



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Preparação, otimização e aplicação de eletrodo modificado com 5-(4-aliloxifenilazo)-quinolin-8-ol para a análise de cobre em matrizes aquosas”

Roberta Cerasi Urban

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO - SP

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

“Preparação, otimização e aplicação de eletrodo modificado com 5-(4-aliloxifenilazo)-quinolin-8-ol para a análise de cobre em matrizes aquosas”

Roberta Cerasi Urban

Orientadora: Profa. Dra. Maria Lúcia Arruda de Moura Campos

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: **Química**

RIBEIRÃO PRETO - SP

2009

FICHA CATALOGRÁFICA

Urban, Roberta Cerasi

Preparação, otimização e aplicação de eletrodo modificado com 5-(4-aliloxifenilazo)-quinolin-8-ol para a análise de cobre em matrizes aquosas. Ribeirão Preto, 2009.

103 p. : il. ; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química.

Orientadora: Campos, Maria Lúcia Arruda de Moura.

1. Eletrodos Modificados. 2. Cobre. 3. Especificação Química. 4. Águas Naturais. 5. 5-(4-aliloxifenilazo)-quinolin-8-ol.

Nome: URBAN, Roberta Cerasi

Título: “Preparação, otimização e aplicação de eletrodo modificado com 5-(4-aliloxifenilazo)-quinolin-8-ol para a análise de cobre em matrizes aquosas”

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área: **Química**

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus, aos meus queridos pais, Milton e Helena, e aos meus “nonnos”, Gaetano e Maria, que tanto me incentivaram na busca de meus objetivos e de conhecimento e a prosseguir com os meus estudos, e aos meus irmãos João Otávio e Marcelo.

Dedico também a uma pessoa incrível, que me mostrou que a suprema felicidade da vida é a convicção de ser amado por aquilo que você é, ou melhor, de ser amado apesar daquilo que você é, e que participou ativamente de todas as etapas deste trabalho, Rodrigo Costa e Silva.

A vocês, todo o meu reconhecimento e gratidão.

AGRADECIMENTOS

A professora doutora Maria Lúcia, por sua orientação e paciência, que foram elementos essenciais desta fase de minha formação.

Ao professor doutor José Ricardo Romero, por suas informações e colaborações.

Ao professor doutor Mauricio Gomes Constantino, que foi muito importante em uma das principais etapas da minha formação, a iniciação científica.

A minha prima Antonieta, pela consideração e amizade.

As minhas companheiras de laboratório, Tahuana e Aline, por compartilhar comigo as alegrias e dificuldades este tempo todo.

A Olímpia e a Dora, por disponibilizarem parte do seu tempo em me ajudar no laboratório.

A Isabel, a Lâmia, a Sônia, ao Jalmei, ao André e a Maria pela paciência e disponibilidade em me ajudar com problemas burocráticos.

A todos os docentes, técnicos e funcionários que tornaram possível a realização deste trabalho.

A CAPES pela bolsa concedida e a CNPQ e FAPESP pelos financiamentos.

*“ Devia ter amado mais
Ter chorado mais
Ter visto o sol nascer
Devia ter arriscado mais
E até errado mais
Ter feito o que eu queria fazer...
Queria ter aceitado
As pessoas como elas são
Cada um sabe alegria
E a dor que traz no coração...
O acaso vai me proteger
Enquanto eu andar distraído
O acaso vai me proteger
Enquanto eu andar...
Devia ter complicado menos
Trabalhado menos
Ter visto o sol se pôr
Devia ter me importado menos
Com problemas pequenos
Ter morrido de amor...
Queria ter aceitado
A vida como ela é
A cada um cabe alegrias
E a tristeza que vier...
O acaso vai me proteger
Enquanto eu andar distraído
O acaso vai me proteger
Enquanto eu andar...”*

Sérgio Britto

“A natureza encontrará uma solução para a poluição causada pela civilização. A questão que permanece é se os seres humanos estarão incluídos ou não nela.”

Mikhail Gorbachev

RESUMO

Avaliar a concentração de cobre biodisponível em ambientes aquáticos é muito importante, pois este metal é um micronutriente essencial para os organismos, entretanto em altas concentrações é tóxico. Devido à elevada estabilidade dos complexos formados entre metais de transição e a 8-hidroxiquinolina (8-HQ), este ligante e seus derivados tem sido empregados como modificadores de superfícies. Neste trabalho foi realizada a síntese do monômero 5-(4-aliloxifenilazo)-quinolin-8-ol (FAQO), sendo eletroquimicamente polimerizado na superfície dos eletrodos de bastão de grafite. Este eletrodo modificado (EM) demonstrou excelente estabilidade. A complexação do grupo quinolina com os metais testados foi realizada em circuito aberto, sendo que o melhor sinal voltamétrico obtido foi para o cobre. As condições otimizadas para determinação quantitativa do cobre foram: voltametria de pulso diferencial (VPD), com altura de pulso de 25 mV, velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹ e tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,3). Duas curvas analíticas de cobre foram construídas: de 10⁻⁶ a 10⁻¹ mol L⁻¹ utilizando 5 minutos de imersão do EM ($i = 1,28 \cdot 10^{-4} - 1,80 \cdot 10^{-5}$ pCu; $r = 0,9966$) e de 10⁻⁹ a 10⁻⁶ mol L⁻¹ com 60 minutos de imersão ($i = 3,65 \cdot 10^{-4} - 3,96 \cdot 10^{-5}$ pCu; $r = 0,9565$). O limite de detecção, calculado a partir de 3 vezes o desvio padrão correspondente à corrente de pico gerada por 4 EMs com 1 hora de imersão em solução de cobre 1,07 10⁻⁹ mol L⁻¹ foi de 9,77 10⁻¹⁰ mol L⁻¹. E a reprodutibilidade calculada a partir do desvio padrão correspondente à corrente de pico gerada por 4 EMs com 5 minutos de imersão em solução de cobre 1,03 10⁻⁶ mol L⁻¹ foi de 6,7%. O EM apresentou sinal voltamétrico para chumbo com sensibilidade muito pequena, e para cádmio com boa sensibilidade, mas a formação de 2 picos de redução dificultou a análise quantitativa deste metal. Não houve interferência dos metais chumbo, ferro, manganês, cádmio, zinco, crômio ou níquel no pico de cobre (10⁻⁵ mol L⁻¹) utilizando concentrações de 100 a 1000 vezes maior. A adição de EDTA ou ácido húmico (AH) na solução de cobre suprimiu significativamente o sinal para este metal, entretanto o aumento do tempo de

imersão do EM nestas soluções levou ao deslocamento dos complexos Cu-EDTA e Cu-AH em favor da complexação com a quinolina. O método aqui proposto para determinação de cobre foi validado utilizando voltametria de redissolução catódica adsortiva (VRCAd - eletrodo de mercúrio de gota pendente). Não houve diferença significativa (teste-t, $P = 0,05$) entre as concentrações de cobre obtidas por ambos os métodos para amostras de água do lago Monte Alegre (campus USP - RP), solução de Cu-AH e água de torneira. O eletrodo modificado foi capaz de diferenciar espécies mais lábeis de cobre, sendo esta 5% da concentração total de cobre no lago Monte Alegre e 10% na solução de Cu-AH. Estes percentuais foram indiferentes daqueles obtidos por VRCAd usando 8-HQ como ligante.

Palavras-chave: eletrodos modificados, cobre, especiação química, águas naturais, 5-(4-aliloxifenilazo)-quinolin-8-ol.

ABSTRACT

To assess the concentration of bioavailable copper in aquatic environments is very important because this metal acts as an essential micronutrient for organisms and can become toxic at high concentrations. Due to the high stability of the complexes formed between transition metals and 8-hydroxyquinoline (8-HQ), this ligand and its derivatives has been used as surface modifier. The monomer 5 - (4-allyloxifenilazo)-quinolin-8-ol (FAQO) was synthesized and electrochemically polymerized at the surface of graphite rod electrodes. This modified electrode (ME) showed excellent stability. The complexation of the quinoline group with the transition metals tested in this work was held in open circuit. The best voltammetric signal was obtained for copper. The optimized conditions for quantitative determination of copper were: differential pulse voltammetry (DPV), whit pulse height of 25 mV, scan rate 20 mV s⁻¹ and phosphate buffer 0.1 mol L⁻¹ (pH 7.3). Two copper analytical curves were built: from 10⁻⁶ to 10⁻¹ mol L⁻¹ using a 5 minute immersion of the ME ($i = 1.28 \cdot 10^{-4} - 1.80 \cdot 10^{-5}$ pCu; $r = 0.9966$) and from 10⁻⁹ to 10⁻⁶ mol L⁻¹ with 60 minutes of immersion ($i = 3.65 \cdot 10^{-4} - 3.96 \cdot 10^{-5}$ pCu; $r = 0.9565$). The detection limit was 9.77 10⁻¹⁰ mol L⁻¹. It has been calculated using 3 times the standard deviation corresponding to the peak current generated by 4 ME and 1 hour of immersion in a solution of copper 1.07 10⁻⁹ mol L⁻¹. The reproducibility calculated from the standard deviation corresponding to the peak current generated by 4 ME and 5 minutes of immersion in a solution of copper 1.03 10⁻⁶ mol L⁻¹ was 6.7%. The ME showed voltammetric signal for lead with very little sensitivity, and for cadmium with good sensitivity. However the formation of 2 reduction peaks for cadmium made the quantitative analysis of this metal problematic. There was no interference of lead, iron, manganese, cadmium, zinc, chromium or nickel in the copper peak (10⁻⁵ mol L⁻¹) when their concentrations varied from 100 to 1000 times greater than copper. The addition of EDTA or humic acid (HA) in the copper solution significantly suppressed the signal for this metal, however the increase of the immersion time of ME in these solutions

led to a displacement of Cu-EDTA and Cu-HA complexes in favor of the complexation with the quinoline. The method proposed here for determination of copper was validated using adsorptive cathodic stripping voltammetry (AdCSV - hanging mercury drop electrode). There was no significant difference (t test, $P = 0.05$) between the concentrations of copper obtained by both methods when analyzing water samples from lake Monte Alegre (campus USP - RP), a solution of Cu-HA and tap water. The labile fraction of copper determined by the ME was 5% for lake Monte Alegre waters and 10% for the Cu-HA solution. These percentages were indifferent from those obtained by AdCSV using 8-HQ as the added ligand.

Keywords: modified electrodes, copper, chemical speciation, natural waters, 5 - (4-allyloxifenilazo)-quinolin-8-ol.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Ilustração de algumas olefinas funcionalizadas capazes de serem adsorvidas à superfície da platina. 22
- Figura 2** - Fórmula estrutural da 8-HQ com destaque do sítio complexante. 27
- Figura 3** - Reação de formação do 5-(4-hidroxifenilazo)-quinolin-8-ol (HFAQO). 37
- Figura 4** - Reação de formação do 5-(4-aliloxifenilazo)-quinolin-8-ol (FAQO). 38
- Figura 5** - Célula voltamétrica utilizada para as preparações dos eletrodos modificados. 40
- Figura 6** - Composto **4**, 5-(4-aliloxifenilazo)-quinolin-8-ol. 45
- Figura 7** - Espectro de RMN ^1H (500 MHz; CDCl_3) do composto **4**. 46
- Figura 8** - Voltamogramas de redução antes e após imersão do EM em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de cobre. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s^{-1} ; tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. 48
- Figura 9** - Estudo do comportamento eletroquímico do FAQO (2,55 mmol de monômero dissolvido em 80 mL de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ / 35% de acetonitrila) em bastão de grafite. Velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . 49
- Figura 10** - Comportamento eletroquímico do monômero (2,55 mmol de monômero dissolvido em 80 mL de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ /35% de acetonitrila) em bastão de grafite. Velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . 50
-

Figura 11 - Eletropolimerização do monômero (2,55 mmol de monômero dissolvido em 80 mL de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹/35% de acetonitrila) em bastão de grafite. Velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹. 50

Figura 12 - Voltamogramas referentes ao EM usado e após o processo de limpeza. Velocidade de varredura 10 mV s⁻¹; KCl 0,1 mol L⁻¹. 51

Figura 13 - Voltamogramas correspondentes às reduções do cobre (0,1 mol L⁻¹) complexado em dois EM - FAQO. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹; pH 7,3. **A** - Voltamogramas correspondentes à primeira varredura. **B** - Voltamogramas correspondentes à segunda varredura. 52

Figura 14 - Voltamogramas de redução de cobre 0,1 mol L⁻¹ com diferentes tempos de equilíbrio com o eletrólito. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹. 53

Figura 15 - Voltamogramas de redução de cobre 10⁻³ mol L⁻¹ antes e após a eliminação de O₂ da célula voltamétrica. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹. 54

Figura 16 - A - Voltamogramas do primeiro ciclo de reduções sucessivas de cobre 0,1 mol L⁻¹. Voltametria linear; velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹; KCl 0,1 mol L⁻¹. **B** - Variação da altura do pico de redução de cobre de acordo com o número de varreduras. 55

Figura 17 - A - Variação da altura do pico de redução de cobre de acordo com o número de varreduras para imersões subsequentes. **B** - Variação da altura do pico de redução de cobre de acordo com o número de varreduras para imersões em dias diferentes. 56

Figura 18 - Voltamogramas correspondentes às reduções do cobre 0,1 mol L⁻¹ utilizando diferentes modos de varreduras. KCl 0,1 mol L⁻¹. 57

Figura 19 - Voltamogramas correspondentes às reduções do cobre $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para diferentes alturas de pulso. VPD; velocidade de varredura 20 mV s^{-1} ; KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. 58

Figura 20 - Voltamogramas correspondentes às reduções do cobre $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para diferentes velocidades de varredura. VPD altura de pulso 25 mV ; KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. 59

Figura 21 - Voltamogramas de varreduras catódicas dos EMs antes da complexação com o cobre em diferentes eletrólitos de suporte $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. VPD altura de pulso 25 mV ; velocidade de varredura 20 mV s^{-1} . 60

Figura 22 - Voltamogramas de redução de cobre $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes concentrações de KCl. VPD altura de pulso 25 mV ; velocidade de varredura 20 mV s^{-1} . 61

Figura 23 - Voltamogramas de redução de cobre antes e após contaminação do eletrólito de suporte com $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de cobre. VPD altura de pulso 25 mV ; velocidade de varredura 20 mV s^{-1} ; tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. 62

Figura 24 - Voltamogramas correspondentes às reduções do cobre $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ complexado aos bastões em diferentes eletrólitos de suporte $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. VPD altura de pulso 25 mV ; velocidade de varredura 20 mV s^{-1} . 63

Figura 25 - Variação da corrente do pico de redução de cobre de acordo com o pH. Os números junto aos pontos correspondem ao número da varredura após imersão em solução de cobre $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. VPD altura de pulso 25 mV ; velocidade de varredura 20 mV s^{-1} , KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. 64

Figura 26 - Voltamogramas de redução de cobre $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 7,30$ com diferentes eletrólitos de suporte $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. VPD altura de pulso 25 mV ; velocidade de varredura 20 mV s^{-1} . 65

Figura 27 - Variação da altura do pico de redução de acordo com o tempo de imersão nas soluções de cobre. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹. 66

Figura 28 - A - Voltamogramas de redução após 5 minutos de imersão em soluções de diferentes concentrações de cobre. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹. **B** - Curva analítica para cobre com tempo de imersão de 5 minutos. 68

Figura 29 - A - Voltamogramas de redução após 1 hora de imersão em soluções de diferentes concentrações de cobre. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹. **B** - Curva analítica para cobre com tempo de imersão de 1 hora. 68

Figura 30 - Voltamogramas de redução antes e após imersão do EM em soluções de diferentes concentrações de chumbo. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹. 71

Figura 31 - Voltamogramas de reduções sucessivas após imersão do EM em solução de chumbo 0,1 mol L⁻¹. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹. 72

Figura 32 - Voltamogramas de redução antes e após imersão do EM em soluções de diferentes concentrações de cádmio. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹. 73

Figura 33 - Voltamogramas de reduções sucessivas após imersão do EM em solução de cádmio 0,1 mol L⁻¹. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹. 73

Figura 34 - Voltamogramas de redução da mistura cobre e chumbo (10⁻³ mol L⁻¹). VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹. 74

Figura 35 - Voltamogramas de redução da mistura cobre e cádmio (10^{-3} mol L⁻¹). VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹. 75

Figura 36 - Voltamogramas de redução de diferentes tempos de imersão na mistura cobre, chumbo e cádmio (10^{-3} mol L⁻¹). VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹. 76

Figura 37 - Voltamogramas de redução após a imersão por 60 minutos em solução de cobre (10^{-5} mol L⁻¹) e na mistura cobre (10^{-5} mol L⁻¹), níquel, cromo e zinco (10^{-3} mol L⁻¹), ferro e manganês (10^{-2} mol L⁻¹). VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹. 77

Figura 38 - Voltamogramas de redução de cobre e chumbo. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹. 78

Figura 39 - Voltamogramas de redução de cobre e cádmio. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹. 79

Figura 40 - Voltamogramas de redução de cobre e cádmio em menores concentrações. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹. 79

Figura 41 - Voltamogramas de redução para os eletrodos guardados antes e após imersão por 5 minutos em cobre 10^{-5} mol L⁻¹. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹. 82

Figura 42 - A - Voltamogramas de redução de cobre na ausência e presença de EDTA após 5 minutos de imersão. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹. **B** - Variação da altura do pico de redução de cobre com a concentração de EDTA. 83

Figura 43 - Voltamogramas de redução de cobre na ausência e presença de EDTA após 75 minutos de imersão. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹. 84

Figura 44 - Voltamogramas de redução de cobre na ausência e presença de EDTA após 255 minutos de imersão. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹. 85

Figura 45 - A - Voltamogramas de redução de cobre na ausência e presença de AH após 10 minutos de imersão. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹. **B** - Variação da altura do pico de redução de cobre com a concentração de ácido húmico. 86

Figura 46 - Voltamogramas de redução de cobre na mistura Cu²⁺ 10⁻⁵ mol L⁻¹ e AH 60 mg L⁻¹, após diferentes tempos de imersão. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹. 87

Figura 47 - Voltamogramas de redução de cobre na ausência e presença de AH, utilizando baixas concentrações, após 240 minutos de imersão. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹. 88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Rendimentos das rotas sintéticas para a preparação do FAQO	44
Tabela 2 - Dados espectroscópicos do composto 4 , 5-(4-aliloxifenilazo)-quinolin-8-ol	45
Tabela 3 - Concentrações de cobre nas soluções de eletrólito de suporte 1 mol L ⁻¹	47
Tabela 4 - Variação do tempo de saturação com a concentração de Cu ²⁺ da solução de imersão	66
Tabela 5 - Concentrações de cobre nas amostras analisadas	91

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AH	ácido húmico
EDTA	sal dissódico etilenodiaminotetracético
EM	eletrodo modificado
FAQO	5-(4-aliloxifenilazo)-quinolin-8-ol
HFAQO	5-(4-hidroxifenilazo)-quinolin-8-ol
8-HQ	8-hidroxiquinolina
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
RMN ¹ H	ressonância magnética nuclear de hidrogênio
SH	substância húmica
UV	ultra-violeta
VPD	voltametria de pulso diferencial
VRA	voltametria de redissolução anódica
VRCAd	voltametria de redissolução catódica adsortiva

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
1.1 Eletrodos modificados	22
1.2 Eletrodos modificados com 8-hidroxiquinolina (8-HQ)	26
1.3 Cobre	28
1.4 Especificação Química	29
2 OBJETIVOS	33
3 PARTE EXPERIMENTAL	35
3.1 Equipamentos e soluções	36
3.2 Síntese do 5-(4-aliloxifenilazo)-quinolin-8-ol (FAQO)	37
3.3 Purificação das soluções de KCl e Tampão Fosfato	38
3.4 Recuperação dos bastões após o uso	39
3.5 Preparação dos eletrodos modificados	40
3.6 Estudos da complexação e redução do metal no eletrodo modificado	41
3.7 Determinação de cobre em matrizes aquosas	41
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1 Síntese do monômero 5-(4-aliloxifenilazo)-quinolin-8-ol (FAQO)	44
4.2 Purificação das soluções de KCl e tampão fosfato	46
4.3 Comportamento do eletrodo modificado de placa de aço inox	47
4.4 Comportamento do eletrodo modificado de bastão de grafite	48
4.4.1 Polimerização	48
4.4.2 Recuperação dos bastões de grafite após o uso	51
4.4.3 Complexação com cobre e reprodutibilidade	51
4.4.4 Tempo de equilíbrio do EM após complexação com cobre	53
4.4.5 Eliminação de oxigênio do eletrólito de suporte	53
4.4.6 Efeito do número de varreduras no sinal de cobre	54
4.5 Otimização dos parâmetros eletroquímicos	56

4.5.1 Modo de varredura	56
4.5.2 Altura de pulso diferencial	57
4.5.3 Velocidade de varredura com pulso diferencial	58
4.6 Otimização dos parâmetros químicos	59
4.6.1 Linha de base do EM	59
4.6.2 Concentração de eletrólito de suporte	60
4.6.3 Interferência da contaminação por cobre no eletrólito de suporte	61
4.6.4 pH do eletrólito de suporte	62
4.7 Otimização dos parâmetros analíticos	65
4.7.1 Saturação do EM	65
4.7.2 Curva analítica	67
4.7.3 Limite de detecção	69
4.7.4 Reprodutibilidade na altura do pico de redução do cobre	69
4.7.5 Possíveis interferentes	70
4.8 Estabilidade do filme polimérico e do complexo EM-Cu	81
4.9 Aplicações	82
4.9.1 Especiação química	82
4.9.2 Determinação de cobre em matrizes aquosas	89
5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	92
REFERÊNCIAS	96

1 INTRODUÇÃO

1.1 Eletrodos modificados

A adsorção de uma espécie química de interesse em eletrodos sólidos tem sido objeto de intensas pesquisas desde o fim da década de 60. Estes estudos mostraram que certas funcionalidades químicas têm altas afinidades adsorptivas pela superfície do eletrodo (ARRIGAN, 1994).

Os primeiros trabalhos envolvendo a preparação de eletrodos com superfícies modificadas surgiram no ano de 1973 quando Lane e Hubbard modificaram a superfície de eletrodos de platina com olefinas funcionalizadas (*figura 1* – LANE; HUBBARD, 1973a, 1973b). Enquanto o grupo alceno se liga ao eletrodo, os grupos funcionais livres podem se ligar as espécies de interesse.

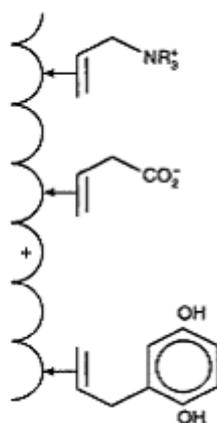


Figura 1 - Ilustração de algumas olefinas funcionalizadas capazes de serem adsorvidas à superfície da platina.

Em 1975, após a descrição da modificação química de uma superfície de SnO_2 com organossilanos, foi introduzido por Murray e colaboradores o termo “eletrodo quimicamente modificado” (MOSES; WLER; MURRAY, 1975). O termo é designado para eletrodos feitos com material condutor ou semicondutor que são revestidos com filmes monomoleculares, multimoleculares, iônicos ou poliméricos, e que por meio de reações faradâicas ou pela diferença de potencial interfacial, apresentam propriedades químicas, eletroquímicas e/ou ópticas do filme (DURST et al.,

1997). Os eletrodos modificados levaram ao desenvolvimento de métodos analíticos empregando reagentes imobilizados.

