostras de polivitamínicos e polvilho antisséptico

O EPCAmbBi também foi empregado para a quantificação de Zn^{2+} em três amostras comerciais de polivitamínicos: amostras I, II e III. Para o pré-tratamento da amostra, foi utilizado o mesmo método de extração alcalina empregado na determinação de Zn^{2+} em polivitamínicos utilizando BiFEs crescidos *in situ* sobre carbono vítreo (Seção 4.1.7), sendo as determinações realizadas pelo método de adição de padrões. Todos os experimentos foram realizados em triplicada para cada amostra, a Figura 46 apresenta os resultados obtidos na quantificação de Zn^{2+} na amostra I, sendo estes representativos dos resultados obtidos com as amostras II e III.

Figura 46: A) SW-ASVs registrados em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH = 5,5) empregando EPCAmbBi, (a) alíquota de 25 µL da amostra I após extração alcalina e adições de Zn²⁺: (b) 1,0; (c) 2,0 e (d) 3,0 µmol L⁻¹. Td: 240 s; Ed: -1,35 V; f: 100 Hz; E_{sw}: 25 mV; E_{etapa}: 3mV. B) Curva de adição de padrão que relaciona a área de pico do Zn²⁺ com a concentração de zinco.



A curva de adição de padrão foi linear de acordo com a equação: $A_{Zn} = 0,87 + 0,60 C_{Zn^{2+}} (\mu\text{mol L}^{-1})$; $R = 0,99991$. Verifica-se, portanto, que o coeficiente angular da curva de adição de padrão é significativamente menor do que o da curva analítica (2,65). Para as amostras II e III, o mesmo comportamento foi observado. Este resultado demonstra que as amostras apresentam efeitos de matriz que fazem com que a resposta voltamétrica do Zn²⁺ seja menor do que no eletrólito de suporte. Quando os BiFEs crescidos *in situ* sobre carbono vítreo foram utilizados na análise destas amostras, verificou-se um efeito inverso, ou seja, as respostas voltamétricas para o Zn²⁺ foram maiores nas amostras do que no eletrólito de suporte. Esta observação sugere que, provavelmente, a presença do íon citrato e de outros compostos orgânicos tenha influência benéfica apenas na eletrodeposição de Bi³⁺ e não na eletrodeposição do Zn²⁺. Assim, na presença do íon citrato, o filme de bismuto seria mais eficientemente formado sobre o carbono vítreo levando a maiores sinais voltamétricos do que em eletrólito de suporte. No entanto, quando o Bi³⁺ já está imobilizado na superfície do eletrodo não há qualquer efeito benéfico do íon citrato ou de outros compostos orgânicos. Interações entre a parte orgânica da resina Amberlite® IR120 e estes compostos orgânicos da amostra poderiam ser as responsáveis pela queda do sinal do Zn²⁺ nas amostras de polivitamínicos. Apesar desta perda de sinal, ao analisar as amostras pelo método de adição

de padrão, os teores de Zn^{2+} encontrados nas amostras de polivitamínicos não diferiram estatisticamente dos valores nominais, conforme mostra a Tabela 5.

Tabela 5: Resultados da determinação de Zn(II) em amostras de polivitamínicos utilizando o EPCAmbBi.

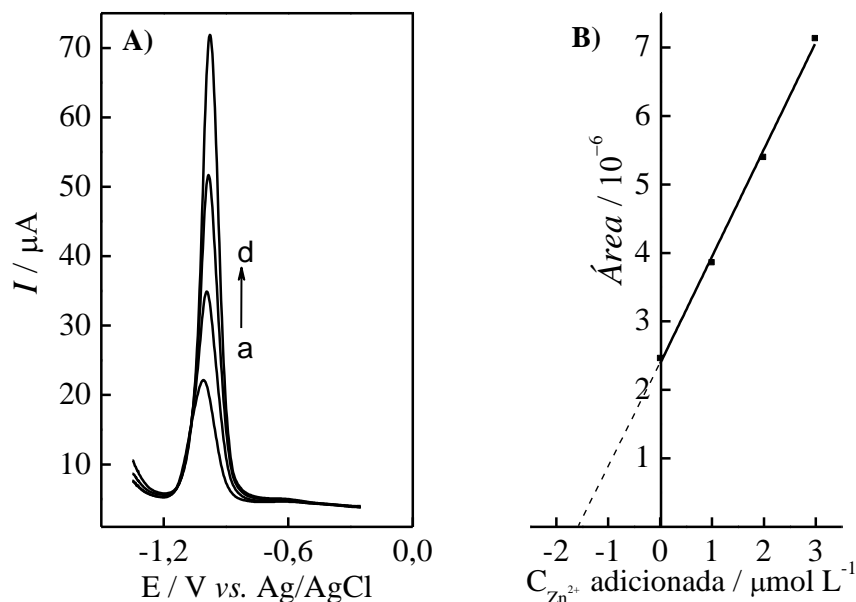
Amostra	Forma apresentada	Extração	Nominal^a	Encontrado^{a,b}	RSD/%
I	Tabletes parcialmente solúveis	20 min NaOH 1 mol L ⁻¹	23,9	23,2 ± 1	1,7
II	Tabletes parcialmente solúveis	20 min NaOH 1 mol L ⁻¹	23,9	24,8 ± 3	4,9
III	Tabletes parcialmente solúveis	20 min NaOH 1 mol L ⁻¹	11	10,6 ± 0,7	2,7

^amg/tablete. ^bValores expressos como (valor médio ± intervalo de confiança). Grau de confiança de 95% com 2 graus de liberdade (n = 3), $t_{\text{crítico}} = 4,3$.

Conforme mostrado na Tabela 3, verifica-se que não existem diferenças estatísticas entre os valores nominais e os determinados pelo método proposto para nenhuma das amostras analisadas. Além disso, baixos valores de RSD foram obtidos para todas as amostras de polivitamínicos estudadas. Estes resultados indicam que o método proposto apresenta exatidão e precisão satisfatórias para determinação de Zn^{2+} em amostras de polivitamínicos.

