



Universidade Federal do Amazonas
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para determinação de Cu, Fe e
Zn em água empregando eletrodo de diamante dopado com boro

Lidiane Martins Moura Ferreira

Manaus-AM
2013

Universidade Federal do Amazonas
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para determinação de Cu, Fe, e
Zn em água empregando eletrodo de diamante dopado com boro

Lidiane Martins Moura Ferreira

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Amazonas como um dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Química na área de Química Analítica.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Neila de Almeida Braga

Manaus-AM

2013

LIDIANE MARTINS MOURA FERREIRA

Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para determinação de Cu, Fe e Zn em água empregando eletrodo de diamante dopado com boro

Esta dissertação foi julgada para obtenção do grau de mestre em química, área de concentração química analítica, especialidade eletroanalítica e aprovada em sua forma final pelo programa de pós – graduação em química da Universidade Federal do Amazonas.

Manaus, 10 de outubro de 2013

Prof. Dr. Afonso Duarte Leão
(Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Química)

Profa. Dra. Neila de Almeida Braga
(Orientadora)

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Maurício Ribeiro Baldan
(Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais)

Prof. Dr. Ezio Sargentini Júnior
(Instituto Nacional de Pesquisas do Amazonas)

“Se, a princípio, a idéia não é absurda, então não há esperança para ela.”

(Albert Einstein)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus pela minha existência e por me dar forças pra enfrentar os problemas e os momentos mais difíceis.

Ao meu esposo Cledeilson Remo, por ter me apoiado sempre, mesmo nos momentos de ausência. Por seu imenso carinho e exemplo.

Aos meus pais Sebastião e Maria José por me apoiarem sempre em todas minhas ações, por terem me ensinado a ter responsabilidade e determinação para alcançar meus objetivos.

Aos meus irmãos Tiago e Margarida por demonstrarem garra, perseverança e, sobretudo por seu inestimável exemplo.

Dra. Neila de Almeida Braga, pela orientação neste trabalho e pela compreensão e confiança em mim depositada.

Dr. Ezio Sargentini pela ajuda inestimável, pelos ensinamentos e conselhos.

Ao Marcos Alexandre Bolson por ter realizado, pacientemente, as análises com a técnica de absorção atômica, por todo conhecimento compartilhado.

Ao LAPEC (Laboratório de Pesquisas em Combustíveis) pela infraestrutura disponibilizada.

Ao Dr. Raimundo Passos por ter, gentilmente, cedido o potenciostato no início do trabalho.

Ao Dr. Maurício Ribeiro Baldan e Dra. Neidenêi Gomes Ferreira por terem disponibilizado os reatores e infraestrutura dos laboratórios para construção dos eletrodos de Diamante Dopado com Boro e pela calorosa recepção durante minha estadia no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).

A amiga Railane Inácio dos Santos pelo companheirismo pela ajuda e pelas boas risadas durante a árdua rotina de laboratório.

CNPQ pela bolsa e fomento contemplado através do edital Universal nº 482206/2011-0.

Aos meus professores da Universidade Estadual do Rio Grande do Norte aos quais nunca esquecerei, pois sempre demonstraram serem verdadeiros educadores, a eles devo significativa parte da minha formação.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	2
LISTA DE FIGURAS	3
LISTA DE TABELAS	6
RESUMO	7
ABSTRACT	8
CAPÍTULO 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
1.1 Considerações Gerais	10
1.2 Metais Potencialmente Tóxicos	12
1.3 Igarapé do Quarenta	13
1.4 Técnicas Eletroanalíticas	17
1.4.1 Voltametria Cíclica.....	18
1.4.2 Voltametria de Onda Quadrada.....	21
1.4.3 Voltametria de Redissolução Anódica	25
1.5 Eletrodo de Diamante Dopado com Boro.....	30
CAPÍTULO 2. OBJETIVOS	33
2.1 Objetivo Geral.....	34
2.2 Objetivos Específicos	34
CAPÍTULO 3. METODOLOGIA	35
3.1 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS	36
3.2 REAGENTES E SOLUÇÕES	36
3.2.1 Solução do Eletrólito Suporte	37
3.2.2 Soluções Estoque dos Metais	37
3.2.3 Gás Nitrogênio.....	37
3.2.4 Limpeza dos Materiais.....	38
3.3 ELETRODO DDB	38
3.3.1 Limpeza do Eletrodo	40
3.4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	40
3.4.1 Caracterizações Estruturais e Morfológicas do DDB.....	40
3.4.2 Caracterizações Eletroquímicas do Eletrodo de Diamante Dopado com Boro	41
3.4.3 Estudo dos Parâmetros da Célula Eletroquímica	42

3.4.3 Estudo dos Parâmetros da VRA e VOQ	42
3.4.4 Coleta da Água	43
3.4.5 Digestão das Amostras	44
3.4.6 Análise por Espectrometria de Absorção Atômica	44
3.4.7 Análise por VRA e VOQ	44
3.4.8 Validação	45
CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1 Caracterizações Morfológica, Estrutural e Eletroquímica dos Filmes DDB	47
4.1.1 Caracterizações Morfológicas e Estruturais dos Filmes DDB	47
4.1.2.1 Janela de Potencial do DDB	51
4.1.2.2 Área Ativa e Reversibilidade do DDB	53
4.1.2.3 Efeito do Pré-Tratamento Superficial do Eletrodo DDB	58
4.2 Resposta Eletroquímica do Eletrodo DDB para Diferentes Eletrólitos Suporte	60
4.3 Comportamentos Voltamétrico do Cobre, Ferro e Zinco	62
4.4 Otimização dos Parâmetros Voltamétricos	66
4.4.1 Potencial de Deposição	66
4.4.2 Tempo de Deposição	70
4.4.3 Frequência	71
4.4 Amplitude dos Pulsos	73
4.5 Curva Analítica	76
4.6 Detecções de Cobre, Zinco e Ferro em Amostra Real	80
CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES	81
CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

v- Velocidade de Varredura
 a – Amplitude
 f – Frequência
A – Área Ativa do Eletrodo
 I_{pc} – Corrente de Pico Catódico
 I_{pa} – Corrente de Pico Anódico
 E_{pc} – Potencial de Pico Catódico
 E_{pa} – Potencial de Pico Anódico
EM – Amostra de Água do Ponto Elisa Miranda
AB – Amostra de Água do Ponto Avenida Buriti
JA – Amostra de Água do Ponto Japiim
VC – Voltametria Cíclica
CONAMA- Conselho Nacional do Meio Ambiente
SWV – Square Wave Voltammetry
ASV - Anodic Stripping Voltammetry
EGM – Eletrodo Gotejante de Mercúrio
DDB – Diamante Dopado com Boro
DRX – Difractometria de Raios X
LD – Limite de Detecção
LQ – Limite de Quantificação
INPA – Instituto Nacional de Pesquisas do Amazonas
INPE – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
DPr – Desvio Padrão Relativo
MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura
SEDUC - Secretaria de Educação
LABEMAC – Laboratório de Materiais Carbonosos.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Região do Igarapé do Quarenta localizada no bairro Japiim próximo a SEDUC (Secretaria de Educação).....	14
Figura 2: Igarapé do Quarenta nas proximidades de bairros e indústrias do distrito industrial de Manaus. Fonte: Google maps (www.googlemaps/manaus/igarapedoquarenta/distritoindustrial.com.br)	15
Figura 3: Residências com precárias condições de saneamento básico existentes no entorno do Igarapé do Quarenta.....	16
Figura 4: Curva potencial vs tempo. Adaptado: (SKOOG et al., 2005)	19
Figura 5: Voltamograma cíclico para uma solução de $K_3Fe(CN)_6$ 1 mmol. L ⁻¹ e KCl 1 mol L ⁻¹ vs. Ag/AgCl.....	19
Figura 6: Geração de um sinal de excitação em voltametria de onda quadrada. Adaptado: (SKOOG & et.al, 2005)	22
Figura 7: Resposta da corrente para um processo redox de um sistema reversível. Fonte: (DURANTE, 2008).....	23
Figura 8: (a) Sinal de excitação para a determinação de Cd^{2+} e Cu^{2+} . (b) Voltamograma de redissolução anódica. Fonte: (SKOOG & et.al, 2005).....	27
Figura 9: Reator CVD de filamento quente para crescimento de filmes de diamante. Fonte: (MIGLIORINI, 2011).	39
Figura 10: Imagem MEV da superfície do filme de diamante crescido em substrato de titânio com nível de dopagem 30000 ppm por um tempo de deposição de 10 h	48
Figura 11: Espectro Raman de filme DDB crescido em substrato de titânio com nível de dopagem 30000 ppm por um tempo de deposição de 10 h.....	49
Figura 12: Espectro Raios X do filme DDB com nível de dopagem 30000 ppm por um tempo de deposição de 10 h.	50
Figura 13: Voltamograma cíclico para o eletrodo de diamante dopado com boro em KCl 1,0 mol.L ⁻¹	52
Figura 14: Faixas de trabalho para três tipos de eletrodos em KCl 1 mol.L ⁻¹ . (Adaptado: BARD et al,2001)	53

Figura 15: Voltamogramas cíclicos em $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ em $\text{KCl } 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ apresentados em diferentes velocidades de varredura.	54
Figura 16: Relação entre ΔEP e velocidade de varredura dos eletrodos obtidos em solução 1 mM de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/ 1\text{mmol.L}^{-1} \text{ KCl}$	56
Figura 17: Relação entre corrente de pico anódica e raiz quadrada da velocidade de varredura dos eletrodos obtidos em solução 1 mM de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/ 1\text{mmol.L}^{-1} \text{ KCl}$	57
Figura 18: Voltamogramas cíclicos em $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ em $\text{KCl } 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Velocidade de varredura 30 mV/s	58
Figura 19: Voltamogramas cíclicos obtidos após tratamento catódico em $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ em $\text{KCl } 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Velocidade de varredura 30 mV/s	60
Figura 20: Resposta analítica VOQ/VRA para íons cobre na presença de diferentes eletrólitos suporte. $E_{\text{dep}} = -0,1\text{V}$, tempo de deposição = 60 s , $t_{\text{eq}} = 60 \text{ s}$, $f = 50 \text{ Hz}$ e $a = 70 \text{ mV}$	61
Figura 21: Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura em solução 1mmol.L^{-1} de CuSO_4 em $\text{KCl } 1\text{mol. L}^{-1}$	63
Figura 22: Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura em solução 1mmol.L^{-1} de ZnSO_4 em $\text{KCl } 1\text{mol. L}^{-1}$	64
Figura 23: Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura em solução 1mmol.L^{-1} de FeSO_4 em $\text{KCl } 1\text{mol. L}^{-1}$	65
Figura 24: Relação entre potencial de deposição e corrente de pico obtidos em solução 1 m mol.L^{-1} de $\text{CuSO}_4/ 1 \text{ mol.L}^{-1} \text{ KCl}$	67
Figura 25: Relação entre potencial de deposição e corrente de pico obtidos em solução de $\text{ZnSO}_4 1 \text{ m mol.L}^{-1} / \text{KCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$	68
Figura 26: Relação entre potencial de deposição e corrente de pico obtidos em solução de $\text{FeSO}_4 1 \text{ m mol.L}^{-1} / \text{KCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$	69
Figura 27: Dependência da corrente de pico com o tempo de deposição para $\text{CuSO}_4 1\text{mmol. L}^{-1}$ em $\text{KCl } 1\text{mol.L}^{-1}$	70
Figura 28: Dependência da corrente de pico com a frequência para $\text{CuSO}_4 1\text{mmol. L}^{-1}$ em $\text{KCl } 1\text{mol.L}^{-1}$	72
Figura 29: Dependência da corrente de pico com a frequência para ferro (a) e zinco (b) 1mmol. L^{-1} em $\text{KCl } 1\text{mol.L}^{-1}$	73
Figura 30: Dependência da corrente de pico com a amplitude para $\text{CuSO}_4 1\text{mmol. L}^{-1}$ em $\text{KCl } 1\text{mol.L}^{-1}$	74

Figura 31: Dependência da corrente de pico com a amplitude para ZnSO_4 1mmol. L^{-1} em KCl 1mol.L^{-1} .	74
Figura 32: Dependência da corrente de pico com a amplitude para FeSO_4 1mmol. L^{-1} em KCl 1mol.L^{-1} .	75
Figura 33: Reta para curva analítica obtida para o CuSO_4 em KCl 1mol.L^{-1} . $E_{\text{dep}} = -0,2\text{ V}$, tempo de deposição = 180 s, $t_{\text{eq}} = 60\text{ s}$, $f = 60\text{ Hz}$, $a = 70\text{ mV}$.	77
Figura 34: Reta para curva analítica obtida para ZnSO_4 em KCl 1mol.L^{-1} . $E_{\text{dep}} = -1,8\text{ V}$, tempo de deposição = 180s, $t_{\text{eq}} = 60\text{ s}$, $f = 70\text{ Hz}$, $a = 80\text{ mV}$.	78
Figura 35: Reta para curva analítica obtida para o FeSO_4 em KCl 1mol.L^{-1} . $E_{\text{dep}} = 0,2\text{ V}$, tempo de deposição = 180 s, $t_{\text{eq}} = 60\text{ s}$, $f = 70\text{ Hz}$, $a = 90\text{ mV}$.	79
Figura 36: Sinal em corrente encontrado para análise de Cu em triplicatas de amostra de água no Igarapé do Quarenta coletada no ponto EM.	81
Figura 37: Sinal em corrente encontrado para análise de cobre em três réplicas de amostra de água no Igarapé do Quarenta coletada no ponto EM.	81
Figura 38: Sinal em corrente encontrado para análise de ferro em três réplicas de amostra de água no Igarapé do Quarenta coletada no ponto EM.	81
Figura 39: Teste de repetibilidade realizado em amostra de água no Igarapé do Quarenta.	81

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Aplicações da voltametria de onda quadrada na determinação de diferentes analitos	24
TABELA 2: Parâmetros da VRA/VOQ preestabelecidos	43
TABELA 3: Potenciais de pico catódicos e anódicos para cobre, ferro e zinco	66
TABELA 4: Parâmetros da VRA/VQO utilizados na metodologia eletroanalítica para detecção de cobre, ferro e zinco em KCl 1 mol.L ⁻¹	76
TABELA 5 : Resultados das análises de amostras de água do Igarapé do Quarenta por Absorção atômica	80
TABELA 6: Comparação entre os resultados das análises de cobre, ferro e zinco realizadas por VRA/VQO e absorção atômica com amostras de água de pontos do Igarapé do Quarenta	81
TABELA 7: Repetibilidade das correntes medidas no potencial de oxidação para o cobre em amostra de água do Igarapé do Quarenta. Edep= -0,2 V, f = 60 Hz, a= 70 mV	81

RESUMO

Universidade Federal do Amazonas - UFAM

Programa de Pós-Graduação em Química

Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para determinação de Cu, Fe e Zn em água empregando eletrodo de diamante dopado com boro

Autora: Lidiane Martins Moura Ferreira

Orientadora: Neila de Almeida Braga

Manaus, 10 de Outubro de 2013

O cobre, ferro e zinco foram eletroanaliticamente quantificados utilizando a voltametria de redissolução anódica com onda quadrada (VRA/VOQ) com eletrodo de diamante dopado com boro (DDB). Para isso elaborou-se uma metodologia eletroanalítica onde os parâmetros voltamétricos foram otimizados para determinação dos metais. A determinação de todos os metais foi realizada em solução de KCl 1 mol.L^{-1} . Para a voltametria cíclica os metais apresentaram ambos os picos de oxidação e redução com características quase- reversíveis. Os parâmetros da VRA foram iguais para todos os metais excetuando-se os potenciais de deposição (E_{dep}) que foram para o cobre $-0,2 \text{ V}$, para o zinco $-1,8 \text{ V}$ e para o ferro $-0,1 \text{ V}$, os tempos de deposição foram 180 s e o de equilíbrio 60 s . Quanto aos parâmetros da VOQ os mesmos foram diversificados para cada metal, para o cobre os valores de frequência (f) e amplitude (a) foram respectivamente 60 Hz e 70 mV , pra o zinco 70 Hz e 80 mV já para o ferro 70 Hz e 90 mV . Após a otimização dos parâmetros foram construídas curvas analíticas para cada metal e calcularam-se os limites de detecção os quais resultaram em $0,005$; $0,12$ e $0,169 \text{ ppm}$ para o cobre, zinco e ferro respectivamente. A metodologia desenvolvida para detecção dos referidos metais foi aplicada em amostras de água retiradas do Igarapé do Quarenta localizado no distrito industrial de Manaus, as análises mostraram boa repetitividade e baixo erro quando comparados com os resultados obtidos por espectroscopia de absorção atômica.

Palavras-chave: Cobre, zinco, ferro, DDB.

ABSTRACT

Federal University of Amazonas -UFAM

Post- Graduate Program in Chemistry

Development of electroanalytical methodology for determination of Cu, Fe and Zn in water by using boron doped diamond electrode

Authoress: Lidiane Martins Moura Ferreira

Adivisor: Neila de Almeida Braga

Manaus, 10th October 2013

Copper, iron and zinc were electroanalytically quantified by anodic stripping voltammetry coupled with square wave voltammetry (ASV/SWV) and boron doped diamond (DDB) electrode. An electroanalytical methodology were developed where parameters were optimized for metals determination. Determination of all metals was performed in KCl 1 mol.L⁻¹ solution. Cyclic voltammetry analysis showed both metals oxidation and reduction peaks with quasi-reversible characteristic. Parameters of the ASV were equal for all metals except the deposition potential (E_{dep}) that were for cooper -0,2 V ; -1,8 V for zinc and - 0,1 V iron. The deposition time and equilibration time was 180 s and 60 s respectively. Regarding SWV parameters, it was diverse for each metal, for cooper frequency (f) and amplitude (a) values were 60 Hz and 70mV, for zinc 70 Hz and 80 mV, for iron 70 Hz and 90 mV, respectively. After parameters optimization analytical curves were constructed for each metal and calculated the detection limits which resulted in 0,005; 0,12 and 0,16 ppm for cooper, zinc and iron respectively. The methodology developed for detection of these metals was applied in water samples taken from the Igarapé do Quarenta located in industrial district of Manaus, the analysis showed good repeatability and low error when compared with results obtained by atomic absorption spectroscopy.

Keywords: Copper, zinc, iron, DDB.

CAPÍTULO 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Considerações Gerais

A água é um recurso natural necessário às diversas formas de utilização pelo homem, sendo ela, indispensável à sua própria sobrevivência o que torna o consumo de água sempre crescente devido ao aumento da população, porém a retirada dos mananciais é constantemente grande e de forma crescente e a devolução dela ao meio ambiente, na maioria das vezes, não é de forma correta, alterando sua qualidade.

Existem vários fatores que somados resultam na poluição aquática. O crescimento demográfico, a implementação de indústrias, a ausência de saneamento básico são fatores relevantes e preocupantes para a poluição dos recursos hídricos. Um dos principais problemas que o Brasil enfrenta, no tocante à preservação e ao manejo das águas continentais e costeiras, diz respeito à contaminação por efluentes domésticos. Porém, em cidades com alta concentração industrial, as indústrias são as maiores responsáveis pela poluição das águas (ROCHA, ROSA, & CARDOSO, 2009).

A cidade de Manaus é caracteristicamente circundada por igarapés, é perceptível a forte ocupação dessas áreas por parte da grande maioria da classe economicamente desfavorecida. Esta ocupação visivelmente desordenada resulta no lançamento de esgotos domésticos sem nenhum tratamento prévio nos igarapés. Além disso, é marcante a presença de indústrias as quais são responsabilizadas pelo lançamento de metais potencialmente tóxicos.