Os primeiros estudos envolvendo voltametria de troca iônica ocorreram nos anos de 1970/1980 com o desenvolvimento de eletrodos com polímeros de troca iônica como modificadores de superfície, que pré-concentravam e detectavam simultaneamente o analito (UGO; MORETO; VEZZÀ, 2002).

A partir destes trabalhos iniciais, a preparação e a utilização de eletrodos modificados tem se expandido, principalmente quanto ao desenvolvimento de eletrodos com alta capacidade de pré-concentração, boa reprodutibilidade, baixo custo e uso de materiais não tóxicos (UGO; MORETO; VEZZÀ, 2002).

A eletrodeposição é um dos métodos mais comum para a preparação dos EMs. Ela permite recobrir a superfície do eletrodo com um filme polimérico uniforme, quimicamente estável e firmemente aderido. Para a preparação dos eletrodos modificados podem ser utilizados vários tipos de modificadores como porfirinas (ARAKI et al., 1995), Bi_2O_3 (PAULIUKAITE et al., 2002), ácido 3-mercaptopropiônico (MPA – FREIRE; KUBOTA, 2004; SHEN et al., 1997), L-cisteína (YANG; GOODING; HIBBERT, 2001), vermiculite (OGOREVC; CAI; GRABEC, 1995), derivados de 8-hidroxiquinolina (DE SOUSA et al., 2006; KHOO; GUO, 1999; PONTÓLIO et al., 2005) entre outros. Há uma diversidade de estratégias para a modificação, como a quimiossorção, a ligação covalente, o revestimento com filme polimérico e a formação de compósito (ARRIGAN, 1994; DURST et al., 1997; SNELL; KEENAN, 1979).

• Quimiossorção

A quimiossorção foi o processo pioneiro, utilizado por Lane e Hubbard, em 1973 (LANE; HUBBARD, 1973a, 1973b). Esta é a maneira mais simples para a modificação de eletrodos. A maioria dos trabalhos utilizando este tipo de modificação foi realizada utilizando eletrodos de grafite e de carbono vítreo. Esta preferência é devido à capacidade destes eletrodos quimiossorverem reagentes que possuam sistemas de elétrons π estendidos, como aromáticos orgânicos cuja capacidade adsortiva aumenta com o

aumento do número de anéis aromáticos. Embora simples, este tipo de eletrodo tem um limitado intervalo de resposta linear, e devido à dessorção, que é inevitável, ocorre diminuição na reprodutibilidade (ARRIGAN, 1994; DURST et al., 1997; SNELL; KEENAN, 1979).

• **Formação de ligação covalente**

Reagentes, como organossilanos, são usados para se ligar covalentemente a uma das diversas camadas monomoleculares do modificador químico na superfície do eletrodo. A química de organossilanos comumente usada para a modificação de fases estacionárias para uso em cromatografia pode ser utilizada para a modificação de superfícies de eletrodos que possuam grupos hidroxil. Trabalhos utilizando este tipo de modificação são realizados com sucesso utilizando eletrodos de platina, de SnO₂, de TiO₂ e de carbono vítreo (ARRIGAN, 1994; DURST et al., 1997; SNELL; KEENAN, 1979).

Superfícies de carbono podem apresentar grupos óxidos funcionais, como álcoois, cetonas e ácidos carboxílicos, resultantes da oxigenação dos átomos de carbono do plano vertical, contendo ligações incompletas. A concentração destas funções pode ser aumentada através de reações de oxidação, sendo possível até reações de derivatização. Portanto, a modificação por este método é em grande parte baseada na reatividade destes grupos funcionais. Eletrodos preparados com este tipo de modificação são mais difíceis de preparar, entretanto são mais estáveis que os obtidos por demais métodos (ARRIGAN, 1994; DURST et al., 1997; SNELL; KEENAN, 1979).

• **Revestimento com filme polimérico**

O revestimento de eletrodos com filme polimérico vem sendo muito utilizado e pode ser obtido a partir de polímeros condutores e não condutores, sendo estes pré-formados ou polimerizados *in situ* a partir de unidades monoméricas. No caso de polímeros pré-formados o recobrimento da superfície do eletrodo ocorre por combinação de quimiossorção e baixa solubilidade na solução que o contém, ou por ancoramento físico nos poros

do eletrodo. Na polimerização *in situ*, o recobrimento polimérico pode ser obtido via eletropolimerização ou por meio de métodos não eletroquímicos como, por exemplo, polimerização ativada por plasma ou fotoindução por UV (ARRIGAN, 1994; DURST et al., 1997; SNELL; KEENAN, 1979). Em geral este tipo de eletrodo é bastante estável, química e mecanicamente, porém depende do polímero que está revestindo o eletrodo (PONTÓLIO; PURGATO; ROMERO, 2004; PONTÓLIO et al., 2005; ZHOU et al., 2004).

• Formação de compósitos

Para preparar eletrodos modificados com compósito (uma mistura de componentes), basta misturar o modificador químico com o material da matriz do eletrodo. Esta técnica é adequada para modificar eletrodos à base de grafite em pó, como eletrodo modificado de pasta de carbono. A desvantagem desse tipo de eletrodo é que este pode perder a camada modificadora para a solução, diminuindo a reprodutibilidade. Para minimização deste problema o eletrodo pode ser recoberto por um filme polimérico (ARRIGAN, 1994; DURST et al., 1997; SNELL; KEENAN, 1979).

O procedimento analítico utilizando eletrodos modificados consiste em duas etapas: 1) acúmulo do analito no eletrodo de trabalho e 2) sua determinação voltamétrica. A eletroanálise tem se destacado como uma das áreas mais ativas no campo de eletrodos modificados, no entanto estes tem sido utilizados para outros fins que não analíticos, incluindo estudos de eletrocatalise (PONTÓLIO; PURGATO; ROMERO, 2004; STETER et al., 2008; ZAK; KUWANA, 1983), de transferência eletrônica, de permeação de membranas, síntese eletroorgânica e fotoeletroquímica.

Em aplicações ambientais os sensores eletroanalíticos vem tendo aplicações cada vez mais amplas, como por exemplo, para a determinação de metais, como cádmio (FAN et al., 2009; PAULIUKAITE et al., 2002) e cobre (ALPAT et al., 2008; DE SOUSA et al., 2006; FREIRE; KUBOTA, 2004; JANEGITZ, MARCOLINO JR., FATIBELLO FILHO, 2007; KHOO; GUO, 1999; LABUDA; HORGOVÁ; VANIČKOVÁ, 1995; MARIAME; EL RHAZI; ADRAOUI, 2009; PONTÓLIO et al., 2005; OGOREVC; CAI; GRABEC, 1995; SHEN et al.,

1997; YANG; GOODING; HIBBERT, 2001); e de pesticidas (CIUCU; NEGULESCU; BALDWIN, 2003) em matrizes aquosas.

A propriedade adsortiva de compostos orgânicos, e de complexos organo-metálicos levou ao desenvolvimento da voltametria de redissolução catódica adsortiva que teve grande impulso na década de 80 na determinação de metais traços em amostras naturais, incluindo água do mar (VAN DEN BERG, 1989). A elevada sensibilidade dos métodos adsortivos utilizando gota pendente de mercúrio é certamente sua grande vantagem, porém, sua maior desvantagem é justamente quando há interferência de outras espécies eletroativas em solução que competem pela adsorção na superfície da gota de mercúrio e suprimem o sinal da espécie de interesse.

Uma grande vantagem do uso de eletrodos modificados para análise quantitativa de metais em amostras naturais é o fato de poder remover a espécie de interesse de uma matriz complexa após a etapa de pré-concentração, e assim eliminar possíveis interferentes.

1.2 Eletrodos modificados com 8-hidroxiquinolina (8-HQ)

Devido à elevada estabilidade dos complexos formados entre metais de transição e a 8-HQ (*figura 2*), este ligante e seus derivados tem sido empregado para modificar superfície de eletrodos (DE SOUSA et al., 2006; KHOO; GUO, 1999; PONTÓLIO et al., 2005). A 8-HQ pode atuar como reagente complexante na determinação de metais (VAN DEN BERG, 1986), assim como pode ser utilizada na confecção de resina trocadora de íons para pré-concentrar metais presentes em águas naturais e separar estas espécies da matriz original (ASKUN et al., 2008; CULP; WINDHAM; WHEALY, 1971; PORTA et al., 1991; WARNKEN et al., 1999; WATANABE et al., 1981). No campo da VRCAd, os complexos formados com a 8-HQ e os metais Cu, Pb e Cd tem a propriedade de formar um filme adsortivo sobre o eletrodo de mercúrio de gota pendente quando aplicado a este um potencial levemente

negativo, sendo redissolvido durante a varredura catódica gerando sinal voltamétrico para cada um dos metais (VAN DEN BERG, 1986).

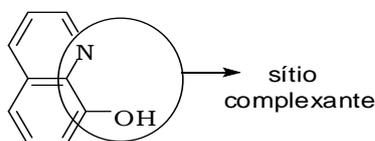


Figura 2 - Fórmula estrutural da 8-HQ com destaque do sítio complexante.

Um derivado da 8-HQ, o monômero 2-metil-8-hidroxiquinolina, foi eletropolimerizado *in situ* sobre a superfície do eletrodo de pasta de carbono para determinação de cobre em soluções aquosas sintéticas, atingindo o limite de detecção de 3,3 nmol L⁻¹ utilizando 15 minutos de pré-concentração. Como um novo filme polimérico é requerido após cada medida, é necessário remover uma pequena quantidade de pasta de carbono, polir a superfície, e realizar nova polimerização. Este processo, somado ao tempo relativamente longo de pré-concentração torna o processo de análise relativamente moroso (KHOO; GUO, 1999).

A 8-HQ e o ácido-8-hidroxiquinolina-5-sulfônico foram utilizados para a modificação de eletrodos de grafite. Os EMs mostraram afinidade para complexar cobre, sendo que outros metais como chumbo, cobalto e cádmio não apresentaram interferência na análise até um excesso de concentração de 10 vezes. Os autores relatam um limite de detecção para cobre de 5,1 nmol L⁻¹ (tempo de deposição não especificado) e analisam cobre em água potável contendo 26,7 nmol L⁻¹ (DE SOUSA et al., 2006).

Ambos os trabalhos que utilizam o EM com 2-metil-8-hidroxiquinolina (KHOO; GUO, 1999) e com ácido-8-hidroxiquinolina-5-sulfônico (DE SOUSA et al., 2006) não fazem referência ao uso destes sensores para matrizes complexas como amostras ambientais.

Pontólio et al. (2005) prepararam e caracterizaram eletroquimicamente eletrodos de carbono vítreo, grafite e aço inox modificados pela polimerização eletroquímica do monômero 5-(4-aliloxifenilazo)-quinolin-8-ol. Tendo em vista que a polimerização ocorreu via o grupo alil éter, o grupo quinolina ficou disponível para complexar metais. Este eletrodo mostrou ter um grande

potencial para aplicação analítica, pois produziu um sinal bem definido devido à redução voltamétrica de cobre, após sua complexação em circuito aberto. Entretanto apenas a resposta do eletrodo de aço inox modificado foi testada em um único experimento. A combinação de um eletrodo economicamente viável, no qual a pré-concentração do metal ocorra em circuito aberto, como no eletrodo modificado com 5-(4-aliloxifenilazo)-quinolin-8-ol, é almejada para análises de metais em águas naturais e deve ser mais estudada.

1.3 Cobre

Metais traços são comumente associados à poluição e problemas de toxicidade. Entretanto alguns elementos deste grupo de metais, referidos como micronutrientes ou elementos traços essenciais, são necessários em baixas concentrações para o crescimento saudável de muitos organismos, mas concentrações em excesso causam toxicidade (ALLOWAY; AYRES, 1993).

O cobre é um micronutriente essencial para crescimento e desenvolvimento de plantas e animais, participa de diversas funções orgânicas, pois funciona como ativador e/ou constituinte de enzimas e de outras proteínas envolvidas em vias metabólicas. Já em altas concentrações este metal é tóxico, sendo que o ciclo redox $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ pode causar a produção de radicais hidroxil que destroem biomoléculas, pode reagir com grupos tióis presentes em enzimas e causar desativação desta. Além disso as altas concentrações levam ao desequilíbrio iônico e osmótico, alterando por exemplo, o transporte de elétrons fotossintéticos (ALLOWAY; AYRES, 1993; FLORENCE, 1986).

Este metal ocorre naturalmente em rochas e minerais, e está presente em solos, particulados, sedimentos e águas. As principais fontes antropogênicas são minerações e fundições de cobre, manufaturas de latões, tintas antiincrustantes e eletrodeposições. (ALLOWAY; AYRES, 1993).

Suas aplicações envolvem diversos compostos do metal. Sulfato de cobre é muito utilizado como algicida em lagoas ornamentais e liga de cobre é comumente utilizada em encanamentos de casas, o que acarreta em concentrações do metal maiores na água de torneiras do que nos seus reservatórios (ALLOWAY; AYRES, 1993).

Diversas culturas são afetadas pelas concentrações deste metal no solo. Solos com deficiência de cobre causam perdas severas do metal especialmente em cereais. Já a criação de ovelhas é a mais sensível a toxicidade por cobre, mas também está propensa a distúrbios por deficiência. Pastagens com concentrações de cobre $<5\mu\text{g g}^{-1}$ podem levar a doenças causadas por deficiência do metal em ovelhas e em bovinos, porém para pastagens contendo $>10\mu\text{g g}^{-1}$ de Cu é provável a toxicidade em ovelhas (ALLOWAY; AYRES, 1993).

Avaliar a concentração total de cobre dissolvido no ambiente aquático traz pouca informação sobre sua biodisponibilidade e toxicidade, por isso é importante avaliar a especiação química do metal (HALL; ANDERSON, 1999).

1.4 Especiação Química

Segundo recomendação da IUPAC, o termo “espécie química” é utilizado como uma forma de especificar o elemento de acordo com sua composição isotópica, eletrônica ou estado de oxidação e estrutura do complexo ou da molécula. Já “análise de especiação” é um processo analítico para identificar e/ou quantificar uma ou mais espécies químicas em uma amostra, enquanto “especiação dos elementos” implica em conhecer a distribuição de um elemento em meio a outras espécies químicas em um sistema (HIROSE, 2006). A definição de especiação química dada por Ure e Davidson em 1995 é mais abrangente. Estes autores consideram a especiação química um termo operacional, como por exemplo para diferenciar a concentração de um dado metal na fração solúvel e na fração particulada para elucidar questões sobre biodisponibilidade. Outro exemplo

seria diferenciar a fração do metal eletroquimicamente mais lábil daquele que está na forma de fortes complexos com a matéria orgânica (URE; DAVIDSON, 1995).

Metais em solução podem existir em diferentes formas físico - químicas que incluem cátions hidratados, diferentes estados de oxidação, partículas, complexos orgânicos e inorgânicos e íons adsorvidos sobre colóides orgânicos e inorgânicos (BUYKX, 1999; FLORENCE; BATLEY, 1980; FLORENCE, 1986). Tendo em vista que a concentração total do metal dissolvido no ambiente aquático traz pouca informação sobre sua biodisponibilidade, toxicidade e comportamento geoquímico, já nos anos de 1970 a importância da especiação química estava bem estabelecida. Estudos do ciclo biológico - que incluem bioacumulação, bioconcentração, biodisponibilidade e toxicidade - e geoquímico - que envolve transporte, adsorção e precipitação - de metais traços são de grande interesse porque diferentes metais traços apresentam diferentes espécies químicas, que por sua vez exibem um comportamento e efeitos tóxicos particulares e seguem diferentes caminhos geoquímicos (FLORENCE; BATLEY, 1980; FLORENCE, 1986).

Em águas naturais, espécies metálicas podem estar complexadas com substâncias húmicas (SH), matéria orgânica que possui grande tempo de residência e que é relativamente resistente a degradação. Com isso a biodisponibilidade e a ação dos metais no ambiente dependem também da estabilidade do complexo SH-Metal. Esta estabilidade é determinada por uma série de fatores como o número de átomos que formam a ligação com o metal, a natureza e a concentração do íon metálico, concentração/características das SH, pH e tempo de complexação (ROSA et al., 2007; MULLER, 1996; YANG; VAN DEN BERG, 2009).

Muitos metais na forma livre/hidratada ou na forma de complexos lipo-solúveis tem a habilidade de penetrar a membrana celular de maroalgas e fitoplânctons, enquanto que na forma de fortes complexos com ligantes orgânicos ou adsorvido sobre partículas isso não ocorre, atenuando assim os possíveis efeitos tóxicos desses metais (BATLEY; APTE; STAUBER, 2004; FLORENCE, 1986).

Medidas de especiação de metais podem ser realizadas por uma variedade de técnicas incluindo eletroanálise, trocadores de íons, diálise, ultrafiltração, extração com solvente e modelos computacionais. A voltametria de redissolução utilizando eletrodo de mercúrio de gota pendente é uma ferramenta indiscutivelmente útil no que se refere a fornecer diretamente a concentração de espécies metálicas de maior biodisponibilidade em águas naturais (FLORENCE, 1986).

Quando se faz uma deposição eletroquímica do metal em potenciais bastante negativos (voltametria de redissolução anódica - VRA) em amostras de águas naturais, serão avaliadas somente as espécies metálicas que estiverem na forma livre/hidratada, seus complexos inorgânicos e aqueles complexos organo-metálicos relativamente fracos (lábeis). A fração detectada é então operacionalmente chamada de “eletroquimicamente lábil utilizando voltametria de redissolução anódica”, que em muitos casos pode ser inferida como a fração do metal que se encontra biodisponível (BRULAND et al., 2000). Tendo em vista a obrigatoriedade de formação de amálgama, a VRA se restringe aos elementos solúveis em mercúrio. Outra forma de avaliar as espécies mais lábeis é utilizar a VRCAd, quando se adiciona à amostra um ligante sintético que formará complexos com os metais nas formas mais lábeis, o complexo adsorve sobre o eletrodo de mercúrio de gota pendente quando aplicado um potencial levemente negativo e a fração detectada é chamada “eletroquimicamente lábil utilizando VRCAd” (VAN DEN BERG, 1989).

A presença de surfactantes em amostras naturais tem sido um dos grandes obstáculos para a avaliação da fração eletroquimicamente lábil por voltametria de redissolução catódica. Isto porque esses surfactantes competem com o filme adsortivo de interesse pela superfície da gota de mercúrio (VAN DEN BERG, 1989). O uso de irradiação ultra-violeta (UV) para destruição desses compostos orgânicos pode solucionar este tipo de problema na determinação da concentração total do metal dissolvido, mas a irradiação da amostra elimina a possibilidade da avaliação da fração mais biodisponível do metal (CAMPOS et al., 2001).

Em trabalho pioneiro, em 1989, Morrison e Florence avaliaram a especiação do cobre, por meio de modelos baseados na diferença de tamanho e de carga dos complexos deste metal, para isso foi utilizado eletrodo sólido de mercúrio revestido com filme de Nafion (trocador de cátion) e revestido com acetato de celulose/Nafion (exclusão por tamanho e carga - UGO; MORETO; VEZZÀ, 2002). Este revestimento previne o transporte da matéria orgânica para a superfície do eletrodo (ARRIGAN, 1994). A aplicação dos eletrodos modificados para o estudo da especiação de metais traços está baseada na reatividade do complexo formado entre o modificador e as espécies metálicas presentes na amostra. Diferentes metais e ligantes (modificadores) formam complexos com diferentes constantes de estabilidade, o que pode permitir a identificação de diferentes espécies metálicas em solução. Ou seja, a resposta do metal pode ser afetada pela presença de ligantes, como cloreto, brometo, oxalato e substâncias húmicas em solução (ARRIGAN, 1994). A constante de estabilidade é o parâmetro mais importante para caracterizar a complexação de metais com ligantes orgânicos (HIROSE, 2006).

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é preparar um eletrodo modificado utilizando bastão de grafite revestido com poli-5-(4-aliloxifenilazo)-quinolin-8-ol e otimizar os parâmetros voltamétricos e químicos visando a aplicação deste eletrodo na análise quantitativa de cobre em águas naturais. Além disso, objetiva-se avaliar a possível aplicação deste EM para a determinação de espécies lábeis de cobre, permitindo inferir sobre a toxicidade do cobre em águas naturais.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Equipamentos e soluções

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e purificados quando necessários. As soluções foram preparadas com água desionizada/Milli Q. As soluções dos metais foram preparadas ou a partir de seus sais de grau analítico (concentração 0,1 mol L⁻¹), ou a partir de padrões para absorção atômica Acros Organics (soluções $\leq 10^{-3}$ mol L⁻¹).

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (**RMN ¹H**, 500 MHz) foram obtidos em espectrômetro Bruker DRX-500. Os deslocamentos químicos (δ) estão relatados em parte por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS), utilizado como padrão interno. Os sinais foram atribuídos nomeando-se de acordo com a seguinte legenda: s = singlete, d = dublete, q = quadruplete e m = multiplete.

Para concentrar as soluções orgânicas foram utilizados evaporadores rotatórios da marca Büchi, operando sob pressão reduzida de aproximadamente 30 mmHg.

As análises por cromatografia em camada delgada (ccd) foram feitas com placas de sílica gel 60G da Merck®.

O pH foi medido usando um eletrodo de vidro combinado e pHmetro MARCONI, modelo MA.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em potenciostatos Ecochemie modelo μ Autolab type III e EG&G modelo PAR 273A. O eletrodo de referência foi o de Ag⁰/AgCl e como contra eletrodo uma rede de platina com 0,1 cm de espessura, 1,0 cm de altura e 80 cm de comprimento, moldada de forma cilíndrica com diâmetro de 4 cm. Os eletrodos de trabalho utilizados foram de aço inox retangular, com área nominal total de 15 cm² e bastão de grafite cilíndrico, da marca Alfa Aeser, pureza ultra “F” (99,9995%), com área nominal de 7,0 cm². Também foi utilizado o sistema Metrohm 663 VA Stand, com eletrodo de gota pendente de mercúrio, eletrodo de referência de Ag⁰/AgCl e eletrodo auxiliar de carbono vítreo; e interface Autolab IME (GPES), e eletrodos de fio de platina.

3.2 Síntese do 5-(4-aliloxifenilazo)-quinolin-8-ol (FAQO)

A síntese do FAQO foi realizada de acordo com o procedimento descrito por Pontólio et al. (2005). Inicialmente foi feito o sal de diazônio **1** a partir do p-aminofenol e em seguida fez-se a reação com 8-hidroxiquinolina (**2**). Para isolar o produto formado 5-(4-hidroxifenilazo)-quinolin-8-ol (HFAQO - **3**) do meio foi feita a precipitação deste pela variação do pH de 2 para 4,2, pela utilização de NaOH 1 mol L⁻¹. O HFAQO é um zwitterion e no valor de pH em que sua carga é zero (pI) é formada uma maior quantidade de precipitado. O trabalho de Pontólio et al. (2005) sugere a utilização de NaOH 0,1 mol L⁻¹ para que o ponto isoelétrico da substância (pI = 4,2) não fosse ultrapassado. Porém, quando foi utilizada esta concentração, o volume final de solução foi muito grande e conseqüentemente a precipitação foi dificultada. Após a precipitação, a mistura foi filtrada três vezes para aumentar o rendimento, sendo que antes de cada filtração a mistura era resfriada a 4°C (em geladeira) para diminuir a solubilidade do HFAQO em etanol. O HFAQO obtido foi purificado por duas recristalizações sucessivas com etanol, para a completa purificação e um sólido marrom foi obtido (*figura 3*).