O método analítico desenvolvido também foi utilizado para a determinação de óxido de zinco em uma amostra comercial de polvilho antisséptico. A Figura 47 apresenta os resultados obtidos neste estudo.

Figura 47: A) SW-ASVs registrados em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 5,5$) empregando EPCAmbBi, (a) alíquota de $25 \text{ }\mu\text{L}$ da amostra de polvilho antisséptico após extração alcalina e adições de Zn^{2+} : (b) $1,0$; (c) $2,0$ e (d) $3,0 \text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$. Td: 240 s ; Ed: $-1,35 \text{ V}$; f: 100 Hz ; E_{sw} : 25 mV ; E_{etapa} : 3 mV . B) Curva de adição de padrão que relaciona a área de pico do Zn^{2+} com a concentração de zinco.



A curva de adição de padrão obtida para esta amostra foi linear de acordo com a equação: $A_{\text{Zn}} = 2,38 + 1,56 C_{\text{Zn}^{2+}} (\mu\text{mol L}^{-1})$; $R = 0,996$. O coeficiente angular da curva de adição de padrão é maior do que os obtidos nas curvas de padrão para as amostras de polivitamínicos (amostras I, II e II) e nota-se que o valor obtido é mais próximo ao da curva analítica (2,65) do que o obtido para as curvas de adição de padrão das amostras de polivitamínicos, o que demonstra que o efeito de matriz na amostra de polvilho antisséptico não é tão intenso quanto o observado nas amostras de polivitamínicos. Além de óxido de zinco a amostra de polvilho antisséptico possui em sua composição $0,352 \text{ g}$ de ácido salicílico; $17,602 \text{ g}$ de enxofre; $3,0 \text{ g}$ de ácido bórico e $23,47 \text{ g}$ de amido para cada 100 g de talco. A menor quantidade de espécies orgânicas presentes na amostra de talco pode ser um dos fatores que contribui para um efeito de matriz de menor intensidade, pois grandes quantidades de espécies orgânicas podem contribuir para uma interferência negativa na resposta voltamétrica para o zinco, pois estes componentes orgânicos podem interagir com a amberlite causando uma diminuição na resposta analítica para o Zn^{2+} , como o sugerido para as amostras de polivitamínicos.

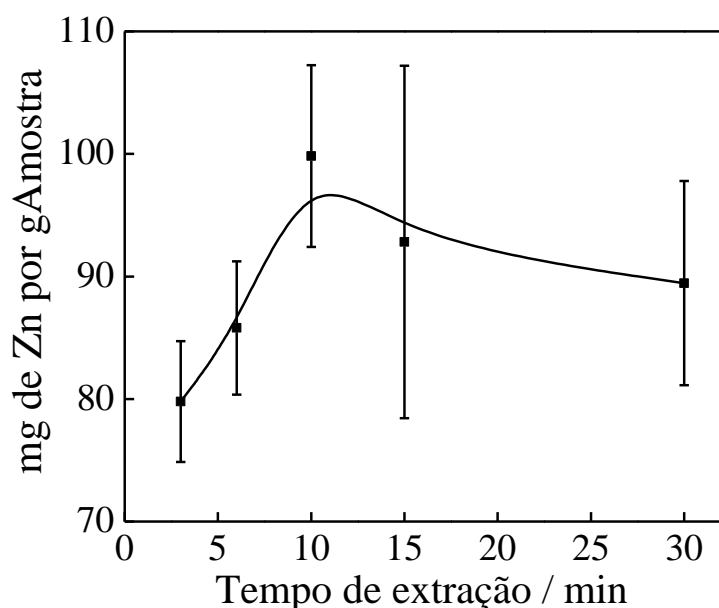
O valor encontrado de óxido de zinco na amostra de polvilho antisséptico foi de $10,972 \pm 1,168 \text{ g}$ de ZnO em 100 g de talco, o valor informado pelo fabricante é de $11,735 \text{ g}$ de ZnO em 100 g de talco. Portanto, diante dos resultados obtidos constata-se que não

existem diferenças estatísticas entre o valor encontrado de ZnO em 100 g de talco e o valor informado pelo fabricante. O valor de RSD foi de 4,3 %. Este resultados demonstram que o EPCAmbBi pode ser também empregado para a quantificação de ZnO em amostras comerciais de polvilho atisséptico, além da sua aplicação para a quantificação de zinco em formulações de polivitamínicos.

4.3.6 Aplicação em amostras comerciais de materiais artísticos para pintura

Visando avaliar a versatilidade de aplicação do EPCAmbBi, este eletrodo também foi utilizado para a quantificação de zinco em amostras comerciais de materiais artísticos para pintura do tipo giz pastel. Inicialmente, foi realizada a extração alcalina do Zn^{2+} presente na amostra em diferentes tempos de extração utilizando a amostra de giz pastel branco. Para isto, uma quantidade da amostra de aproximadamente 20 mg foi adicionada à 10 mL de uma solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e, posteriormente, uma alíquota de $10 \mu\text{L}$ da amostra foi transferida para a célula eletroquímica contendo uma solução de tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 5,5) para o registro de SW-ASVs utilizando o EPCAmbBi. O objetivo deste estudo foi avaliar qual seria o tempo necessário para extrair quantitativamente o Zn^{2+} da amostra de giz pastel. Neste estudo, a quantificação do zinco também foi realizada através do método de adição de padrões. A Figura 48 apresenta os teores de Zn^{2+} obtidos para os diferentes tempos de extração em NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