O Igarapé do Quarenta é um dos cursos d'água mais preocupantes de Manaus, pois além possuir suas margens desmatadas em detrimento da ocupação humana, suas águas drenam a área do distrito industrial desta cidade, e recebem efluentes provenientes das atividades industriais, cujos principais poluidores são os metais potencialmente tóxicos (LOPES, SILVA, SAMPAIO, BELMONT, & SANTOS-NETO, 2002).

No início da década de 90 as atenções de alguns pesquisadores voltaram-se para estudos realizados ao longo do Igarapé do Quarenta, sendo mérito de destaque a área situada no Distrito Industrial. Desde aquela época até períodos mais recentes os resultados mostraram teores elevados de metais potencialmente tóxicos (SILVA, 1992) (VALLE, 1998) (CASTRO, & SANTANA, 2000).

A maioria das metodologias analíticas desenvolvidas para a determinação de metais é baseada em técnicas espectroscópicas, sobretudo, espectroscopia de absorção atômica, tal técnica analítica é bem sucedida na determinação de elementos em baixas concentrações, que estão presentes numa variedade de amostras, sejam estas líquidas, sólidas, em suspensão e até mesmo gasosas, podendo estar associadas a sistemas de análise em fluxo e permitir estudos de especiação (AMORIM, LOBO, SANTOS, & FERREIRA, 2008). No entanto, na maioria das vezes é necessária a utilização de algumas etapas de preparação e pré-tratamento para remoção de contaminantes da amostra antes que ela possa ser analisada. Esta etapa, por vezes, é longa e complexa, o que faz aumentar o tempo e o custo das análises. Deste modo, metodologias mais rápidas e precisas de análises de metais vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de tornar o custo mais baixo. Por este motivo, as técnicas eletroanalíticas estão sendo bastante utilizadas para a determinação e diversos estudos em diferentes matrizes como águas naturais, solo, plantas e alimentos (SOUZA et al., 2004).

Apesar de apresentar, em alguns casos, baixa seletividade e sensibilidade quando comparadas à espectroscopia de absorção atômica, as técnicas eletroanalíticas apresentam diversas vantagens, sendo a principal delas a possibilidade da medida ser realizada diretamente nas amostras sem separações prévias, bem como a possibilidade da análise de materiais coloridos ou amostras contendo partículas dispersas e o baixo custo das análises (SOUZA et al., 2004). A sensibilidade das técnicas eletroanalíticas pode variar de alguns $\mu\text{g L}^{-1}$ (ppb) ou menos, a até vários mg L^{-1} (ppm). Além disso, estas técnicas são bastante seletivas, pois cada espécie possui um potencial de oxidação ou redução particular, em uma determinada condição, o que minimiza a interferência de outras espécies (SOUZA, MACHADO, & AVACA, 2003). A rapidez, o baixo custo das análises, a facilidade no manuseio da instrumentação e os baixos limites de detecção fazem das técnicas eletroanalíticas uma alternativa extremamente viável às tradicionais técnicas espectroscópicas, para detecção de metais em águas.

Neste trabalho será realizado um estudo voltamétrico e elaboração de metodologias eletroanalíticas para detecção de ferro, cobre e zinco com objetivo de aplicar em amostras de água do Igarapé do Quarenta e validar fazendo um comparativo com os resultados obtidos com as medidas realizadas nas mesmas amostras por espectroscopia de absorção atômica.

1.2 Metais Potencialmente Tóxicos

O termo metal pesado geralmente é usado, erroneamente, com conotação de poluição e toxicidade, entretanto tal uso torna-se inadequado uma vez que o substantivo metal e o adjetivo pesado fazem alusão à alta densidade e elemento puro ou liga metálica respectivamente (DUFFUS, 2002). A International Union of Pure Applied Chemistry (IUPAC), relaciona, em sua definição, o termo “metal pesado” com a densidade, peso atômico, entre outras características do elemento ou substância química. Conforme (SRIVASTAVA & MAJUMDER, 2008) os metais pesados são elementos que têm pesos atômicos entre 63,5 e 200,6.

Entretanto a simples presença de metais em um ambiente não o caracteriza como poluído ou contaminado, uma vez que diversamente dos inúmeros poluentes de natureza orgânica, os metais ocorrem naturalmente nos minerais e rochas, deste modo existe uma concentração específica biogênica nos solos e rochas, tal concentração é denominada de “background” natural (RODRIGUES, 2009). Assim sendo, nesta pesquisa optou-se pela denominação de metais potencialmente tóxicos uma vez que a toxicidade desses metais está diretamente relacionada com sua concentração.

Embora, por vezes, os metais sejam associados à toxicidade, vale salientar que alguns deles incluindo cobalto, cobre, ferro, manganês, molibidênio, vanádio, estrôncio e zinco, nas concentrações ideais, são essenciais aos organismos vivos, pois participam de importantes processos fisiológicos a serem listados (BARAN, 2005)

- **Transporte e ativação de oxigênio**
- **Transporte de Elétrons**
- **Centro Catalítico em processos redox**

Portanto, pode-se inferir que os metais são benéficos aos organismos vivos, quando em concentrações ideais, no entanto, os mesmo podem tornar-se potencialmente tóxicos em função de sua concentração presente nos organismos. Por isso o controle da qualidade de água é significativamente importante, em vista disso surgiu, no Brasil, o CONAMA (Conselho

Nacional do Meio Ambiente) dispõe a política nacional do meio ambiente, sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.

A resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005 artigo, 4º seção I, trata das águas doces para diversos fins inclusive para consumo humano com desinfecção (CONAMA, 2011), em relação aos metais abordados neste trabalho registra-se as seguintes concentrações: cobre dissolvido 0,009 ppm Cu, ferro dissolvido 0,3 ppm Fe, zinco total 0,18 ppm .

1.3 Igarapé do Quarenta

Em sua morfologia natural, a cidade de Manaus é caracteristicamente portadora de pequenos rios os quais são denominados igarapés. Devido a estes inúmeros cursos d'águas, na década de XX esta cidade ficou conhecida como a Veneza Tropical (MAGALHÃES, 2003)

É parte da história desta cidade o ciclo da borracha, final do século XIX e início do século XX (MAGALHÃES, 2003), que culminou em uma forte migração. Além disso, tal migração foi ainda mais acentuada pela implementação da zona franca em meados do século XX, inserindo, deste modo, as indústrias na cidade. Economicamente, pode-se afirmar que tais fatos foram benéficos para Manaus, porém o alto índice migratório associado à ínfima estrutura resultou em um caos urbano, onde os habitantes passaram a ocupar as margens dos igarapés. Considerando a forte presença industrial somada as precárias condições de saneamento básico, os igarapés, em alguns pontos, tornaram-se verdadeiros “esgotos a céu aberto” como pode ser visto na Figura 1.



Figura 1: Região do Igarapé do Quarenta localizada no bairro Japiim próximo a SEDUC (Secretaria de Educação)

A cidade de Manaus conta com quatro bacias hidrográficas: Tarumã-Açu; São Raimundo; Educandos-Quarenta; e Puraquequara. Destas, as três primeiras constituem microbacias do Rio Negro e, portanto, têm sua hidrodinâmica condicionada ao comportamento de cheias e vazantes desse tributário do Solimões (GALLI, 2011).

A bacia de Educandos, que tem como principal afluente o igarapé do Quarenta, apresenta margens desmatadas e, em alguns trechos, vegetação secundária. No seu curso superior drena a área do Distrito Industrial de Manaus (Figura 2), onde recebem efluentes provenientes das atividades de cerca de 400 indústrias que atuam no setor químico, termoplástico, metalúrgico, mecânico e eletroeletrônico, cujos principais agentes poluidores são os metais potencialmente tóxicos (LOPES et al., 2002).

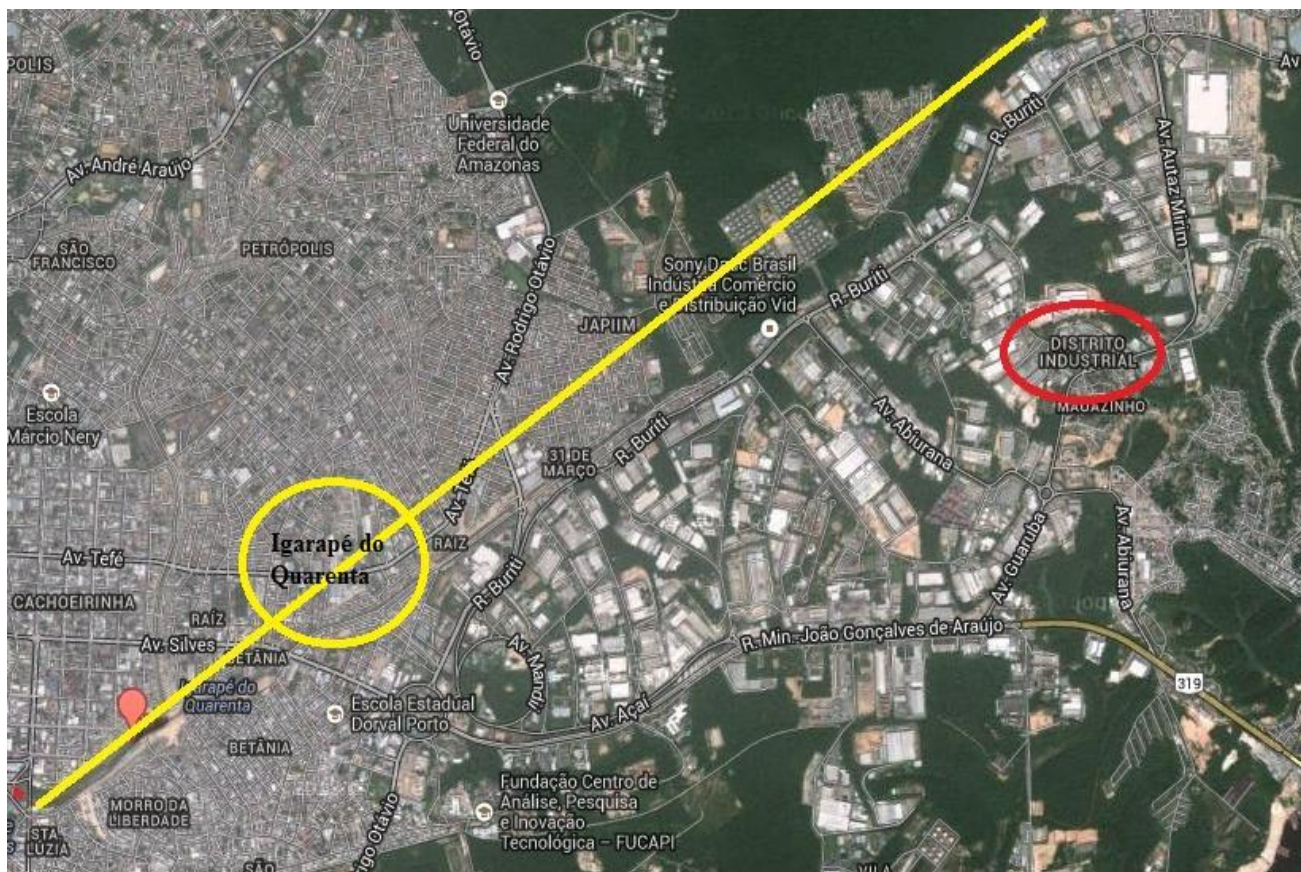


Figura 2: Igarapé do Quarenta nas proximidades de bairros e indústrias do distrito industrial de Manaus. Fonte: Google maps (www.googlemaps/manaus/igarapedoquarenta/distritoindustrial.com.br)

O fato de o Igarapé do quarenta possuir uma relevante extensão (38 Km), largura de 6 m e profundidade média de 50 cm além de área total de 4.320 hectares, não são os principais fatores para inúmeros estudos realizados ao longo dos anos (LOPES et al., 2002) (GURGEL & MELO, 2005) (SANTANA, SOUZA, & BARRONCAS, 2005) (DIAS, 2001). O que tem sido mérito de preocupação é a parte da localização geográfica desse curso d'água que situa-se no distrito industrial uma vez que neste bairro existe um considerável número de residências nas margens do igarapé (Figura 3) resultando em atividades prejudiciais a saúde humana, já que é notória nesta região o uso da água em atividades de lava carros, crianças brincando em contato direto com a água e possíveis atos de pescaria.



Figura 3: Residências com precárias condições de saneamento básico existentes no entorno do Igarapé do Quarenta

No início da década de 90 algumas pesquisas foram realizadas ao longo do Igarapé do Quarenta, sendo mérito de destaque a área situada no Distrito Industrial. Desde aquela época até períodos mais recentes os resultados mostraram teores elevados de metais potencialmente tóxicos.

(M.S.R. SILVA, 1992) determinou os metais Cu, Cr, Zn, Cd e Pb, através da técnica de absorção atômica, em duas espécies de peixes do Igarapé do Quarenta. Onde encontraram concentrações elevadas de Zn ($81,46 \mu\text{g.L}^{-1}$) e Cu ($79,48 \mu\text{g.L}^{-1}$). Os teores de metais pesados encontrados nos peixes mostraram-se superiores aos encontrados nas mesmas espécies de peixes estudadas em igarapés não contaminados

(VALLE, 1998) fez uma avaliação físico-química dos solos da bacia do Igarapé do Quarenta, determinou a concentração dos metais Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn por espectrofotometria de absorção atômica. Conforme os resultados obtidos, no período da estiagem (setembro/1997) as concentrações de Cu e Pb estavam acima das encontrados em

solos da mesma região. Essas concentrações mostraram-se menores no período chuvoso (maio/1997). Em contrapartida, o Zn apresentou níveis mais elevados no período seco, devido à redução do volume de água.

(CASTRO, R.F. & SANTANA, 2000) realizaram análises químicas, através de espectrofotometria de absorção atômica, em gramíneas coletadas em pontos das margens do Igarapé do Quarenta e mostraram que o Fe, Zn, Cu, Mg e Ca apresentaram teores significativos, distribuídos entre as três partes das plantas (raiz, caule e folhas). Os pesquisadores indicaram também que o Cu e o Zn estavam sendo absorvidos em teores acima dos necessários para as gramíneas.

Portanto, nota-se que o Igarapé do Quarenta apresenta histórico de poluição por metais potencialmente tóxicos. Além disso, percebe-se que significativa parte das pesquisas realizadas neste curso d'água fazem uso da técnica de espectrofotometria de absorção atômica não tendo sido encontrada nenhuma pesquisa com esta finalidade, e neste local, utilizando a técnica de voltametria de redissolução anódica acoplada com onda quadrada (VRA/VOQ).

1.4 Técnicas Eletroanalíticas

A química eletroanalítica abrange um conjunto de métodos analíticos quantitativos baseados nas propriedades elétricas de uma solução do analito quando ele faz parte de uma célula eletroquímica. O sinal obtido através destas técnicas baseia-se em parâmetros elétricos tais como corrente, potencial e carga. Tais técnicas têm sido utilizadas amplamente em diversas áreas de conhecimento como na medicina, bioquímica, biologia molecular, química ambiental e físico-química.

Os métodos eletroanalíticos proporcionam limites de detecção excepcionalmente baixos sendo possível a obtenção em escala na ordem de $\mu\text{mol.L}^{-1}$. Tais métodos possibilitam obter uma abundância de informações que podem descrever e caracterizar eletroquimicamente determinados sistemas. Uma considerável característica relaciona-se com o fato destas técnicas estabelecerem relações diretas entre a concentração do analito e alguma propriedade elétrica como: corrente, potencial, condutividade, resistência ou carga (BARD, FAULKNER, SWAIN, & ROBEY, 2001).

A voltametria é um método eletroanalítico que depende da medida de corrente em função do potencial aplicado. Esses métodos empregam condições que favorecem a polarização do eletrodo de trabalho. Geralmente, para aumentar a polarização, os eletrodos de trabalho utilizados na voltametria são relativamente pequenos (ROCHA et al., 2009).

Para o desenvolvimento desse trabalho foram utilizadas as técnicas: Voltametria cíclica (VC), voltametria de redissolução anódica acoplada com voltametria de onda quadrada (VRA/VOQ).

1.4.1 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica eletroanalítica relevante e amplamente empregada. Embora esta técnica não seja largamente utilizada para análises quantitativas, ela é consideravelmente utilizada para prover informações sobre a termodinâmica de processos redox, detecção de intermediários de reação e na observação e acompanhamento de reações envolvendo produtos formados nos eletrodos.

A voltametria cíclica é freqüentemente utilizada para caracterizar o objeto de análise. Costumeiramente é o ponto de partida a ser realizado quando se deseja estudar o comportamento eletroquímico de um composto ou a superfície do eletrodo. Esta técnica possibilita, por exemplo, a rápida localização dos potenciais redox de espécies eletroativas.

Durante uma medida por VC (Voltametria Cíclica), a resposta em corrente de um eletrodo estacionário em uma solução mantida em repouso é obtida a partir da aplicação de um potencial na forma de uma onda triangular, onde é realizada uma varredura no sentido direto e posteriormente uma varredura no sentido inverso, conforme mostrado na Figura 4.

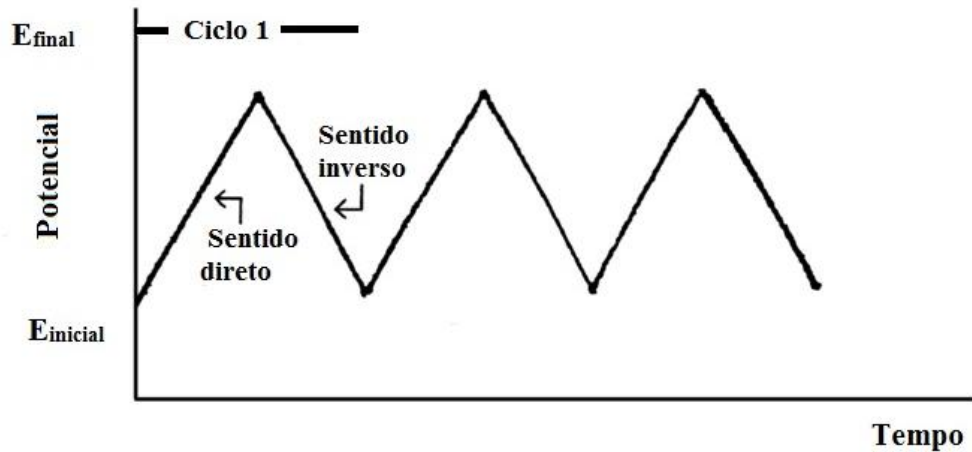


Figura 4: Curva potencial vs tempo. Adaptado: (SKOOG et al., 2005)

Dependendo da informação requerida um ou mais ciclos podem ser necessários. Mediante os potenciais de varredura aplicados, o potenciostato realiza a medição da corrente resultante em função do potencial, o gráfico plotado da corrente em função do potencial é denominado voltamograma cíclico como pode ser visto na Figura 5.