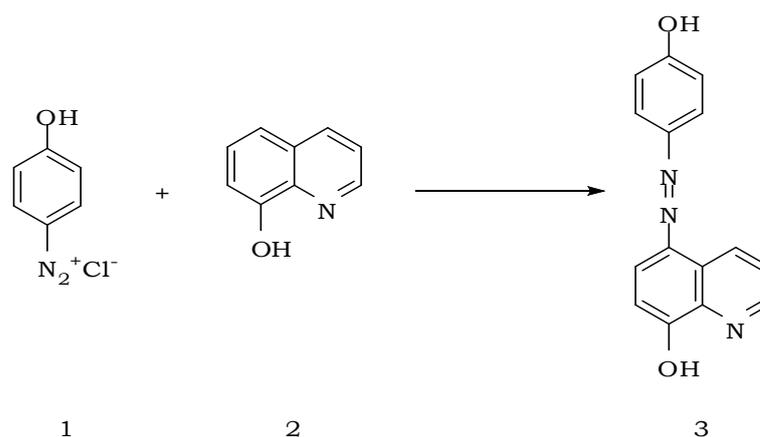


Figura 3 - Reação de formação do 5-(4-hidroxifenilazo)-quinolin-8-ol (HFAQO).

A alquilação do HFAQO (**3**) foi realizada utilizando brometo de alila, na presença de etóxido de sódio. Durante a reação ocorreu o aparecimento de um sólido devido à formação de NaBr, que foi retirado do meio reacional por

filtração e o sobrenadante foi levado à secura. O FAQO (**4**) obtido foi recristalizado com etanol, sendo necessárias três recristalizações sucessivas para que este composto fosse obtido com a pureza necessária. Nesta reação também foi utilizada a diminuição da solubilidade do FAQO (**4**) na solução por meio de resfriamento (*figura 4*).

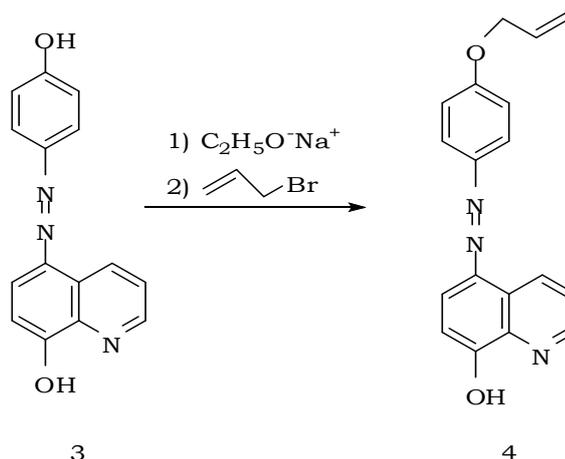


Figura 4 - Reação de formação do 5-(4-aliloxifenilazo)-quinolin-8-ol (FAQO).

3.3 Purificação das soluções de KCl e Tampão Fosfato

Para a purificação das soluções de KCl e tampão fosfato, utilizadas como eletrólito de suporte, foi utilizada resina Chelex 100, condicionada.

Inicialmente foram utilizados 50 mL de HCl 2 mol L⁻¹, depois foi eluída água desionizada na coluna até pH 5, aproximadamente, em seguida NH₄OH até pH 12, água desionizada foi então eluída na coluna novamente para que fosse atingido pH 8, todo este processo para o condicionamento da coluna. Após o condicionamento da coluna as soluções a serem purificadas foram eluídas a uma vazão de aproximadamente 1,5 mL por minuto.

As concentrações de cobre no eluente foram acompanhadas por VRCAd, utilizando oxina e eletrodo de gota pendente de mercúrio (VAN DEN BERG, 1986). Para determinação de cobre, o tampão fosfato (1 mol L⁻¹) foi diluído na proporção de 1:1 e a solução de KCl (1 mol L⁻¹) de 1:100. O tempo

de pré concentração foi de 1 minuto em -250 mV, seguido de varredura com pulso diferencial (25 mV) e velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹.

3.4 Recuperação dos bastões após o uso

Os bastões de grafite contendo o filme polimérico e resíduos de metal, foram recuperados realizando uma criteriosa limpeza subdividida em 3 etapas, a saber:

Etapa 1:

Os eletrodos foram imersos em solução de acetona (para dissolução do filme polimérico) por 24 horas, com posterior imersão em água desionizada por 12 horas, imersão em ácido clorídrico concentrado por 5 horas e finalmente imersão em água desionizada por 5 horas;

Etapa 2:

Nesta etapa os eletrodos foram ultrassonicados em acetona por 12 h, sendo que após este período foram ultrassonicados em água desionizada por 12 horas;

Etapa 3:

Foi feita a imersão em ácido nítrico concentrado (para oxidação do metal) por 12 horas e depois ultrassonicados em água desionizada por 12 horas.

Com o objetivo de avaliar a eficiência do método de lavagem proposto, após cada etapa eram feitas varreduras cíclicas, utilizando KCl 0,1 mol L⁻¹ como eletrólito de suporte, velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹ e intervalo de potencial de -1000 a 1600 mV. Após os estudos iniciais, as varreduras cíclicas só foram realizadas no final do processo. O eletrodo só era reutilizado se após o processo de recuperação apresentasse a mesma linha de base que um bastão novo.

3.5 Preparação dos eletrodos modificados

Para a preparação do EM foram utilizadas soluções $31,8 \text{ mmol L}^{-1}$ do monômero em uma solução de 65% de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ /35% de acetonitrila. O volume desta solução transferido para a célula voltamétrica (*figura 5*) para preparação dos eletrodos modificados, 80 mL, foi suficiente para cobrir toda superfície do eletrodo de trabalho.

A solução foi inicialmente agitada para completa homogeneização e com o agitador desligado foram iniciadas as varreduras voltamétricas, utilizando 10 mV s^{-1} no intervalo de potencial de 300 a 700 mV. Antes de cada varredura a solução era novamente homogeneizada, por agitação.

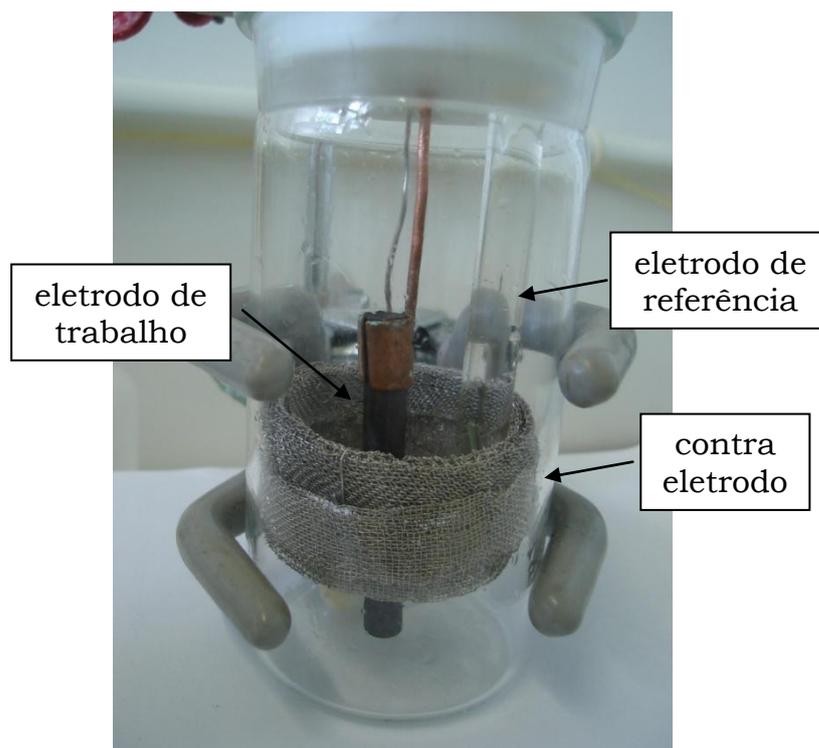


Figura 5 - Célula voltamétrica utilizada para as preparações dos eletrodos modificados.

3.6 Estudos da complexação e redução do metal no eletrodo modificado

Os detalhes metodológicos de cada experimento serão especificados durante a apresentação dos resultados, devido ao grande número de variáveis envolvidas no trabalho. Resumidamente, após a polimerização, os eletrodos modificados foram lavados com água desionizada, e após retirar o excesso de água por simples agitação no ar, estes foram imersos em solução de metal. O tempo de imersão e a concentração da solução de metal variaram de acordo com o experimento. Depois da imersão, o eletrodo foi lavado com água desionizada e introduzido na célula voltamétrica contendo o eletrólito de suporte. Diferentes modos de varreduras catódicas foram realizadas para redução do metal.

3.7 Determinação de cobre em matrizes aquosas

A determinação de cobre foi realizada em uma amostra de água do lago Monte Alegre (Campus da USP de Ribeirão Preto) coletada a cerca de 50 cm de profundidade com garrafa do tipo Van Dorn; uma amostra de água de torneira de um sistema de aquecimento solar residencial; e uma solução cobre-AH comercial, que foi deixada em equilíbrio por 24 horas antes das análises (Cu^{2+} 10^{-5} mol L^{-1} e AH 30 mg L^{-1}).

Para as amostras do lago e de AH foi realizado um estudo da especiação química do cobre, sendo avaliadas as concentrações de cobre lábil e cobre total recuperável. Este último se trata da fração de cobre medida na alíquota acidificada para pH 2 e irradiada com luz ultra-violeta por 4 horas para destruição de complexos organo-metálicos estáveis (CAMPOS et al., 2001). A concentração de cobre lábil foi avaliada em amostras *in natura*. No caso da água da torneira, a quantificação de cobre foi realizada sem qualquer tratamento prévio da amostra, sendo que devido à

baixa presença de complexos orgânicos, esta fração de cobre pode ser considerada como “cobre dissolvido total”.

Para a análise de ambas as frações de cobre com os EMs foi utilizado o tempo de imersão de 60 minutos para as amostras do lago e de 5 minutos para a água de torneira e de AH. Depois da imersão, o eletrodo foi lavado com água desionizada e introduzido na célula voltamétrica contendo o tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH 7,3. Os parâmetros voltamétricos foram: pulso diferencial com altura de pulso de 25 mV, velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹, faixa de potencial de 0 a -1000 mV.

A validação do método desenvolvido neste trabalho foi realizada por VRCAd, utilizando oxina como ligante (VAN DEN BERG, 1986). As amostras tiveram que ser diluídas de 2 a 500 vezes para alcançar a faixa linear de trabalho do método. Em 10 mL da amostra diluída, o pH foi ajustado quando pertinente, sendo adicionados 100 µL de tampão borato 1,0 mol L⁻¹ e 100 µL do ligante oxina 2,0 10⁻³ mol L⁻¹ (VAN DEN BERG, 1986). As condições voltamétricas foram: tempo de pré-concentração de 30 segundos, pulso diferencial de 50 mV, velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹, potencial de deposição -1000 mV, potencial inicial de -250 mV e potencial final de -750 mV.

Para os dois métodos foram realizadas quantificações em três alíquotas de cada amostra.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Síntese do monômero 5-(4-aliloxifenilazo)-quinolin-8-ol (FAQO)

As etapas sintéticas foram realizadas diversas vezes, pois a massa obtida foi muito pequena frente ao que é necessário na preparação do eletrodo modificado. Em algumas sínteses (número 5, 7 e 8) o HFAQO (**3**) foi adicionado sólido ao etóxido de sódio e não na forma de suspensão com etanol, entretanto os rendimentos obtidos foram muito similares.

Os rendimentos do produto final de cada rota sintética (*tabela 1*) foram mais baixos que o relatado por Pontólio et al. (2005). No entanto, neste trabalho foram feitas várias recristalizações para aumentar o grau de pureza dos produtos, o que implica em diminuição do rendimento.

Tabela 1 - Rendimentos das rotas sintéticas para a preparação do FAQO

Síntese	Rendimento da	Rendimento da	Rendimento
	preparação do	preparação do	global da rota
	composto 3 (%)	composto 4 (%)	sintética (%)
	HFAQO	FAQO	
1	40	21	8,4
2	52	28	15
3	83	21	17
4	63	35	22
5	65	23	15
6	74	30	22
7	70	25	18
8	72	30	22
9	82	31	25

Posteriormente foi feito um espectro de RMN de ^1H do composto **4** (*figuras 6 e 7 e tabela 2*) sendo possível verificar um grau de pureza adequado. O sinal com deslocamento de 7,20 ppm foi relatado como sendo de um 1 hidrogênio, mas pela integral dada no espectro o valor é relativo a 2 hidrogênios, isto se deve ao fato de ser nesta região que aparece o pico de

clorofórmio, que foi o solvente utilizado. Para comprovação deste fato foi feito um espectro em DMSO, neste as integrais mostravam que o produto formado era o composto **4**, no entanto o espectro tinha uma relação sinal/ruído muito menor que para o feito com clorofórmio como solvente.

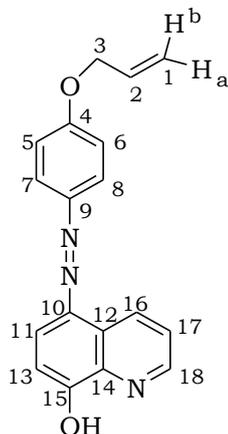


Figura 6 - Composto **4**, 5-(4-aliloxifenilazo)-quinolin-8-ol.

Tabela 2 - Dados espectroscópicos do composto **4**, 5-(4-aliloxifenilazo)-quinolin-8-ol

número do C	δH (ppm)	integral relativa	multiplicidade
1	5,28	1H	d
1	5,40	1H	d
2	6,03	1H	m
3	4,58	2H	d
5	7,94	1H	d
6	7,94	1H	d
7	6,99	1H	d
8	6,99	1H	d
11	7,91	1H	d
13	9,22	1H	d
16	7,20	1H	d
17	7,53	1H	q
18	8,80	1H	d

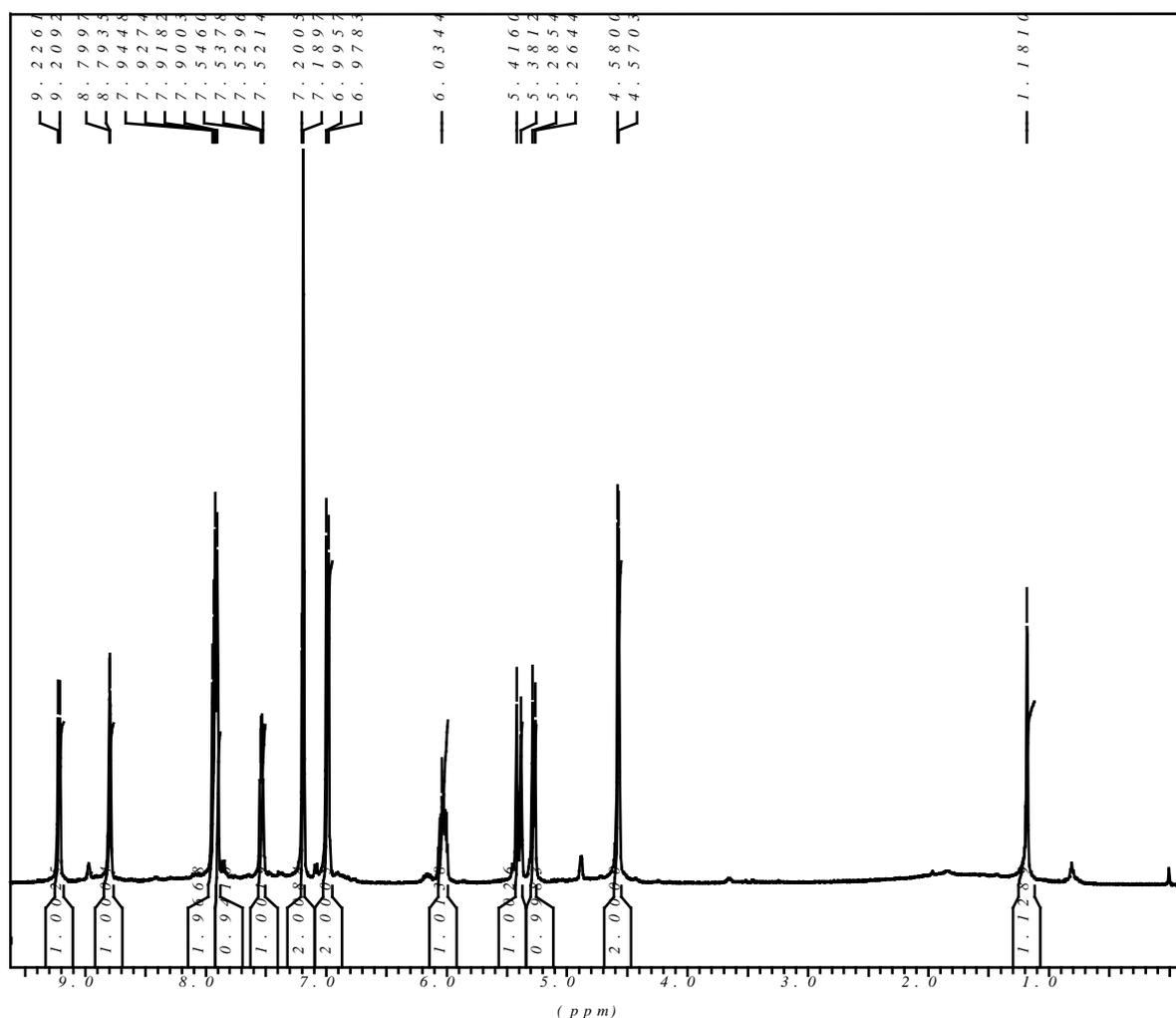


Figura 7 - Espectro de RMN ^1H (500 MHz; CDCl_3) do composto **4**.

4.2 Purificação das soluções de KCl e tampão fosfato

A purificação das soluções de KCl e tampão fosfato foram realizadas utilizando eluição em coluna Chelex. A *tabela 3* mostra que após duas eluições as concentrações de cobre foram reduzidas a aproximadamente 1/6 da concentração inicial na solução, sendo suficientemente baixas para os estudos propostos.

Tabela 3 - Concentrações de cobre nas soluções de eletrólito de suporte 1 mol L⁻¹

	[Cu²⁺] na solução de KCl (nmol L⁻¹)	[Cu²⁺] na solução de tampão fosfato (nmol L⁻¹)
antes da eluição	632	108
após a 1 ^a eluição	210	35,8
após a 2 ^a eluição	111	18,6

4.3 Comportamento do eletrodo modificado de placa de aço inox

Placas de aço inox foram testadas como eletrodo de trabalho. Foram realizadas polimerizações do monômero FAQO sobre a placa utilizando voltametria cíclica com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹ e diferentes intervalos de potencial.

As placas contendo o filme polimérico foram imersas por 60 minutos em soluções de Cu²⁺ 0,1 mol L⁻¹, lavadas com água desionizada e imersos na célula voltamétrica contendo o eletrólito de suporte. Os voltamogramas obtidos para o EM antes e após a imersão em cobre foram muito similares, indicando que não houve redução de cobre (*figura 8*). Com o aumento do tempo de imersão do EM na solução do metal não foram observadas alterações nos voltamogramas. Desta forma, optou-se por utilizar eletrodos de bastão de grafite para dar continuidade aos estudos.

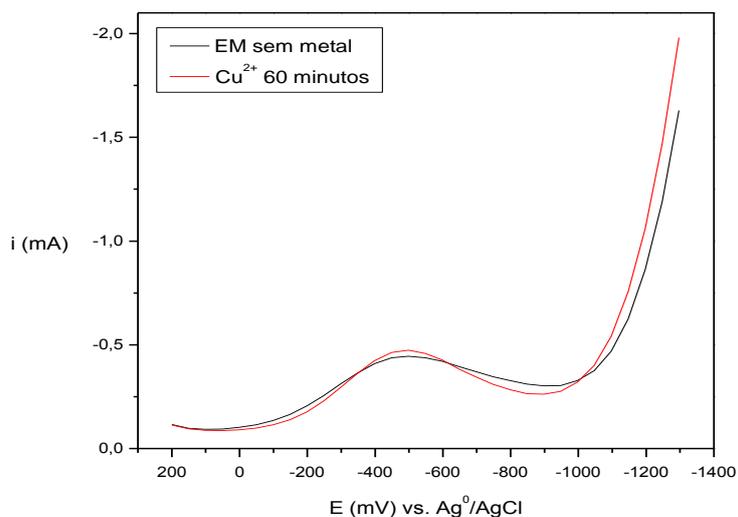


Figura 8 - Voltamogramas de redução antes e após imersão do EM em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de cobre. VPD altura de pulso 25 mV ; velocidade de varredura 20 mV s^{-1} ; tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

4.4 Comportamento do eletrodo modificado de bastão de grafite

4.4.1 Polimerização

O bastão de grafite é um material de fácil aquisição, de custo relativamente baixo e sua alta rugosidade pode resultar em deposições eficientes de filme. O estudo do comportamento eletroquímico do monômero FAQO em bastão de grafite foi realizado por voltametria cíclica de -750 a $+1600 \text{ mV}$ (figura 9).

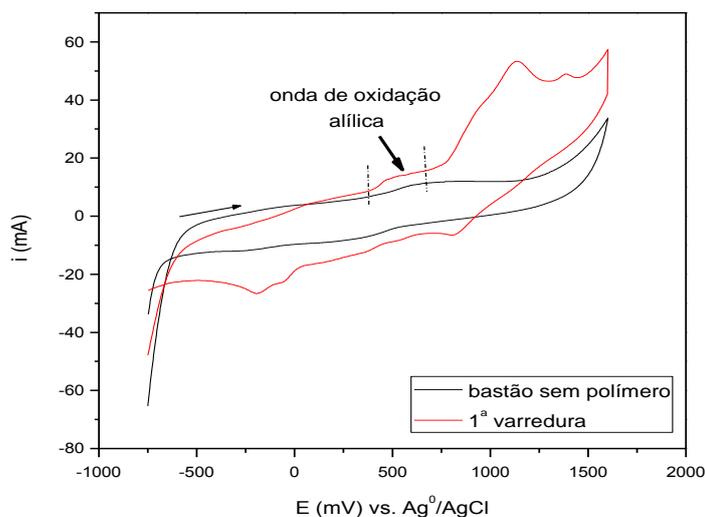


Figura 9 - Estudo do comportamento eletroquímico do FAQO (2,55 mmol de monômero dissolvido em 80 mL de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} / 35% de acetonitrila) em bastão de grafite. Velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Em trabalho anterior (LOFRANO; MADURRO; ROMERO, 2000) foi demonstrado o mecanismo de oxidação da função alílica na formação do filme polimérico. No presente trabalho esta oxidação ocorreu no intervalo de 300 a 700 mV. Já em potenciais acima de aproximadamente +800 mV a própria 8-HQ sofre oxidação (PONTÓLITO et. al, 2005; KHOO; GUO, 1999). Na varredura catódica notam-se vários picos de redução, possivelmente devido à prévia oxidação do monômero em potenciais tão elevados. A fim de evitar tal oxidação, foi realizada uma varredura de +300 mV até +700 mV, em seguida até 0 mV e o potencial final foi de +300 mV, observando-se um pico de redução em aproximadamente +50 mV que pode ser devido a alguma redução do filme polimérico, que possui diversas funções orgânicas. Entretanto deve ser enfatizado, que a faixa de interesse, isto é, de 0 a -1000 mV mantém-se livre de picos de redução (*figura 10*).