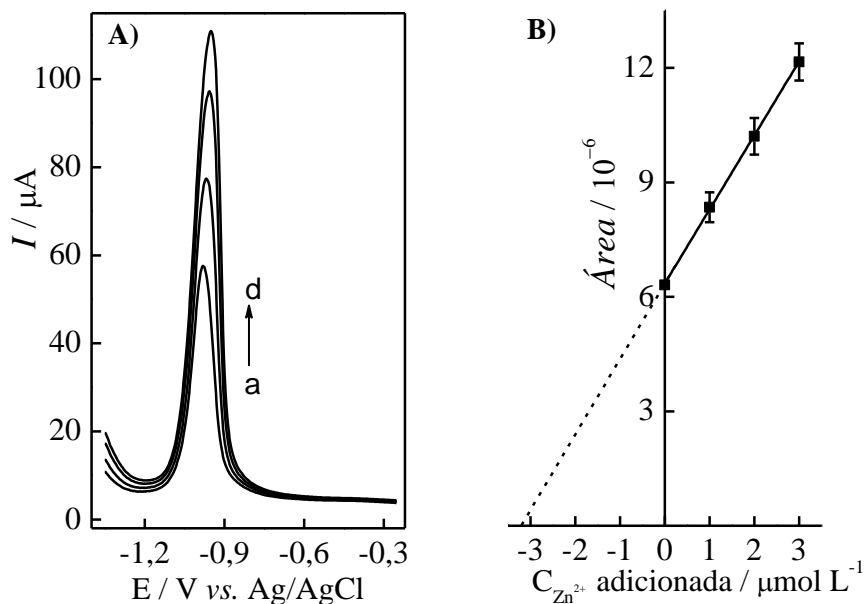
Figura 48: Quantidade de Zn^{2+} encontrada na amostra de giz pastel branco em função do tempo de extração empregando uma solução extratora de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.



A Figura 48 mostra um aumento do teor de Zn^{2+} com o tempo de extração para tempos de até 10 min e, a partir deste valor, os teores de Zn^{2+} tendem a se manter constantes. Desta forma, este resultado sugere que 10 minutos de extração sejam suficientes para extrair quantitativamente o Zn^{2+} da amostra de giz pastel branco. A curva de adição de padrão obtida para a amostra de giz pastel branco com 10 min de extração foi linear de acordo com a equação: $A_{Zn} = 7,03 + 2,30 CZn^{2+}(\mu\text{mol L}^{-1})$; $R = 0,9997$. O coeficiente angular da curva de adição de padrão é bastante próximo ao da curva analítica (2,65), o que indica que a amostra de giz pastel praticamente não apresenta efeitos de matriz, uma vez que a resposta voltamétrica do Zn^{2+} para esta amostra foi semelhante à resposta obtida apenas no eletrólito de suporte. O teor de Zn^{2+} encontrado na amostra de giz pastel branco após 10 min de extração foi de (100 ± 18) mg de zinco por g de amostra, com RSD igual a 7,2 %. Este mesmo tempo de extração foi utilizado para analisar amostras de giz pastel azul, amarelo, vermelho e verde. Entretanto, não foi detectado Zn^{2+} , nem qualquer pico voltamétrico associado a outros metais como Pb ou Cd, nestas amostras, indicando que ou estes metais estão ausentes nestas amostras ou não foram eficientemente extraídos pela extração alcalina.

Visando avaliar a eficiência do método de extração de zinco das amostras de giz pastel, estas amostras foram submetidas ao procedimento de extração ácida ASTM (do inglês, *American Society For Testing Materials*) D335-85a, o qual é recomendado para a determinação de metais em amostras de tintas. Este estudo foi realizado utilizando as amostras de giz pastel branco e vermelho. As amostras de giz pastel foram tratadas de acordo com o procedimento ASTM D335-85a descrito por Bentlin *et al.* [94] (Seção 3.5.2). Alíquotas de 10 μL dessas amostras após o procedimento de extração ácida foram transferidas para a célula eletroquímica contendo 10 mL de tampão acetato (pH = 5,5) e a quantificação de zinco foi realizada através do método de adição de padrões empregando o EPCAmbBi como eletrodo de trabalho. A Figura 49 apresenta os resultados obtidos no estudo realizado empregando a extração ácida para a amostra de giz pastel branco.

Figura 49: A) SW-ASVs registrados em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH = 5,5) empregando EPCAmbBi, (a) alíquota de 10 µL da amostra de giz pastel branco após tratamento ácido e adições de Zn²⁺: (b) 1,0; (c) 2,0 e (d) 3,0 µmol L⁻¹. Td: 240 s; Ed: -1,35 V; f: 100 Hz; E_{sw}: 25 mV; E_{etapa}: 3mV. B) Curva de adição de padrão que relaciona a área de pico do Zn²⁺ com a concentração de zinco.



A curva de adição de padrão obtida para a amostra de giz pastel branco empregando a extração ácida foi $A_{Zn} = 6,35 + 1,94 C_{Zn^{2+}} (\mu\text{mol L}^{-1})$; $R = 1$. O coeficiente angular da curva de adição de padrão possui valor próximo ao obtido com o método de extração alcalina (2,30), este resultado demonstra que ambos os procedimentos de tratamento de amostra tem o mesmo efeito sobre os efeitos de matriz, sendo a extração alcalina muito mais rápida e vantajosa. Além disso, a extração alcalina mostrou que existe zinco na amostra de giz pastel branco, o teor encontrado empregando a extração alcalina foi de 100 ± 18 mg de zinco por grama de amostra ($N = 3$ e 95 % de grau de confiança), com RSD de 7,4 %. A extração ácida confirmou a presença deste metal e o valor encontrado seguindo a extração ácida foi de 103 ± 12 mg de Zn por grama de amostra ($N = 3$ e 95 % de grau de confiança), com RSD de 4,8 %. Desta forma, pode-se concluir que, de fato, existe zinco na amostra e este é completamente extraído por meio da extração alcalina, ou seja, para esta amostra os procedimentos de extração alcalina e ácida são equivalentes, com a vantagem de a primeira ser muito mais fácil, simples e rápida. No entanto, não foi encontrada nenhuma quantidade de zinco na amostra de giz pastel vermelho tratada pelo procedimento ácido. A extração alcalina também havia indicado ausência de zinco nesta amostra. Portanto, foi constatado que não existe zinco na amostra de giz pastel vermelho e que o método de pré-tratamento de amostra proposto utilizando 10 min de extração em NaOH 1,0 mol L⁻¹ é eficiente e confiável para a extração de zinco da matriz das amostras de materiais artísticos para pintura do tipo giz pastel.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que os BiFEs crescidos *in situ* melhoram a reversibilidade da oxidação do zinco eletrodepositado, sendo efeito responsável pela melhor resposta analítica do BiFE comparado ao eletrodo de carbono vítreo sem o filme de Bi. Os resultados obtidos demonstraram que a extração alcalina foi eficiente para liberar o Zn^{2+} da matriz da amostra de formulações de polivitamínicos, devido à formação de hidroxocomplexos solúveis tais como $Zn(OH)_4^{2-}$. Além disso, a extração alcalina torna o método menos susceptível à interferência do cobre, uma vez que este metal não forma hidroxocomplexos solúveis em meio alcalino, permanecendo na forma de $Cu(OH)_2$ insolúvel. Portanto, a combinação entre a extração alcalina e os BiFEs é uma estratégia atrativa para quantificar o zinco em amostras de formulações de polivitamínicos de forma rápida, simples, confiável e de baixo custo.

