

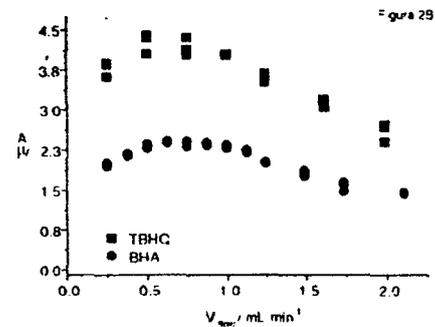
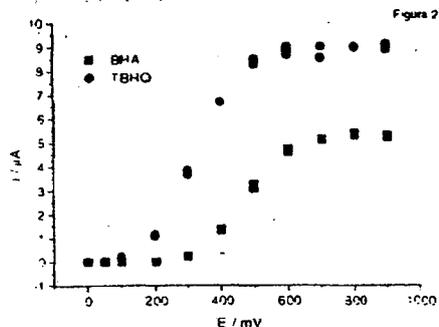
XI SIBEE

Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica

Maragogi/Alagoas/Brasil
5 a 9 de abril de 1999

ANAIS

TC
565 C
Mpaneto



BIBLIOGRAFIA

1. P. R. Abu Nader, P. I. Ortiz and H. A. Mottola, *Anal. Chim. Acta* 1991, 249, 395.
2. P. I. Ortiz, P. R. Abu Nader and H. A. Mottola, *Electroanalysis* 1993, 5, 165
3. C. D. Garcia and P. I. Ortiz, *Electroanalysis* 1998, 12.

P 041

SENSORES VOLTAMÉTRICOS MODIFICADOS PARA A
DETERMINAÇÃO DE METAIS EM AMOSTRAS AMBIENTAIS

Christopher M.A. Brett¹ e Denise A. Fungaro^{1,2}

¹Departamento de Química, Universidade de Coimbra, 3049 Coimbra, Portugal; ²Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Divisão de Química Ambiental - MQA, Travessa "R" no. 400, Cidade Universitária, CEP 05508-900 São Paulo - SP, Brasil
brett@ci.uc.pt

A utilização de eléctrodos de filme fino de mercúrio modificados com Nafion para a análise de traços de metais em amostras ambientais por análise em fluxo descontínuo conjuntamente com voltametria de redissolução anódica foi estudada. O método é de resposta rápida, o envenenamento do eléctrodo é minimizado e os resultados obtidos são promissores para a análise de efluentes.

Palavras-chave: *eléctrodos modificados com polímeros, análise de traços de metais*

INTRODUÇÃO

A modificação da superfície de eléctrodos com polímeros para os proteger tornou-se importante para a utilização de sensores voltamétricos. Esta modificação restringe o acesso de interferentes à superfície do electrodo, baseando-se na exclusão por tamanho e/ou carga. Como exemplo, o Nafion, um polímero perfluorsulfonado de troca cationica apresenta a tendência de repelir espécies aniónicas enquanto permite a passagem de cationes para a superfície do electrodo [1].

O objectivo deste trabalho foi investigar os eléctrodos de filme fino de mercúrio revestidos com Nafion para a análise de cationes de metais pesados em amostras ambientais por voltametria de redissolução anódica de onda quadrada (SWASV). A técnica de análise por

565
7694

injecção em fluxo descontinuo (BIA) [3], em que amostras de $< 100 \mu\text{l}$ da solução-analito são injectadas perpendicularmente à superfície de um eléctrodo detector imerso em solução de electrólito, foi utilizada. Embora os problemas de envenenamento do eléctrodo sejam reduzidos devido ao pouco tempo de contacto entre a amostra e o eléctrodo, para matrizes muito complexas é necessário reduzir a contaminação ainda mais cobrindo com um filme polimérico [4].

Eléctrodos de filme fino de mercúrio (MTFE) foram formados entre o eléctrodo-substrato e o revestimento, os eléctrodos-substrato sendo de carbono vítreo ou de uma rede de microeléctrodos RAM ("Random Array of Microdisks"). Antes de analisar amostras reais, o sistema foi testado para a discriminação contra surfactantes-modelo.