Dado o exposto, o intervalo de +300 a +700 mV foi utilizado para a eletropolimerização do monômero FAQO até a passivação completa do eletrodo. Isto é observado quando os voltamogramas apresentam comportamento constante, que tipicamente ocorre após 7 varreduras (*figura 11*).

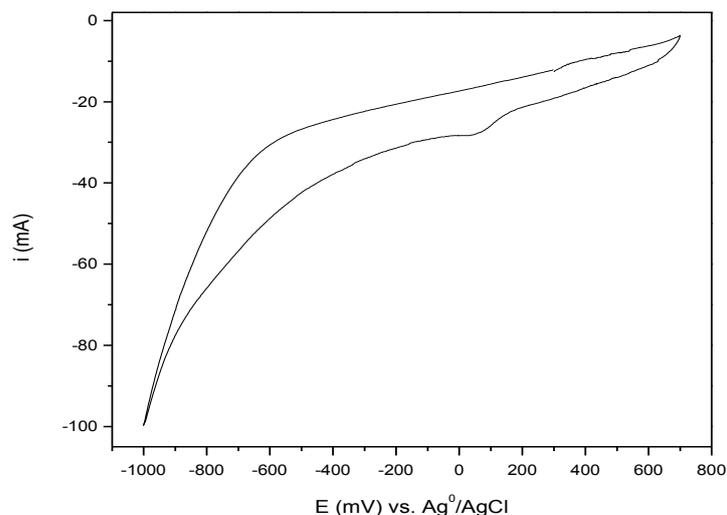


Figura 10 - Comportamento eletroquímico do monômero (2,55 mmol de monômero dissolvido em 80 mL de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} /35% de acetonitrila) em bastão de grafite. Velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

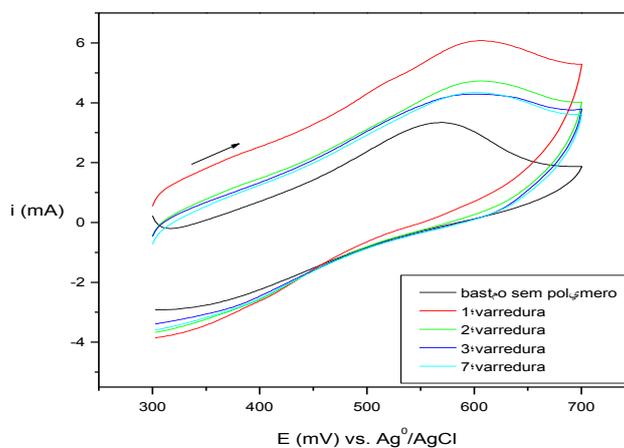


Figura 11 - Eletropolimerização do monômero (2,55 mmol de monômero dissolvido em 80 mL de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} /35% de acetonitrila) em bastão de grafite. Velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

A resposta eletroquímica do eletrodo modificado foi satisfatória em aproximadamente 75% das polimerizações, de forma que os eletrodos remanescentes eram separados para futura recuperação e re-polimerização.

4.4.2 Recuperação dos bastões de grafite após o uso

A *figura 12* mostra um voltamograma correspondente ao eletrodo de bastão de grafite polimerizado e usado, sendo que após as 3 etapas de limpeza, o bastão recuperado apresenta o mesmo comportamento do bastão novo não polimerizado, podendo ser re-utilizado. Entretanto, foi observado que não é possível recuperar o bastão por mais de uma vez, pois a linha base não é re-estabelecida.

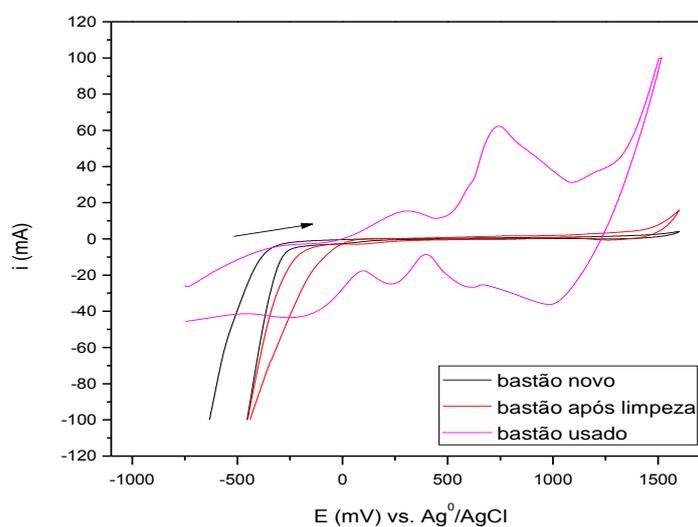


Figura 12 - Voltamogramas referentes ao EM usado e após o processo de limpeza. Velocidade de varredura 10 mV s⁻¹; KCl 0,1 mol L⁻¹.

4.4.3 Complexação com cobre e reprodutibilidade

Dois bastões contendo o filme polimérico (EM – FAQO) foram lavados com água desionizada, imersos em solução de Cu²⁺ 0,1 mol L⁻¹ por 5 minutos, lavados novamente com água desionizada e imersos na célula voltamétrica contendo o eletrólito de suporte.

A diferença entre os potenciais do pico de redução do cobre para os dois bastões foi de 78 mV, entretanto as alturas são similares, a saber: 7,11 mA, para o primeiro bastão e 7,44 mA, para o segundo bastão (*figura 13 - A*). A grande variação de corrente entre os dois voltamogramas, no intervalo de potencial de 0 a -150 mV, pode ser devido a um reajuste tridimensional do polímero para as primeiras varreduras, pois como muitas funções orgânicas estão presentes no polímero, no início da passagem de corrente pode haver um rearranjo estrutural. Com a permanência em 0 V por 30 segundos, 1 ou 2 minutos os resultados foram muito similares, com grandes variações da corrente para o intervalo de potencial de 0 a -150 mV. Desta forma, nos demais experimentos realizados neste trabalho, a primeira varredura foi sempre desprezada, pois a segunda varredura demonstrou melhor reprodutibilidade (*figura 13 - B*). É importante observar que nas análises quantitativas a altura do pico é o fator preponderante, portanto, pequenas variações nos potenciais de pico não inviabilizam a aplicabilidade do EM.

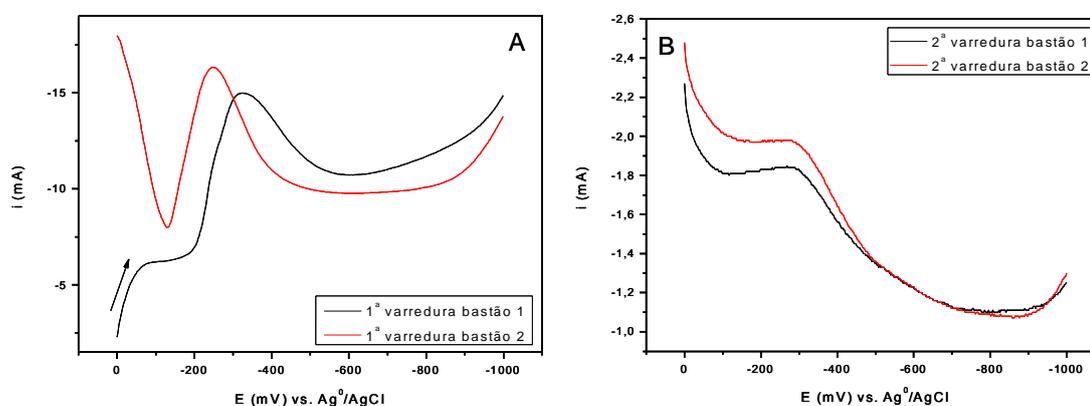


Figura 13 - Voltamogramas correspondentes às reduções do cobre ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) complexado em dois EM - FAQO. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s^{-1} ; tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; pH 7,3. **A** - Voltamogramas correspondentes à primeira varredura. **B** - Voltamogramas correspondentes à segunda varredura.

4.4.4 Tempo de equilíbrio do EM após complexação com cobre

Após a imersão do EM por 5 minutos na solução aquosa de Cu^{2+} $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e enxágue com água desionizada, este foi inserido na célula voltamétrica contendo o eletrólito de suporte e deixado em equilíbrio por 30 segundos antes de realizar a varredura. Novo eletrodo foi preparado da mesma forma e o tempo de equilíbrio foi de 30 minutos. A *figura 14* mostra que os voltamogramas de redução de cobre em ambos os tempos de equilíbrio apresentaram comportamento muito similar, de forma que o tempo de equilíbrio utilizado nos demais experimentos foi cerca de 2 minutos.

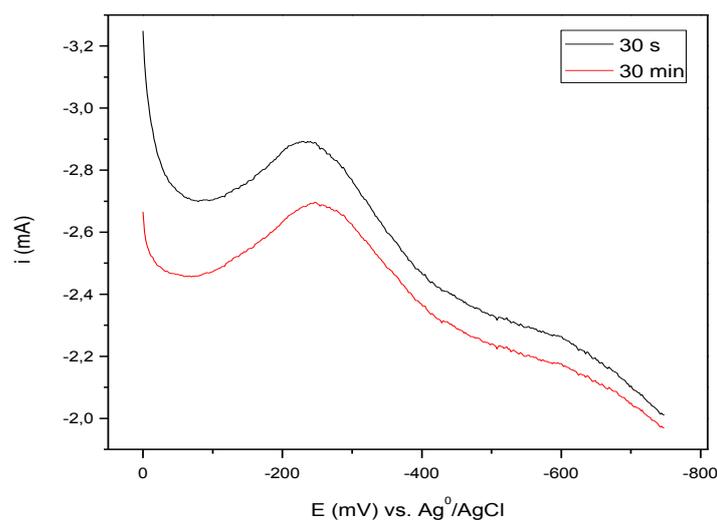


Figura 14 - Voltamogramas de redução de cobre $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com diferentes tempos de equilíbrio com o eletrólito. VPD altura de pulso 25 mV ; velocidade de varredura 20 mV s^{-1} ; tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

4.4.5 Eliminação de oxigênio do eletrólito de suporte

Após a imersão do EM por 5 minutos em solução de Cu^{2+} $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foi realizada uma primeira varredura, em seguida o O_2 foi eliminado da

célula voltamétrica, purgando N_2 , e foi realizada nova varredura (*figura 15*). Não houve variação no pico de redução de cobre na presença ou ausência de oxigênio no eletrólito de suporte. Portanto a sua eliminação da célula voltamétrica foi considerada desnecessária.

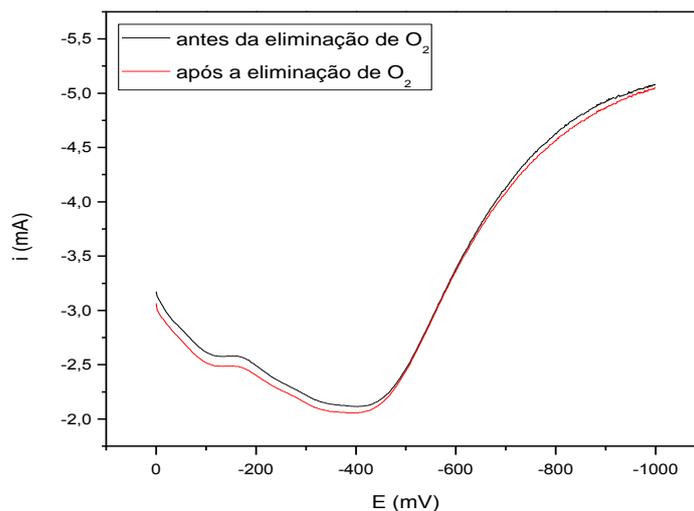


Figura 15 - Voltamogramas de redução de cobre 10^{-3} mol L^{-1} antes e após a eliminação de O_2 da célula voltamétrica. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 $mV s^{-1}$; tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} .

4.4.6 Efeito do número de varreduras no sinal de cobre

O EM-FAQO foi imerso por 5 minutos em solução de cobre 0,1 mol L^{-1} e varreduras catódicas foram efetuadas sucessivamente. A altura do pico de redução de cobre diminuiu para 91% do valor inicial na segunda varredura, para 71% na terceira, para 61% na quarta, e assim sucessivamente até atingir uma altura mínima, que permaneceu constante em torno de 3% do pico inicial (*figura 16*). A corrente em porcentagem (*figura 16 - B*) foi calculada tomando por base a maior corrente de pico obtida (100%), sendo as demais calculadas proporcionalmente.

Após este primeiro ciclo de 41 varreduras, o eletrodo foi novamente imerso na solução de cobre $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ por 5 minutos e depois realizadas novas varreduras. O comportamento de queda da altura do pico de cobre foi muito similar sendo bastante acentuada nas varreduras iniciais e depois de aproximadamente 15 varreduras a altura do pico permaneceu praticamente constante (*figura 17 - A*). Porém, para uma terceira imersão subsequente não houve sinal de redução de cobre. Isto demonstra que o EM pode ser reutilizado apenas uma vez após serem realizadas pelo menos 15 varreduras para remoção do cobre complexado, fornecendo uma resposta qualitativa e quantitativa muito similar ao eletrodo recém-polimerizado.

Uma nova série de experimentos foi realizada (com novo EM), sendo que desta vez a segunda imersão foi feita 24 horas após o primeiro ciclo de varreduras. O EM recém-polimerizado teve comportamento muito similar ao anterior, porém, na segunda imersão a altura do primeiro pico chegou a apenas 41% do pico original (*figura 17 - B*). Estes resultados indicam que para análises quantitativas o EM não pode ser armazenado após o uso e reutilizado no dia seguinte, possivelmente devido à degradação do filme polimérico após seu uso.

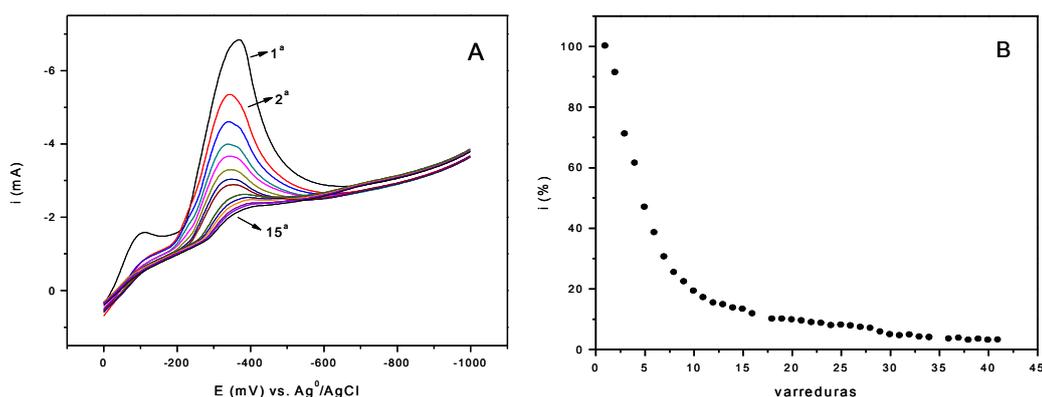


Figura 16 - A - Voltamogramas do primeiro ciclo de reduções sucessivas de cobre $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Voltametria linear; velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} ; $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. **B** - Variação da altura do pico de redução de cobre de acordo com o número de varreduras.

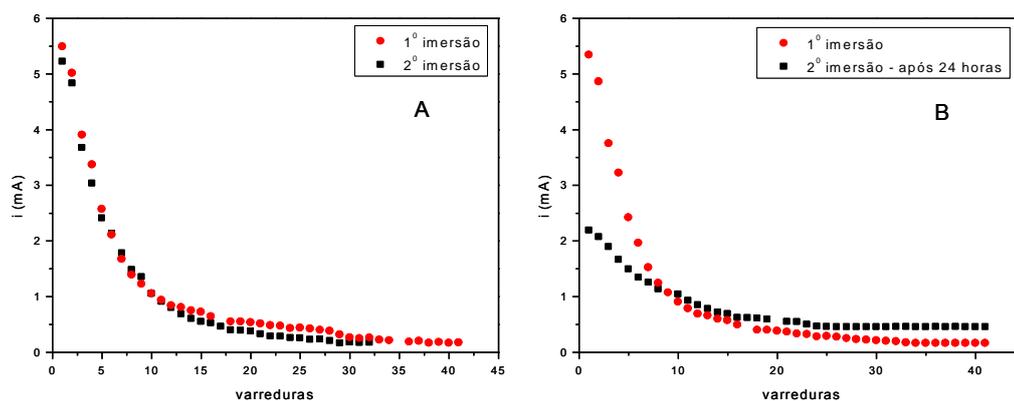


Figura 17 - A - Variação da altura do pico de redução de cobre de acordo com o número de varreduras para imersões subseqüentes. **B** - Variação da altura do pico de redução de cobre de acordo com o número de varreduras para imersões em dias diferentes.

4.5 Otimização dos parâmetros eletroquímicos

Para a otimização dos parâmetros eletroquímicos o eletrodo modificado foi imerso por 5 minutos em solução de Cu^{2+} $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Depois da imersão, o eletrodo foi lavado com água desionizada, agitado no ar para retirar o excesso de água e introduzido na célula voltamétrica contendo o eletrólito de suporte para redução do metal complexado.

4.5.1 Modo de varredura

Foram testadas as varreduras: linear (velocidade de varredura de 10 mV s^{-1}), com pulso diferencial (velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} e altura de pulso de 25 mV) e de onda quadrada (frequência de 100 Hz). Dentre os 3 modos testados, a voltametria de pulso diferencial foi a que mostrou melhor definição do pico de redução do cobre (*figura 18*). A variação na frequência da onda quadrada para 150 , 200 e 250 Hz não implicou em melhora no

signal, sendo assim a VPD foi escolhida para otimização dos demais parâmetros químicos e eletroquímicos.

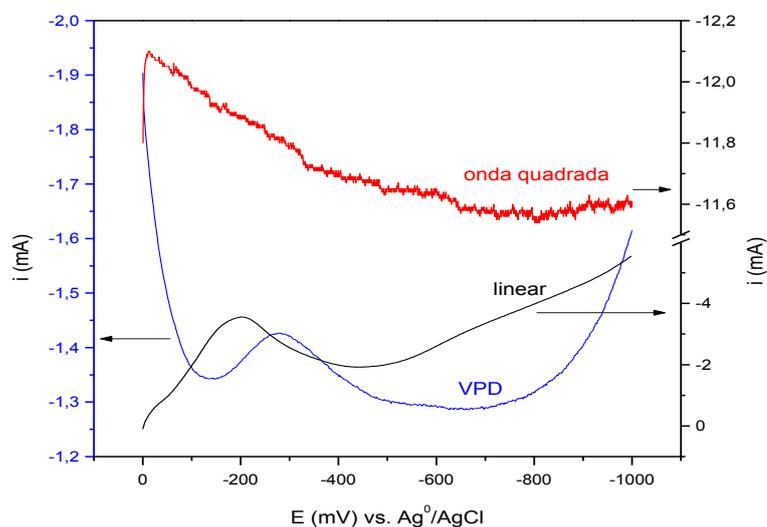


Figura 18 - Voltamogramas correspondentes às reduções do cobre $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando diferentes modos de varreduras. $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

4.5.2 Altura de pulso diferencial

Neste estudo foi utilizado um mesmo EM após uma única imersão em cobre, e as alturas de pulso foram alteradas na seguinte sequência: 0, 10, 20, 50, 75 e 100 mV. Como era esperado com o aumento da altura do pulso ocorreu um aumento da corrente gerada na redução do cobre e perda de definição da linha de base, dificultando a medida precisa da altura do pico (*figura 19*). Ainda que a altura do pico diminua com o número de varreduras para o mesmo EM, os pulsos de 25 mV e 50 mV resultaram nos maiores picos. Neste estudo qualitativo ficou evidente a perda da definição da linha de base para pulsos maiores que 25 mV. Portanto, a altura de pulso de 25 mV foi selecionada, devido à boa combinação entre a linha de base e altura de pico.

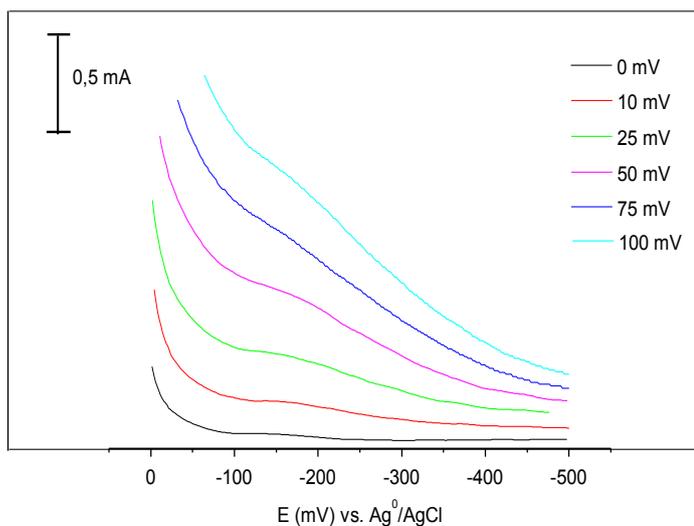


Figura 19 - Voltamogramas correspondentes às reduções do cobre $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para diferentes alturas de pulso. VPD; velocidade de varredura 20 mV s^{-1} ; KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

4.5.3 Velocidade de varredura com pulso diferencial

A velocidade de varredura na redução do cobre foi avaliada utilizando VPD com altura de pulso de 25 mV . Neste estudo foi utilizado um único EM após uma imersão em cobre, e as velocidades de varreduras foram alteradas na seguinte sequência: 4 , 10 , 20 e 50 mV s^{-1} (figura 20).

Uma boa combinação entre a linha de base e altura de pico foi obtida para as velocidades de 20 e 50 mV s^{-1} . Ainda que a altura do pico diminua à medida que as varreduras vão sendo realizadas, o pico em 50 mV s^{-1} foi cerca de 10% maior que em 20 mV s^{-1} . Porém, apesar do ganho na sensibilidade, a perda de resolução pode comprometer a qualidade da análise quantitativa. Desta forma, a velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} foi selecionada, pois com esta velocidade espera-se uma boa resolução do voltamograma sem grande perda de sensibilidade.