O eletrodo de pasta de carbono modificado com a resina Amberlite® IR 120 e nanoestruturas de bismuto (EPCAmbBi) também se mostrou eficiente para a determinação de zinco em amostras comerciais de formulações de polivitamínicos, polvilho antisséptico e ainda em amostras comerciais de materiais artísticos para pintura (giz pastel) utilizando a extração alcalina como pré-tratamento de amostra. Comparado ao BiFE crescidos *in situ* sobre carbono vítreo, o EPCAmbBi possui uma maior sensibilidade e menor limite de detecção, o valor de LD obtido para o BiFE foi de 41 nmol L^{-1} ao passo que para o EPCAmb foi de 10 nmol L^{-1} . Além do melhor desempenho analítico do EPCAmbBi, este eletrodo possui ainda a vantagem de ser um material de baixo custo, o que torna bastante atrativo o uso deste eletrodo para a determinação de íons metálicos. O método de modificação do EPCAmb com as nanoestruturas de Bi é simples, rápido e de baixo custo não envolvendo etapas demoradas de sínteses para a formação das nanoestruturas. Além disso, a baixa toxicidade do bismuto e a melhora no desempenho analítico do EPCAmbBi em comparação do BiFE é um resultado bastante promissor. Portanto, os BiFEs e os EPCAmbBi podem ser empregados para a quantificação de Zn^{2+} em amostras de polivitamínicos, polvilho antisséptico e amostras comerciais de materiais artísticos para pintura (giz pastel) sem a necessidade de procedimentos complexos de pré-tratamento da amostra, sendo uma alternativa economicamente viável e rápida quando comparado aos métodos empregados que envolvem a técnica espectroscopia de absorção atômica.

CAPÍTULO 6
TRABALHOS
REALIZADOS
DURANTE O
MESTRADO

6.1 Publicações de artigos em revistas científicas

1 FONSECA, W. T.; SANTOS, R. F.; ALVES, J. N.; RIBEIRO, S. D.; TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; RODRIGUES FILHO, G.; MUÑOZ, R. A. A. Square-Wave Voltammetry as Analytical Tool for Real-Time Study of Controlled Naproxen Releasing from Cellulose Derivative Materials. **Electroanalysis**, v. 27, p. 1847–1854, 2015.

2 FONSECA, W. T.; TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L. Combining Alkaline Extraction and in Situ Plated Bismuth Film for Reliable Quantification of Zn in Multivitamin Formulations. **Electroanalysis**, v. 27, p. 1616–1624, 2015.

6.2 Trabalhos apresentados em congressos

1 FONSECA, W. T.; PRADELA FILHO, L. A.; TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L. Redissolução anódica de Zn sobre filmes de Bi crescidos in situ sobre eletrodos de pasta de carbono preparados com diferentes materiais. **(Apresentação na forma de pôster). 38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia – SP/ Maio de 2015.**

2 FONSECA, W. T.; SOUZA, J. N.; RIBEIRO, S. D.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; RODRIGUES FILHO, G.; TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L. Monitoramento voltamétrico em tempo real da liberação controlada de naproxeno a partir de membranas de celulose. **(Apresentação na forma de pôster). 38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia – SP/ Maio de 2015.**

3 PRADELA FILHO, L. A.; FONSECA, W. T.; SANTOS, A. L.; TAKEUCHI, R. M. Otimização do preparo de eletrodos de pasta de carbono modificados com hexacianoferrato de ferro para a quantificação de nitrito. **(Apresentação na forma de pôster). 38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia – SP/ Maio de 2015.**

4 FONSECA, W. T.; TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L. Combinando Extração Alcalina e Filme de Bismuto Crescido in Situ para a Quantificação de Zn em Formulações de Polivitamínicos. **(Apresentação na forma de pôster). XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. Uberlândia – MG/ Agosto de 2015.**

5 PRADELA FILHO, L. A.; RIBEIRO, L. A. R.; FONSECA, W. T.; SANTOS, A. L.; TAKEUCHI, R. M. Efeito da temperatura no preparo de partículas de hexacianoferrato de ferro (III) adsorvidas em pó de grafite e utilização deste para a redução de nitrito. **(Apresentação na forma de pôster). XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. Uberlândia – MG/ Agosto de 2015.**

6 FONSECA, W. T.; RIBEIRO, L. A. R.; PRADELA FILHO, L. A.; TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L. Estudos prévios da redissolução anódica de Zn^{2+} empregando eletrodo de pasta de carbono modificado com a resina amberlite[®] IR 120 e Bi^{3+} . **(Apresentação na forma de pôster). XXIX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química. Belo Horizonte – MG/ Novembro de 2015.**

7 PRADELA FILHO, L. A.; RIBEIRO, L. A. R.; FONSECA, W. T.; TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L. Influência da agitação no preparo de eletrodos de pasta de carbono modificados com hexacianoferrato de ferro (III). **(Apresentação na forma de pôster). XXIX Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química. Belo Horizonte – MG/ Novembro de 2015.**