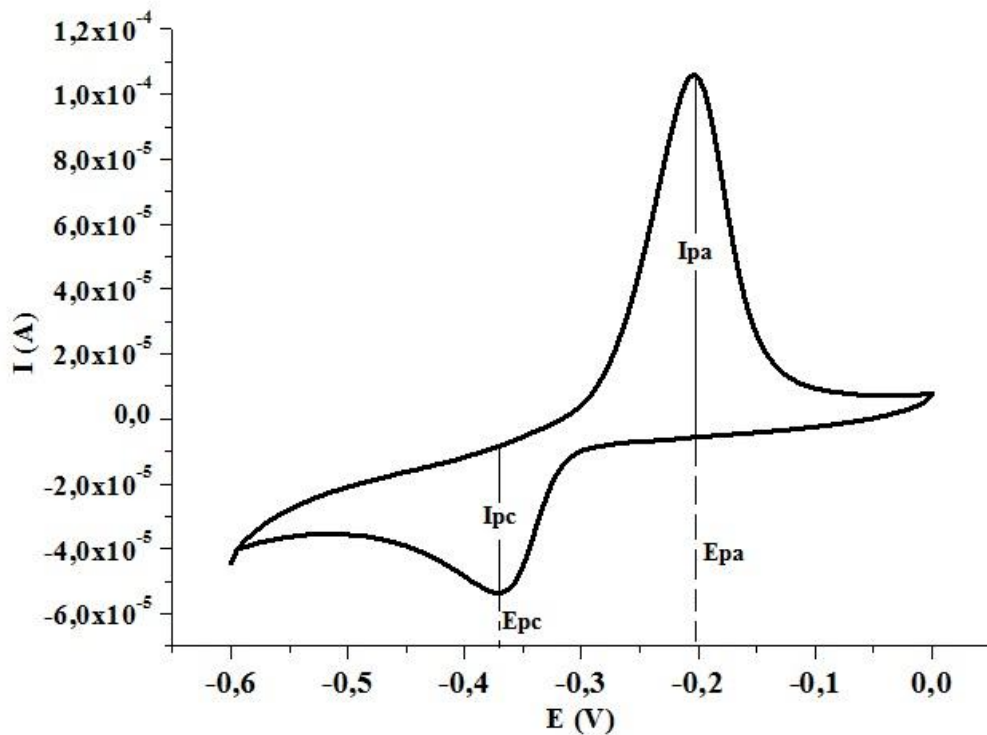


Figura 5: Voltamograma cíclico para uma solução de $K_3Fe(CN)_6$ 1 mmol. L^{-1} e KCl 1 mol L^{-1} vs. Ag/AgCl

No voltamograma acima estão assinalados os parâmetros cinéticos que serão usados para a avaliação da reversibilidade dos eletrodos. São eles: os potenciais de pico catódico (E_{pc}) e anódico (E_{pa}) e as correntes de pico catódico (I_{pc}) e anódico (I_{pa}).

A corrente de pico catódico pode ser expressa pela equação de Randles-Sevcik (BARD et al., 2001)

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 n^{3/2} A D_0^{1/2} C_o^\infty v^{1/2} \quad (1)$$

Sendo I_p dado em ampére, A (área) em cm^2 , C_o^∞ em $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$, n em $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ e D_o em cm^2 .

Da equação acima, observa-se que a corrente de pico é proporcional à concentração da espécie eletroativa (C_o^∞), à raiz quadrada da velocidade de varredura (v) e do coeficiente de difusão (D_o). Note-se que a corrente de pico cresce linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$).

Nos voltamogramas experimentais, um dos testes de reversibilidade do sistema consiste na elaboração de um gráfico de I_p em função de $v^{1/2}$, que deve ser linear e passar pela origem, ou alternativamente resultar numa relação ($I_p/v^{1/2}$) constante. Se esta condição for satisfeita, outros critérios devem ser testados para confirmar a reversibilidade do processo (SILVA, 2001). Dentre os critérios de reversibilidade pode-se resumir (BARD et al., 2001):

- a) I_p é proporcional à raiz quadrada da velocidade de varredura;
- b) E_p é independente da velocidade de varredura;
- c) $|E_p - E_{p/2}| = 59/n$ (mV);
- d) $|I_{pa} - I_{pc}| = 1$;
- e) $E_{pa} - E_{pc} = 59/n$ (mV).

Os processos quase-reversíveis ocorrem quando a velocidade relativa de transferência de elétron com respeito àquela do transporte de massa é insuficiente para manter o equilíbrio das espécies na superfície do eletrodo. Na região de quase-reversibilidade, a corrente observada terá contribuição de ambas as reações. Como consequência, os processos serão reversíveis, para baixas velocidades de varredura, e irreversíveis, para altas velocidades de

varredura (WANG,2000). Os critérios de reversibilidade que podem ser utilizados para confirmar a quase-reversibilidade de um sistema eletroquímico são os que seguem:

- a) ΔE_p aumenta com V ;
- b) ΔE_p aproxima-se de $(60/n)$ mV à medida que n é diminuído;
- c) I_p aumenta com $V^{1/2}$, mas a relação não é proporcional;
- d) E_{Pc} altera-se negativamente com o aumento de V .

Os processos irreversíveis demonstram que a velocidade de transferência de carga é lenta quando comparada com a velocidade de varredura, deste modo, as concentrações das espécies oxidadas e reduzidas não serão mais função apenas do potencial. Os critérios de irreversibilidade de um sistema são (BARD et al., 2001):

- a) Ausência de pico na varredura reversa de potencial;
- b) I_p é proporcional a raiz quadrada da velocidade de varredura;
- c) E_p desloca-se de $30/n\alpha$ (mV) para cada 10 vezes de aumento na velocidade de varredura;
- d) $|E_p - E_{p/2}| = 48/n\alpha$ (mV)

Onde α é o coeficiente de transferência de carga.

1.4.2 Voltametria de Onda Quadrada

A VOQ (Voltametria de Onda Quadrada) é uma das técnicas de pulso mais rápidas e sensíveis entre todas as outras técnicas de pulso. Os limites de detecção obtidos com sua utilização podem ser comparados aos obtidos pelas técnicas cromatográficas e espectroscópicas. Além disso, a análise dos parâmetros característicos desta técnica também possibilita a avaliação cinética e mecanística do processo eletródico em estudo (SOUZA et al., 2004).

Ainda citando (SOUZA et al., 2004) pode-se destacar as importantes vantagens da VOQ :

- Ausência da interferência proveniente da corrente capacitiva melhorando a resolução dos dados experimentais, a sensibilidade analítica e, ainda, possibilitando a realização das análises em altas velocidades de varredura;
- A análise de componentes de corrente direta e reversa possibilita a obtenção de dados mecanísticos semelhantes àqueles obtidos por voltametria cíclica, porém com maior sensibilidade, devido à minimização das correntes capacitivas.

A forma de aplicação do potencial é mostrada na Figura 6.

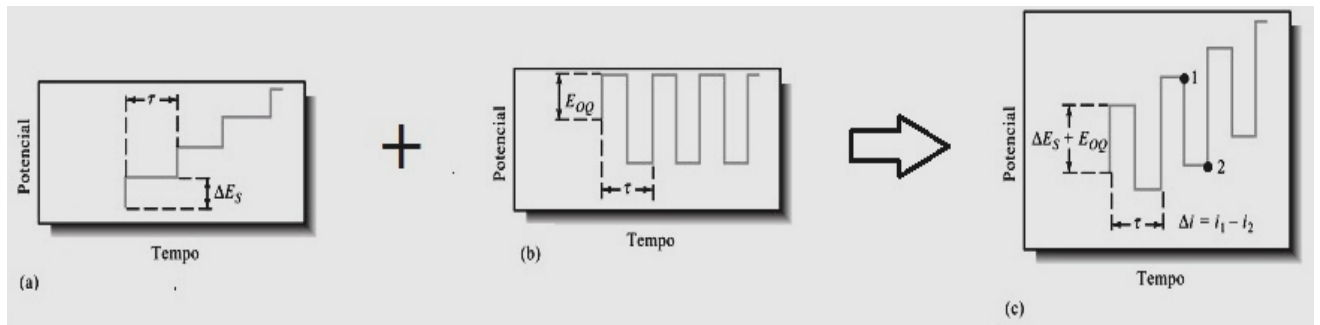


Figura 6: Geração de um sinal de excitação em voltametria de onda quadrada. Adaptado: (SKOOG & et.al, 2005)

Conforme demonstrado na sequência de figuras, o sinal de excitação na voltametria de onda quadrada é obtido pela superposição da sequência de pulsos exibida na parte (b) sobre o sinal na forma de escada exposto em (a). A largura de cada degrau da escada e o período dos pulsos (t) são idênticos e usualmente cerca de 5 ms. O potencial de cada degrau da escada δE_S é tipicamente 10 mV. A grandeza do pulso $2 E_{OQ}$ geralmente é de 50 mV. Para uma reação reversível de redução, o tamanho de um pulso é suficientemente elevado para que a oxidação do produto formado no pulso direto ocorra durante o pulso reverso, cuja diferença entre tais pulsos origina a corrente resultante. Como pode ser visto na Figura 7.

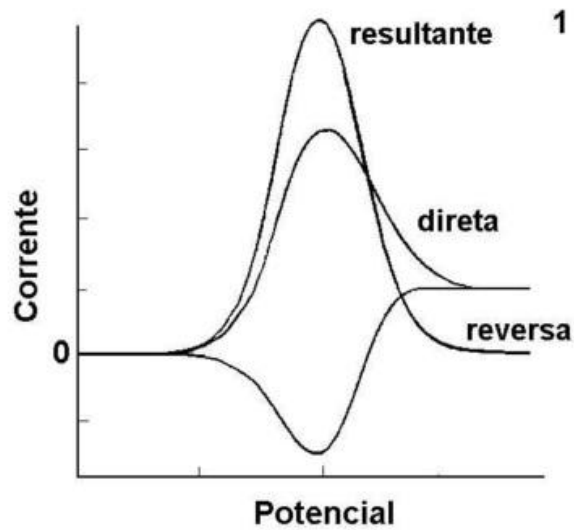


Figura 7: Resposta da corrente para um processo redox de um sistema reversível. Fonte: (DURANTE, 2008)

Normalmente os voltamogramas de onda quadrada são demonstrados apenas com a corrente resultante a qual é diretamente proporcional à concentração do analito. Os limites de detecção para a voltametria de onda quadrada são relatados como entre 10^{-7} e 10^{-8} mol L⁻¹ (SKOOG & et.al, 2005).

A voltametria de onda quadrada tem sido amplamente utilizada, uma vez que tem a vantagem da eliminação de pré-tratamentos de amostras e rapidez na análise. Verificam-se pesquisas utilizando esta técnica para análise de herbicidas, análise de compostos farmacológicos, fluidos biológicos, no controle de qualidade de produtos farmacêuticos e em alimentos (SOUZA & et al., 2004). A Tabela 1 apresenta alguns trabalhos onde a voltametria de onda quadrada é aplicada.

TABELA 1: Aplicações da voltametria de onda quadrada na determinação de diferentes analitos

Analito	Matriz	LD	Referência
Herbicida	Água natural	$4,21 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$	Mhammedi, Bakasse, Najih, & Chtaini, 2009
Urânio	Água natural	$0,5 \text{ ng L}^{-1}$	Khadro & Jaffrezic-Renault, 2010
Glicose, ácido ascórbico e dopamina	Sangue humano	0,252; 1,010 e 0,011 $\mu \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente.	Hathoot, Yousef, Shatla, & Abdel-Azzem, 2012
Herbicida	Solo	$17,6 \mu \text{g L}^{-1}$	Andrade, 2008
Cefonicida (antibiótico)	Urina	$1,0 \text{ mg L}^{-1}$	Radi, 2003

Além dos compostos citados a VOQ tem se mostrado conveniente em análises de metais. (INJANG et al., 2010), elaboraram um método para determinação simultânea de Pb (II), Cd (II) e Zn (II) em ervas por voltametria de redissolução anódica com onda quadrada, utilizando eletrodos de nanotubos de carbono. Foram encontrados limites de detecção $0,2 \mu \text{g L}^{-1}$ para o Pb (II), $0,8 \mu \text{g L}^{-1}$ para Cd (II) e $11 \mu \text{g L}^{-1}$ para o Zn (II).

(LY et al., 2011) analisaram chumbo em tecidos vivos por voltametria de onda quadrada. Os autores otimizaram os parâmetros voltamétricos e os melhores resultados e perfis voltamétricos foram encontrados com valores de 0,04 V para amplitude, 40 Hz para

frequência e 90 s tempo de acumulação. Sob tais condições obtiveram como limite de detecção $10,0 \pm 0,6 \mu\text{g L}^{-1}$.

(WOTTER, 2010) realizou a especiação química do ferro e determinou a concentração deste metal total e dissolvido em amostras de águas intersticiais no sedimento do saco do Medanha (RS). Foi utilizada a voltametria adsortiva de redissolução catódica e voltametria de onda quadrada. O limite de detecção encontrado foi de $0,11 \text{ nmol L}^{-1}$.

(LANGELOTH, CHIKU, & EINAGA, 2010) fizeram um estudo voltamétrico com redissolução anódica e onda quadrada para detecção de zinco em meio amoniacal tamponado, os autores realizaram experimentos com a finalidade de obter os melhores parâmetros experimentais obtendo limites de detecção 5 ppb.

1.4.3 Voltametria de Redissolução Anódica

O desenvolvimento da técnica voltamétrica de onda quadrada permitiu chegar a determinações analíticas da ordem de 10^{-7} a $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$., entretanto, as análises de metais potencialmente tóxicos realizadas atualmente requerem limites de detecção abaixo de $10^{-8} \text{ mol. L}^{-1}$ o que não é possível obter com as técnicas voltamétricas usuais.

As técnicas voltamétricas usuais fornecem medidas diretas as quais são afetadas pela chamada corrente de fundo, que é a corrente residual, essa corrente, ao tratar-se da técnica de voltametria de onda quadrada, apresenta componentes faradaicos e capacitivos. O componente faradaico ocorre devido a impurezas e oxigênio dissolvido o que pode ser minimizado pelo uso de reagentes puros e deaerando-se a solução. O capacitivo é minimizado pela forma de amostragem da corrente. O problema é que essa amostragem de fato não zera a corrente capacitiva, apenas a minimiza. Assim, quando a concentração atinge valores da ordem de $10^{-8} \text{ mol. L}^{-1}$ cai-se em um problema: a corrente faradaica torna-se muito baixa e fica encoberta pela corrente de fundo, chegando-se ao limite de detecção da técnica.

Uma possibilidade para resolver esse problema é a utilização de processos de pré-concentração da substância a ser determinada, de maneira que a corrente faradaica possa aumentar, suplantando a de fundo, e chegar-se a limites de detecção inferiores a 10^{-7} - $10^{-8} \text{ mol. L}^{-1}$. Na análise voltamétrica a pré-concentração apresenta a vantagem de poder ser feita

no próprio eletrodo de trabalho, sendo, sob este aspecto, bastante fácil e conveniente a sua utilização.

Uma das técnicas que se utiliza de processos de pré-concentração é a voltametria de redissolução anódica (VRA) muito utilizada na determinação de metais potencialmente tóxicos, uma vez que vários deles podem ser depositados na superfície do eletrodo através de eletrólise de soluções de seus íons.

Esta técnica abrange uma variedade de procedimentos eletroquímicos que incluem uma etapa de pré-concentração seguida por uma etapa voltamétrica. A etapa de pré-concentração consiste de uma eletrodeposição a potencial constante e controlado da espécie eletroativa sobre um eletrodo estacionário. Esta etapa é seguida por uma etapa de repouso e uma de determinação, sendo que esta última consiste na redissolução de volta à solução da espécie anteriormente eletrodepositada.

No método de redissolução anódica o eletrodo de trabalho funciona como um cátodo durante a etapa de deposição e como um ânodo na etapa de redissolução com o analito sendo oxidado de volta a sua forma original. A Figura 8 mostra o sinal de excitação para a determinação de Cd^{2+} e Cu^{2+} (a) e o voltamograma de redissolução anódica (b).

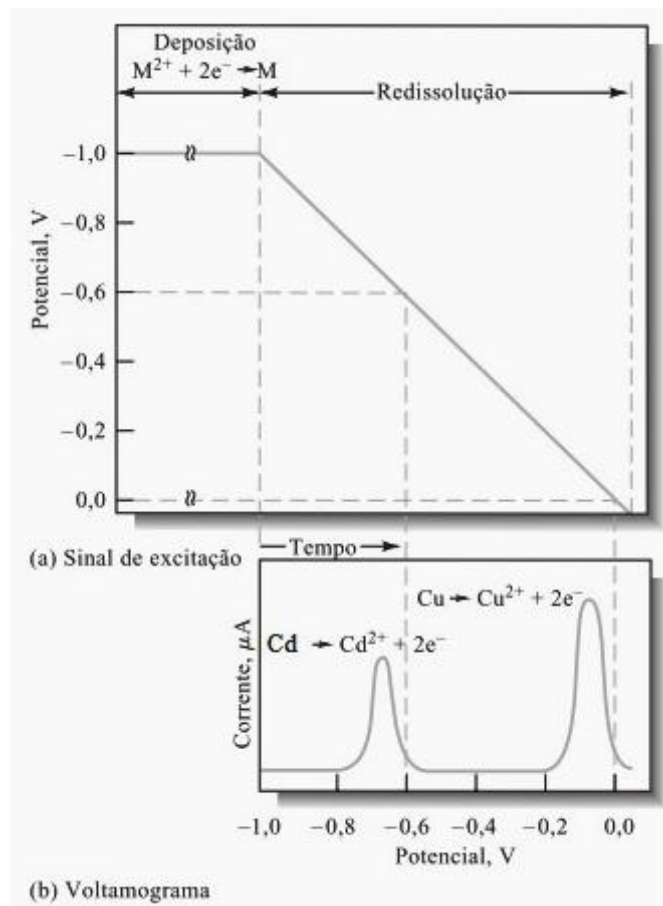


Figura 8: (a) Sinal de excitação para a determinação de Cd^{2+} e Cu^{2+} . (b) Voltamograma de redissolução anódica. Fonte: (SKOOG & et.al, 2005)

A Figura 8 (a) mostra o programa para a voltagem de excitação que é seguido em um método de redissolução anódica para determinação de cádmio e cobre em solução aquosa desses íons. Inicialmente um potencial catódico de cerca de -1 V é aplicado ao eletrodo, o que provoca a redução de ambos os íons, cádmio e cobre que são depositados na superfície do eletrodo. O eletrodo é mantido nesse potencial por vários minutos, até que uma quantidade significativa dos dois metais tenha se acumulado no eletrodo. Então a agitação é interrompida por cerca de 30 s enquanto o eletrodo é mantido a -1 V. Em seguida, o potencial do eletrodo é diminuído linearmente para valores menos negativos enquanto a corrente na célula é registrada em função do tempo. Em um potencial menos negativo que -0,6 V, o cádmio começa a ser oxidado, provocando um rápido aumento de corrente. À medida que o cádmio depositado é consumido, a corrente atinge um máximo e então decresce para os níveis originais. Um segundo pico, representando a oxidação do cobre é observado quando o

potencial é diminuído para cerca de -0,1V (SKOOG, HOLLER, WEST, & CROUCH, 2005). As intensidades dos dois picos são proporcionais às massas dos metais depositados (ROCHA et al., 2009). Os métodos de redissolução são de vital importância nas análises envolvendo traços porque a etapa de eletrodeposição concentra o analito e permite a determinação de quantidades bastante baixas com razoável exatidão. Dessa forma, analitos na faixa de 10^{-6} a 10^{-9} mol L⁻¹ podem ser determinados pelo método de redissolução anódica que emprega procedimentos simples e rápidos.

Alguns trabalhos já foram realizados utilizando a voltametria de redissolução anódica.