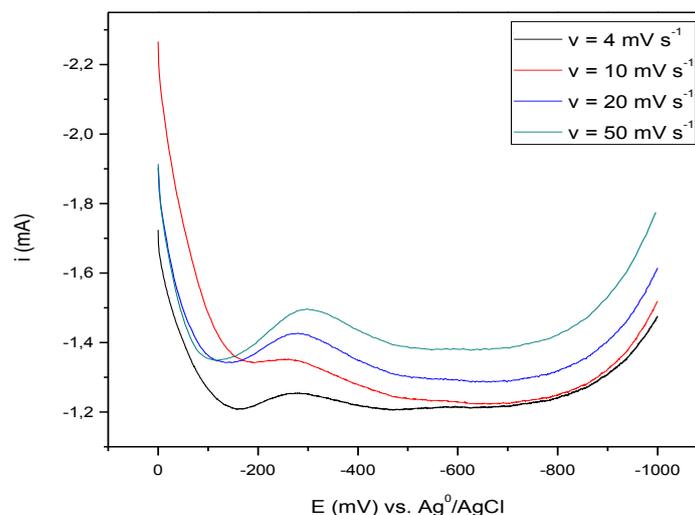


Figura 20 - Voltamogramas correspondentes às reduções do cobre $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para diferentes velocidades de varredura. VPD altura de pulso 25 mV ; $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

4.6 Otimização dos parâmetros químicos

4.6.1 Linha de base do EM

Vários tipos de eletrólito de suporte foram utilizados na concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para avaliar o sinal voltamétrico da linha de base antes da imersão na solução de metal (*figura 21*). Das soluções testadas, a resposta do EM em tampão acetato foi a menos favorável devido ao grande aumento de corrente em potencial abaixo de -200 mV e acima de -700 mV . Para as demais soluções, a linha de base foi bastante satisfatória na faixa de potencial de -200 a -400 mV , onde se espera o pico de redução do cobre.

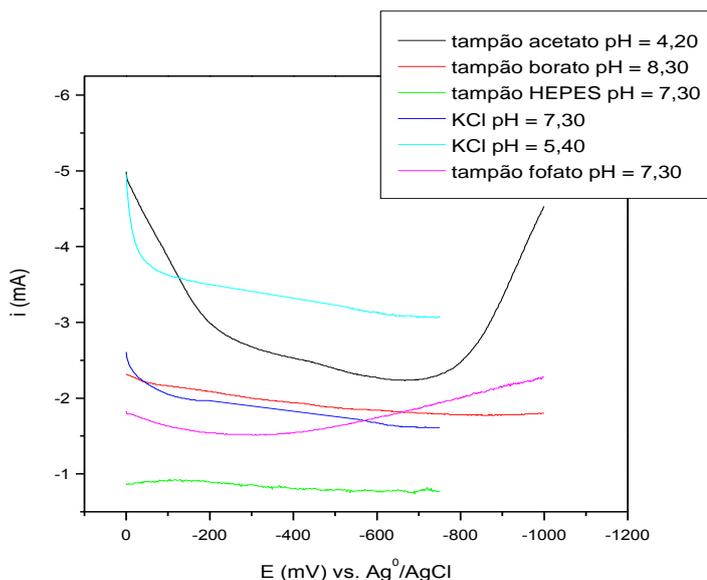


Figura 21 - Voltamogramas de varreduras catódicas dos EMs antes da complexação com o cobre em diferentes eletrólitos de suporte $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. VPD altura de pulso 25 mV ; velocidade de varredura 20 mV s^{-1} .

4.6.2 Concentração de eletrólito de suporte

O sinal de redução de cobre (5 minutos de imersão em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) foi avaliado em diferentes concentrações de KCl como eletrólito de suporte (pH 5,40), utilizando para cada concentração um eletrodo recentemente polimerizado. A *figura 22* mostra que o aumento na concentração de eletrólito de suporte levou ao aumento do sinal obtido para a redução do cobre, sendo que a melhor concentração testada foi de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, na qual o pico está bem definido.

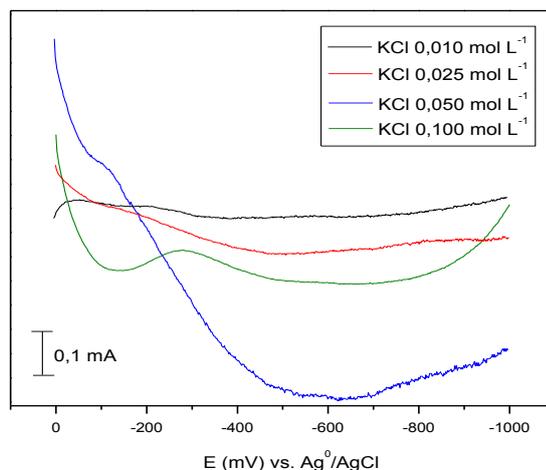


Figura 22 - Voltamogramas de redução de cobre 0,1 mol L⁻¹ em diferentes concentrações de KCl. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹.

4.6.3 Interferência da contaminação por cobre no eletrólito de suporte

Um problema relacionado à elevada concentração de eletrólito de suporte é a possível contaminação pelo metal de interesse no eletrólito. Portanto, foi realizado um teste no qual padrão de cobre foi adicionado ao eletrólito de suporte na concentração final de 10⁻³ mol L⁻¹.

Uma primeira varredura foi realizada logo após a complexação do cobre ao EM (5 minutos de imersão em solução 0,1 mol L⁻¹) utilizando o eletrólito de suporte (tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹) contendo 108 nmol L⁻¹ de cobre. Em seguida o eletrólito de suporte foi contaminado com cobre na concentração total de 10⁻³ mol L⁻¹ e realizada nova varredura (*figura 23*).

A variação no sinal observado na varredura catódica não foi diferente da esperada para uma segunda varredura utilizando o mesmo EM. A altura e o potencial dos picos são muito similares. Isto implica que a complexação pelo grupo quinolina da rede polimérica não é instantânea.

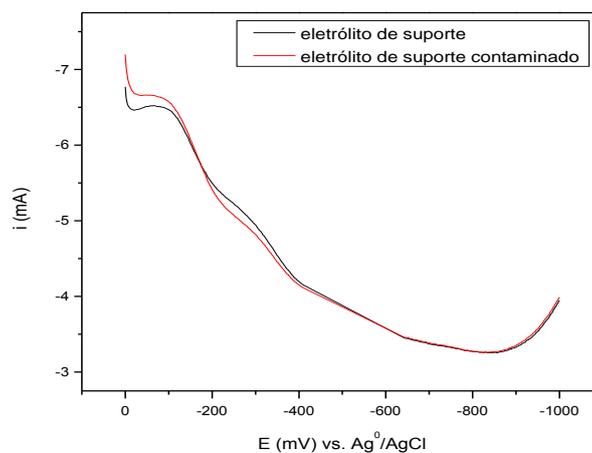


Figura 23 - Voltamogramas de redução de cobre antes e após contaminação do eletrólito de suporte com 10^{-3} mol L⁻¹ de cobre. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹.

4.6.4 pH do eletrólito de suporte

Voltamogramas de redução do cobre (5 minutos de imersão em solução 0,1 mol L⁻¹) foram registrados utilizando 3 soluções tampões (0,1 mol L⁻¹) em pHs distintos, sendo que para cada pH foi utilizado um eletrodo recém-polimerizado. Houve uma variação de potencial de redução de cobre de -150 mV até -400 mV com a variação de pH. O tampão borato foi o que apresentou pior resolução da linha de base. Já para tampão fosfato, o pico ficou melhor definido, além de apresentar maior sensibilidade que em tampão borato e acetato (*figura 24*).

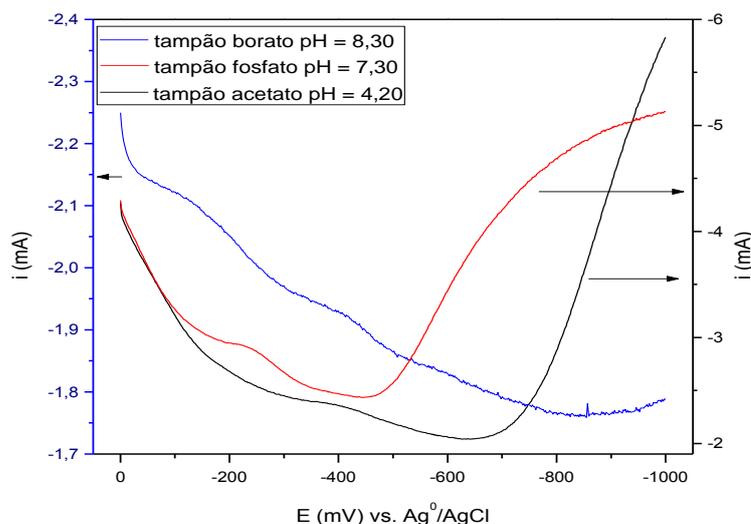


Figura 24 - Voltamogramas correspondentes às reduções do cobre $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ complexado aos bastões em diferentes eletrólitos de suporte $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. VPD altura de pulso 25 mV ; velocidade de varredura 20 mV s^{-1} .

A influência do pH foi testada utilizando $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e um único EM imerso por 5 minutos em solução de $\text{Cu}^{2+} 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. O pH foi variado de 5,05 a 8,40 utilizando solução de HCl ou NH_3 . Nos valores de pH extremos testados (5,05 e 8,40) não foram obtidos picos de redução de cobre, além de ocorrer deterioração do filme polimérico, observado pelo nítido aumento no ruído da linha de base. A *figura 25* mostra a altura de pico de redução de cobre na faixa de pH de 5,19 a 8,25, sendo que o número da varredura correspondente está indicada próxima de cada ponto.

O maior pico de redução foi obtido em pH 7,01 ainda que este foi correspondente a 11^a varredura realizada com o mesmo EM. Nos pHs 7,22 e 7,42, a altura de pico diminui, podendo ser resultado da diminuição da concentração de cobre complexado ao eletrodo (varreduras 12 e 13 respectivamente). A perda de sinal em pHs menores que 7,0 é bastante intensa, sendo portanto necessária a utilização de uma solução tampão para garantir que o pH permaneça entre 7,0 e 7,5.

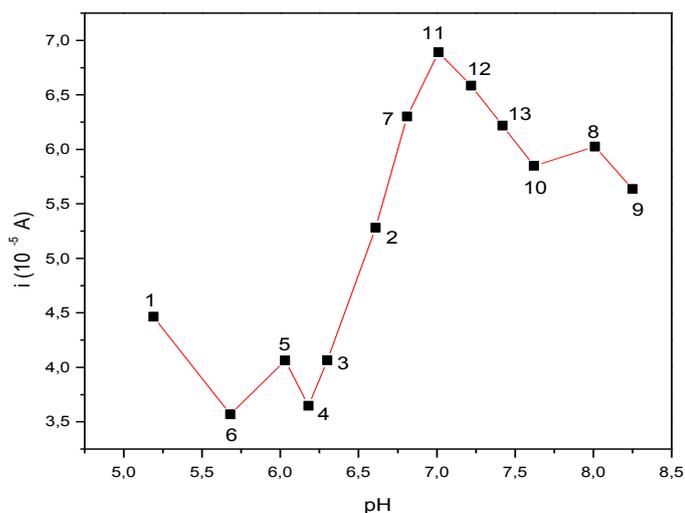


Figura 25 - Variação da corrente do pico de redução de cobre de acordo com o pH. Os números junto aos pontos correspondem ao número da varredura após imersão em solução de cobre $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. VPD altura de pulso 25 mV ; velocidade de varredura 20 mV s^{-1} , KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Após a definição da faixa de pH do eletrólito de suporte, este foi fixado em $7,30$ e a influência do eletrólito ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) no sinal de redução do cobre (5 minutos de imersão em $\text{Cu}^{2+} 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) foi testada utilizando KCl, tampão fosfato e tampão HEPES. Para cada um dos eletrólitos foi utilizado um novo eletrodo recém-polimerizado.

Picos de redução de cobre foram observados para todos os eletrólitos utilizados, sendo observado maior ruído para o tampão HEPES. Tampão fosfato é o eletrólito de suporte mais adequado, pois além do pico de redução do cobre ser o maior, também ocorre o tamponamento do meio, visto que é imprescindível manter o pH entre $7,0$ e $7,5$ (figura 26).

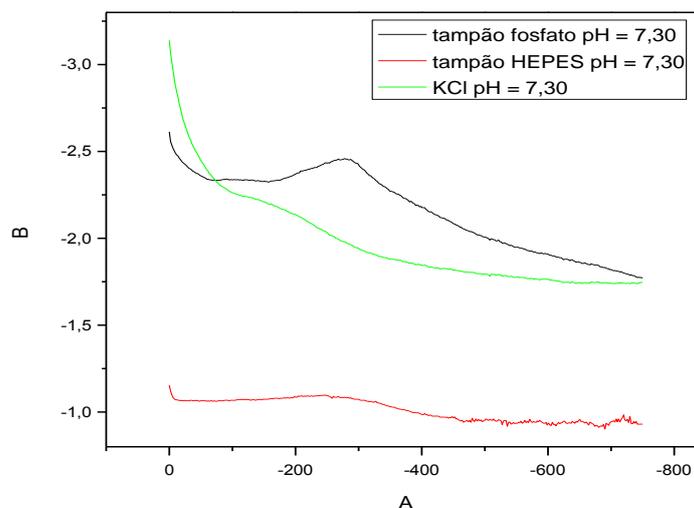


Figura 26 - Voltamogramas de redução de cobre $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} = 7,30$ com diferentes eletrólitos de suporte $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. VPD altura de pulso 25 mV ; velocidade de varredura 20 mV s^{-1} .

4.7 Otimização dos parâmetros analíticos

4.7.1 Saturação do EM

O tempo no qual os sítios complexantes do eletrodo modificado seriam saturados por cobre de acordo com a concentração da solução foi avaliado. Um eletrodo modificado foi imerso em solução de cobre $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ por 5 minutos, e após a lavagem com água desionizada foi realizada uma varredura catódica. Após o registro do voltamograma, o mesmo eletrodo foi novamente imerso na solução de cobre por outro período de tempo. Este procedimento foi repetido para esta concentração e para 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} e $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ com aumento gradativo do tempo de imersão até a altura do pico ficar constante (*figura 27*).

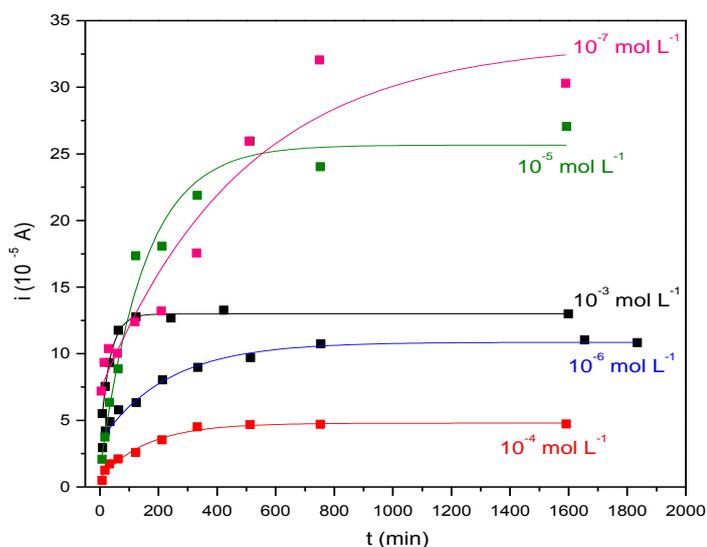


Figura 27 - Variação da altura do pico de redução de acordo com o tempo de imersão nas soluções de cobre. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹.

Com a diminuição da concentração de cobre na solução de imersão ocorreu um aumento do tempo de saturação (*tabela 4*), pois há diminuição da concentração dos íons Cu²⁺ que são responsáveis por ocupar os sítios complexantes do grupo quinolina do eletrodo. No entanto, o aumento do tempo de saturação não foi linear, além de que a saturação não ocorreu no mesmo valor de corrente. Isto provavelmente é devido à variação do número de sítios nos diversos eletrodos, que deve ser causada pelas alterações nas polimerizações. Um comportamento similar também foi observado por Freire e Kubota (2004) que modificaram a superfície de um eletrodo de ouro com ácido 3-mercaptopropiônico para análise de cobre.

Tabela 4 - Variação do tempo de saturação com a concentração de Cu²⁺ da solução de imersão

[Cu ²⁺] (mol L ⁻¹)	Tempo de saturação
10 ⁻³	3h16min
10 ⁻⁴	14h06min
10 ⁻⁵	16h48min
10 ⁻⁶	17h18min
10 ⁻⁷	24h36min

4.7.2 Curva analítica

Duas curvas analíticas foram construídas, uma para maiores concentrações de cobre ($0,1$ a 10^{-6} mol L⁻¹ – *figura 28*) com tempo de imersão de 5 minutos e outra para menores concentrações (10^{-6} a 10^{-9} mol L⁻¹ – *figura 29*) com tempo de imersão de 1 hora. Tanto na curva de altas concentrações, quanto na de baixas, um novo eletrodo modificado foi imerso em cada uma das soluções de cobre. Após a imersão e lavagem com água desionizada foi realizada uma varredura catódica para cada eletrodo.

Com o aumento da concentração de cobre ocorreu um aumento da altura do pico de redução de cobre. Para um tempo de imersão de 5 minutos não foi observado pico de redução de cobre na concentração de 10^{-7} mol L⁻¹, entretanto com um tempo de imersão de 1 hora até para a menor concentração de cobre testada (10^{-9} mol L⁻¹) a altura do pico de redução foi mensurável. Em águas naturais, espera-se uma concentração de cobre na escala de $\mu\text{mol L}^{-1}$ a nmol L^{-1} . Estes experimentos demonstram que 1 hora de imersão é suficiente para gerar um sinal mensurável de cobre em soluções naturais com menores concentrações deste metal.

Entretanto a relação entre a corrente e a concentração não foi linear. Este comportamento também foi encontrado por Shen et al. (1997) que utilizaram eletrodos de ouro modificados com ácido 3-mercaptopropiônico para análise de cobre e chumbo, e construíram curvas analíticas lineares utilizando escala logarítmica para a corrente e para a concentração.

Neste trabalho, a altura do pico de redução foi linear com o logaritmo da concentração de cobre, e este foi utilizado para a construção das curvas analíticas (*figuras 28 - B e 29 - B*). A correlação linear das curvas foi maior que 0,95. A sensibilidade do EM para um tempo de imersão de 1 hora foi de $39,6 \mu\text{A}$ para cada 10 unidades de concentração, o que equivale aproximadamente ao dobro da obtida para a imersão por 5 minutos $18,0 \mu\text{A}$ para cada 10 unidades de concentração.

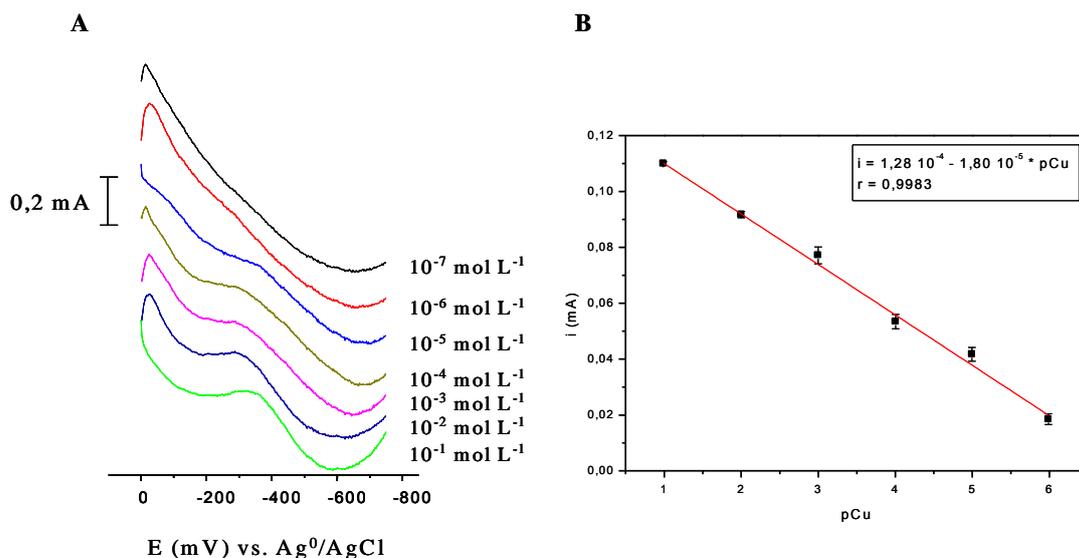


Figura 28 - A - Voltamogramas de redução após 5 minutos de imersão em soluções de diferentes concentrações de cobre. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹. **B** - Curva analítica para cobre com tempo de imersão de 5 minutos.

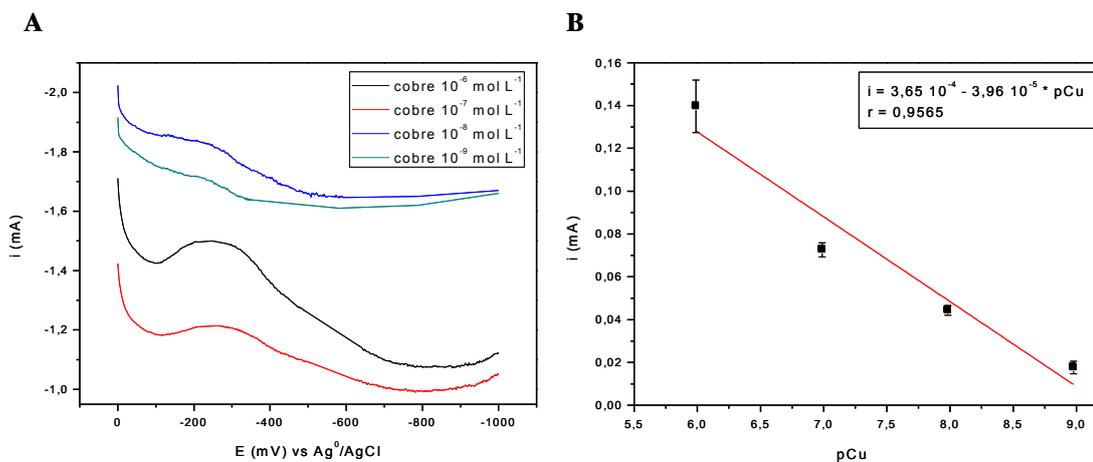


Figura 29 - A - Voltamogramas de redução após 1 hora de imersão em soluções de diferentes concentrações de cobre. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹. **B** - Curva analítica para cobre com tempo de imersão de 1 hora.

Uma boa sensibilidade e ampla faixa de trabalho foram obtidas para este EM, abrangendo um intervalo de seis ordens de grandeza para um tempo de imersão de 5 minutos e quatro para um tempo de imersão de 1 hora. Para outros eletrodos relatados na literatura esta faixa é bastante reduzida. De Sousa et al. (2006) trabalharam com eletrodos de grafite modificado com ácido 8-hidroxiquinolina 5-sulfônico e obtiveram uma faixa

de trabalho de $1,8 \cdot 10^{-8}$ a $5 \cdot 10^{-8}$ mol L⁻¹ de cobre. No trabalho de Freire e Kubota (2004) a faixa linear de trabalho foi de $1,0 \cdot 10^{-12}$ a $1,0 \cdot 10^{-9}$ mol L⁻¹ de cobre e no de Mariame, El Rhazi e Adraoui (2009), que modificaram a superfície de um eletrodo de pasta de carbono com 1,8-diaminonaftaleno, esta faixa foi de 0,1 a 250 ppb de cobre.

4.7.3 Limite de detecção

O limite de detecção foi determinado utilizando 3 vezes o desvio padrão correspondente à corrente de pico gerada por 4 EMs recém-polimerizados com 1 hora de imersão em solução $1,07 \cdot 10^{-9}$ mol L⁻¹. A corrente média obtida foi de 14,6 µA e o desvio padrão 3,13 µA. Utilizando a sensibilidade da curva analítica, o limite de detecção encontrado foi de $9,77 \cdot 10^{-10}$ mol L⁻¹.