6.3 Minicurso ministrado em evento

Eletroanálise com eletrodos de pasta de carbono, ministrado por FONSECA, W. T.; PRADELA FILHO, L. A.; RIBEIRO, L. A. R. **Minicurso ministrado na V Semana da Química da FACIP UFU Campus Pontal. Ituiutaba-MG/ Novembro de 2015.**

CAPÍTULO 7
REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 TCHOUNWOU, P. B.; YEDJOU, C. G.; PATLOLLA, A. K.; SUTTON, D. J. **Heavy Metals Toxicity and the Environment**. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4144270/>>. Acesso em: Março de 2016.
- 2 GUMPU, M. B.; SETHURAMAN, S.; KRISHNAN, U. M.; RAYAPPAN, J. B. B. A review on detection of heavy metal ions in water – An electrochemical approach. **Sens. Actuators B: Chem.**, v. 213, p. 515, 2015.
- 3 TEKAYA, N.; SAIAPINA, O.; OUADA, H. B.; LAGARDE, F.; OUADA, H. B.; RENAULT, N. J.; Ultra-sensitive conductometric detection of heavy metals based on inhibition of alkaline phosphatase activity from *Arthrospira platensis*. **Bioelectrochemistry**, v. 90, p. 24, 2013.
- 4 KABATA-PENDIAS, A. **Trace Elements in Soils and Plants**. 4th. Ed. Boca Raton: FL: CRC Press, 2011. Chap. 1.
- 5 BERNARDELLI, J. K. B. Metais Pesados. In: **Preparo e caracterização de eletrodos compósitos a base de carbono, bismuto e poliuretano para a determinação de metais**. 2009. 127 f. Dissertação de Mestrado Departamento de Pesquisa e Pós-graduação Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2009. p. 26-68.
- 6 PING, J.; WU, J.; YING, Y.; WANG, M.; LIU, G.; ZHANG, M. Evaluation of trace heavy metal levels in soil samples using an ionic liquid modified carbon paste electrode. **J. Agric. Food Chem.**, v. 59, p. 4418, 2011.
- 7 BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2^a Ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. Cap. 7.
- 8 SILVA, D. H.; COSTA, D. A.; TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L. Fast and simultaneous determination of Pb²⁺ and Cu²⁺ in water samples using a solid paraffin-based carbon paste electrode chemically modified with 2-aminothiazole-silica-gel. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 22, p. 1727, 2011.
- 9 OUYANG, R.; ZHU, Z.; TATUM, C. E.; CHAMBERS, J. Q.; XUE, Z.-L. Simultaneous stripping detection of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) using a bimetallic Hg–Bi/single-walled carbon nanotubes composite electrode. **J. Electroanal. Chem.**, v. 656, p. 78. 2011.
- 10 WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. 3rd. Ed. Federal Republic of Germany: WILEY-VCH, 1999. Cap. 10.
- 11 WANG, Y.; GAO, S.; ZANG, X.; JINGCI, L.; MA, J. Graphene-based solid-phase extraction combined with flame atomic absorption spectrometry for a sensitive determination of trace amounts of lead in environmental water and vegetable samples. **Anal. Chim. Acta**, v. 716, p. 112, 2012.
- 12 BEAUCHEMIN, D. Inductively coupled plasma mass spectrometry in hyphenation: a multielemental analysis technique with almost unlimited potential. **Trends Anal. Chem.** v. 10, p. 71, 76, 1991.

-
- 13 SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5^a ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. Cap. 22.
- 14 KUCUKKOLBASI, S.; TEMUR, O.; KARA, H.; KHASKHELI, A. Monitoring of Zn(II), Cd(II), Pb(II) and Cu(II) during refining of some vegetable oils using differential pulse anodic stripping voltammetry. **Food Anal. Methods**, v. 7, p.873, 2014.
- 15 TRINDADE, M. J.; MARTINIANO, L. C.; GONÇALVES, V. R. A.; SOUZA, A. G.; MARQUES, A. L. B.; BAUGIS, G. L.; FONSECA, T. C. O.; SONG, C.; ZHANG, J.; MARQUES, E. P. Anodic stripping voltammetry coupled with design of experiments for simultaneous determination of Zn⁺², Cu⁺², Pb⁺², and Cd⁺² in gasoline. **Fuel**, v. 91, p. 26, 2012.
- 16 ALEIXO, L. M. **Voltametria: Conceitos e Técnicas**. Disponível em: <<http://chemkeys.com/br/2003/03/25/voltametria-conceitos-e-tecnicas/>>. Acesso em: Fevereiro de 2016.
- 17 BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Almedina, 1996. Cap. 7, 10, 14.
- 18 WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. 3rd. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006. Chap. 3.
- 19 BI, Z.; CHAPMAN, C. S.; SALAÜN, P.; VAN DEN BERG, C. M. G. Determination of lead and cadmium in sea- and freshwater by anodic stripping voltammetry with a vibrating bismuth electrode. **Electroanalysis**, v. 22, p. 2897, 2010.
- 20 RATH, S. **O uso de técnicas voltamétricas na análise de solos e água**. Disponível em: <<http://www.cnpsa.embrapa.br/met/images/arquivos/08MET/Palestras/tecnicavoltametricas.pdf>>. Acesso em: Março de 2016.
- 21 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2nd. Ed. New York: John Wiley & Sons, 2001. Chap. 7.
- 22 WANG, J.; LU, J.; HOCEVAR, S. B.; FARIAS, P. A. M.; OGOREVC, B. Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry. **Anal. Chem.**, v. 72, p. 3218, 2000.
- 23 TIAN, Y.; HU, L.; HAN, S.; YUAN, Y. ; WANG, J.; XU, G. Electrodes with extremely high hydrogen overvoltages as substrate electrodes for stripping analysis based on bismuth-coated electrodes. **Anal. Chim. Acta**, v. 739, p. 42, 2012.
- 24 WANG, J. Stripping analysis at bismuth electrodes: a review. **Electroanalysis**, v. 17, p. 1341, 2005.
- 25 NUNES, L. M. S.; FARIA, R. C. The influence of the electrodeposition conditions on the electroanalytical performance of the bismuth film electrode for lead determination. **Electroanalysis**, v. 20, n. 20, p. 2259, 2008.
- 26 ŠVANCARA, I.; PRIOR, C.; HOCEVAR, B.; WANG, J. A decade with bismuth-based electrodes in electroanalysis. **Electroanalysis**, v. 22, n. 13, p. 1405, 2010.