(GIACOMINO, ABOLLINO, MALANDRINO, & MENTASTI, 2008) determinaram mercúrio em água em eletrodo de ouro maciço. Os parâmetros voltamétricos foram otimizados, a melhor resposta eletroquímica foi encontrada em solução diluída de HCl como eletrólito suporte, 150 Hz de frequência, 0,03 V amplitude e potencial de deposição 0 V. O limite de detecção obtido foi 0,40 µg L⁻¹.

Determinações individuais e simultâneas de chumbo, cádmio e zinco foram realizadas por (ARMSTRONG, TATUM, DANSBY-SPARKS, CHAMBERS, & XUE, 2010) utilizando voltametria de redissolução anódica utilizando eletrodo de bismuto. Os limites de detecção encontrados foram 93,54 e 396 ng L⁻¹ para Pb (II), Cd (II) e Zn (II) respectivamente.

(NDLOVU, AROTIBA, SAMPATH, KRAUSE, & MAMBA, 2012) analisaram Cu²⁺ em amostras de água fortificadas. A análise envolveu uma etapa de acumulação de -500 mV sob agitação seguido por voltametria de redissolução anódica acoplada com onda quadrada. Após a otimização dos parâmetros eletroquímicos obtiveram limite de detecção de 94 µg L⁻¹ e recuperação entre 99% e 101%.

A VRA também foi utilizada por (TRINDADE et al., 2012) para determinação simultânea de Zn²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ e Cd²⁺ em gasolina. Os limites de detecção encontrados foram 0,24 µg L⁻¹ para Zn²⁺, 8,58 µg L⁻¹ para Cd²⁺ e 0,13 µg L⁻¹ para Pb²⁺.

É perceptível que as técnicas VOQ e VRA são satisfatórias para análise de diversificados analitos. No entanto considerar apenas as características vantajosas de tais técnicas não é suficiente ao decidir realizar um experimento voltamétrico. O eletrodo de trabalho é um elemento de fundamental e indispensável importância em uma célula eletroquímica.

Em tempos passados, o eletrodo gotejante de mercúrio (EGM) foi o mais enfatizado e amplamente utilizado na voltametria em devido a suas inúmeras características intrínsecas, merecendo destaque a elevada sobre voltagem associada à redução dos íons hidrogênio o que possibilita a deposição de metais como o zinco e cádmio a partir de soluções ácidas embora seus potenciais termodinâmicos sugiram que a deposição desses metais sem a formação de hidrogênio seria impossível. Outra importante vantagem é a constante renovação da superfície metálica tornando o comportamento do eletrodo independente do seu histórico (ROCHA & et al., 2009).

Embora o eletrodo gotejante de mercúrio tenha sido indubitavelmente importante para o desenvolvimento da voltametria e possua vantagens inegáveis, a utilização desse eletrodo está diminuindo gradativamente, tendo em vista suas desvantagens mediante as necessidades das análises atuais, cujo alvo principal é a busca por limites de detecção cada vez menores.

Uma importante limitação do EGM é a facilidade com a qual o mercúrio é oxidado; essa propriedade limita consideravelmente a faixa de potenciais anódicos que pode ser empregada. Em potenciais superiores a + 0,4 V ocorre a formação de mercúrio (I), que gera uma onda que interfere nas curvas de outras espécies oxidáveis. Na presença de íons que formam precipitados ou complexos com o mercúrio (I), esse comportamento ocorre até mesmo em potenciais mais baixos (ROCHA& et al., 2009).

Atualmente os estudos acerca de detecção de analitos sejam orgânicos ou inorgânicos requerem limites de detecção cada vez menores. O EGM, no entanto, possui corrente residual (não-faradaica) limitando sua sensibilidade a 10^{-5} mol L⁻¹. Quando utilizado em análises de analitos em baixas concentrações a corrente residual associada ao EGM pode ser maior que a corrente de difusão o que impossibilita a medição exata das correntes de difusão. O EGM pode também apresentar mau funcionamento em razão do entupimento do capilar (ROCHA & et al., 2009).

Estudos recentes demonstram o desenvolvimento de novos tipos de eletrodos de trabalho para serem usados em voltametria, tais como os eletrodos sólidos. Embora boa parte ainda estejam sendo pesquisados, apresentam um considerável potencial para ampliar o campo de utilização da técnica voltamétrica.

Neste trabalho será enfatizado o eletrodo de diamante dopado com boro que tem mérito de destaque entre os eletrodos sólidos

1.5 Eletrodo de Diamante Dopado com Boro

O eletrodo DDB (Diamante Dopado com Boro) tem sido o alvo das atenções de muitos pesquisadores ao longo dos anos (MAY, LUDLOW, HANNAWAY, & et.al, 2000) (BRAGA, CAIRO, ALMEIDA, & et.al, 2008) (WANG, SWOPE, BUTLER, & et.al, 2009) (ZHOU, SARKKA, & et.al, 2011). Os interesses dispensados a este eletrodo estão associados as suas vantagens que incluem alta resistência à corrosão; ampla faixa de potencial de trabalho (~3,4 V) para a maioria dos solventes e eletrólitos; alta inércia química e eletroquímica; baixa sensibilidade ao oxigênio dissolvido; correntes residuais ou de fundo pequenas e estáveis, o que resulta numa excelente razão sinal/ruído; atividade eletroquímica reprodutível e alta condutividade elétrica e térmica (SUN, LIN, HUANG, & et.al, 2012).

Embora o diamante em seu estado natural seja um dos melhores isolantes presentes na natureza, pode ter suas propriedades variadas conforme a dopagem, com isso, a resposta eletroquímica dos eletrodos de diamante depende do nível de dopagem (MIGLIORINI, 2011). Os filmes de diamante possuem propriedades eletrônicas que vão desde isolantes em baixas dopagens, para semicondutor ou até mesmo comportamento semimetálico, em altos níveis de dopagem.

Em decorrência das inúmeras peculiaridades do DDB, este eletrodo em sido usado em diversas áreas do meio científico.

(YAMADA, IVANDINI, KOMATSU, FUJISHIMA, & EINAGA, 2008) Realizaram detecção eletroquímica de uma mistura de As^{3+} e As^{5+} , utilizando eletrodo de diamante dopado com boro modificado com ouro, a técnica eletroquímica utilizada foi a voltametria de redissolução anódica. Foram encontradas importantes características tais quais boa reprodutibilidade, estabilidade e baixo limite de detecção sendo 5 ppb para As^{3+} e 100 ppb para As^{5+} .

Um estudo comparativo entre as eficiências do DDB e de um eletrodo de óxido de metal misto frente à degradação eletroquímica de um corante azo do tipo alaranjado de metila foi realizado por Zhou & et al (2011). O efeito de vários parâmetros tais como densidade de corrente, pH, tipos de eletrólitos, e concentração inicial do corante foram investigados em termos de descoloração, remoção, bem como consumo de energia. As degradações dos

corantes demonstraram comportamentos diferentes em ambos os eletrodos tendo demonstrado melhor desempenho em DDB.

A degradação eletroquímica do antibiótico sulfacloropiridazina por radicais hidroxila gerados em uma superfície anódica de DDB foi realizada por (HAIDAR, DIRANY, SIRÉS, & et.al, 2013). Verificaram que o DDB revelou-se ser rápido na eletro-oxidação de soluções de óxidos sintéticos, sendo uma característica interessante para aplicação em processos de descontaminação de águas residuais contendo antibióticos.

(PALMA-GOYES, GUZMÁN-DUQUE, PEÑUELA, & et.al, 2010) investigaram a degradação de um corante composto por trifenilmetano e cloreto de hexametilpararosanilina com eletrodo DDB. Avaliaram a eficiência do processo a partir de parâmetros eletroquímicos tais como densidade de corrente, pH, etc. Sob as condições ideais, praticamente 100% do substrato inicial foi eliminado em cerca de 35 minutos.

As deposições de filmes de diamante sobre os substratos metálicos ou cerâmicos geralmente são realizadas em um reator de filamento quente, pela técnica da deposição química a partir da fase gasosa CVD (do inglês chemical vapor deposition). A mistura dos gases normalmente é composta de hidrogênio, com pequenas porcentagens de hidrocarbonetos, sendo o metano o mais utilizado. Essa mistura gasosa é ativada através de um método de ativação, onde o mais comum é o método de filamento quente. Essa ativação consiste no processo de dissociação do hidrogênio molecular em hidrogênio atômico, e também na dissociação dos hidrocarbonetos. O crescimento se dá fora do equilíbrio termodinâmico (BRAGA, 2008).

Para a obtenção de alta eficiência eletroquímica do eletrodo de diamante dopado com boro é indispensável assegurar a qualidade eletroquímica, estrutural e morfológica desses filmes. Para tanto, caracterizações estruturais e morfológicas, são fundamentais, sucedidas de caracterizações eletroquímicas como janela de potencial (faixa de trabalho) e reversibilidade, tais análises podem ser realizadas por voltametria cíclica.

As análises morfológicas e estruturais são significativamente importantes e indispensáveis já que possíveis rachaduras no filme prejudicam e até anulam a funcionalização do eletrodo. Além disso, é relevante certificar o nível de dopagem do filme, já que este parâmetro é diretamente proporcional a condutividade do eletrodo (MIGLIORINI, 2011).

As análises morfológicas do DBB podem ser adequadamente realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), uma vez que esta uma técnica permite a visualização da superfície de amostras volumosas, através da sua varredura com um feixe de elétrons. Esta técnica possibilita a obtenção de imagens de superfícies polidas e rugosas, com grande profundidade de campo e alta resolução. As imagens produzidas apresentam aparência tridimensional, o que facilita a sua interpretação. Uma imagem MEV do filme de diamante pode revelar informações importantes tais quais uniformidade do filme, dimensão e disposição cristalográfica dos grãos de diamante e presença de rachaduras.

Os aspectos estruturais do filme são satisfatoriamente analisados por difratometria de raios X (DRX) e por espectroscopia de espalhamento RAMAN. A primeira técnica analisa qualitativamente informações relacionadas com a estrutura cristalina e as propriedades do material, além de ser uma técnica não destrutiva. É a técnica mais largamente usada para a caracterização de materiais cristalinos. Por meio desta técnica é possível identificar as fases de um material policristalino e determinar as quantidades relativas destas fases pelas intensidades dos picos de difração. Também é possível a identificação das fases para filmes finos policristalinos, usando equipamentos e geometrias de difrações padrões. Para filmes finos policristalinos aleatoriamente orientados, uma quantidade relativa das fases pode também ser facilmente determinada.

A espectroscopia por espalhamento Raman é uma técnica valiosa para a caracterização de materiais devido sua extrema sensibilidade ao ambiente molecular das espécies analisadas. Esta é largamente utilizada como uma ferramenta de diagnóstico para avaliação de filmes de diamante depositados pela técnica CVD. A técnica é útil porque cada alótropo do carbono tem uma assinatura Raman claramente identificável. O diamante, por exemplo, é descrito por uma banda que aparece como uma fina linha em 1332 cm^{-1} (KNIGHT, WHITE, 1988).

A técnica de espectroscopia por espalhamento Raman tem sido amplamente utilizada na caracterização de materiais, como para o diamante-CVD, com a possibilidade de identificar as diferentes formas cristalinas e amorfas. Essa técnica de caracterização é muito usada para a identificação do diamante, do grafite e de outras fases presentes na amostra (BRAGA & et al., 2008) (MAY, LUDLOW, HANNAWAY, & et.al, 2008) (WANG & et al., 2009) (SUN & et al., 2012)

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo desenvolver uma metodologia eletroanalítica para a determinação de cobre, ferro e zinco em amostras de água do Igarapé do Quarenta com o eletrodo DDB, através dos métodos de voltametria de redissolução anódica acoplada com voltametria de onda quadrada (VRA/VOQ).

2.2 Objetivos Específicos

- 1- Caracterizar morfológicamente e estruturalmente o eletrodo de diamante dopado com boro pelos métodos de RAMAN (Raman Scattering Spectroscopy), RAIOS X e MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura);
- 2- Verificar a resposta eletroquímica do DDB frente ao par redox Fe (II), Fe (III), além de quantificar a faixa de trabalho deste eletrodo;
- 3- Estudar a influência do eletrólito suporte sobre a resposta analítica dos metais cobre, ferro e zinco empregando o eletrodo DDB utilizando a VRA/VOQ;
- 4- Estudar o comportamento eletroquímico dos referidos metais por voltametria cíclica e VRA/VOQ.
- 5- Otimizar os parâmetros experimentais da VRA/VOQ para a determinação de cobre, ferro e zinco, tais como, potencial de deposição, tempo de deposição frequência e amplitude;
- 6- Desenvolver nova metodologia analítica para a determinação de cobre, ferro e zinco em amostras de água do Igarapé do Quarenta empregando eletrodo DDB e utilizando a VRA/VOQ;
- 7- Comparar os resultados das análises das amostras de água do Igarapé do Quarenta obtidos com a metodologia eletroanalítica com os resultados obtidos através do método de espectrometria de absorção atômica.

CAPÍTULO 3. METODOLOGIA

3.1 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS

- **Sistema Analisador Voltamétrico**

Os experimentos eletroquímicos realizados, neste trabalho, ocorreram em uma célula eletroquímica Metrohm 50 ml com tampa de acrílico com cinco furos para acomodação dos eletrodos. Tal célula foi constituída por três eletrodos cujo eletrodo de trabalho foi o DDB o auxiliar foi uma rede de platina já o de referência de Ag/AgCl. Tais eletrodos foram conectados a um potenciostato/galvanostato PGSTAT – AUTOLAB instalado do laboratório CATAMA (Laboratório de Catálise do Amazonas).

- **pHmetro**

As leituras de pH foram realizadas no medidor pH-metro QUIMIS modelo 0488AS, acoplado a um eletrodo combinado de vidro instalado do laboratório CATAMA.

- **Forno Micoondas**

A digestão das amostras foi feita em um forno microondas MARS modelo SW846-3015 instalado no INPA (Instituto de Pesquisas da Amazônia).

- **Espectrometro de Absorção Atômica**

O equipamento utilizado foi um Perkin Elmer modelo SIMAA 6000. Instalado no INPA.

3.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes utilizados foram de pureza analítica e de procedência Synth.

- Ácido nítrico concentrado 65% P.A
- Ácido sulfúrico 95% P.A
- Cloreto de potássio P.A
- Sulfato de cobre P.A
- Sulfato de zinco P.A

- Sulfato de ferro P.A
- Ferrocianeto de potássio P.A
- Gás nitrogênio super seco

3.2.1 Solução do Eletrólito Suporte

Realizou-se o preparo de quatro diferentes soluções do eletrólito suporte a partir da dissolução de KCl, H_2SO_4^- , CH_3COOH^- e H_3PO_4 em água Mili-Q, obtendo-se uma concentração de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, para cada uma delas. Tais soluções foram preparadas para a verificação do eletrólito suporte adequado para a metodologia a ser desenvolvida.

3.2.2 Soluções Estoque dos Metais

Três diferentes soluções estoque foram preparadas a partir da dissolução dos sais dos metais (CuSO_4 , ZnSO_4 e FeSO_4). Todas as soluções foram obtidas na concentração $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Utilizou-se como solvente uma solução de KCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. As soluções foram guardadas em geladeira e renovadas em um prazo máximo de 5 dias.

3.2.3 Gás Nitrogênio

A deaeração das soluções (remoção de oxigênio) nas medidas voltamétricas foi realizada empregando-se o gás nitrogênio super seco (WHITE MARTINS) durante 180 s.

3.2.4 Limpeza dos Materiais

Todos os materiais usados nos experimentos, como, célula eletroquímica, balões volumétricos, béqueres, foram previamente lavados e deixados por 24 horas em uma solução de ácido nítrico 10% e então lavados com água deionizada antes do uso.

3.3 ELETRODO DDB

Os eletrodos DDB, 1,0 X 1,0 cm foram produzidos no LABEMAC/INPE (Laboratório de Materiais Carbonosos/ Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais). Os mesmos foram produzidos a partir de um reator de filamento quente pela técnica CVD. Os filmes foram crescidos em placas de titânio jateadas com pérolas de vidro e previamente cortadas na dimensão supracitada. A superfície do titânio jateado garante melhor adesão do filme de diamante pela maior área efetiva de reação e a melhora da ancoragem mecânica. Na seqüência, a superfície foi limpa com acetona em banho de ultrassom e preparada para o crescimento por semeadura com pó de diamante (0,25 μm) suspenso em hexano.

A Figura 9 apresenta um esquema da parte externa e interna do reator que foi utilizado neste trabalho para a deposição de diamante dopado, e que se encontra em operação no LABEMAC do INPE para crescimento de filmes dopados com boro.

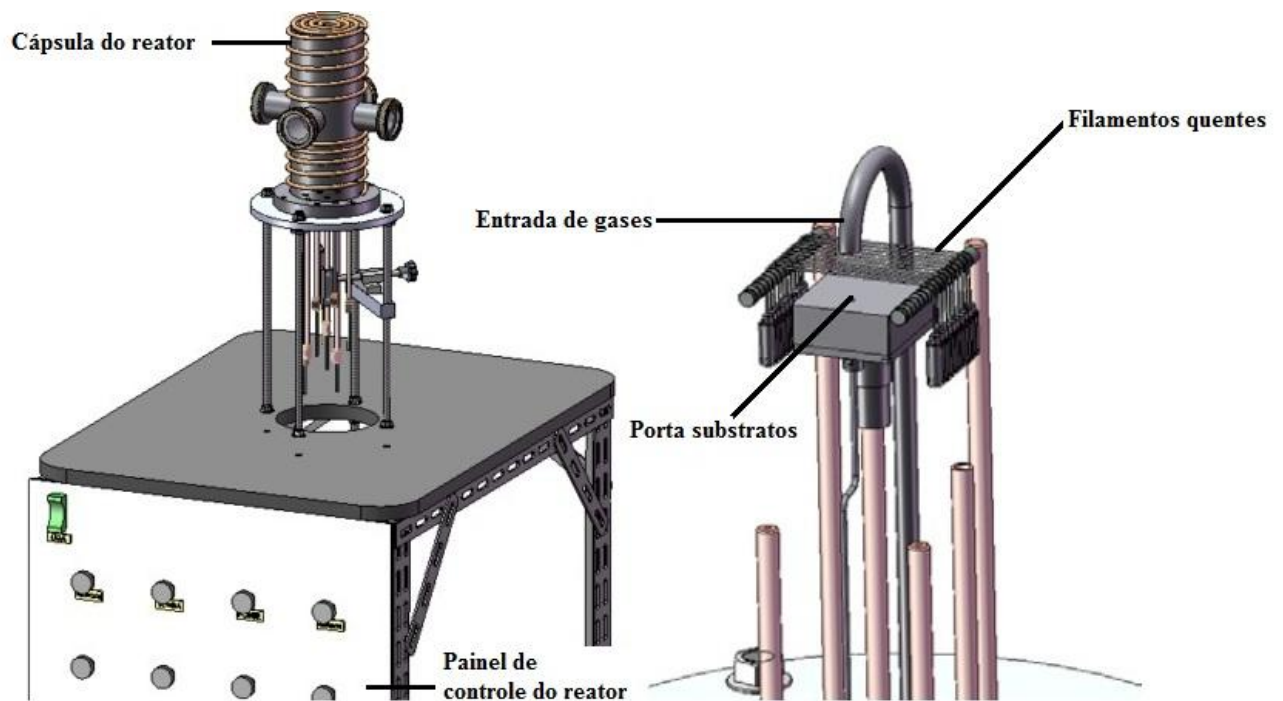


Figura 9: Reator CVD de filamento quente para crescimento de filmes de diamante. Fonte: (MIGLIORINI, 2011).