O limite de detecção para cobre obtido neste trabalho demonstra que o eletrodo pode ser utilizado para soluções com baixas concentrações de cobre e foi mais baixo que para diversos outros EMs (DE SOUSA et al., 2006; JANEGITZ, MARCOLINO JR., FATIBELLO FILHO, 2007; KHOO; GUO, 1999; LABUDA; HORGOVÁ; VANIČKOVÁ, 1995; OGOREVC; CAI; GRABEC, 1995). No caso do eletrodo de ouro modificado com ácido 3-mercaptopropiônico o limite de detecção para cobre foi de $1,8 \cdot 10^{-14}$ mol L⁻¹ (FREIRE; KUBOTA, 2004), porém o material nobre empregado pode dificultar a acessibilidade ao método. No caso do eletrodo de pasta de carbono modificado com 1,8-diaminonaftaleno o limite de detecção para cobre foi de $5 \cdot 10^{-11}$ mol L⁻¹ (MARIAME; EL RHAZI; ADRAOUI, 2009).

4.7.4 Reprodutibilidade na altura do pico de redução do cobre

O estudo da reprodutibilidade foi realizado utilizando a corrente de pico gerada por 4 EMs recém-polimerizados, com 5 minutos de imersão em

solução de cobre $1,03 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. A corrente média obtida foi de $80,0 \mu\text{A}$ e o desvio padrão de $5,35 \mu\text{A}$. Portanto, tem-se uma reprodutibilidade de 6,7%. Este valor foi muito próximo da reprodutibilidade de 6,5% obtida por Freire e Kubota (2004) para uma solução de cobre de 10 pmol L^{-1} . No caso do eletrodo de pasta de carbono modificado com vermiculite a reprodutibilidade foi de 4,9% para uma solução de cobre $5 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (OGOREVC; CAI; GRABEC, 1995), porém este eletrodo não pode ser utilizado para amostras com baixas concentrações de cobre. No caso do eletrodo de pasta de carbono modificado com 1,8-diaminonaftaleno a reprodutibilidade foi de 4,7% (MARIAME; EL RHAZI; ADRAOUI, 2009).

4.7.5 Possíveis interferentes

É conhecido que o chumbo e o cádmio formam complexos estáveis com o grupo quinolina e que estes são passíveis de redução no eletrodo de gota pendente de mercúrio (VAN DEN BERG, 1986). Portanto, neste trabalho estes metais também foram estudados.

• Chumbo

Após a polimerização o EM foi imerso em solução de $\text{Pb}^{2+} \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ por 30 minutos e após a lavagem com água desionizada foi realizada uma varredura catódica. A redução do chumbo ocorreu em potenciais mais negativos (aproximadamente -700 mV) que a do cobre, e a afinidade do filme ao chumbo foi menor que para o cobre, pois com um tempo de imersão de 30 minutos em $\text{Pb}^{2+} \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ o pico observado foi muito pequeno (*figura 30*).

Desta forma, o EM foi imerso em solução de chumbo mais concentrada ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) por 25 minutos sendo registrado um pico de redução bem definido, com altura de $0,08 \text{ mA}$. Entretanto, um pico desta ordem de grandeza é obtido após 5 minutos de imersão em solução $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de

cobre. Isto mostra que o EM é menos sensível para o chumbo, dificultando sua aplicação na determinação deste metal em águas naturais.

Outras 3 varreduras foram realizadas para observar o comportamento do sinal (*figura 31*). O chumbo se comportou como o cobre frente a varreduras catódicas sucessivas, pois a altura do pico de redução do metal diminuiu com o número de varreduras. Entretanto só foram efetuadas 4 varreduras e não foi avaliada se a linha de base seria re-estabelecida para a re-utilização do eletrodo, visto que sua aplicação para análise de chumbo não foi satisfatória.

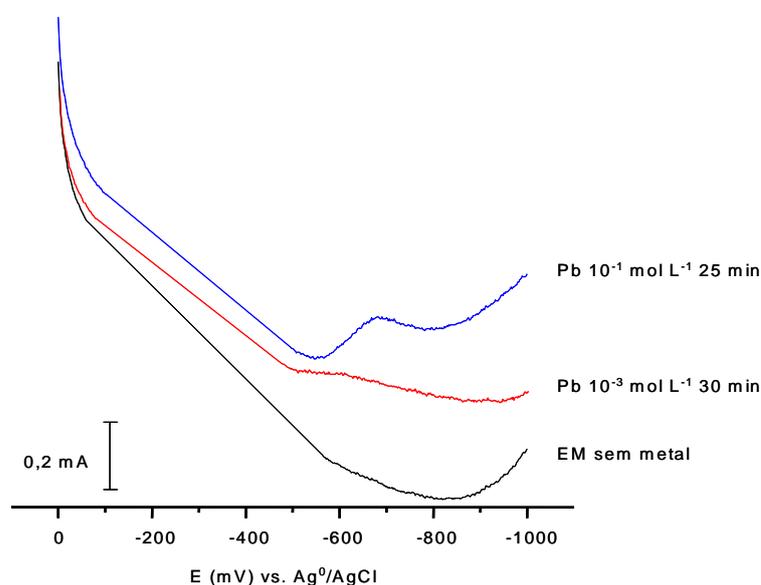


Figura 30 - Voltamogramas de redução antes e após imersão do EM em soluções de diferentes concentrações de chumbo. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹.

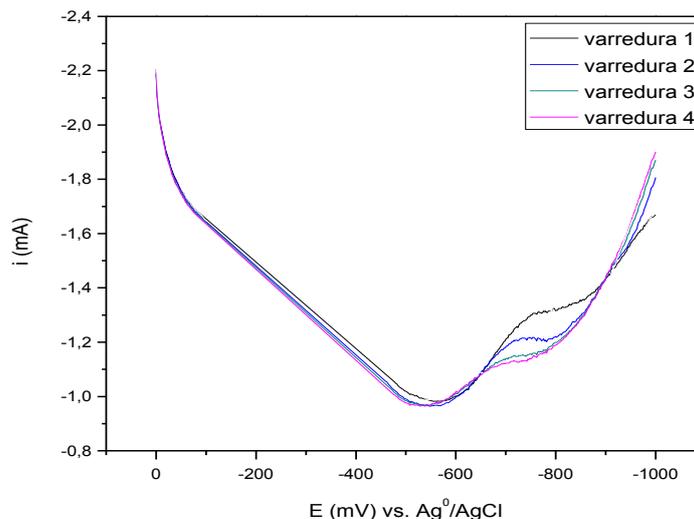


Figura 31 - Voltamogramas de reduções sucessivas após imersão do EM em solução de chumbo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. VPD altura de pulso 25 mV ; velocidade de varredura 20 mV s^{-1} ; tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

• Cádmio

Inicialmente o EM foi imerso em uma solução de $\text{Cd}^{2+} 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ por 5 minutos resultando em 2 pequenos picos de redução entre -700 e -900 mV , indicando a redução do metal em 2 etapas (*figura 32*).

Uma solução mais concentrada de cádmio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) foi utilizada para novas imersões de 5 minutos cada, sendo que entre cada imersão uma varredura catódica foi efetuada. Houve um aumento do pico de redução com o aumento da concentração e do tempo de imersão. A sensibilidade do EM ao cádmio foi comparável ao cobre, isto é, da mesma ordem de grandeza, porém houve dificuldade na análise quantitativa do metal ocasionada pela redução em duas etapas.

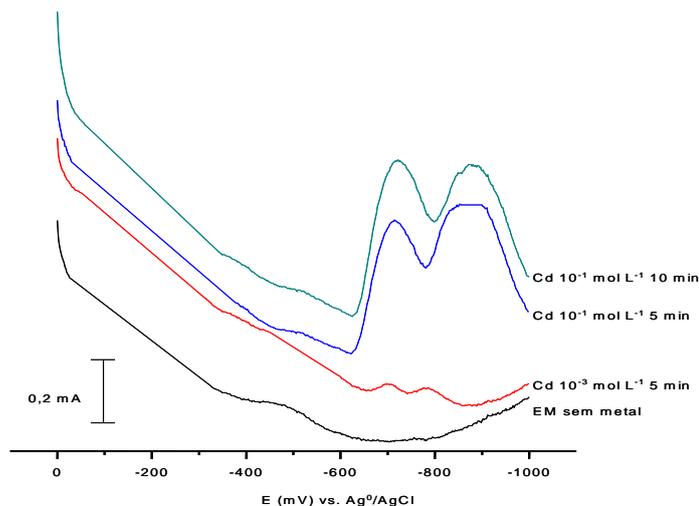


Figura 32 - Voltamogramas de redução antes e após imersão do EM em soluções de diferentes concentrações de cádmio. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹.

Após a imersão por 10 minutos em solução de Cd²⁺ 0,1 mol L⁻¹ foram realizadas 3 varreduras sucessivas (figura 33). Entretanto, este metal não se comportou como o cobre e o chumbo frente a varreduras catódicas sucessivas, pois mesmo após 3 varreduras as alturas dos picos de redução não diminuíram. O primeiro pico foi mantido constante e o segundo foi sendo deslocado para potenciais menos negativos com a altura aumentando.

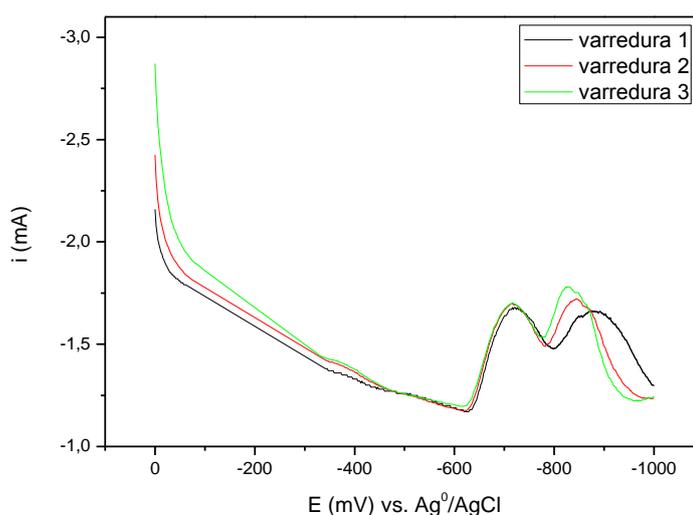


Figura 33 - Voltamogramas de reduções sucessivas após imersão do EM em solução de cádmio 0,1 mol L⁻¹. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹.

• Seletividade

Para avaliar a seletividade do eletrodo foram efetuadas imersões em misturas dos metais já estudados. Inicialmente foi avaliada a resposta do EM na presença de cobre e chumbo em concentrações equimolares (10^{-3} mol L^{-1}). O EM se apresentou bastante seletivo ao cobre, após 30 minutos de imersão só foi detectado o pico de redução de cobre em -288 mV (*figura 34*).

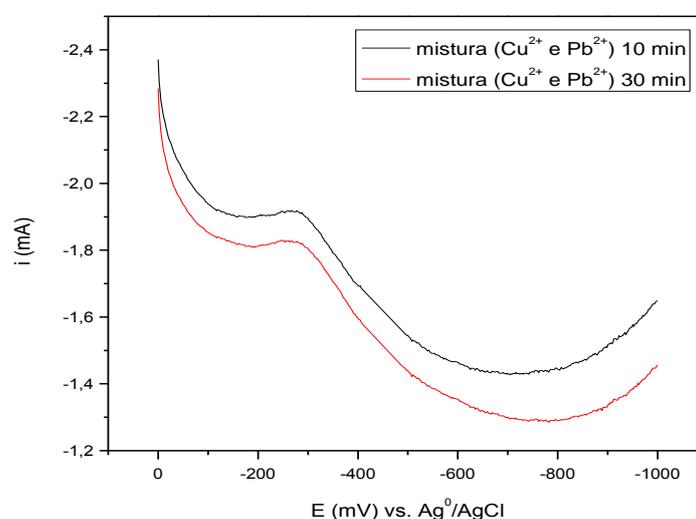


Figura 34 - Voltamogramas de redução da mistura cobre e chumbo (10^{-3} mol L^{-1}). VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s^{-1} ; tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} .

Para uma mistura de cobre e cádmio em concentrações equimolares (10^{-3} mol L^{-1}) o EM também se apresentou seletivo ao cobre, entretanto um pequeno pico (cerca de 15 vezes menor que o pico de redução de cobre) em aproximadamente -800 mV foi observado (*figura 35*).

Para confirmar se o pico em -800 mV era referente à redução do cádmio o EM foi imerso por 15 minutos em solução contendo apenas cádmio e houve aumento do pico, confirmando que este era resultante da redução do cádmio. O pico de cádmio não interferiu no de cobre, indicando possivelmente que o cádmio complexou com sítios disponíveis. Nota-se que neste caso a redução do cádmio pareceu ocorrer em apenas uma etapa.

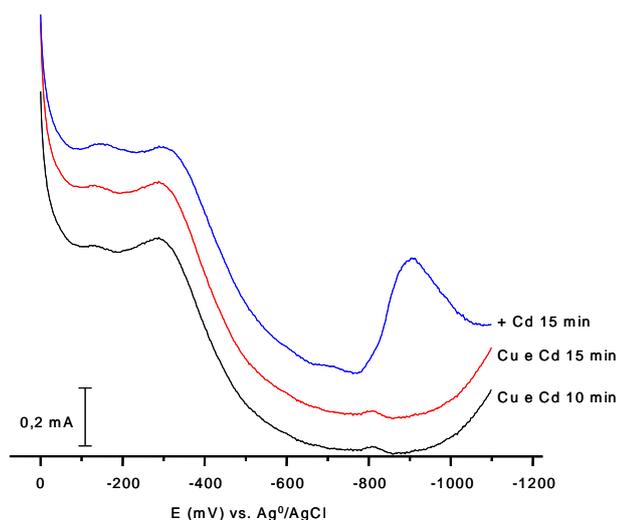


Figura 35 - Voltamogramas de redução da mistura cobre e cádmio (10^{-3} mol L⁻¹). VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹.

A resposta do EM na presença simultânea dos 3 metais na solução também foi avaliada. O tempo de imersão na solução equimolar (10^{-3} mol L⁻¹) de cobre, chumbo e cádmio variou de 5 a 180 minutos, sendo que entre cada imersão foi realizada uma varredura catódica.

O EM foi seletivo a cobre, pois após 5 minutos de imersão só se obtém o pico de redução de cobre em -288 mV. Com 40 minutos já é possível observar um indício de pico em -400 e outro em -750 mV correspondentes à redução do chumbo e do cádmio, respectivamente. Após 160 min, ocorre a redução do cobre em 2 etapas, não havendo melhora do sinal para chumbo ou cádmio (*figura 36*).

A redução do cobre em 2 etapas ocorreu após os maiores tempos de imersão, o que pode ser devido a formação de complexos mais estáveis ser facilitada com o aumento do tempo de contato entre o cobre e o filme polimérico. O filme possui diversos grupos funcionais e possíveis arranjos estruturais capazes de complexar o metal, o que pode levar a formação de complexos com diferentes constantes de estabilidades.

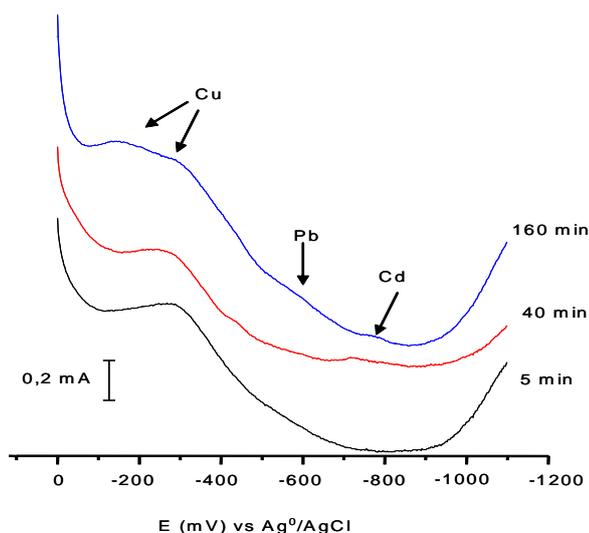


Figura 36 - Voltamogramas de redução de diferentes tempos de imersão na mistura cobre, chumbo e cádmio (10^{-3} mol L $^{-1}$). VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s $^{-1}$; tampão fosfato 0,1 mol L $^{-1}$.

Os metais ferro (III), manganês (II), níquel (II), crômio (III) e zinco (II) que também estão presentes em ambientes aquáticos também foram estudados neste trabalho como possíveis interferentes no sinal de cobre. O EM foi imerso por um período que variou de 5 a 60 minutos em uma solução contendo uma mistura de Cu $^{2+}$ (10^{-5} mol L $^{-1}$); Ni $^{2+}$, Cr $^{3+}$ e Zn $^{2+}$ (10^{-3} mol L $^{-1}$); Fe $^{3+}$ e Mn $^{2+}$ (10^{-2} mol L $^{-1}$), sendo que entre cada imersão foi realizada uma varredura catódica, para avaliar a resposta do eletrodo na presença simultânea destes metais.

O EM foi bastante seletivo ao cobre, pois após 60 minutos de imersão só foi obtido pico de redução de cobre. Além disso, quando este voltamograma é comparado a um voltamograma de imersão em solução que só contém cobre na mesma concentração e tempo de imersão, o comportamento e a altura dos picos de redução do cobre são muito similares (*figura 37*).

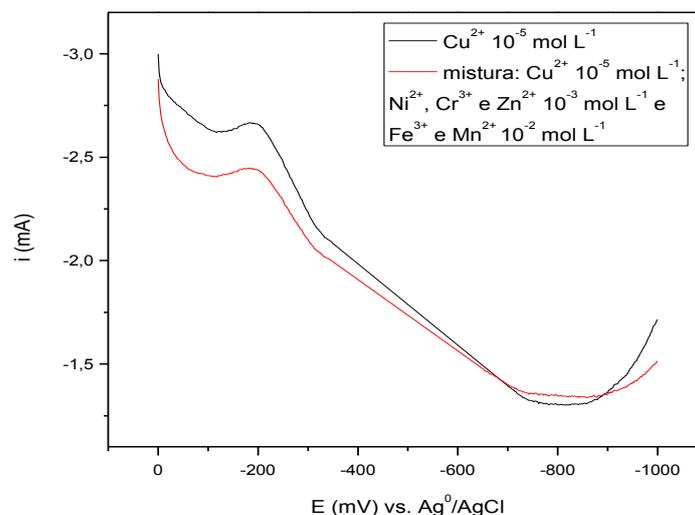


Figura 37 - Voltamogramas de redução após a imersão por 60 minutos em solução de cobre (10^{-5} mol L⁻¹) e na mistura cobre (10^{-5} mol L⁻¹), níquel, crômio e zinco (10^{-3} mol L⁻¹), ferro e manganês (10^{-2} mol L⁻¹). VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹.

• Deslocamento do complexo de Cu por Pb e Cd

Foi realizado um estudo para avaliar se após a complexação do EM com cobre, outros metais como chumbo e cádmio poderiam deslocar o cobre dos sítios complexantes do filme polimérico.

Após a polimerização, os bastões foram imersos em solução de Cu²⁺ 10⁻³ mol L⁻¹ por 5 minutos. Depois da imersão, o eletrodo foi lavado com água desionizada e introduzido na célula voltamétrica contendo o eletrólito de suporte para registrar o voltamograma de redução do cobre complexado. Após uma varredura o EM foi imerso em solução de Pb²⁺ 10⁻³ mol L⁻¹ por 5 minutos duas vezes, e depois em solução de Pb²⁺ 0,1 mol L⁻¹. Entre cada imersão foi registrado um voltamograma. A redução do cobre ocorreu novamente em 2 etapas, com picos em aproximadamente -180 e -400 mV, sendo que o pico de redução do chumbo (-600 mV) apareceu somente após várias imersões e utilizando chumbo 100 vezes mais concentrado que cobre. A diminuição da altura do pico do cobre de acordo com as sucessivas imersões em solução de chumbo provavelmente se deve à remoção do metal

do filme polimérico por eletro-redução, de forma que a complexação com chumbo deve ter ocorrido em sítios disponíveis de complexação (*figura 38*).

Outro experimento foi realizado utilizando soluções com menores concentrações dos metais (dados não mostrados). Não foi observado pico de redução de chumbo mesmo utilizando concentração deste metal 1000 vezes maior (10^{-2} mol L $^{-1}$) que a de cobre (10^{-5} mol L $^{-1}$) e 1 hora de imersão.

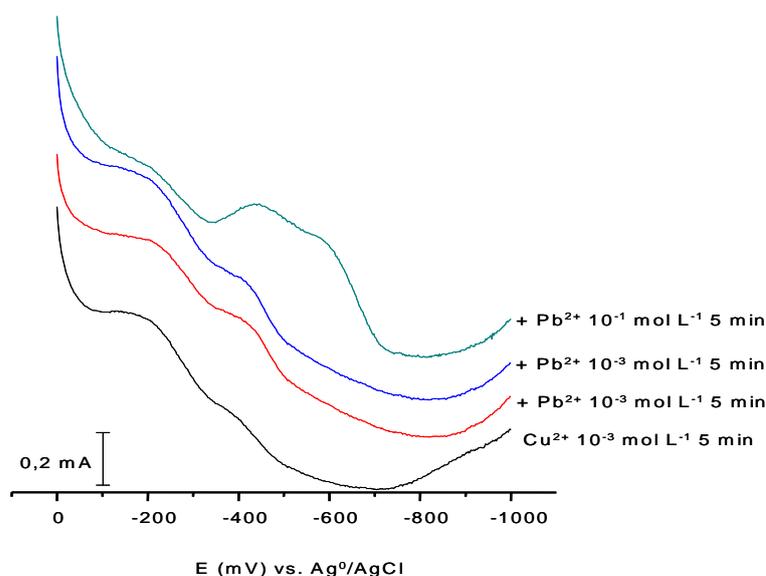


Figura 38 - Voltamogramas de redução de cobre e chumbo. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s $^{-1}$; tampão fosfato 0,1 mol L $^{-1}$.

A fim de verificar o possível deslocamento do cobre pelo cádmio, após a polimerização o EM foi imerso em solução de Cu $^{2+}$ 10 $^{-3}$ mol L $^{-1}$ por 5 minutos e foi realizada uma varredura de redução. Em seguida, o eletrodo foi imerso em solução de Cd $^{2+}$ 10 $^{-3}$ mol L $^{-1}$ e o tempo de imersão foi aumentado gradativamente de 5 em 5 minutos, até 30 minutos. Somente após 30 minutos de imersão na solução de cádmio é que foi observado um pequeno pico de redução deste metal. O pico inicial de cobre mostrado na *figura 39* sofre uma pequena diminuição provavelmente devido ao fato desta ser a 6 a varredura sucessiva.

Com o objetivo de aproximar os experimentos de amostras reais, foi realizado outro estudo com concentrações menores de cobre (10^{-5} mol L $^{-1}$) e de cádmio (10^{-3} mol L $^{-1}$) e tempo de imersão de 40 minutos em cada uma das soluções dos metais, utilizando o mesmo procedimento dos experimentos

acima (figura 40). Neste caso, também não houve evidência de deslocamento do complexo cobre-quinolina.