EXPERIMENTAL

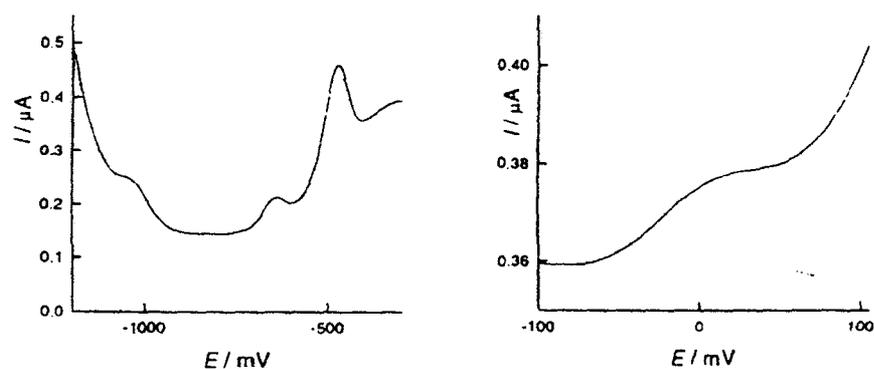
Usou-se uma célula para BIA construída de perspex com eléctrodo de disco de carbono vítreo de diâmetro 5 mm, ou um eléctrodo RAM (CSIRO, Melbourne, Austrália) de fibras de carbono, como eléctrodo de trabalho, uma rede de platina como eléctrodo auxiliar e um eléctrodo de calomelano saturado (ECS) como referência. As injeções de amostras foram feitas utilizando uma micropipeta eletrónica motorizada programável (EDP Plus 100 ED-100, Rainin Instrument Co. Inc).

As experiências BIA - SWASV foram realizadas com um analisador voltamétrico controlado por computador CV-50W (Bioanalytical Systems) e foram conduzidas com os seguintes parâmetros da onda quadrada: frequência de 100 Hz, incremento de potencial de 2 mV e amplitude da onda quadrada de 25 mV. Os metais foram depositados ao potencial de -1.3 V vs ECS com um tempo de deposição de 30 s, continuando a pré-concentração depois do fim da injeção. Electrólitos foram KNO_3 , 0.1 M / HNO_3 , 5 mM e tampão acetato 0.1 M (pH 4.6).

O procedimento para a preparação do eléctrodo de filme fino de mercúrio modificado com Nafion (NCMTFE) foi semelhante ao anteriormente descrito [4].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As experiências foram feitas com o MTFE, NCMTFE e RAM-NCMTFE. Voltamogramas para o último encontram-se na Fig. 1.



(a) (b)
 Fig. 1. Voltamogramas BIA-SWASV de (a) Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e (b) Cu^{2+} 10^{-2} M em KNO_3 0.1 M / HNO_3 5 mM , $50 \mu\text{l}$ de injeção da mistura, $E_{\text{dep}} = -1.3 \text{ V}$ vs ECS; $t_{\text{dep}} = 30 \text{ s}$.

As curvas de calibração para Pb e Cd são lineares até 100 nM; resultados típicos constam da Tabela 1. Os limites de detecção são de ~5 nM.

Tabela 1. Resultados da regressão linear das determinações de chumbo e cádmio por BIA-ASV usando MTFE, NCMTFE e RAM-NCMTFE

Elétrodo		Declive ($nA nM^{-1}$)	Intercepção (μA)	Coefficiente de correlação
MTFE	Pb	41.0	0.43	0,995 (n=5)
	Cd	30.0	0.50	0,995 (n=5)
NCMTFE	Pb	55	0.21	0,999 (n=5)
	Cd	7.5	0.09	0,999 (n=7)
RAM-NCMTFE	Pb	0.9	0.01	0,999 (n=5)
	Cd	0.2	0.06	0,995 (n=6)

Os limites de detecção diminuíram por um factor de pelo menos 1.5 com o uso dos eléctrodos RAM e a sensibilidade como uma função da área do eléctrodo normalizada foi 36 vezes maior quando comparada com macroeléctrodos. O NCMTFE e RAM-NCMTFE otimizados neste trabalho mostraram uma discriminação muito boa contra surfactantes (detergentes, polieletrólitos e proteínas).

A aplicação analítica dos eletrodos modificados em conjunto com BIA-ASV foi investigada, para a determinação de traços de metais em águas. As amostras de água apresentavam baixos teores de substâncias surfactantes e presença de matéria húmica. Optou-se pelo uso do NCMTFE, porque apresenta uma protecção eficiente contra a matéria húmica. As amostras eram de água de um riacho de uma zona industrial (A1) e de águas de rio (A2). A Fig. 2 mostra um exemplo da determinação dos metais em amostras ambientais conforme colectadas e após acidificadas a $pH < 2$ com HNO_3 .