A temperatura de deposição foi atingida com aplicação de corrente nos filamentos. Os substratos de titânio foram posicionados no porta substrato a uma distância de 6 mm do filamento e mantidas a uma temperatura de aproximadamente 650 °C durante 10 h. A pressão total dos gases mantida no reator foi 40 torr.

Para a dopagem dos filmes de DDB, faz-se passar hidrogênio através de um borbulhador contendo óxido bórico (B_2O_3) dissolvido em metanol (CH_3OH), o qual é arrastado até a entrada dos gases no reator. Para o arraste do boro contido no borbulhador é necessário controlar parâmetros que o influenciam diretamente, como por exemplo, a pressão do hidrogênio, o fluxo de hidrogênio e a temperatura. A temperatura do borbulhador é um dos parâmetros mais importantes, pois ela está diretamente ligada à pressão de vapor do metanol. O fluxo de hidrogênio para o interior do reator foi controlado através de um rotâmetro que foi mantido em 40 sccm, a pressão do hidrogênio no borbulhador foi mantida em 750 Torr e a temperatura em 30 °C.

Como foi dito acima a dopagem com boro foi realizada através da adição de B_2O_3 ao CH_3OH dentro do borbulhador. Quando o B_2O_3 é dissolvido em CH_3OH , trimetilborato $(CH_3O)_3B$ é produzido, sendo, provavelmente, a substância contendo boro adicionada à fase gasosa de crescimento. Esta dopagem foi realizada durante o processo de crescimento do filme de diamante. Foi preparada uma solução de 30.000 ppm de átomos de boro em relação aos átomos de carbono do metanol.

3.3.1 Limpeza do Eletrodo

Após cada experimento realizou-se a limpeza do eletrodo de trabalho. Tal ocorreu por um procedimento eletroquímico por voltametria cíclica onde foram feitas varreduras nos potenciais de -2 V a 2 V por 30 minutos. Utilizou-se como solução de limpeza H_2SO_4 0,5 mol. L^{-1} .

3.4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.4.1 Caracterizações Estruturais e Morfológicas do DDB

Para o estudo das caracterizações morfológicas e estruturais dos filmes foram utilizadas técnicas MEV, DRX e Espectroscopia de Espalhamento Raman . Essas técnicas foram importantes para o estudo dos filmes DDB, pois foi possível analisar as características morfológicas, bem como a qualidade e estrutura dos mesmos. Abaixo segue uma breve descrição dessas técnicas utilizadas.

- **MEV:** As análises MEV foram realizadas em um microscópio da QUANTA 250, instalado no Laboratório de técnicas mineralógicas situado no departamento de geociências da UFAM. As imagens foram capturadas em toda a superfície do eletrodo, nas bordas para verificar possíveis delaminações e no centro visto que este local é utilizado durante as análises. As capturas foram realizadas em diversos aumentos sendo eles 24X; 30X;1000X e 10000X.

- **DRX:** Os difratogramas DRX obtidos neste trabalho foram realizados em um sistema Philips, contendo um gerador PW-1830 e um controlador de difratômetro PW-1840, com monocromador de grafite e radiação $\text{CuK}\alpha$, localizado no LABEMAC/INPE. Os valores de 2θ utilizados na varredura variaram de 30° a 90° .
- **Espectroscopia de Espalhamento RAMAN:** Os espectros de espalhamento Raman, nesta dissertação, foram obtidos usando um equipamento MicroRaman Sistema 2000 da Renishaw, no LAS/INPE. A energia de excitação do laser de Ar^+ foi de 2,41 eV, correspondente ao comprimento de onda de 514,5 nm. A profundidade de penetração do laser é da ordem de 5 μm . Essa técnica foi importante para a identificação das fases de carbono diamante e não diamante presentes nos filmes depositados, bem como para avaliar a qualidade destes filmes em relação ao crescimento de diamante cristalino.

3.4.2 Caracterizações Eletroquímicas do Eletrodo de Diamante Dopado com Boro

As caracterizações eletroquímicas dos filmes DDB foram realizadas conforme descrito abaixo.

- **Janela de Potencial:** Tal ensaio foi realizado, na célula eletroquímica cujos eletrodos estavam imersos em solução de KCl , 1 mol.L^{-1} , sem agitação. As voltametrias cíclicas foram realizadas em varreduras de potencial no intervalo de -3 a 3 V com uma velocidade de varredura igual a 10 mV/s
- **Reversibilidade:** Tais medidas eletroquímicas foram realizadas em soluções de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1 mmol.L^{-1} , tal soluto foi dissolvido em solução de KCl 1 mol.L^{-1} . Os ensaios de voltametria cíclica foram obtidos em varredura de potencial no intervalo de -0,15 V a 0,75 V, além disso, cada ensaio foi realizado nas velocidades de varredura encontrada no intervalo de 5 a 100 mV/s.

3.4.3 Estudo dos Parâmetros da Célula Eletroquímica

Neste trabalho, será atribuído ao nome parâmetros da célula eletroquímica às variáveis presentes na célula eletroquímica, que podem afetar a análise. Tendo sido estudado, nesta ocasião, o efeito de determinados eletrólitos suporte conforme descrito abaixo.

- **Verificação do eletrólito suporte:** Tal estudo foi realizado em quatro tipos de eletrólitos suporte todos na concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, pra tanto, preparou-se soluções de H_2SO_4 ; CH_3COOH ; H_3PO_4 e KCl , todas as soluções foram preparadas com reagentes de pureza analítica da marca nuclear, além disso, utilizou-se água mili-Q para tal procedimento. Tais eletrólitos serviram como solventes para o preparo de diferentes soluções de CuSO_4 as quais foram submetidas a análises de voltametrias de redissolução anódica seguidas por onda quadrada. Para este procedimento utilizou-se a programação da VRA/VOQ com potencial de deposição $-0,2 \text{ V}$, tempo de deposição 180s, tempo de equilíbrio 60 s, frequência 50 Hz, amplitude 70 mV, potencial inicial $-0,2 \text{ V}$ e potencial final $0,4 \text{ V}$.

3.4.3 Estudo dos Parâmetros da VRA e VOQ

Neste trabalho, entende-se como parâmetros da VRA e VOQ as variáveis que possivelmente venham a influenciar no sinal em corrente obtidos durante tais análises. Tal estudo foi realizado para cada solução estoque de metal, Cu, Fe e Zn separadamente. Os parâmetros estudados foram potencial de deposição, tempo de deposição, tempo de equilíbrio, frequência e amplitude. A busca pelos melhores parâmetros teve início a partir de parâmetros pré-fixados para cada metal conforme descrito na Tabela 2.

TABELA 2: Parâmetros da VRA/VOO preestabelecidos

Metal	Potencial de deposição (V) (Edep)	Tempo de deposição (s)	Tempo de Equilíbrio (s) (teq)	Frequência (Hz) <i>f</i>	Amplitude (mV) <i>a</i>
Cu	-0,1	60	60	50	70
Fe	0,1	60	60	50	70
Zn	-0,2	60	60	50	70

A partir dos parâmetros preestabelecidos, realizou-se a variação de cada parâmetro cujo critério de escolha foi à análise dos perfis voltamétricos das curvas obtidas, ou seja, não foi considerado apenas o maior sinal em corrente como fator relevante para escolha de um parâmetro, outras características como menor ruído e largura da curva também foram considerados (DURANTE, 2008) (LANGELOTH et al., 2010) (PEDROSA, CODOGNOTO, & AVACA, 2003) (WOTTER, 2010). Os parâmetros foram otimizados, um por vez, conforme a sequência mostrada na Tabela 2, de modo que ao encontrar um melhor parâmetro, este foi fixado e variou-se o seguinte e assim sucessivamente.

3.4.4 Coleta da Água

As amostras de água foram coletadas na região do Igarapé do Quarenta situada no distrito industrial de Manaus. Tais amostras foram identificados da seguinte forma:

- Amostra EM: Coletada no condomínio Eliza Miranda localizado no bairro distrito industrial;
- Amostra AB: Coletada ao lado da Evadin na Avenida Buriti;
- Amostra JA: Coletada na Rua Manaus 2000 no bairro Japiim próximo a sede da SEDUC (Secretaria de Educação).

Tais amostras foram coletadas em garrafas PET previamente limpas e esterilizadas com solução HNO_3 10% e conservadas em geladeira por um tempo máximo de 7 dias.

Vale salientar que não é objetivo desta pesquisa caracterizar ambientalmente esta região do Igarapé do Quarenta, o foco desta pesquisa está em aplicar a metodologia elaborada em tais amostras e validar a partir de um comparativo com análises realizadas por absorção atômica.

3.4.5 Digestão das Amostras

As amostras de água coletadas no Igarapé do Quarenta, previamente filtradas, foram submetidas a um processo de digestão ácida, para tal procedimento, foram inseridos 5 mL de HNO_3 concentrado e destilado em 45 mL das referidas amostras individualmente. Posteriormente as amostras foram colocadas no forno microondas MARS modelo SW846-3015 por 1 h.

3.4.6 Análise por Espectrometria de Absorção Atômica

As análises das águas por absorção atômica foram realizadas no INPA. Tais análises ocorreram em triplicata com as amostras previamente digeridas.

3.4.7 Análise por VRA e VOQ

A partir, dos parâmetros otimizados, os mesmos lotes de amostras utilizados na análise 3.4.6 foram submetidos a análises por VRA e VOQ. Os resultados foram comparados e analisados estatisticamente a partir das respectivas médias e desvios.

3.4.8 Validação

A validação foi realizada conforme os procedimentos descritos DOQ-CGCRE-008/2003 (INMETRO, 2003). Foram calculados os limites de detecção e quantificação além de ensaios de repetitividade.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterizações Morfológica, Estrutural e Eletroquímica dos Filmes DDB

4.1.1 Caracterizações Morfológicas e Estruturais dos Filmes DDB

Os eletrodos de diamante dopados com boro, utilizados para o desenvolvimento desta pesquisa foram produzidos no LABEMAC/INPE. Estes eletrodos foram produzidos em lotes de quatro amostras, sendo necessário, para esta pesquisa, um total de dois lotes. Ambos os lotes foram produzidos com 30000 ppm de concentração de dopante por um tempo de 10h de deposição. As demais condições de crescimento já foram descritas na parte experimental.

Através das imagens MEV dos filmes DDB, pode-se inferir que os mesmos cresceram em toda área do substrato sem presença de fissuras. Este fato é relevante, pois um problema comum relacionado ao crescimento de diamante em substratos de titânio encontra-se na diferença entre os coeficientes de expansão térmica destes dois materiais, sendo para o titânio $0,86 \times 10^{-5}$ ($1/^\circ\text{C}$) e para o diamante $0,71 \times 10^{-5}$ ($1/^\circ\text{C}$) (MIGLIORINI, 2011). Outro problema relacionado com o crescimento DDB relaciona-se com a formação de fases intermediárias como hidreto e carbeto de titânio. Estes fatores em conjunto, fragilizam as amostras e são responsáveis pela formação de rachaduras e delaminações nos filmes de diamante (BRAGA et al., 2008). Portanto o crescimento de diamante sobre substratos de titânio foi um grande desafio onde a obtenção do êxito foi possível através do ajuste dos parâmetros experimentais os quais foram descritos no item 3.3 desta dissertação.

Morfologicamente observa-se visualmente na Figura 10 que grãos de diamante microcristalinos são dominantes nos filmes DDB, tais grãos são formados por cristais bem facetados com orientação cristalográfica preferencial (111) os mesmos grãos encontram-se aleatoriamente orientados. As características morfológicas descritas favorecem a rugosidade

do filme que é eletroquimicamente importante, pois como foi verificado por Pleskov et.al (2005) eletrodos com superfícies mais rugosas são mais reversíveis. Além disso, o aumento da rugosidade implica na melhora da área eletroquímica do eletrodo que resulta na elevação da resposta em corrente do eletrodo.

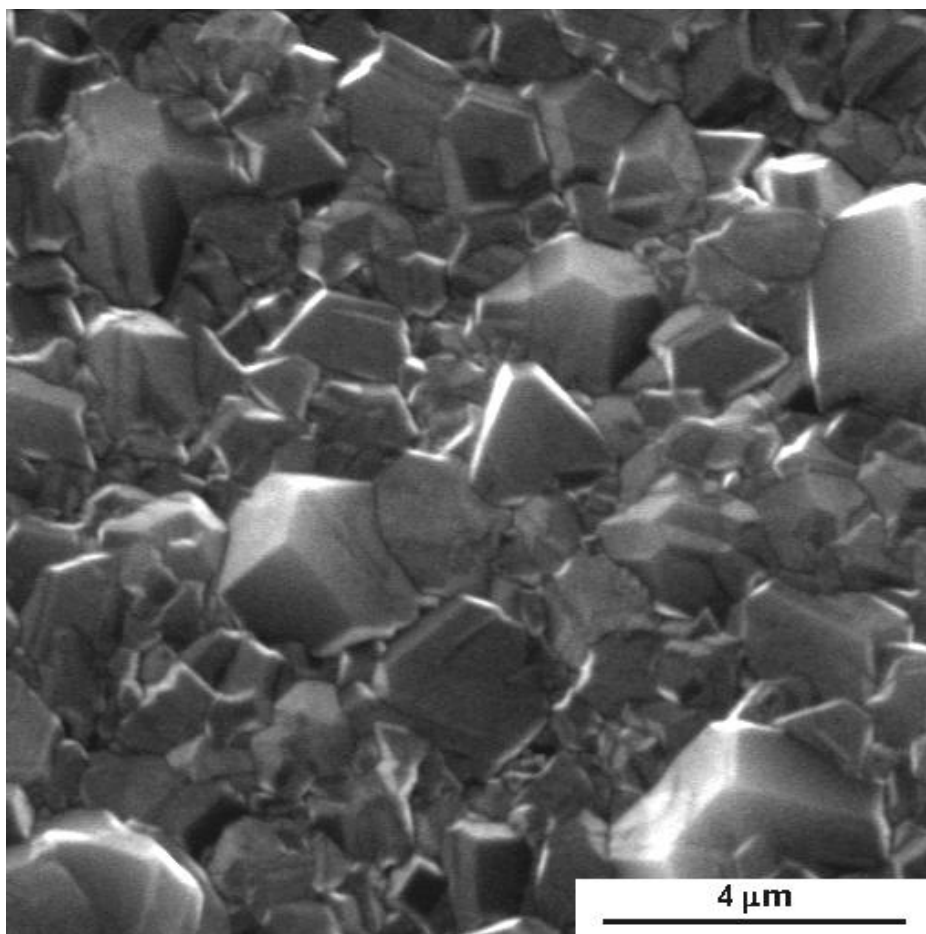


Figura 10: Imagem MEV da superfície do filme de diamante crescido em substrato de titânio com nível de dopagem 30000 ppm por um tempo de deposição de 10h

O espectro de espalhamento Raman (Figura 11), para filmes DDB, mostrou a presença da linha característica do diamante em 1332 cm^{-1} a qual corresponde à vibração do fônon de primeira ordem do diamante (KNIGHT, 1989).

É bem relevante notar o surgimento da banda em 1200cm^{-1} que no caso de filmes de diamante dopado com boro, é atribuída à desordem induzida na estrutura do diamante devido à incorporação de boro (WANG et al., 2009), esta banda confirma a dopagem do filme de diamante, o nível de dopagem dos filmes utilizados nesta dissertação corresponde à concentração de boro de $1,5 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ obtida por medidas eletroquímicas (curvas Mott-Schottky) em trabalhos anteriores (SILVA, 2001)

Pode-se observar também o aparecimento de uma banda em torno de 500 cm^{-1} , esta banda pode ser atribuída aos modos de vibração de pares de boro, o que pode causar alguma distorção na rede do diamante (MAY et al., 2008).

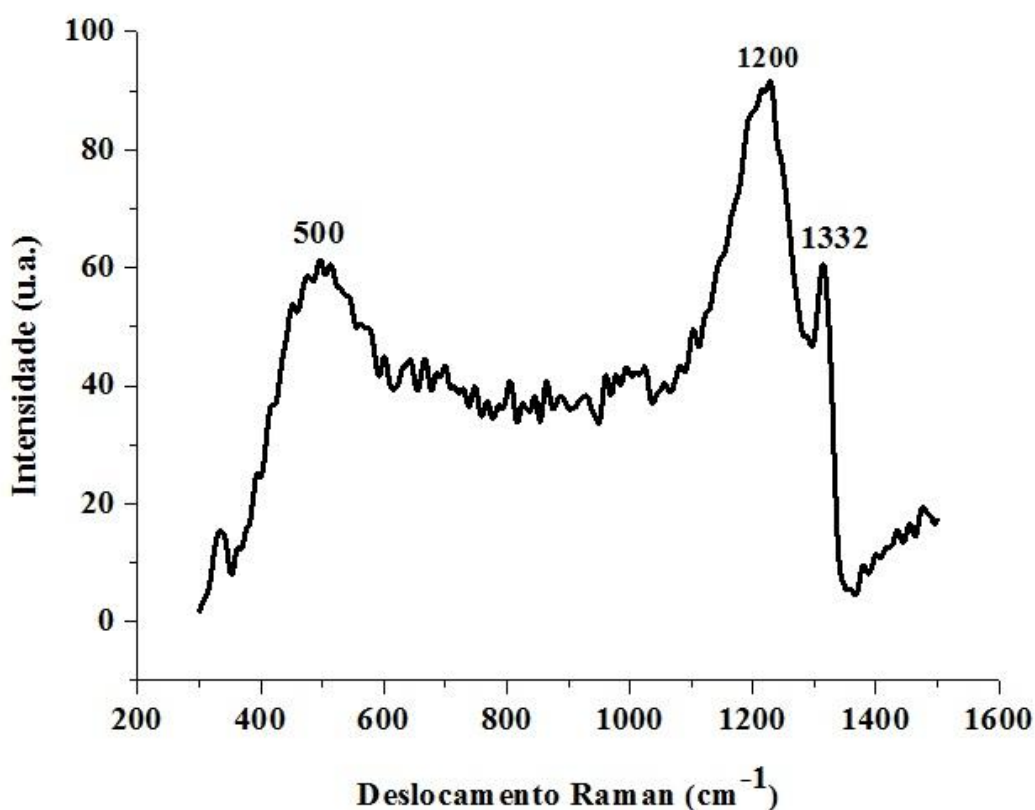


Figura 11: Espectro Raman de filme DDB crescido em substrato de titânio com nível de dopagem 30000 ppm por um tempo de deposição de 10h

Através do espectro de Raios X, mostrado na Figura 12 é possível observar os picos em 2θ correspondente a 44° e $75,5^\circ$ correspondentes a difrações do plano do diamante (111) e (220), confirmando a cristalinidade deste material. O difratograma mostra a formação da fase TiC (220) (311) (222) (SUN et al., 2012) . Esta fase TiC é oriunda da difusão do carbono presente na atmosfera reacional para a matriz de titânio.