-
- 27 SATURNO, J.; VALERA, D.; CARRERO, H.; FERNÁNDEZ, L. Electroanalytical detection of Pb, Cd and traces of Cr at micro/nano-structured bismuth film electrodes. **Sens. Actuators B: Chem.**, v. 159, p. 92, 2011.
- 28 KOKKINOS, C.; ECONOMOU, A. Stripping analysis at bismuth-based electrodes. **Curr. Anal. Chem.**, v. 4, p. 183, 2008.
- 29 WANG, J.; LU, J.; KIRGÖZ, U. A.; HOCEVAR, S. B.; OGOREVC, B. Insights into the anodic stripping voltammetric behavior of bismuth film electrodes. **Anal. Chim. Acta**, v. 434, p. 29-34, 2001.
- 30 MONTEIRO, S. P.; RIBEIRO, L. A. R.; FONSECA, W. T.; TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L. Determinação de Chumbo em Águas de Abastecimento Utilizando Filmes de Bismuto Crescidos in situ Sobre Eletrodos de Pasta de Carbono. **Orbital: Electron. J. Chem.**, v. 6, p. 29, 2014..
- 31 ÜLKÜ, A. K.; MARÍN, S.; PUMERA, M.; MERKOÇI, A. ALEGRET, S. Stripping voltammetry with bismuth modified graphite-epoxy composite electrodes. **Electroanalysis**, v. 17, p. 881, 2005.
- 32 DEMETRIADIS, T.; ECONOMOU, A.; VOULGAROPOULOS, A. A study of pencil-lead bismuth-film electrodes for the determination of trace metals by anodic stripping voltammetry. **Anal. Chim. Acta**, v. 519, p. 167. 2004.
- 33 KRUUSMA, J.; BANKS, C. E.; COMPTON, R. G. Mercury-free sono-electroanalytical detection of lead in human blood by use of bismuth-film-modified boron-doped diamond electrodes. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 379, p. 700, 2004.
- 34 LIU, G.; LIN, Y.; TU, Y.; REN, Z. Ultrasensitive voltammetric detection of trace heavy metal ions using carbon nanotube nanoelectrode array. **Analyst**, v. 130, p. 1098, 2005.
- 35 BORGIO, S. D.; SOPHA, H.; SMARZEWSKA, S.; HOCEVAR, S. B.; ŠVANCARA, I.; METELKA, R. Macroporous bismuth film screen-printed carbon electrode for simultaneous determination of Ni(II) and Co(II). **Electroanalysis**, v. 27, p. 209, 2015.
- 36 ŠVANCARA, I.; BALDRIANOVA, L.; TESAROVA, E.; HOCEVAR, S. B.; ELSUCCARY, S. A. A.; ECOMONOU, A.; SOTIROPOULOS, S.; OGOREVC, B.; VYTRÁS, K. Recent advances in anodic stripping voltammetry with bismuth-modified carbon paste electrodes. **Electroanalysis**, v. 18, p. 177, 2006.
- 37 FRENA, M.; CAMPESTRINI, I.; BRAGA, O. C.; SPINELLI, A. In situ bismuth-film electrode for square-wave anodic stripping voltammetric determination of tin in biodiesel. **Electrochim. Acta**, v. 56, p. 4678, 2011.
- 38 MIGUEL, E. M.; CUNHA, A. L. M. C.; PACHECO, W. F.; FARIAS, P. A. M.; AUCÉLIO, R. Q. Bismuth film anodic stripping voltammetry for the determination of lead in kerosene: a metrological study. **Electroanalysis**, v. 22, 1505, 2010.

-
- 39 HUTTON, E. A.; VAN ELTEREN, J. T.; OGOREVC, B.; SMYTH, M. R. Validation of bismuth film electrode for determination of cobalt and cadmium in soil extracts using ICP–MS. **Talanta**, v. 63, p. 849, 2004.
- 40 KEFALA, G.; ECONOMOU, A.; VOUGAROPOULOUS, A.; SOFONIOU, M. A study of bismuth-film electrodes for the detection of trace metals by anodic stripping voltammetry and their application to the determination of Pb and Zn in tap water and human hair. **Talanta**, v. 61, p. 603, 2003.
- 41 CALDEIRA, A.; GOUVEIA-CARIDADE, C.; PAULIUKAITE, R.; BRETT, C. M. A. Application of square wave anodic stripping voltammetry for determination of traces of Ti(III) at carbon electrodes in situ modified with Bi films. **Electroanalysis**, v. 23, p. 1301, 2011.
- 42 HUTTON, E. A.; OGOREVC, B.; HOCEVAR, S. B. SMYTH, M. R. Bismuth film microelectrode for direct voltammetric measurement of trace cobalt and nickel in some simulated and real body fluid samples. **Anal. Chim. Acta**, v. 557, p. 57, 2006.
- 43 ŠVANCARA, I.; KALCHER, K.; WALCARIUS, A.; VYTRÁS, K. **Electroanalysis with carbon paste electrodes**. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2012. Chap. 1, 2, 3, 4.
- 44 ŠVANCARA, I.; WALCARIUS, A.; KALCHER, K.; VYTRÁS, K. Carbon paste electrodes in the new Millennium. **Cent. Eur. J. Chem.**, v. 7, p. 599, 2009.
- 45 ADAMS, R. N. Carbon Paste Electrodes. **Anal. Chem.**, v. 30, p. 1576, 1958.
- 46 OLSON, C.; ADAMS, R. N. Carbon paste electrodes: Application to cathodic reductions and anodic stripping voltammetry. **Anal. Chim. Acta**, v. 29, p. 358, 1963.
- 47 OLSON, C.; ADAMS, R. N. Carbon paste electrodes: Application to anodic voltammetry. **Anal. Chim. Acta**, v. 22, p. 582, 1960.
- 48 LINDQUIST, J. A study of seven different carbon paste electrodes. **J. Electroanal. Chem.**, v. 52, p. 37–46, 1974.
- 49 ŠVANCARA, I.; SCHACHL, K. Testing of unmodified carbon paste electrodes. **Chem. Listy**, v. 93, 490–499, 1999.
- 50 KAUFFMANN, J. M.; PRETE, M. P.; VIRE, J. C.; PATRIARCHE, G. J. Voltammetry of pharmaceuticals using different types of modified electrodes. **Fresen. Z. Anal. Chem.**, v. 321, p. 172, 1985.
- 51 ŠVANCARA, I.; HVÍZDALOVÁ, M.; VYTRÁS, K.; KALCHER, K.; NOVOTNÝ, R. A microscopic study on carbon paste electrodes. **Electroanalysis**, v. 8, p. 61, 1996.
- 52 TANG, X.; LIU, Y.; HOU, H.; YOU, T. Electrochemical determination of L-tryptophan, L-tyrosine and L-cysteine using electrospun carbon nanofibers modified electrode. **Talanta**, v. 80, p. 2182, 2010.