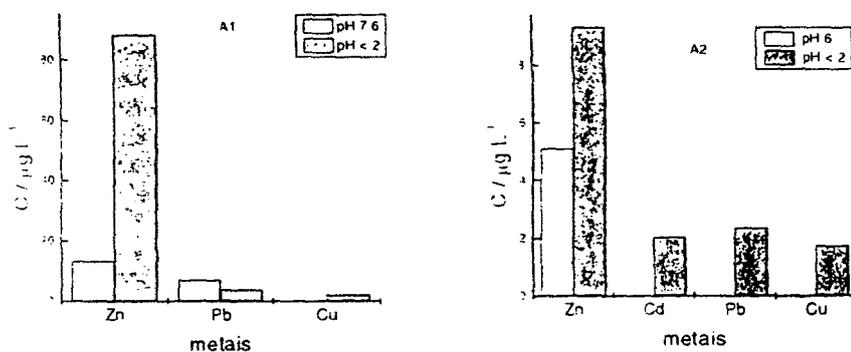


Fig 2 Concentrações de metais em amostras de águas conforme colectadas ($pH \geq 6$) e após digestão em HNO_3 (48h, $pH \approx 1.8$) determinados por BIA-SWASV com NCMTFE.

A amostra de água A1 da zona industrial apresentou um alto teor de Zn e Pb por estar-se de uma área com indústrias de revestimento metálico. As amostras de água de rio A2 apresentaram os teores de metais abaixo do limite máximo permitido para a qualidade segundo a U.S. Environmental Protection Agency (EPA - 1995) [5]. Os complexos de Cu^{2+} formados são inertes e por isso, as espécies de Cu^{2+} lábeis só foram detectadas após digestão ácida das amostras de água por 48 horas. Os resultados mostraram claramente as vantagens da técnica BIA-SWASV utilizando-se um eléctrodo modificado para a análise de traços de metais em águas naturais.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a FCT (projecto PEAM/SEI/526/95) o apoio financeiro e Dr. S. Fletcher, CSIRO, Melbourne, Australia o eléctrodo RAM, D.A.F. agradece a FAPESP pela bolsa de pós-doutorado.

REFERÊNCIAS

1. M. Noel e P.N. Anantharaman, *Analyst*, 110 (1985) 1095.
2. B.Hoyer e N.Jensen, *Talanta*, 41 (1994) 449.
3. C.M.A. Brett, A.M.Oliveira Brett e L. Tugulea, *Anal. Chim. Acta*, 322 (1996) 151.
4. C.M.A Brett, A. M. Oliveira Brett, I.-M. Matysik, S. Matysik e S.Kumbhat, *Talanta*, 43 (1996) 2015.
5. Informação disponível em "<http://h2ospare.wq.ncsu.edu/info/hmetals.html>"

P 042

ESTUDO DA ELETROCRISTALIZAÇÃO DE COBRE SOBRE ULTRAMICROELETRODOS DE PLATINA

Cláudia Smaniotto Barin, Sérgio A. Spinola Machado e Luis Alberto Avaca

Instituto de Química de São Carlos/USP - Cx.P. 780, 13560-970 - São Carlos - SP, Brasil
Home-page: <http://www.iqsc.sc.usp.br/dfq/gmeme>

RESUMO

A electrocristalização de cobre foi estudada sobre UME de Pt a 25°C. Para analisar os transientes de corrente obtidos utilizou-se um modelo desenvolvido em nossos laboratórios, que leva em consideração a difusão esférica para UME na forma de disco, com a análise por regressão não-linear que indica uma coincidência entre os dados experimentais e a curva teórica para nucleação progressiva. A dependência de $AN_{1/2}$ com o potencial de salto foi analisada em termos da Teoria Atomística da Eletrocristalização e os resultados sugerem a presença de um único átomo no núcleo crítico.

Palavras-chave: teoria atomística, electrocristalização, cobre

INTRODUÇÃO

Os selenetos de cobre electrodepositados têm apresentado acentuado interesse devido ao seu uso em células fotovoltaicas, bem como por serem intermediários na síntese de diselenetos de cobre-índio. Esses compósitos podem formar muitas fases, sendo que a natureza do produto formado varia com o potencial aplicado e outros parâmetros tais como a composição do banho e a temperatura^{1,2}.

O estudo dos estágios iniciais do processo de electrodeposição, tanto por electrocristalização quanto por deposição em subtensão, é importante para a investigação da formação de camadas bem ordenadas, necessárias para a maioria das aplicações destes recobrimentos, bem como o estudo dos elementos de forma individual.

Nas últimas décadas, os ultramicroelectrodos (UME) têm-se tornado uma alternativa no estudo da nucleação e crescimento de metais e ligas³. Esses electrodos são caracterizados por possuírem pelo menos uma das dimensões na ordem de micrômetros. Devido ao seu tamanho, permitem a formação de um número reduzido de núcleos, minimizando a interferência de núcleos vizinhos.