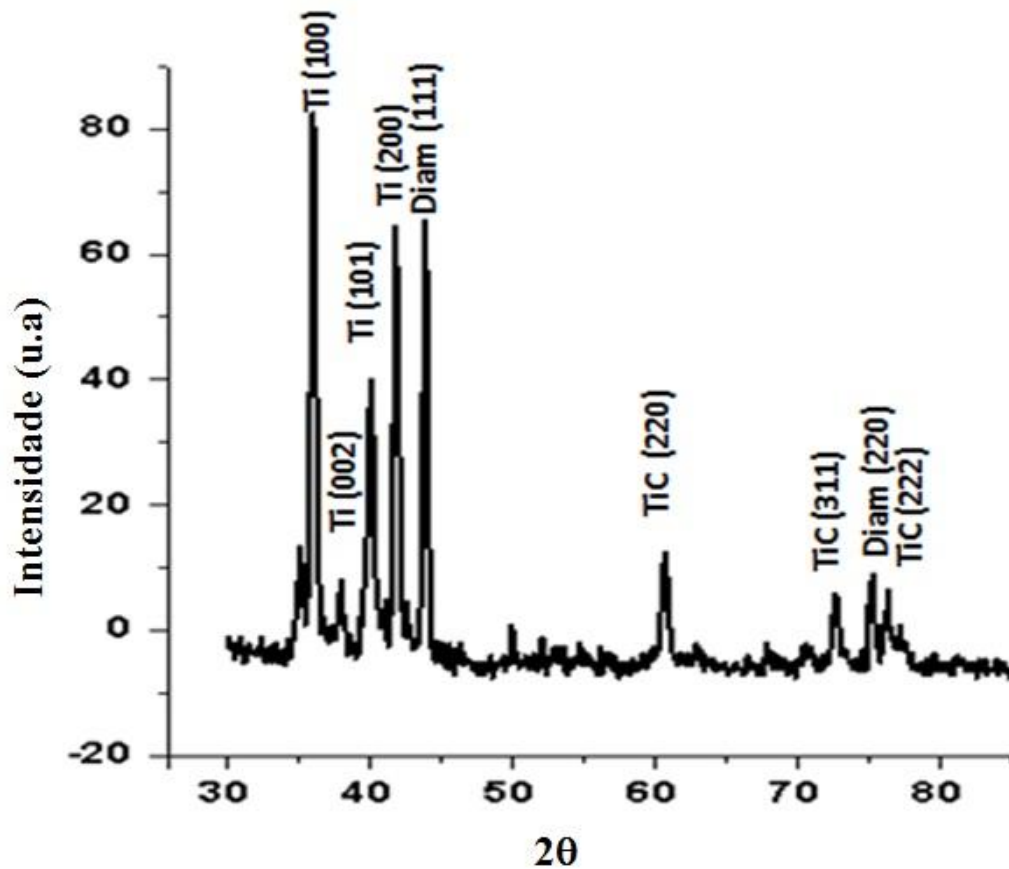


Figura12: Espectro Raios X do filme DDB com nível de dopagem 30000 ppm por um tempo de deposição de 10h.

4.1.2 Caracterização Eletroquímica e Cálculo de Área ativa dos Eletrodos de DDB

Neste item da dissertação serão apresentadas as análises dos resultados referentes à caracterização eletroquímica do eletrodo por voltametria cíclica e o estudo da área ativa dos eletrodos de diamante dopado com boro.

4.1.2.1 Janela de Potencial do DDB

A Janela de potencial, também denominada faixa de trabalho é um importante parâmetro a ser analisado uma vez que define a região que permite a detecção de reações de oxi-redução. Este teste foi realizado através de voltametria cíclica com varredura de potencial no intervalo de -3 V e 3 V e velocidade de varredura 10 mV/s. Conforme pode-se verificar na Figura 13, a faixa de trabalho encontra-se aproximadamente no intervalo entre -2 V e 2 V, isso significa que o eletrodo DDB permite a detecção de substâncias que possuem potenciais bem mais positivos ou negativos sem que ocorra a interferência da eletrólise da água.

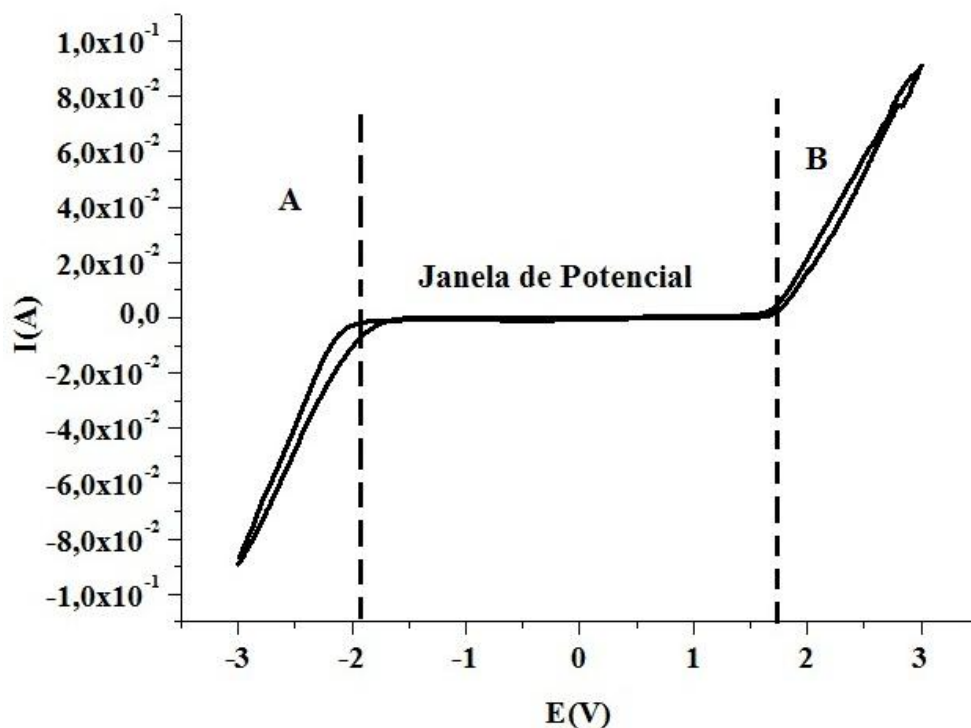
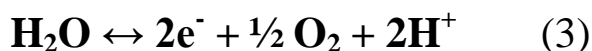


Figura 13: Voltamograma cíclico para o eletrodo de diamante dopado com boro em KCl 1,0 mol.L⁻¹.

A partir do gráfico é possível inferir uma janela de potencial de aproximadamente 4 V. Além disso, é possível observar as regiões A e B onde ocorrem os processos de redução e oxidação da água respectivamente conforme as equações:



Os sinais em corrente gerados a partir das reações supracitadas podem mascarar o sinal em corrente gerado por qualquer analito que apresente potenciais de oxidação e redução nessas regiões, limitando, deste modo, as possibilidades de detecção do analito. Porém, o eletrodo de diamante dopado com boro apresenta uma vantagem intrínseca que é o fato de os processos de oxidação e redução da água ocorrer em altos potenciais ampliando assim a faixa de trabalho.

A Figura 14 mostra um comparativo entre as faixas de trabalho dos eletrodos DDB, carbono vítreo e mercúrio. Conforme demonstrado, o eletrodo DDB apresenta ampla faixa de trabalho quando comparado com os outros dois, este aspecto é imensamente vantajoso uma vez que possibilita a oxidação e redução de substâncias em altos potenciais. A exemplo de tais substâncias pode-se citar o H_5IO_6 cujo potencial de redução é + 1,60 V e o PbO_2 + 1,45 V (SKOOG et al., 2005), tais substâncias possuem potenciais de redução inseridos na faixa de trabalho do DDB e fora das faixas dos demais eletrodos sendo impossível os processos de redução dessas substâncias nos eletrodos de carbono vítreo e mercúrio.

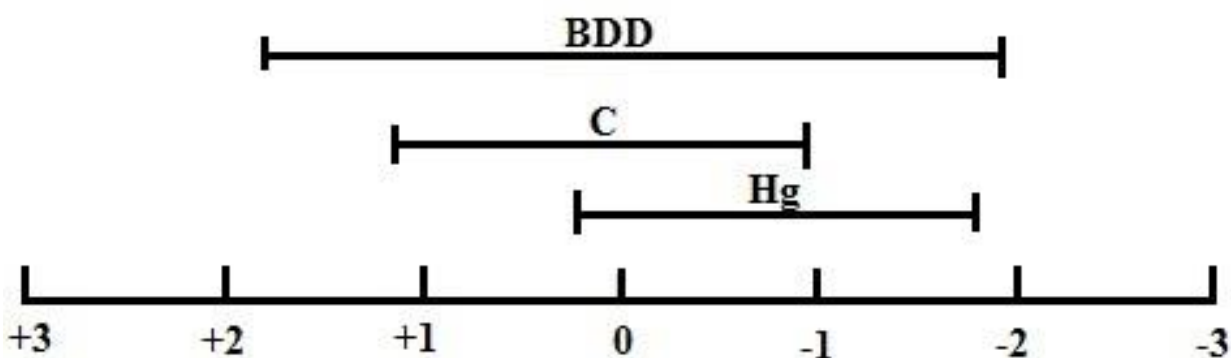


Figura 14: Faixas de trabalho para três tipos de eletrodos em $\text{KCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$. (Adaptado: BARD et al,2001)

É importante destacar também que o eletrodo DDB possui baixa corrente de fundo que permite a detecção de analitos com irrelevante interferência de corrente capacitiva.

4.1.2.2 Área Ativa e Reversibilidade do DDB

A figura 15 apresenta o voltamograma cíclico para o eletrodo DDB. Os experimentos foram realizados em uma solução de $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ em $\text{KCl } 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ com uma velocidade de varredura variando no intervalo de 5 a 100 mVs^{-1}

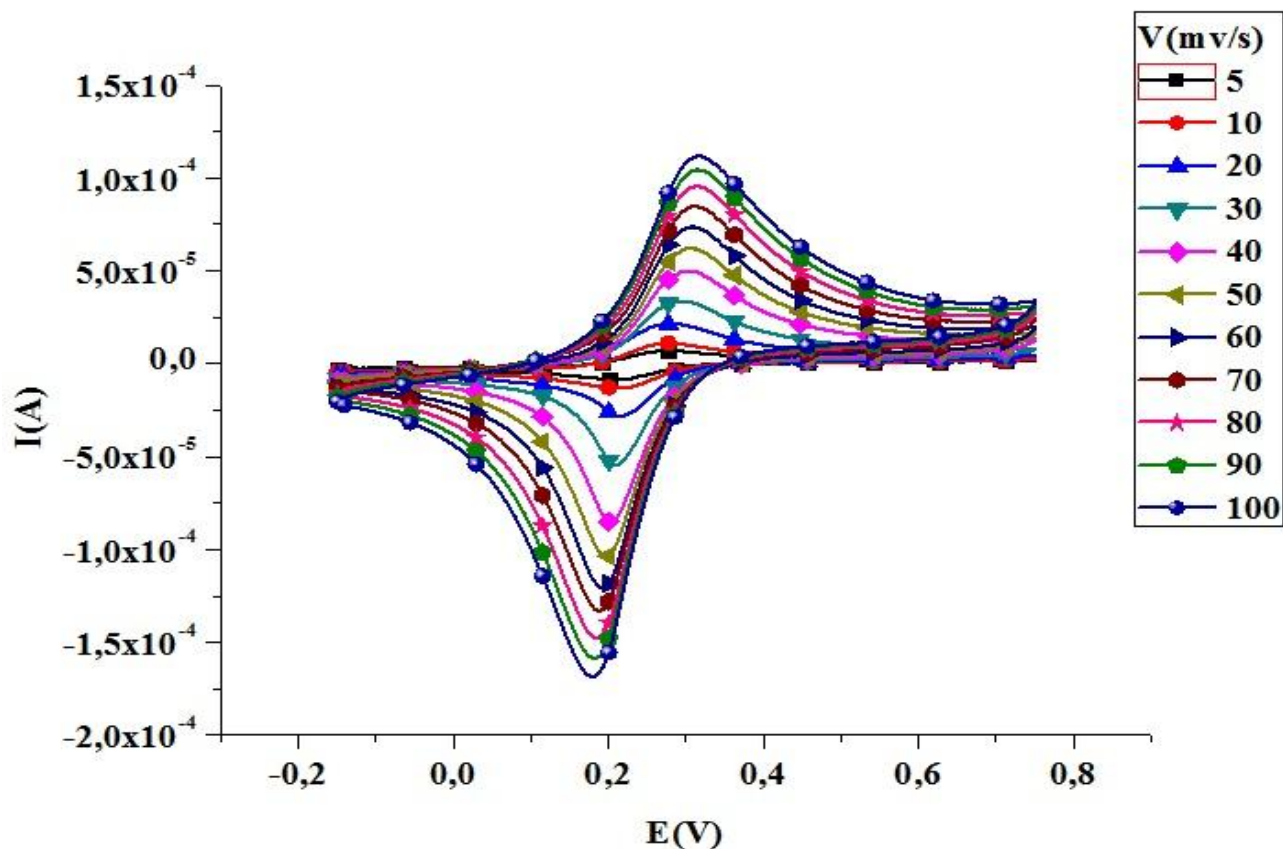


Figura 15: Voltamogramas cíclicos em $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ em $\text{KCl } 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ apresentados em diferentes velocidades de varredura.

Para a realização dos ensaios o primeiro potencial aplicado foi de $-0,2\text{V}$ x Ag/AgCl , onde foi possível observar a ocorrência de uma pequena corrente catódica que aproxima-se de zero a medida que a varredura prossegue. Essa corrente inicial surge da redução da água para formar hidrogênio e hidroxilas. Em $0,18$ e $0,34$ é possível verificar os picos em corrente para a redução e oxidação do ferro respectivamente, conforme a equação:



A partir dos valores de corrente obtidos no voltamograma cíclico apresentado na Figura 14 a área ativa do eletrodo foi calculada utilizando a equação de Randles-Sevcik:

$$I_p = 2,686 \times 10^5 n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (5)$$

Utilizando para o valor de coeficiente de difusão do ferrocianeto de potássio o valor $7,26 \times 10^{-6}$ (CATTERAL, MORRIS, GLADMAN, et al, 2001) encontrou-se a área ativa do eletrodo igual a $1,37 \text{ cm}^2$, este resultado satisfatório pode ser justificado a partir da análise das características morfológicas observadas na imagem obtida por MEV (Figura 10), tais como a predominância dos grãos de diamante microcristalinos, aleatoriamente orientados, formados por cristais bem facetados com preferencial orientação cristalográfica (111), tais características favorecem a rugosidade do filme, o que resulta em uma área ativa maior.

Em adição aos estudos já descritos, a cinética eletroquímica do filme DDB foi analisada. O objetivo foi verificar a resposta dos eletrodos DDB de acordo com os critérios de reversibilidade de reações de oxi-redução apresentados na seção 1.4.1 desta dissertação. Com a finalidade de discutir a reversibilidade dos sistemas diamante/ $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ foram analisados os potenciais de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}), as intensidades das correntes de pico anódico (I_{pa}) e catódico (I_{pc}) em função da velocidade de varredura (v).

A observação da Figura 15 evidencia que um aumento na velocidade de varredura de potencial acarreta um aumento das intensidades das correntes de pico catódico e anódico. Verifica-se que há um deslocamento do pico anódico para potenciais mais positivos e do pico catódico para o sentido de potenciais menores, o mesmo comportamento para o DDB também foi observado por Braga 2008.

Utilizando os critérios de quase reversibilidade já abordados na seção 1.4.1, foram confirmadas para o filme DDB as características de quase reversibilidade. Esta confirmação deu-se pela observação de critérios como a separação entre os picos anódicos e catódicos, que aumenta com o aumento da velocidade de varredura; ou o potencial de pico catódico, E_{pc} , que varia caminhando no sentido de valores de potenciais mais negativos como uma função do aumento da velocidade de varredura e, ainda, a corrente de pico catódica que também

aumenta com a raiz quadrada da velocidade de varredura (GREEF, 1985). Isto pode ser observado nos resultados apresentados nos gráficos das Figuras 16 e 17.

O gráfico apresentado na Figura 16 mostra a variação de ΔEP com a velocidade de varredura, (v) para os filme DDB em solução 1 mmol.L^{-1} de Ferrocianeto/ 1 mol.L^{-1} KCl. A sua observação revela que ΔEP aumenta quando a velocidade de varredura é aumentada. A projeção da linha neste gráfico mostra que esta caminha para um valor próximo de $0,06 \text{ V}$ em baixas velocidades de varredura. Isto mostra que, nesta condição, esse eletrodo aproxima-se da reversibilidade. Os valores de ΔEP podem ser tomados como critério de reversibilidade, mesmo quando se desviam do valor teórico, desde que este desvio não seja muito grande (PLESKOV, 2005). Logo, pode-se inferir da análise deste critério o filme é quase-reversível.

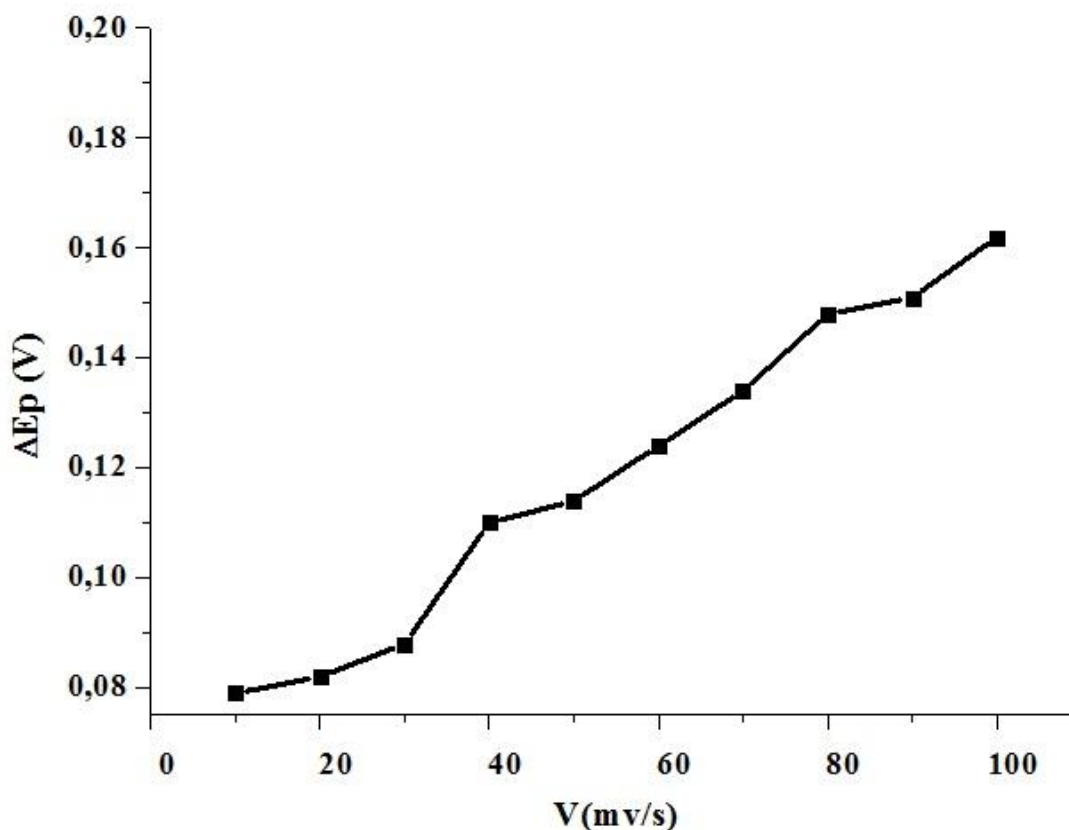


Figura 16: Relação entre ΔEP e velocidade de varredura dos eletrodos obtidos em solução 1 mM de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ / 1 mmol.L^{-1} KCl.