-
- 53 SILVA, E. M.; TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L. Carbon nanotubes for voltammetric determination of sulphite in some beverages. **Food Chem.**, v. 173, p. 763, 2015.
- 54 MURRAY, R. W. Chemically modified electrodes. **Acc. Chem. Res.**, v. 13, p. 135, 1980.
- 55 MURRAY, R. W.; EWING, A. G.; DURST, R. A. Chemically modified electrodes. Molecular design for electrochemistry. **Anal. Chem.**, v. 59, p. 379, 1987.
- 56 OLIVEIRA, P. R.; LAMY-MENDES, A. C.; GOGOLA, J. L.; MANGRICH, A. S.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H.; BERGAMINI, M. F. Mercury nanodroplets supported at biochar for electrochemical determination of zinc ions using a carbon paste electrode. **Electrochim. Acta**, v. 151, p. 525, 2015.
- 57 LI, B. L.; WU, Z. L.; XIONG, C. H.; LUO, H. Q.; LI, N. B. Anodic stripping voltammetric measurement of trace cadmium at tin-coated carbon paste electrode. **Talanta**, v. 88, p. 707, 2012.
- 58 AUGUSTINI, D.; MANGRICH, A. S.; BERGAMINI, M. F.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H. **Talanta**, v. 142, p. 221, 2015.
- 59 FIGUEIREDO-FILHO, L. C. S.; JANEGITZ, B. C.; FATIBELILO-FILHO, O.; MARCOLINO-JUNIOR, L. H.; BANKS, C. E. Inexpensive and disposable copper mini-sensor modified with bismuth for lead and cadmium determination using square-wave anodic stripping voltammetry. **Anal. Methods**, v. 5, p. 202, 2013.
- 60 ECONOMOU, A. Bismuth-film electrodes: recent developments and potentialities for electroanalysis. **Trends Anal. Chem.**, v. 24, p. 335, 2005.
- 61 CUI, L.; WU, J.; JU, H. Synthesis of bismuth-nanoparticle-enriched nanoporous carbon on graphene for efficient electrochemical analysis of heavy-metal ions. **Chem. Eur. J.**, v. 21, p. 11525, 2015.
- 62 CAMPBELL, F. W.; COMPTON, R. G. The use of nanoparticles in electroanalysis: an updated review. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 396, p. 241, 2010.
- 63 RICO, M. A. G.; OLIVARES-MARÍN, M.; GIL, E. P. Modification of carbon screen-printed electrodes by adsorption of chemically synthesized Bi nanoparticles for the voltammetric stripping detection of Zn(II), Cd(II) and Pb(II). **Talanta**, v. 80, p. 631, 2009.
- 64 PIANKOVA, L. A.; MALAKHOVA, N. A.; STOZHKO, N. Y.; BRAININA, K. Z.; MURZAKAEV, A. M.; TIMOSHENKOVA, O. R. Bismuth nanoparticles in adsorptive stripping voltammetry of nickel. **Electrochem. Commun.**, v. 13, p. 981, 2011.
- 65 AGRAZ, R.; SEVILHA, M. T.; HERNÁNDEZ; L. Chemically modified electrode for the simultaneous determination of trace metals and speciation analysis. **Anal. Chim. Acta**, v. 273, p. 205, 1993.
- 66 COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de cromatografia**. Campinas: Editora Unicamp, 2006, Cap. 5.