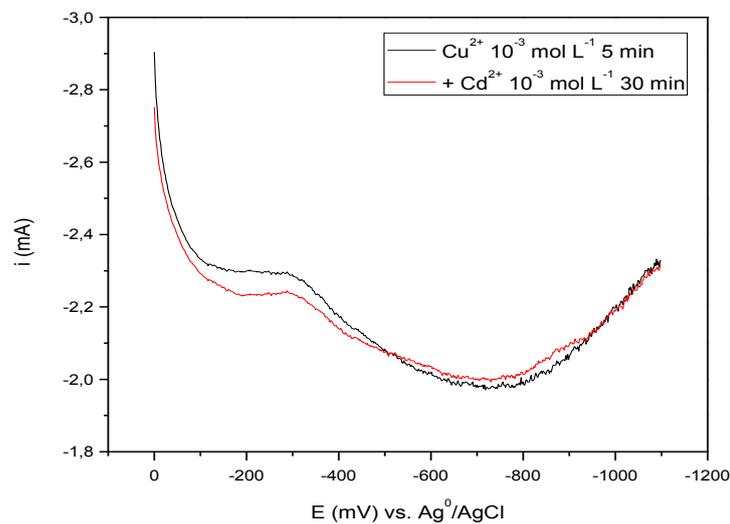


Figura 39 - Voltamogramas de redução de cobre e cádmio. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹.

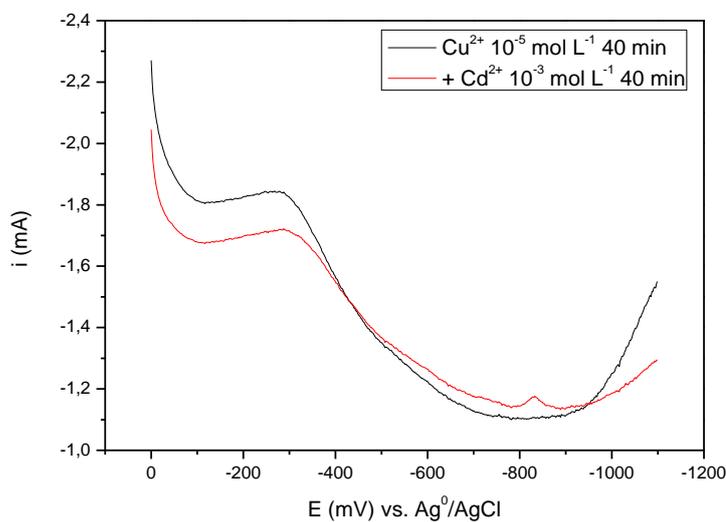


Figura 40 - Voltamogramas de redução de cobre e cádmio em menores concentrações. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹.

A alta seletividade deste eletrodo ao cobre é uma característica muito importante. Foram necessárias concentrações de chumbo cerca de 1000

vezes maior e de cádmio 100 vezes maior que a de cobre, ou ainda tempo de imersão maior nas soluções de chumbo e de cádmio para que fosse verificado sinal destes metais. Além disso, não houve interferência aparente destes metais no sinal do cobre, assim como na presença de ferro e manganês (1000 vezes maior) e níquel, crômio e zinco (100 vezes maior).

Utilizando um eletrodo de grafite modificado com ácido 8-hidroxiquinolina 5-sulfônico, De Sousa et al. (2006) obtiveram grande interferência no sinal de cobre após a adição de outros metais como Fe^{2+} , Cd^{2+} e Co^{2+} (excesso de 10 vezes) e Pb^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} (excesso de 100 vezes).

O EM desenvolvido por Khoo e Guo (1999) foi baseado em pasta de carbono contendo 2-metil-8-hidroxiquinolina. Este tem aplicabilidade bastante limitada, pois utilizando excesso com relação ao cobre de apenas 10 vezes o cálcio, ferro (III), mercúrio (II), prata (I), chumbo (II), gálio (II), entre outros metais, interferiram a ponto de inviabilizar a medida do sinal de redução de cobre.

Yang, Gooding e Hibbert (2001) desenvolveram um eletrodo de ouro modificado com L-cisteína para análise de cobre, entretanto zinco (excesso 1000 vezes), chumbo (excesso 1000 vezes), manganês (excesso 1000 vezes), prata (excesso 100 vezes) e níquel (excesso 10 vezes) podem interferir nas medidas.

Chumbo, cádmio, zinco, níquel, ferro e cobalto 100 vezes mais concentrados que cobre são interferentes para o eletrodo de pasta de carbono modificado com 1, 8-diaminonaftaleno desenvolvido por Mariame, El Rhazi e Adraoui (2009), além destes o mercúrio é forte interferente, pois forma um filme de mercúrio que aumenta muito o pico do cobre.

Janegitz, Marcolino Jr. e Fatibello Filho (2007) trabalharam com eletrodos de pasta de carbono modificados com quitosana para a determinação de cobre, entretanto o mercúrio em concentrações menores que a de cobre já interferiu no sinal deste metal. Outros metais como cobalto, chumbo, crômio e cádmio também causaram interferência nas análises.

Labuda, Horgová e Vaničková (1995) utilizaram um eletrodo de pasta de carbono modificado com uma resina trocadora de cátions para avaliar a especiação do cobre e conseguiram avaliar cobre na presença de chumbo.

4.8 Estabilidade do filme polimérico e do complexo EM-Cu

Para avaliar a estabilidade do eletrodo modificado com o filme polimérico, 3 novos eletrodos foram revestidos com o filme, lavados com água desionizada, e após retirar o excesso de água, estes foram guardados em sacos plásticos limpos. Após 1, 4 e 10 dias voltamogramas de varredura catódica foram registrados e observados comportamentos muito similares ao de um eletrodo recém-polimerizado (*figura 41*). Em seguida cada eletrodo foi imerso em solução de cobre 10^{-5} mol L⁻¹ por 5 minutos e registrados os voltamogramas. Os comportamentos das curvas e as alturas dos picos de redução de cobre foram muito similares a de um eletrodo recém-polimerizado.

Para avaliar a estabilidade do complexo quinolina-cobre, 3 novos eletrodos revestidos e lavados com água desionizada, foram imersos por 5 minutos em solução de cobre 10^{-5} mol L⁻¹. Uma vez lavados para retirar o excesso de solução estes foram guardados em sacos plásticos limpos por 3, 7 e 10 dias. Os voltamogramas registrados para os eletrodos guardados por 3 e 7 dias apresentaram o mesmo comportamento e alturas de pico de redução de cobre muito similares a eletrodos recém-polimerizados (*figura 41*). No entanto, o voltamograma registrado para o eletrodo guardado por 10 dias demonstra deterioração do filme polimérico, observado pelo nítido aumento no ruído da linha de base.

Maiores períodos para o eletrodo guardado antes da imersão não foram testados, porém este tempo de estabilidade permite que o eletrodo seja polimerizado em laboratório, levado a campo e ainda seja trazido para o laboratório para realização das análises.

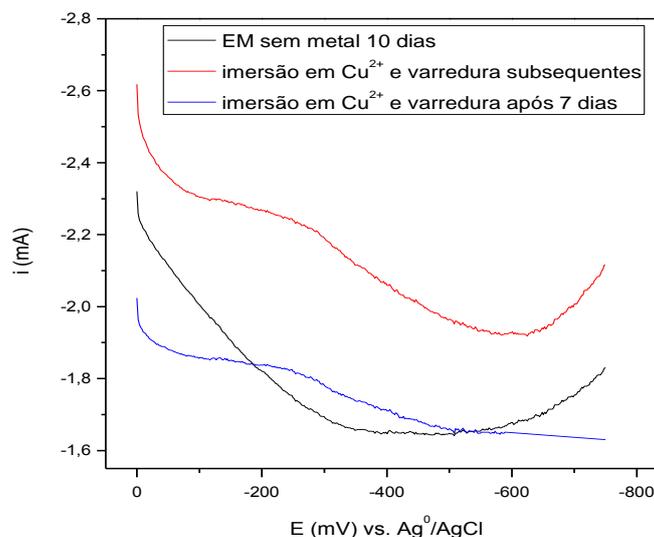


Figura 41 - Voltamogramas de redução para os eletrodos guardados antes e após imersão por 5 minutos em cobre 10^{-5} mol L^{-1} . VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 $mV s^{-1}$; tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} .

4.9 Aplicações

4.9.1 Especificação química

A fim de verificar se o EM aqui desenvolvido poderia ser aplicado para estudar espécies de cobre complexadas com diferentes ligantes (especificação química) foram utilizados dois ligantes capazes de formar fortes complexos com o cobre: o sal dissódico etilenodiaminotetracético EDTA e o ácido húmico (AH – ácido húmico comercial Aldrich 38,4% C, 4,3% H e 0,28% N).

• EDTA

Primeiramente foi testada a competição entre o ligante suportado no eletrodo e um ligante sintético. O EDTA é um ligante hexacoordenante com 2 funções aminas e 4 carboxilas, que forma um complexo com cobre reversível,

entretanto muito estável com constante de formação da ordem de 10^{18} mol L⁻¹ (DA SILVA et al., 2008).

Voltamogramas de varreduras catódicas foram registrados utilizando 3 diferentes soluções de imersão: 1) Cu²⁺ 10⁻³ mol L⁻¹, 2) Cu²⁺ 10⁻³ mol L⁻¹ e EDTA 0,5 10⁻³ mol L⁻¹ (Cu:EDTA 2:1) e 3) Cu²⁺ 10⁻³ mol L⁻¹ e EDTA 5 10⁻³ mol L⁻¹ (1:5), sendo que para cada solução foi utilizado um eletrodo recém-polimerizado. O tempo de imersão em cada uma das soluções foi de 5 minutos.

No caso da solução com excesso de EDTA não foi obtido sinal de redução de cobre, demonstrando completa supressão da complexação do cobre com o grupo quinolina do filme polimérico. Pela razão estequiométrica da solução cobre:EDTA (2:1), espera-se que 50% do cobre esteja na forma de complexo com EDTA. No entanto, a perda de altura do pico de redução do cobre foi de aproximadamente 20% comparada com aquele obtido na ausência de EDTA. Este resultado demonstra que parte do complexo Cu-EDTA foi deslocado em favor da complexação com o grupo quinolina, sugerindo uma possível aplicação do eletrodo para o estudo da labilidade de complexos orgânicos naturais (*figura 42*).

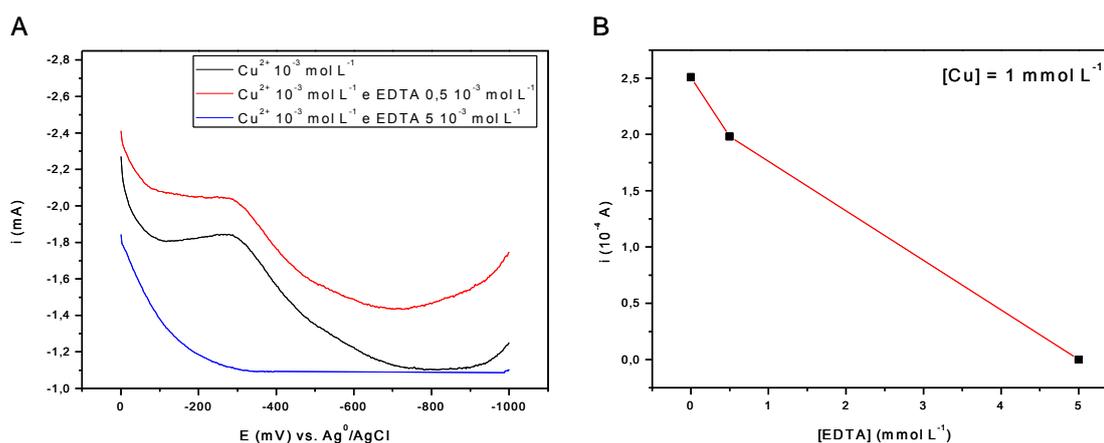


Figura 42 - A - Voltamogramas de redução de cobre na ausência e presença de EDTA após 5 minutos de imersão. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹. **B** - Variação da altura do pico de redução de cobre com a concentração de EDTA.

O mesmo conjunto de eletrodos foi retornado às respectivas soluções de imersão por novo período, totalizando 75 minutos de imersão. Neste caso, foram observados picos de redução de cobre praticamente iguais na ausência e na presença de EDTA na proporção de 2:1 ($2,76 \cdot 10^{-4}$ A e $2,46 \cdot 10^{-4}$ A respectivamente), demonstrando a importância do tempo de equilíbrio (*equação 1*) quando se deseja inferir sobre a labilidade de complexos (*figura 43*).



Para a solução cobre:EDTA (1:5) houve o aparecimento apenas de um ombro, sugerindo um pequeno deslocamento do equilíbrio para a formação do complexo de cobre com o grupo quinolina.

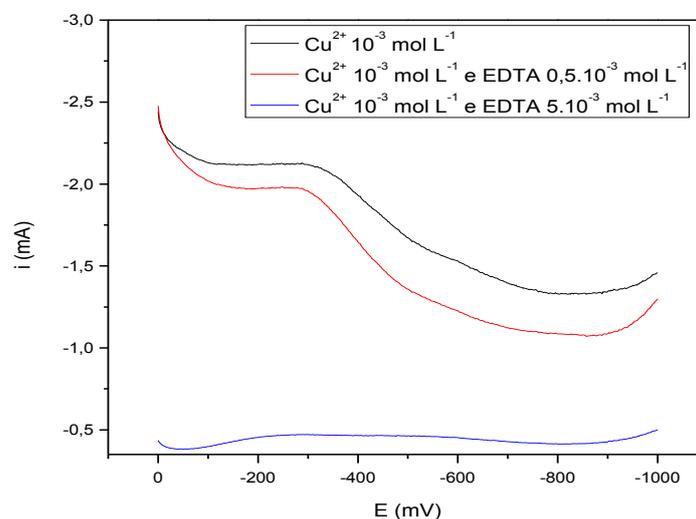


Figura 43 - Voltamogramas de redução de cobre na ausência e presença de EDTA após 75 minutos de imersão. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹.

Os mesmos eletrodos foram retornados às respectivas soluções de imersão por mais 180 minutos, totalizando 255 minutos de imersão

(4h15min). Neste caso, os picos obtidos foram maiores que da imersão anterior (75 minutos) e tem aproximadamente a mesma altura para todas as soluções. No entanto, para os eletrodos imersos nas soluções de cobre na presença de EDTA, começou a ocorrer separação do pico, o que implica em uma provável redução do cobre em 2 etapas (figura 44). Como já mencionado, um longo tempo de contato entre o cobre e o polímero, pode levar a formação de diferentes complexos com os grupos funcionais do FAÇO, levando a diferentes potenciais de redução.

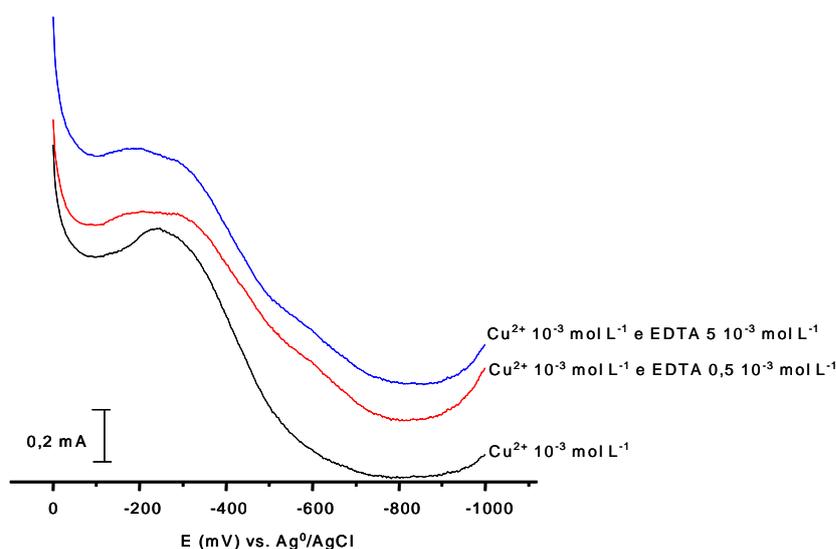


Figura 44 - Voltamogramas de redução de cobre na ausência e presença de EDTA após 255 minutos de imersão. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹.

• Ácido Húmico (AH)

Após o estudo com um ligante sintético, EDTA, foi testada a competição entre o ligante suportado no eletrodo e um ligante natural, AH. Cerca de 80% da matéria orgânica natural corresponde a um grupo de estrutura química indefinida e os principais constituintes deste grupo são definidos como substâncias húmicas, presentes em sistemas aquáticos e terrestres (ROSA et al., 2007). Yang e Van Den Berg (2009) calcularam as constantes de estabilidade condicional de complexos de diversos metais com ácido húmico marinho sendo encontrada a seguinte ordem de estabilidade: Cu > Zn > Co e Fe > Al, o que demonstra a estabilidade de complexos Cu-AH.

O estudo com AH foi realizado em duas etapas. Inicialmente foi considerada a concentração de cobre e de substâncias húmicas presente em rios (ROSA et al., 2006). Os EMs foram imersos por 10 minutos em 4 soluções: 1) Cu^{2+} 10^{-5} mol L^{-1} , 2) Cu^{2+} 10^{-5} mol L^{-1} e AH 15 mg L^{-1} , 3) Cu^{2+} 10^{-5} mol L^{-1} e AH 30 mg L^{-1} e 4) Cu^{2+} 10^{-5} mol L^{-1} e AH 60 mg L^{-1} , sendo que para cada solução foi utilizado um eletrodo recém-polimerizado. Voltamogramas de varreduras catódicas foram registrados inicialmente para imersões de 10 minutos.

Com o aumento da concentração de AH houve uma diminuição da altura do pico de redução do cobre, os picos resultantes das imersões nas soluções com 15, 30 e 60 mg L^{-1} de AH equivalem respectivamente a 94%, 57% e 49% da altura do pico de redução do cobre na ausência de AH. Em outras palavras, a porcentagem de cobre que formou complexos não lábeis com o AH (nas condições experimentais testadas) foi de 6% para a solução com 15 mg L^{-1} AH, 43% com 30 mg L^{-1} e 51% com 60 mg L^{-1} AH (figura 45).

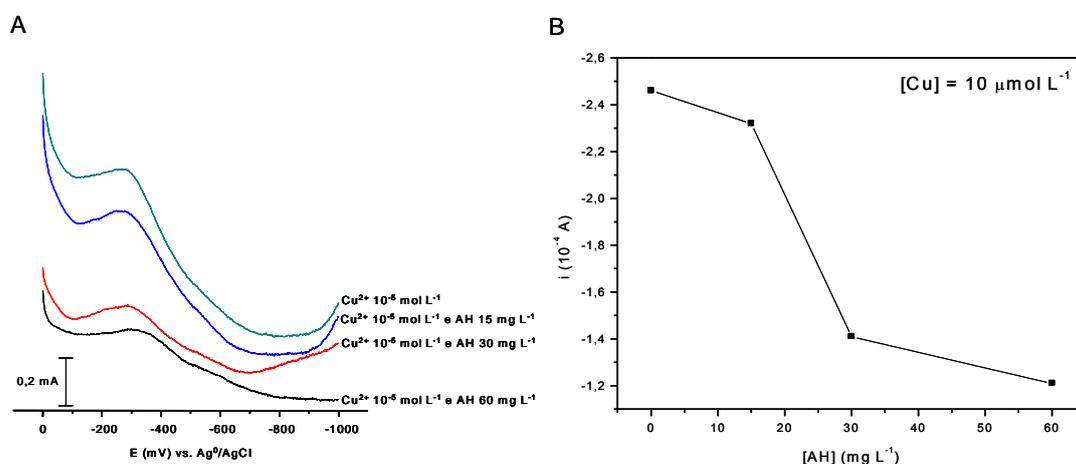


Figura 45 - A - Voltamogramas de redução de cobre na ausência e presença de AH após 10 minutos de imersão. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s^{-1} ; tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} . **B** - Variação da altura do pico de redução de cobre com a concentração de ácido húmico.

Utilizando o mesmo EM, novas imersões na solução de Cu^{2+} 10^{-5} mol L^{-1} e AH 60 mg L^{-1} foram realizadas por novos períodos totalizando 20, 30 e 60 minutos. Entre cada nova imersão foi registrado um voltamograma de redução catódica. O aumento do tempo de imersão de 10 para 20 e depois

30 minutos elevou a altura do pico de 0,12 mA para 0,17 mA e 0,20 mA respectivamente. Estes resultados indicam um possível deslocamento do cobre do complexo formado com AH. Porém, com tempo de imersão de 60 minutos houve uma variação da linha de base e dos picos do voltamograma de redução. Isto pode ter ocorrido devido à modificação do filme no meio reacional (*figura 46*).

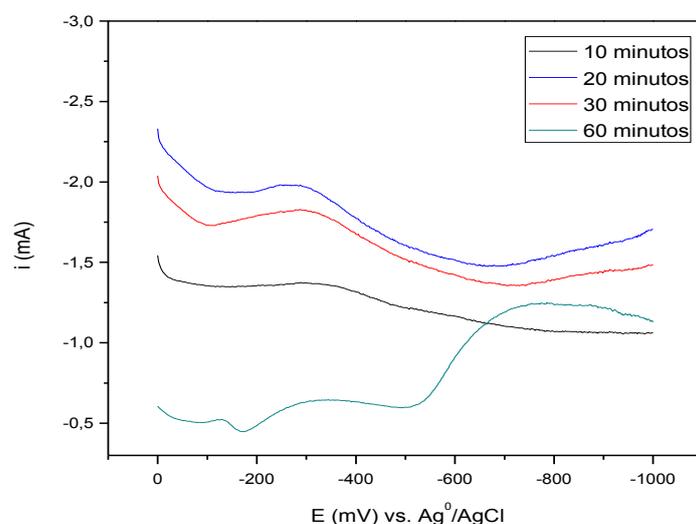


Figura 46 - Voltamogramas de redução de cobre na mistura Cu^{2+} 10^{-5} mol L^{-1} e AH 60 mg L^{-1} , após diferentes tempos de imersão. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s^{-1} ; tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} .

Foi realizado outro estudo, mantendo a relação de concentração Cu^{2+} e AH, entretanto utilizando concentrações menores de cobre, pois foi observado que este eletrodo pode avaliar concentrações de cobre da ordem de nmol L^{-1} após um período de imersão de 1 hora e em águas naturais esta é a ordem de concentração esperada.

Voltamogramas de varreduras catódicas foram registrados utilizando 3 diferentes soluções de imersão: 1) Cu^{2+} 2,22 $\mu\text{g L}^{-1}$; 2) Cu^{2+} 2,22 $\mu\text{g L}^{-1}$ e AH 105 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Cu:AH 1:47) e 3) Cu^{2+} 2,22 $\mu\text{g L}^{-1}$ e AH 210 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Cu:AH 1:95), sendo que para cada solução foi utilizado um eletrodo recém-polimerizado. O tempo de imersão em cada uma das soluções foi gradativamente aumentado, de 60 em 60 minutos, até 240 minutos. Entre cada período de imersão foi

realizada uma varredura, sendo que os eletrodos eram retornados nas respectivas soluções.

A altura do pico de redução de cobre foi maior quanto maior a relação de concentração cobre:AH para todos os tempos de imersão. Os voltamogramas apresentados na *figura 47* são referentes a 240 minutos de imersão, pois neste período de tempo foi confirmada a capacidade do grupo quinolina do eletrodo em deslocar o cobre dos complexos formados com o AH. No caso de menores tempos de imersão, este deslocamento não ocorreu.