O comportamento da corrente de pico anódica (IPa) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) para o eletrodo em solução de ferrocianeto, é mostrado na Figura 17. Nesta figura, pode se observar que houve um aumento linear da corrente de pico anódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura. O fato do gráfico (IPa x $v^{1/2}$) apresentar uma reta confirma que a relação $IPa/v^{1/2}$ independe da velocidade de varredura, sendo este um critério de reversibilidade. Este resultado sugere que o eletrodo deve ser reversível apenas a baixas velocidades de varredura.

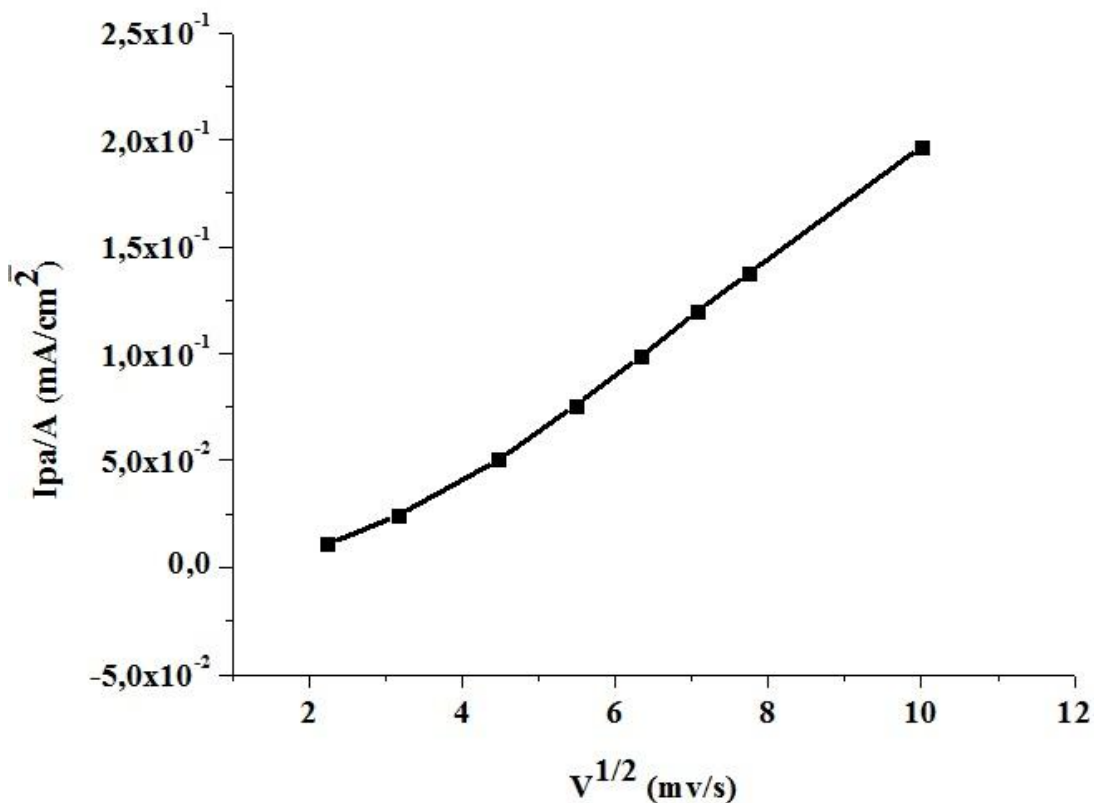


Figura 17: Relação entre corrente de pico anódica e raiz quadrada da velocidade de varredura dos eletrodos obtidos em solução 1 mM de $K_4Fe(CN)_6$ / 1mmol.L⁻¹ KCl.

Apesar deste último critério apresentado apontar para a reversibilidade dos sistemas analisados, pode-se concluir que o conjunto de características apresentadas leva a concluir que o sistema DDB/ $K_4Fe(CN)_6$ é um sistema quase- reversível.

A quase-reversibilidade das reações de oxi-redução investigadas com este eletrodo de diamante pode ser resultante da baixa velocidade de transferência de elétrons sobre este eletrodo, insuficiente para manter o equilíbrio das espécies na interface eletrodo/solução.

4.1.2.3 Efeito do Pré-Tratamento Superficial do Eletrodo DDB

Conforme a literatura (FERREIRA, SILVA, CORAT, & TRAVA-AIROLDI, 2002) (SUN et al., 2012) uma das importantes características do DDB é a não necessidade de tratamento superficial antes do uso. Porém, observou-se que em uma sucessão de ciclos não existia reprodutibilidade dos sinais em corrente de pico como mostra a Figura 18,

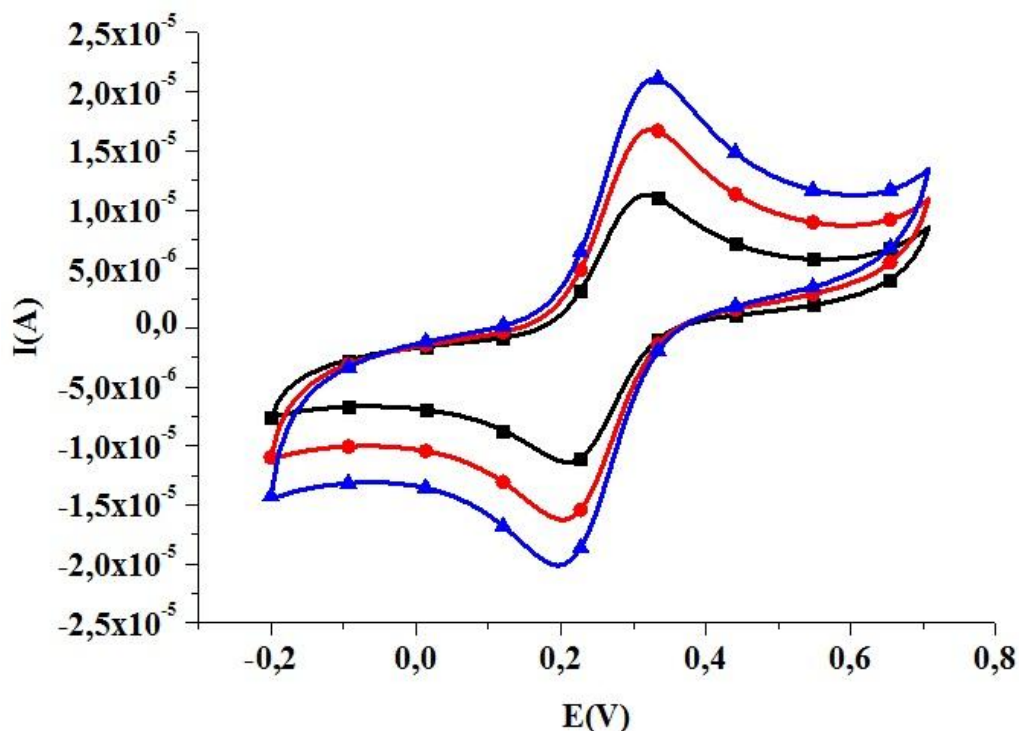


Figura 18: Voltamogramas cíclicos em $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ em $\text{KCl } 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Velocidade de varredura 30 mV/s .

Um comportamento semelhante foi observado por Panizza, Michaus, Cerisola & Comninellis (2006) ao realizar cinco voltamogramas cíclicos em solução de 2-naftol $1,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹ em H₂SO₄ 1,0 mol.L⁻¹, mas a atividade do eletrodo foi restabelecida após uma polarização anódica na solução do analito.

Estudos realizados por Salazar-Banda et al. (2006) demonstraram que ao aplicar um pré-tratamento ao eletrodo DDB é possível alcançar resultados reprodutíveis. Tal tratamento consiste na polarização do eletrodo em H₂SO₄ 0,5 mol. L⁻¹ por 30 minutos em potencial de + 0,3 V/ECS, este procedimento é denominado polarização anódica. Após este processo é importante, também, realizar a polarização catódica em potencial de -0,3V nas mesmas condições anteriores.

A Figura 19 mostra voltamogramas cíclicos obtidos a partir da análise de K₃Fe(CN)₆ em KCl 1,0 mol.L⁻¹ após o pré- tratamento catódico do filme DDB. Este procedimento foi realizado conforme o procedimento adotado por Salazar-Banda et al. (2006). Como demonstra a Figura 19 após o tratamento catódico o eletrodo apresentou resultados reprodutíveis devido à renovação da superfície do eletrodo.

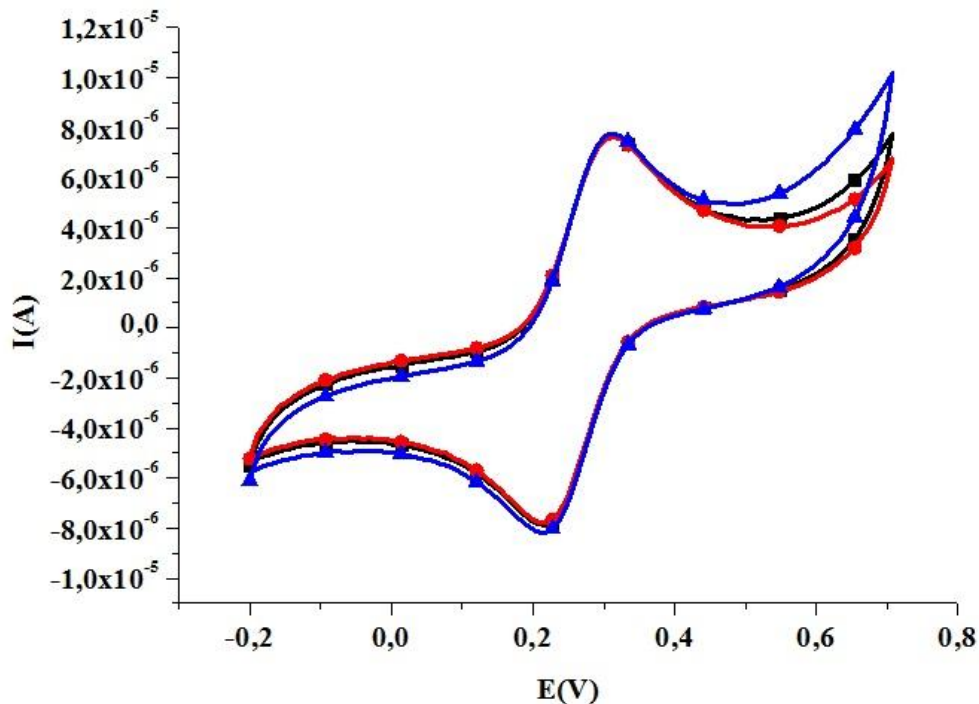


Figura 19: Voltamogramas cíclicos obtidos após tratamento catódico em $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ em $\text{KCl } 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. Velocidade de varredura 30 mv/s .

4.2 Resposta Eletroquímica do Eletrodo DDB para Diferentes Eletrólitos Suporte

O eletrólito suporte é um importante parâmetro a ser considerado sobre a resposta eletroanalítica, pois tem influência na intensidade da corrente de pico (AGOSTINHO, NETO, VILLAMIL, & ARANHA, 2004). Desta forma testou-se diferentes eletrólitos suporte com concentração $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$: CH_3COOH ; H_2SO_4 , H_3PO_4 e KCl . As análises foram realizadas por VRA/VOQ em quatro diferentes soluções de CuSO_4 1 mmol.L^{-1} preparadas com cada eletrólito suporte. Os ensaios foram feitos a partir da seguinte programação para VRA/VOQ: $E_{\text{dep}} = -0,1 \text{ V}$, tempo de deposição = 60 s , $t_{\text{eq}} = 60 \text{ s}$, $f = 50 \text{ Hz}$ e $a = 70 \text{ mV}$

A figura 20 mostra a resposta em corrente para reação de oxidação do cobre em soluções de diferentes eletrólitos suporte.

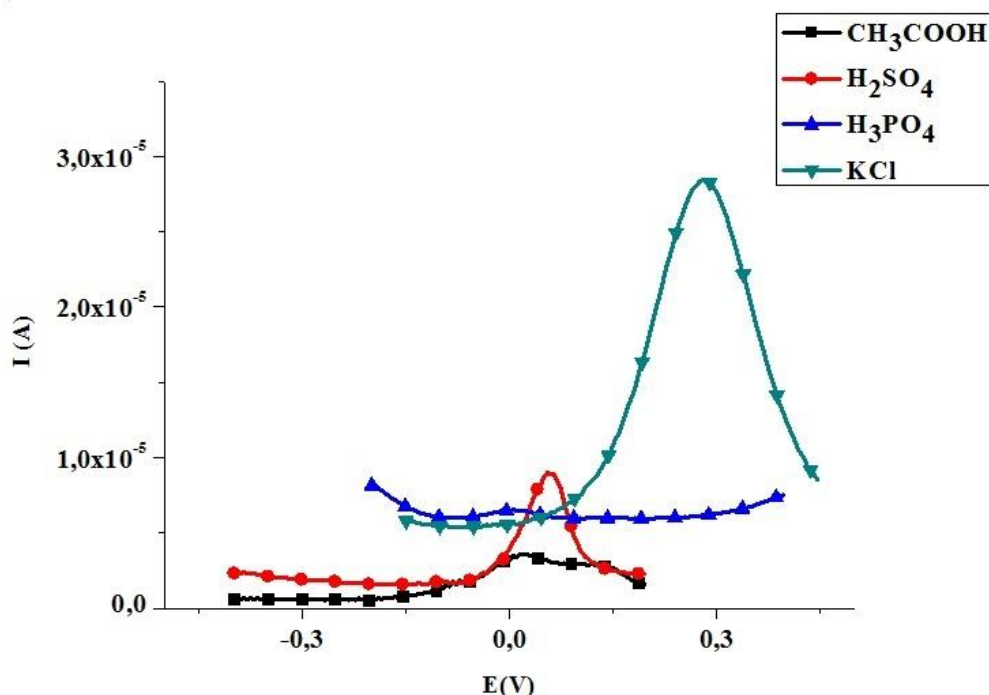


Figura 20: Resposta analítica VOQ/VRA para íons cobre na presença de diferentes eletrólitos suporte. Edep = -0,1V, tempo de deposição = 60 s, teq = 60 s, $f = 50$ Hz e $a = 70$ mv

A análise dos voltamogramas mostra que a definição do pico de oxidação do cobre em CH_3COOH e H_3PO_4 foi comprometida devido à baixa intensidade da corrente de pico. O ácido sulfúrico proporcionou uma melhora na corrente, porém, o pico foi deslocado para potenciais negativos. Observa-se que o KCl favoreceu a intensidade da corrente de pico, sendo este escolhido para dar continuidade aos estudos. Vale salientar que o mesmo comportamento foi observado para as análises de Zinco e Ferro.

4.3 Comportamentos Voltamétrico do Cobre, Ferro e Zinco

Os voltamogramas foram obtidos por voltametria cíclica a partir da varredura anódica e catódica em soluções de CuSO_4 , ZnSO_4 , e FeSO_4 1mmol.L^{-1} em velocidades de varredura variando no intervalo de 5 a 100 mV/s.

As análises das soluções dos metais por voltametria cíclica foi importante para verificar os potenciais redox de cada analito. Vale salientar que os valores dos potenciais de oxidação e redução dos três metais (Cu, Fe e Zn) foram encontrados a partir das análises por voltametria cíclica de cada metal. Os voltamogramas estão apresentados nas Figuras 21, 22 e 23. É importante destacar ainda, que os valores de potenciais redox, foram determinados considerando o voltamograma realizado em velocidade de 10 mV/s para cada metal.

A Figura 21 mostra os voltamogramas cíclicos para os processos redox do cobre. A varredura partiu do potencial de -0,6 V até 0,0 V, posteriormente realizou-se a varredura no sentido inverso de 0,0 V até -0,6 V. Cada ciclo foi obtido em velocidades diferentes iniciando em 5 mV/s e finalizando em 100 mV/s.

A varredura no sentido anódico (-0,6 V a 0,0 V) revela o sinal em corrente associado à oxidação dos íons Cu^0 a Cu^{2+} . Este pico de corrente relaciona-se com o potencial em que este processo ocorre, tal potencial é denominado potencial de oxidação cujo valor é -0,23 V. Na varredura no sentido catódico (0,0 V a -0,6 V) o pico de corrente catódico e o potencial catódico associado igual a -0,35 V.

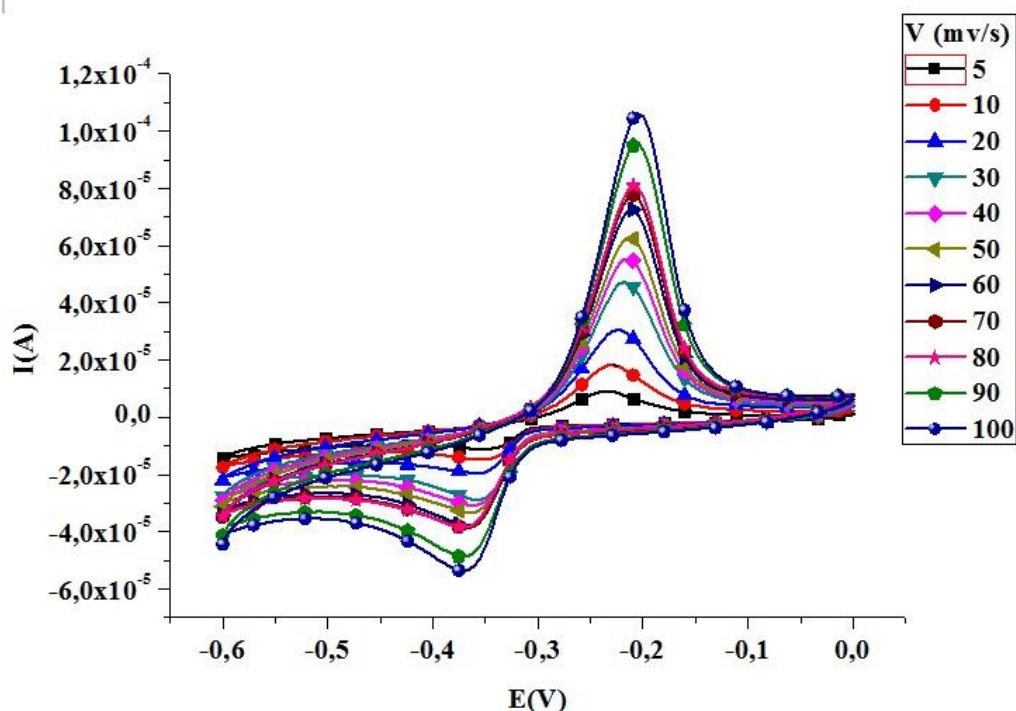


Figura 21: Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura em solução 1mmol.L^{-1} de CuSO_4 em $\text{KCl } 1\text{mol. L}^{-1}$

A Figura 22 apresenta os voltamogramas cíclicos para os processos redox do zinco. A varredura partiu do potencial de $-1,6 \text{ V}$ até $-1,1 \text{ V}$, posteriormente realizou-se a varredura no sentido inverso de $-1,1$ até $-1,6 \text{ V}$. Cada ciclo foi obtido em velocidades diferentes iniciando em 5mV/s e finalizando em 100mV/s .