-
- 67 BERGAMINI, M. F.; VITAL, S. I.; SANTOS, A. L.; STRADIOTTO, N. R. Determinação de chumbo em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com resina de troca iônica Amberlite IR 120. **Ecl. Quím.**, v. 31, p. 45, 2006.
- 68 MARET, W.; SANDSTEAD, H. H. Zinc requirements and the risks and benefits of zinc supplementation. **J. Trace Elem. Medic. Biol.**, v. 20, p. 4, 2006.
- 69 FRAIGE, K.; CRESPILO, F. N.; REZENDE, M. O. O. Determinação de zinco em solo utilizando colorimetria. **Quim. Nova**, v. 30, p. 588, 2007.
- 70 LANGELOTH, M.; CHIKU, M.; EINAGA, Y. Anodic stripping voltammetry of zinc at boron-doped diamond electrodes in ammonia buffer solution. **Electrochim. Acta**, v. 55, p. 2824, 2010.
- 71 TONIETTO, A. E.; GRASSI, M. T. Análise de especiação de cobre e zinco empregando voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial. **Quim. Nova**, v. 35, p. 171, 2012.
- 72 ALVES, G. M. S.; MAGALHÃES, J. M. C. S.; SOARES, H. M. V. M. Simultaneous determination of copper(II), lead(II) and zinc(II) at bismuth film electrode by multivariate calibration. **Electroanalysis**, v. 23, p. 1412, 2011.
- 73 KRÓLICKA, A.; BOBROWSKI, A.; KOWAL, A. Effects of electroplating variables on the voltammetric properties of bismuth deposits plated potentiostatically. **Electroanalysis**, v. 18, p. 1649, 2006.
- 74 CESARINO, I.; GOURVEIA-CARIDADE, C.; PAULIUKAITE, R.; CAVALHEIRO, E. T. G.; BRETT, C. M. A. Characterization and application of bismuth-film modified graphite-polyurethane composite electrodes. **Electroanalysis**, v. 22, p. 1440, 2010.
- 75 ARMSTRONG, K. C.; TATUM, C. E.; DANSBY-SPARKS, R. N.; CHAMBERS, J. Q.; XUE, Z. L. Individual and simultaneous determination of lead, cadmium, and zinc by anodic stripping voltammetry at a bismuth bulk electrode. **Talanta**, v. 82, p. 675, 2010.
- 76 MAGHASI, A. T.; HALSALL, H. B.; HEINEMAN, W. R.; RILO, H. L. R. Detection of secretion from pancreatic islets using chemically modified electrodes. **Anal. Biochem.**, v. 326, p. 183, 2004.
- 77 JOTHIMUTHU, P.; WILSON, R. A.; HERREN, J.; HAYNES, E. N.; HEINEMAN, W. R.; PAPAUTSKY, I. Lab-on-a-chip sensor for detection of highly electronegative heavy metals by anodic stripping voltammetry. **Biomed. Microdevices**, v. 13, p. 695, 2011.
- 78 BALDRIANOVA, L.; AGRAFIOTOU, P.; ŠVANCARA, I.; JANNAKOUDAKIS, A. D. SOTIROPOULOS, S. The effect of acetate concentration, solution pH and conductivity on the anodic stripping voltammetry of lead and cadmium ions at in situ bismuth-plated carbon microelectrodes. **J. Electroanal. Chem.**, v. 660, p. 31, 2011.

-
- 79 ŠVANCARA, I.; BALDRANOVA, L.; VLCEK, M.; METELKA, R.; VYTRÁS, K. A role of the plating regime in the deposition of bismuth films onto a carbon paste electrode microscopic study. **Electroanalysis**, v. 17, p. 120, 2005.
- 80 VYTRÁS, K.; ŠVANCARA, I.; METELKA, R. A novelty in potentiometric stripping analysis: total replacement of mercury by bismuth. **Electroanalysis**, v. 14, p. 1359, 2002.
- 81 LAU, O. W.; CHENG, O. M. Determination of zinc in environmental samples by anodic stripping voltammetry. **Anal. Chim. Acta**, v. 376, p. 197, 1998.
- 82 GUO, Z.; FENG, F.; HOU, Y.; JAFFREZIC-RENAULTB, N. Quantitative determination of zinc in milkvetch by anodic stripping voltammetry with bismuth film electrodes. **Talanta**, v. 65, p. 1052, 2005.
- 83 COSTA, D. A.; TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L. Direct quantification of Cu^{2+} in cachaça using a solid paraffin-based carbon paste electrode chemically modified with 2-aminothiazole-silica-gel. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 6, p. 6415, 2011.
- 84 PEI, X.; KANG, W.; YUE, W.; BANGE, A.; HEINEMAN, W. R.; PAPAUTSKY, I. Disposable copper-based electrochemical sensor for anodic stripping voltammetry. **Anal. Chem.**, v. 86, p. 4893, 2014.
- 85 SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentals of Analytical Chemistry**, 9th. Ed. Belmont: Cengage, 2014. Chap. 8.
- 86 HWANG, G. H.; HAN, W. K.; PARK, J. S.; KANG, S. G. Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a bismuth-modified carbon nanotube electrode. **Talanta**, v. 76, p. 301, 2008.
- 87 STADEN, J. F. V.; MATOETOE, M. C. Simultaneous determination of copper, lead, cadmium and zinc using differential pulse anodic stripping voltammetry in a flow system. **Anal. Chim. Acta**, v. 411, p. 201, 2000.
- 88 KANG, W.; PEI, X.; YUE, W.; BANGE, A.; HEINEMAN, W. R.; PAPAUTSKY, I. Lab-on-a-chip sensor with evaporated bismuth film electrode for anodic stripping voltammetry of zinc. **Electroanalysis**, v. 25, p. 2586, 2013.
- 89 CREW, A.; COWELL, D. C.; HART, J. P. Development of an anodic stripping voltammetric assay, using a disposable mercury-free screen-printed carbon electrode, for the determination of zinc in human sweat. **Talanta**, v. 75, p.1221, 2008.
- 90 BARD, A. L. **Chemical Equilibrium**. New York: Harper & Row, 1966. Appendix C, Table C3, p. 193.
- 91 STOZHKO, N Y.; MALAKHOVA, N. A.; FYODOROV, M. V.; BRAININA, K. Z. Modified carbon-containing electrodes in stripping voltammetry of metals. **J. Solid State Electrochem.**, v. 12, p. 1186, 2008.
- 92 ADUINI, F.; CALVO, J. Q.; AMINE, A.; PALLESCHI, G.; MOSCONE, D. Bismuth-modified electrodes for lead detection. **Trends Anal. Chem.**, v. 29, p. 1298, 2010.

93 MANIVANNAN, A.; KAWASAKI, R.; TRYK, D. A.; FUJISHIMA, A. Interaction of Pb and Cd during anodic stripping voltammetric analysis at boron-doped diamond electrodes. **Electrochim. Acta**, v. 49, p. 3316, 2004.

94 BENTLIN, F. R. S.; POZEBON, D.; DEPOI, F. S. Estudo comparativo de métodos de preparo de amostras de tinta para a determinação de metais e metalóides por técnicas de espectrometria atômica. **Quim. Nova**, v. 32, p. 884, 2009.