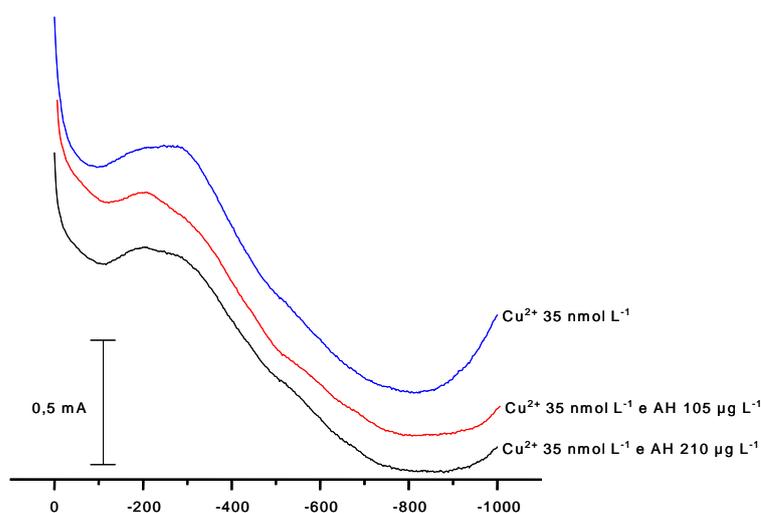


Figura 47 - Voltamogramas de redução de cobre na ausência e presença de AH, utilizando baixas concentrações, após 240 minutos de imersão. VPD altura de pulso 25 mV; velocidade de varredura 20 mV s⁻¹; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹.

Este estudo indica que o EM pode ser utilizado para avaliar a concentração de cobre lábil presente na solução, quando o tempo de imersão é relativamente pequeno. Com o aumento do tempo de imersão devido à grande afinidade do grupo quinolina ao cobre, o EM pode complexar com o metal e lentamente ir deslocando-o de seus complexos naturais.

A capacidade deste EM em avaliar especiação do cobre é um parâmetro muito importante. A diminuição da resposta de cobre com a adição de ligantes foi anteriormente observada com o eletrodo de pasta de carbono modificado com um trocador de íons (LABUDA; HORGOVÁ; VANÍČKOVÁ, 1994). Estes autores observaram que a diminuição do sinal de cobre foi mais intensa para EDTA, seguido de ácido húmico e tiouréia,

porém este eletrodo não pode ser utilizado para amostras com baixas concentrações de cobre.

4.9.2 Determinação de cobre em matrizes aquosas

A fim de verificar se o EM aqui desenvolvido poderia ser aplicado para quantificação de cobre em amostras naturais foi utilizada uma amostra de água do lago Monte Alegre do campus da USP de Ribeirão Preto. Para comparação foi utilizada uma solução de Cu-AH comercial (Cu^{2+} 10^{-5} mol L^{-1} e AH 30 mg L^{-1}) e água da torneira de um sistema de aquecimento solar residencial. A validação analítica foi realizada por VRCAd, utilizando oxina como ligante (VAN DEN BERG, 1986). Sendo que para as amostras de água do lago e solução de AH foi feita a quantificação de cobre total recuperável e cobre eletroquimicamente lábil (CAMPOS et al., 2001).

As concentrações de cobre total recuperável para cada uma das amostras determinadas pelos métodos desenvolvido neste trabalho e por VRCAd (*tabela 5*), foram comparadas através de um teste estatístico, t-student, sendo verificado que a concentração do metal para as 3 amostras são estatisticamente indiferentes para 95% de confiança ($t_{\text{tabelado}} = 2,78$).

A concentração de cobre total recuperável na água do lago Monte Alegre (105 nmol L^{-1} ou $6,67 \mu\text{g L}^{-1}$) foi maior que a concentração média de cobre total dissolvido ($1,27 \mu\text{g L}^{-1}$) obtida por Jones e Bolam (2007) em estuários do reino unido por Voltametria de Redissolução Anódica (VRA). No caso dos afluentes dos rios Itapanhaú e Ribeira do Iguape, localizados nos municípios de Bertiooga e Iguape, respectivamente, no litoral do estado de São Paulo, as concentrações de cobre total dissolvido foram de $3,5 \mu\text{g L}^{-1}$ e $3,2 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente (ROSA et al., 2007). No caso do estuário do rio Beaulieu, localizado na região sul da Inglaterra, a concentração média de cobre total recuperável foi de $37,5 \text{ nmol L}^{-1}$ ou $2,38 \mu\text{g L}^{-1}$ (MULLER, 1996). É conhecido que a quantidade de cobre adsorvido no material particulado exerce grande influência na concentração de cobre total recuperável.

A concentração de cobre na água da torneira foi uma ordem de grandeza maior que aquelas encontradas nas águas naturais. Este aumento na concentração está relacionado ao encanamento do sistema de aquecimento, pois a concentração de cobre na água coletada na entrada da residência foi de $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$.

A quantificação de espécies lábeis de cobre utilizando o eletrodo desenvolvido neste trabalho também foi comparada com aquela obtida por VRCAd. A fração de cobre lábil obtida por ambos os métodos foi relativamente baixa, sendo aproximadamente 5% do cobre total recuperável para a água do lago Monte Alegre e de aproximadamente 10% para a solução de Cu-AH. É interessante notar a grande similaridade obtida na fração lábil por ambos os métodos. Esta similaridade pode ser devido à utilização do mesmo grupo ligante (quinolina).

A fração de cobre lábil obtida por Jones e Bolam (2007) por VRA, para estuários do reino unido, foi de 18,9%, valor quase 4 vezes maior que o encontrado para a água do lago Monte Alegre. Esta variação pode ser devido à presença de maiores concentrações de matéria orgânica na água do lago Monte Alegre ou à diferença no método utilizado.

Estes resultados demonstram o potencial de aplicação deste EM para quantificação de cobre lábil e total em amostras naturais com diferentes concentrações do metal.

Tabela 5 - Concentrações de cobre nas amostras analisadas

amostra	[Cu] total (nmol L ⁻¹)			[Cu] lábil (nmol L ⁻¹)		
	EM - FAQO	VRCAd - Hg	t	EM - FAQO	VRCAd - Hg	t
lago M. A	105 ± 9,23	103 ± 17,4	2,35	5,27 ± 0,107	5,39 ± 0,154	1,16
torneira	3032 ± 119	3024 ± 22,0	1,18	-	-	-
solução Cu-AH	11368	11767	1,43	1174	1070	2,34

5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

A rota sintética para a preparação do monômero FAQO teve rendimento de $18 \pm 5 \%$ ($n = 9$) e pureza adequada. O eletrodo modificado em bastão de grafite se mostrou mais promissor que o de inox para análise de cobre, gerando picos bem definidos.

O pico de redução de cobre diminuiu com varreduras sucessivas até atingir uma altura mínima de aproximadamente 3% do pico inicial, que permaneceu constante. Este mesmo eletrodo pôde ser re-utilizado apenas uma vez e logo após a primeira sequência de varreduras.

Uma melhor definição do pico de cobre e sensibilidade do método foi obtida utilizando voltametria de pulso diferencial com altura de pulso de 25 mV e velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} .

Verificou-se que tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ é o eletrólito de suporte no qual foi obtida a melhor relação sinal/ruído na faixa de pH entre 7,0 e 7,5.

O aumento do tempo de imersão levou a um aumento do pico de redução do cobre até a saturação dos sítios complexantes do EM com cobre. O tempo de saturação variou de 3h16min ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}$) a 24h36min ($10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ Cu}$).

A resposta do eletrodo ao cobre foi linear com o negativo do logaritmo na base 10 da concentração (pCu). A faixa linear de trabalho para este eletrodo foi bem ampla, sendo que para um tempo de imersão de 5 minutos foi possível trabalhar com concentrações de cobre de 10^{-6} a $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, e para 1 hora de imersão de 10^{-9} a $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. A sensibilidade do método para concentrações maiores foi de $18,0 \mu\text{A}$ por unidade de pCu, e de $39,6 \mu\text{A}$ por unidade de pCu para a faixa de menores concentrações. O limite de detecção calculado a partir do desvio padrão de uma amostra de $1,07 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ foi de $9,77 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ de cobre. E a reprodutibilidade calculada a partir do desvio padrão de uma amostra de $1,03 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ foi de 6,7%.

Picos de redução de chumbo e cádmio foram obtidos em aproximadamente -500 e -750 mV, respectivamente, não interferindo no sinal de cobre (aproximadamente -288 mV). A afinidade do eletrodo ao chumbo foi menor que ao cobre, dificultando sua aplicação na determinação deste metal em águas naturais. Já a afinidade ao cádmio foi comparável ao

cobre, porém a formação de 2 picos adjacentes dificultou a análise quantitativa deste metal.

Não houve variação do sinal de cobre na concentração de 10^{-5} mol L⁻¹ com a adição de chumbo, ferro ou manganês em excesso de 1000 vezes após 1 h de imersão, ou de cádmio em excesso de 100 vezes após 40 min de imersão, ou de zinco, crômio ou níquel em excesso de 100 vezes após 1 h de imersão. Estes resultados demonstram a grande seletividade do EM em estudo ao cobre.

A adição de EDTA ou ácido húmico (AH) na solução de cobre suprimiu significativamente a concentração de cobre complexado com o grupo quinolina do EM. Porém, o aumento do tempo de imersão do EM nestas soluções levou ao deslocamento dos complexos Cu-EDTA e Cu-AH em favor da complexação com a quinolina. Estes resultados demonstraram a viabilidade de se utilizar o EM para determinar a especiação do cobre em águas naturais, fixando o tempo de equilíbrio.

A quantificação de cobre em amostras naturais foi realizada para água do lago Monte Alegre e para água de torneira que passa por sistema de aquecimento solar e foi corroborado com as análises das amostras por VRCAd, utilizando eletrodo de mercúrio de gota pendente. As concentrações de cobre medidas pelos dois métodos, desenvolvido neste trabalho e VRCAd, são estatisticamente indiferentes para 95% de confiança ($t_{\text{tabelado}} = 2,78$).

O eletrodo modificado foi capaz de diferenciar espécies mais lábeis de cobre, e estas foram aproximadamente 5% para água do lago e 10% para a solução Cu-AH da concentração total de cobre, valor muito similar ao encontrado pelo método de VRCAd.

A estabilidade demonstrada pelo EM é excelente, dentro de pelo menos 10 dias, o eletrodo pode ser polimerizado em laboratório, levado a campo e ainda ser trazido para fazer as análises no laboratório após 7 dias.

O uso do eletrodo modificado aqui proposto elimina a interferência de espécies eletroativas, pois após a complexação do metal na superfície do eletrodo em circuito aberto, o eletrodo pode ser retirado da amostra para posterior redução eletroquímica do metal complexado em outro meio. A estabilidade do EM desenvolvido permite que este seja levado ao campo,

minimizando drasticamente o problema de contaminação da amostra durante sua coleta e filtração, além de minimizar possíveis alterações na sua integridade durante o armazenamento. A elevada seletividade do eletrodo, boa sensibilidade e capacidade de diferenciar as espécies mais lábeis de cobre poderá permitir inferir sobre a toxicidade deste metal em águas naturais.

REFERÊNCIAS

ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. Inorganic pollutants. In: _____. **Chemical principles of environmental pollution**. 1ª Edição. Londres: Blackie Academic & Professional, 1993. cap. 5, p. 140-161.

ALPAT, Ş.; ALPAT, S. K.; CADIRCI, B. H.; YAŞA, I.; TELEFONCU, A. A novel microbial biosensor based on *Circinella* sp. modified carbon paste electrode and its voltammetric application. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 134, p. 175-181, 2008.

ARAKI, K.; ANGNES, L.; AZEVEDO, C. M. N.; TOMA, H. E. Electrochemistry of a tetra-ruthenated cobalt porphyrin and its use in modified electrodes as sensors of reducing analytes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 397, p. 205-210, 1995.

ARRIGAN, D. W. M. Voltammetric determination of trace metals and organics after accumulation at modified electrodes. **Analyst**, v. 119, p. 1953-1966, 1994.

AŞKUN, H.; GÜLBAKAN, B.; CELIKBICAK, Ö.; UZUN, C.; GÜVEN, O.; SALIH, B. Preconcentration and matrix elimination for the determination of Pb(II), Cd(II), Ni(II), and Co(II) by 8-hydroxyquinoline anchored poly(styrene-divinylbenzene) microbeads. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 107, p. 2714-2722, 2008.

BATLEY, G. E.; APTE, S. C.; STAUBER, J. L. Speciation and bioavailability of trace metals in water: progress since 1982. **Aust. J. Chem.**, v. 57, p. 903-919, 2004.

BRULAND, K. W.; RUE, E. L.; DONAT, J. R.; SKRABAL, S. A.; MOFFETT, J. W. Intercomparison of voltammetric techniques to determine the chemical speciation of dissolved copper in a coastal seawater sample. **Analytica Chimica Acta**, v. 405, p. 99-113, 2000.

BUYKX, S. E. J.; CLEVEN, R. F. M. J.; HOEGEE-WEHMANN, A. A.; VAN DEN HOOP, M. A. G. T. Trace metal speciation in European River Waters. **J. Anal. Chem.**, v. 363, p. 599-602, 1999.

CAMPOS, M. L. A. M.; MELLO, L. C.; ZANETTE, D. R.; SIERRA, M. M. S.; BENDO, A. Construção e otimização de um reator de baixo custo para a fotodegradação da matéria orgânica em águas naturais e sua aplicação no estudo da especiação do cobre por voltametria. **Quim. Nova**, v. 24, p. 257-261, 2001.

CIUCU, A. A.; NEGULESCU, C.; BALDWIN, R. P. Detection of pesticides using an amperometric biosensor based on ferrophthalocyanine chemically modified carbon paste electrode and immobilized bienzymatic system. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 18, p. 303-310, 2003.

CULP, J. H.; WINDHAM, R. L.; WHEALY, R. D. Atomic absorption spectrometry of copper with selected organic solvents after extraction from aqueous solution with 8-hydroxyquinoline. **Analytical Chemistry**, v. 43, p. 1321-1324, 1971.

DA SILVA, P. H. P.; OLIVEIRA, A.; NEVES, E. A.; FARIA, R. C. Titulações potenciométricas de cátions metálicos tendo como eletrodo indicador o sistema Cu/Cu(II)-EDTA. **Quim. Nova**, v. 31, p. 227-231, 2008.

DE SOUSA, E. R.; MARQUES, E. P.; FERNANDES, E. N.; ZHANG, J.; MARQUES, A. L. B. Graphite electrodes modified by 8-hydroxyquinolines and its application for the determination of copper in traces levels. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 17, p. 177-183, 2006.

DURST, R. A.; BÄUMNER, A. J.; MURRAY, R. W.; BUCK, R. P.; ANDRIEUX, C. P. Chemically modified electrodes: recommended terminology and definitions. **Pure & Appl. Chem.**, v. 69, p. 1317-1323, 1997.

FAN, L.; CHEN, J.; ZHU, S.; WANG, M.; XU, G. Determination of Cd²⁺ and Pb²⁺ on glassy carbon electrode modified by electrochemical reduction of aromatic diazonium salts. **Electrochemistry Communications**, v. 11, p. 1823-1825, 2009.

FLORENCE, T. M.; BATLEY, G. E. Chemical speciation in natural waters. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 9, p. 219-296, 1980.

FLORENCE, T. M. Electrochemical approaches to trace element speciation in waters: a review. **Analyst**, v. 111, p. 489-505, 1986.

FREIRE, R. S.; KUBOTA, L. T. Application of self-assembled monolayer-based electrode for voltammetric determination of copper. **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 3795-3800, 2004.

HALL, L. W.; ANDERSON, R. D. A deterministic ecological risk assessment for copper in European saltwater environments. **Marine Pollution Bulletin**, v. 38, p. 207-218, 1999.

HIROSE, K. Chemical speciation of trace metals in seawater: a review. **Analytical Sciences**, v. 22, p. 1055-1063, 2006.

JANEGITZ, B. C.; MARCOLINO JR., L. H.; FATIBELLO FILHO, O. Determinação voltamétrica por redissolução anódica de Cu(II) em águas residuárias empregando um eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana. **Quim. Nova**, v. 30, p. 1673-1676, 2007.

JONES B.; BOLAM T. Copper speciation survey from UK marinas, harbours and estuaries. **Marine Pollution Bulletin**, v. 54, p. 1127-1138, 2007.

KHOO, S. B.; GUO, S. X. Rapidly renewable and reproducible electropolymerized surface at a monomer modified carbon paste electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 465, p. 102-113, 1999.

LABUDA, J.; KORGOVÁ, H.; VANÍČKOVÁ, M. Theory and application of chemically modified carbon paste electrode to copper speciation determination. **Analytica Chimica Acta**, v. 305, p. 42-48, 1995.

LANE, R. F.; HUBBARD, A. T. Electrochemistry of chemisorbed molecules. I. Reactants connected to electrodes through olefinic substituents. **J. Phys. Chem.**, v. 77, p. 1401-1410, 1973a.

LANE, R. F.; HUBBARD, A. T. Electrochemistry of chemisorbed molecules. II. The influence of charged chemisorbed molecules on the electrode reactions of platinum complexes. **J. Phys. Chem.**, v. 77, p. 1411-1421, 1973b.

LOFRANO, R. C. Z.; MADURRO, J. M.; ROMERO, J. R. Preparation and properties of an electrode coated with a cerium poly(allyl ether *p*-benzenesulfonate) film for electroorganic reactions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 153, p. 237-242, 2000.

MARIAME, C.; EL RHAZI, M.; ADRAOUI, I. Determination of traces of copper by anodic stripping voltammetry at a rotating carbon paste disk electrode modified with poly(1,8-diaminonaphthalene). **Journal of Analytical Chemistry**, v. 64, p. 632-636, 2009.

MOSES, P. R.; WIER, L.; MURRAY, R. W. Chemically modified tin oxide electrode. **Analytical Chemistry**, v. 47, p. 1882-1886, 1975.

MULLER, F. L. L. Interactions of copper, lead and cadmium with the dissolved, colloidal and particulate components of estuarine and coastal waters. **Marine Chemistry**, v. 52, p. 245-268, 1996.

OGOREVC, B.; CAI, X.; GRABEC, I. Determination of traces of copper by anodic stripping voltammetry after its preconcentration via an ion-exchange route at carbon paste electrodes modified with vermiculite. **Analytica Chimica Acta**, v. 305, p. 176-182, 1995.

PAULIUKAITE, R.; METELKA, R.; ŠVANCARA, I.; KRÓLICKA, A., BOBROWSKI, A.; VYTRÁS, K.; NORKUS, E.; KALCHER, K. Carbon paste electrodes modified with Bi_2O_3 as sensors for the determination of Cd and Pb. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 374, p. 1155-1158, 2002.

PONTÓLIO, J. O. S.; PURGATO, F. L. S.; ROMERO, J. R. Hidrogenação eletrocatalítica de substratos orgânicos. Estudo da eficiência dos metais nobres níquel, paládio e platina usando eletrodos modificados. **Quim. Nova**, v. 27, p. 550-554, 2004.

PONTÓLIO, J. O.; FERRANTI, N.; CAMPOS, M. L. A. M.; ROMERO, J. R. Preparation and characterization of electrochemically modified electrodes containing the metal complexing moiety quinolin-8-ol anchored to the polymeric film. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 584, p. 124-130, 2005.

PORTA, V.; ABOLLINO, O.; MENTASTI, E.; SARZANINI, C. Determination of ultra-trace levels of metal ions in sea-water with on-line pre-concentration and electrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 6, p. 119-122, 1991.

ROSA, A. H.; BELLIN, I. C.; GOVEIA, D.; OLIVEIRA, L. C.; LOURENÇO, R. W.; DIAS FILHO, N. L.; BURDA, P. Development of a new analytical approach based on cellulose membrane and chelator for differentiation of labile and inert metal species in aquatic systems. **Analytica Chimica Acta**, v. 567, p. 152-159, 2006.

ROSA, A. H.; GOVEIA, D.; BELLIN, I. C.; TONELLO, P. S.; ANTUNES, M. L. P.; DIAS FILHO, N. L.; RODRIGUES FILHO, U. P. Estudo da labilidade de Cu(II), Cd(II), Mn(II) e Ni(II) em substâncias húmicas aquáticas utilizando-se membranas celulósicas organomodificadas. **Quim. Nova**, v. 30, p. 59-65, 2007.

SHEN, H.; MARK, J. E.; SELISKAR, C. J.; MARK JR., H. B.; HEINEMAN, W. R. Stripping voltammetry of copper and lead using gold electrodes modified with self-assembled monolayers. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 1, p. 241-247, 1997.

SNELL, K. D.; KEENAN, A. G. Surface modified electrodes. **Chemical Society Reviews**, v. 8, p. 259-282, 1979.

STETER, J. R.; PONTÓLIO, J. O.; CAMPOS, M. L. A. M.; ROMERO, J. R. Modified electrodes prepared with polyphenolic film containing ruthenium complex and metal ligand anchored by azo covalent bond. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 19, p. 660-666, 2008.

UGO, P.; MORETTO, L. M.; VEZZÀ, F. Ionomer-coated electrodes and nanoelectrode ensembles as electrochemical environmental sensors: Recent advances and prospects. **Chemphyschem**, v. 3, p. 917-925, 2002.

URE, A. M.; DAVIDSON, C. M. Introduction to speciation. In: URE, A. M.; DAVIDSON, C. M. **Chemical Speciation in the Environmen**. 1ª Edição. Londres: Blackie Academic & Professional, 1995. cap. 1, p. 1-5.

VAN DEN BERG, C. M. G. Determination of copper, cadmium and lead in seawater by cathodic stripping voltammetry of complexes whit 8-hydroxyquinoline. **J. Electroanal. Chem.**, v. 215, p. 111-121, 1986.

VAN DEN BERG, C. M. G. Electroanalytical chemistry in sea-water. In: RILEY, J. P. **Chemical Oceanography**. 1ª Edição. Londres: Academic Press, 1989, cap. 51, p. 198-245.

WARNKEN, K. W.; GILL, G. A.; WEN, L. S.; GRIFFIN, L. L.; SANTSCI, P. H. Trace metal analysis of natural waters by ICP-MS with on-line preconcentration and ultrasonic nebulization. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 14, p. 247-252, 1999.

WATANABE, H.; GOTO, K.; TAGUCHI, S.; MCLAREN, J. W.; BERMAN, S. S.; RUSSELL, D. S. Preconcentration of trace elements in seawater by complexation with 8-hydroxyquinoline and adsorption on C₁₈ bonded silica gel. **Anal. Chem.**, v. 53, p. 738-739, 1981.

YANG, R.; VAN DEN BERG, C. M. G. Metal complexation by humic substances in seawater. **Environ. Sci. Technol.**, v. 43, p. 7192-7197, 2009.

YANG, W.; GOODING, J. J.; HIBBERT, D. B. Characterisation of gold electrodes modified with self-assembled monolayers of L-cysteine for the adsorptive stripping analysis of copper. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 516, p. 10-16, 2001.

ZAK, J.; KUWANA, T. Chemically modified electrodes and electrocatalysis. **J. Electroanal. Chem.**, v. 150, p. 645-664, 1983.

ZHOU, H.; CHEN, H.; LUO, S.; CHEN, J.; WEI, W.; KUANG, Y. Preparation and bioelectrochemical responses of the poly (m-phenylenediamine) glucose oxidase electrode. **Sensors and Actuators B**, v. 101, p. 224-230, 2004.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)