A varredura no sentido anódico ($-1,6 \text{ V}$ a $-1,1 \text{ V}$) revela o sinal em corrente associado à oxidação dos íons Zn^0 a Zn^{2+} . Este pico de corrente relaciona-se com o potencial em que este processo ocorre, tal potencial é denominado potencial de oxidação cujo valor é $-1,26 \text{ V}$. Na varredura no sentido catódico ($-1,1 \text{ V}$ a $-1,6 \text{ V}$) o pico de corrente catódico e o potencial catódico associado igual a $-1,36 \text{ V}$.

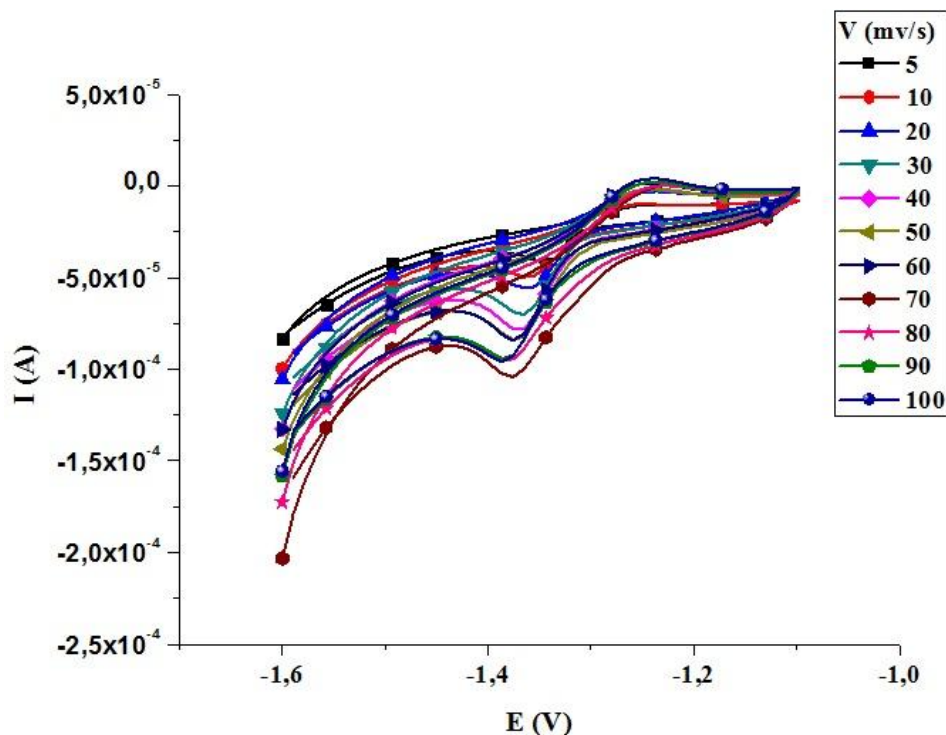


Figura 22: Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura em solução 1mmol.L^{-1} de ZnSO_4 em $\text{KCl } 1\text{mol. L}^{-1}$

A Figura 23 mostra os voltamogramas cíclicos para os processos redox do ferro. A varredura partiu do potencial de -1,6 V até -1,1 V, posteriormente realizou-se a varredura no sentido inverso de -1,1 até -1,6 V. Cada ciclo foi obtido em velocidades diferentes iniciando em 5mV/s e finalizando em 100mV/s.

A varredura no sentido anódico (-0,2 V a 0,8 V) revela o sinal em corrente associado à oxidação dos íons Fe^0 a Fe^{2+} . Este pico de corrente relaciona-se com o potencial em que este processo ocorre, tal potencial é denominado potencial de oxidação cujo valor é 0,30 V. Na varredura no sentido catódico (0,8 V a -0,2 V) o pico de corrente catódico e o potencial catódico associado igual a 0,20 V.

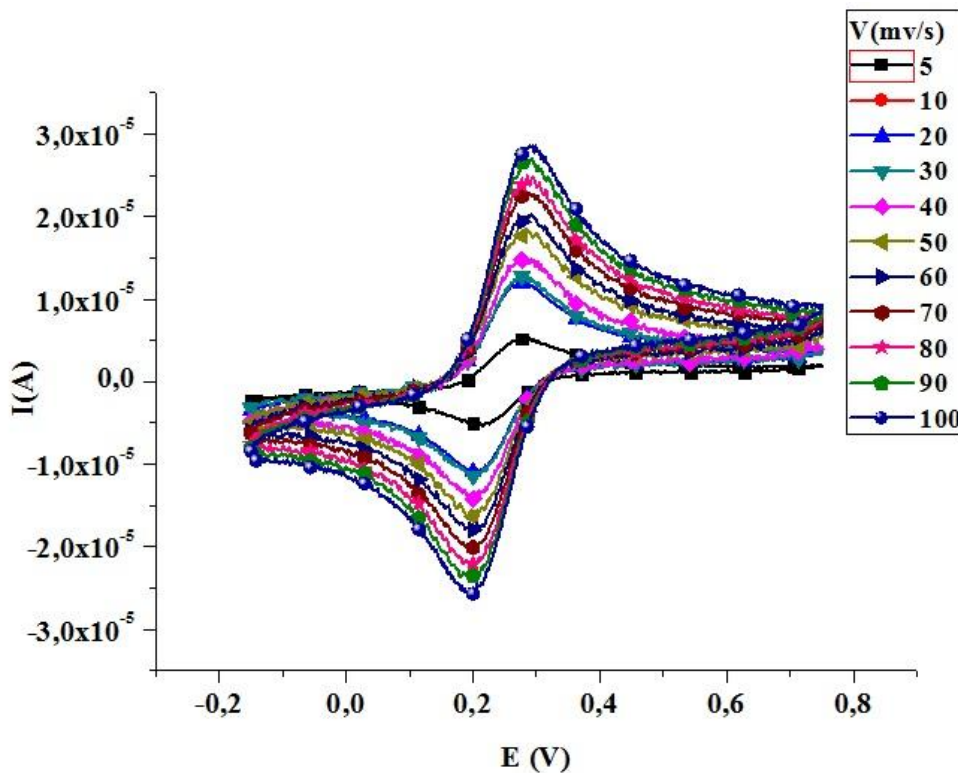


Figura 23: Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura em solução 1mmol.L^{-1} de FeSO_4 em $\text{KCl } 1\text{mol. L}^{-1}$

Como já foi mencionado, as análises por voltametria cíclica são importantes para o conhecimento dos potenciais redox dos metais em questão. Essas informações serão pontos de partida para os estudos de potenciais de deposição (parâmetro da VRA). Para os valores de potenciais de deposição, o equipamento utilizado nas análises, potenciostato/galvanostato PGSTAT – AUTOLAB realiza o arredondamento automático dos valores para apenas uma casa decimal, deste modo, os valores encontrados para os potenciais redox do cobre, ferro e zinco serão utilizados conforme consta na Tabela 3.

TABELA 3: Potenciais de pico catódicos e anódicos para cobre, ferro e zinco

Analito	Epc (V)	Epa (V)
Cu	-0,3	-0,2
Zn	-1,4	-1,3
Fe	0,2	0,3

4.4 Otimização dos parâmetros voltamétricos

4.4.1 Potencial de deposição

O desenvolvimento de uma metodologia eletroanalítica requer a otimização dos parâmetros que possam influenciar na resposta do eletrodo. Portanto, foi realizado o estudo dos parâmetros da VOQ, como potencial de deposição (E_{dep}), frequência (f) e amplitude de pulso (a).

O efeito do potencial de deposição foi estudado no intervalo de (-0,3 a 0,3) V em solução de CuSO_4 1mmol.L^{-1} em KCl 1mol.L^{-1} . Conforme descrito no item 3.4.3 desta dissertação, os estudos voltamétricos tiveram como ponto de partida parâmetros inicialmente preestabelecidos, deste modo, para o estudo do efeito do potencial de deposição utilizou-se tempo de deposição = 60 s, $t_{\text{eq}} = 60$ s, $f = 60$ Hz, $a = 70$ mV. Os resultados estão apresentados na Figura 24.

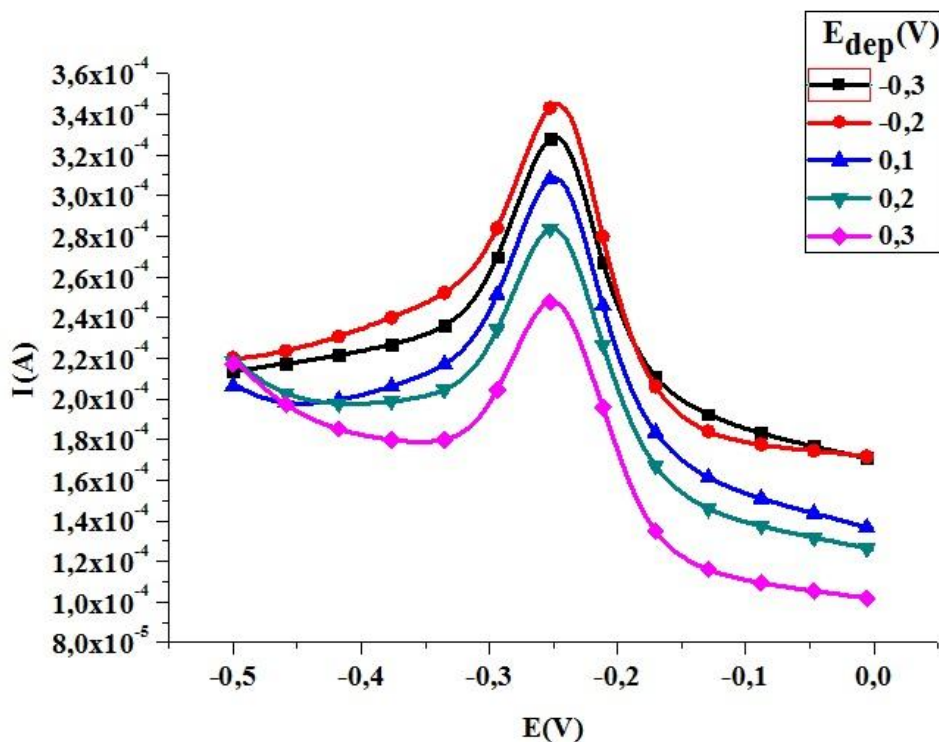


Figura 24: Relação entre potencial de deposição e corrente de pico obtidos em solução 1 m mol.L⁻¹ de CuSO₄/ 1 mol.L⁻¹ KCl.

Em algumas pesquisas que abordam desenvolvimento de metodologias eletroanalíticas (PEDROSA et al., 2003) (DURANTE, 2008) (WOTTER, 2010), verifica-se que os pesquisadores ao escolher um melhor parâmetro voltamétrico não baseiam-se apenas na observação da maior corrente de pico, eles consideram importante outros fatores como menor ruído e menor largura da curva, esse conjunto de fatores considerados para a escolha de um parâmetro voltamétrico é retratado como perfil voltamétrico.

A partir da análise dos voltamogramas da Figura 24, o melhor perfil voltamétrico e sinal de corrente para o cobre foi obtido com potencial de deposição -0,2 V, o que demonstra que o analito reduz em maior extensão neste potencial. Até o presente momento, não há na literatura trabalhos para detecção de cobre por VRA/VOQ utilizando DDB com as mesmas condições utilizadas nesta dissertação. Porém, Ashrafi & Vytras (2012) desenvolveram novo procedimento para determinação de cobre por VRA/VOQ em água utilizando eletrodo de

pasta de carbono revestido com filme de antimônio, neste trabalho foi utilizado $E_{dep} = -0,5 \text{ V}$ por 60 s.

O estudo do potencial de deposição para o zinco foi realizado variando-se o potencial de deposição no intervalo de -1,8 a -1 V em solução de $\text{ZnSO}_4 \text{ } 1 \text{ mmol.L}^{-1}$ em $\text{KCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$. Para o tempo de deposição utilizou-se $t = 60 \text{ s}$, $t_{eq} = 60 \text{ s}$, $f = 60 \text{ Hz}$, $a = 70 \text{ mV}$. Os resultados estão apresentados na Figura 25. A análise desta figura permite inferir que o potencial de deposição -1,8 V apresenta o melhor perfil voltamétrico. Resultado aproximado foi encontrado por Pinheiro (2011) ao realizar especificação de zinco em fluidos biológicos por VRA/VOQ utilizando eletrodo de carbono vítreo revestido com filme de bismuto, a autora utilizou $E_{dep} = -1,6 \text{ V}$. Langeloth et al. (2010) utilizaram DDB para determinar zinco por VRA/VOQ em solução tampão de amônia os autores utilizaram $E_{dep} = -1,4 \text{ V}$. Portanto, para um mesmo analito o potencial de deposição pode variar em função do eletrodo utilizado ou da matriz, porém tais valores são aproximados.

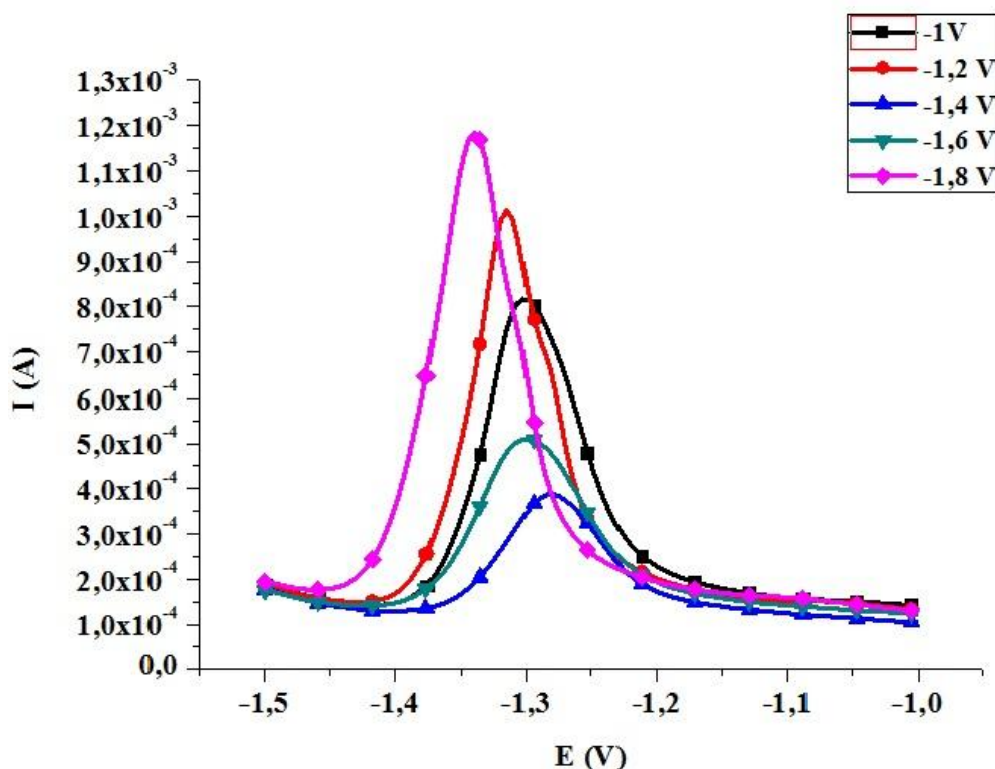


Figura 25: Relação entre potencial de deposição e corrente de pico obtidos em solução de $\text{ZnSO}_4 \text{ } 1 \text{ mmol.L}^{-1} / \text{KCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

A Figura 26 mostra o estudo do potencial de deposição para o ferro que foi realizado variando-se o potencial de deposição no intervalo de -0,2 a 0,2 V em solução de FeSO_4 1 mmol.L^{-1} em $\text{KCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$. Para o tempo de deposição utilizou-se = 60 s, $t_{\text{eq}} = 60 \text{ s}$, $f = 60 \text{ Hz}$, $a = 70 \text{ mV}$.

Para otimização do potencial de deposição do ferro foram aplicados potenciais de -0,2 a 0,2 V, conforme mostrado na Figura 26, tendo sido o mesmo selecionado em -0,1 V, onde foi registrada a maior intensidade de corrente. Este valor de potencial é o mesmo encontrado por Wotter (2010) e por Vandenberg e Obata (2001).

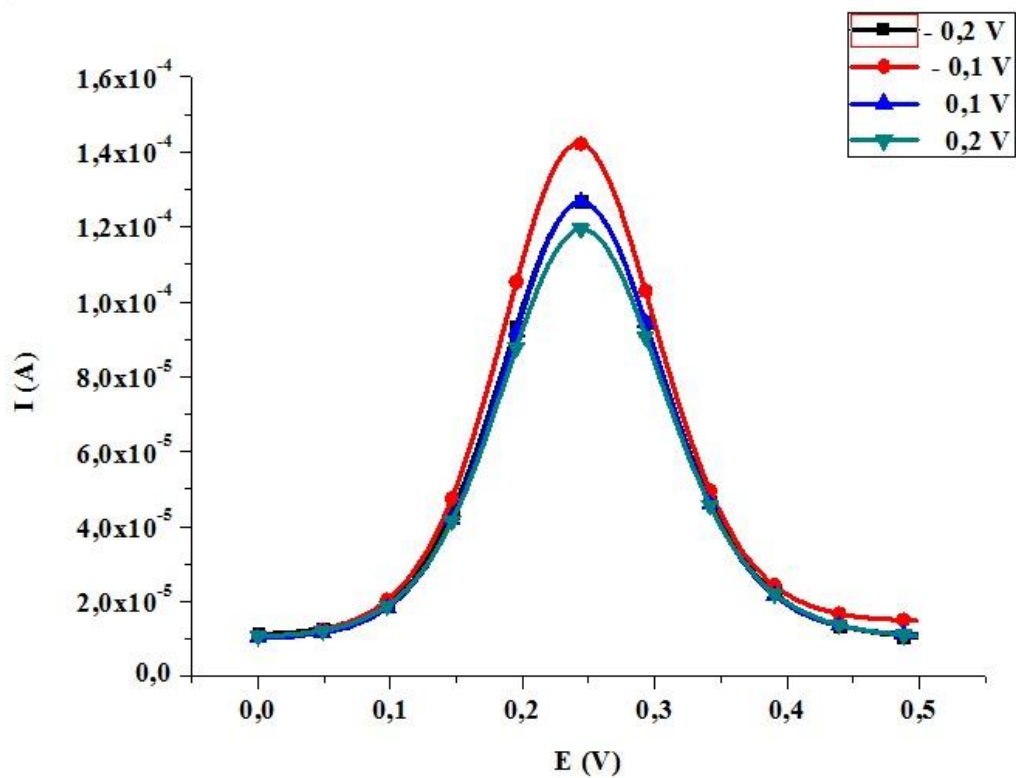


Figura 26: Relação entre potencial de deposição e corrente de pico obtidos em solução de FeSO_4 1 mmol.L^{-1} / $\text{KCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

4.4.2 Tempo de Deposição

Na seqüência do estudo dos parâmetros voltamétricos está o tempo de deposição. Este parâmetro foi estudado no intervalo de 40 a 260 s. Os Edep utilizados foram os que apresentaram melhor perfil voltamétrico no estudo descrito na seção 3.4.1 sendo eles Edep (Cu) = -0,2 V, Edep (Zn) = -1,8 V e Edep (Fe) = -0,1 V para Fe. Para o $t_{eq} = 60$ s, $f = 60$ Hz, $a = 70$ mV.

O tempo de deposição também é um parâmetro relevante a ser considerado, uma vez que está relacionado com o espaço de tempo que o analito terá para reduzir na superfície do eletrodo. As análises deste parâmetro para os analitos em estudo apresentaram comportamento semelhante o qual pode ser verificado na Figura 27.

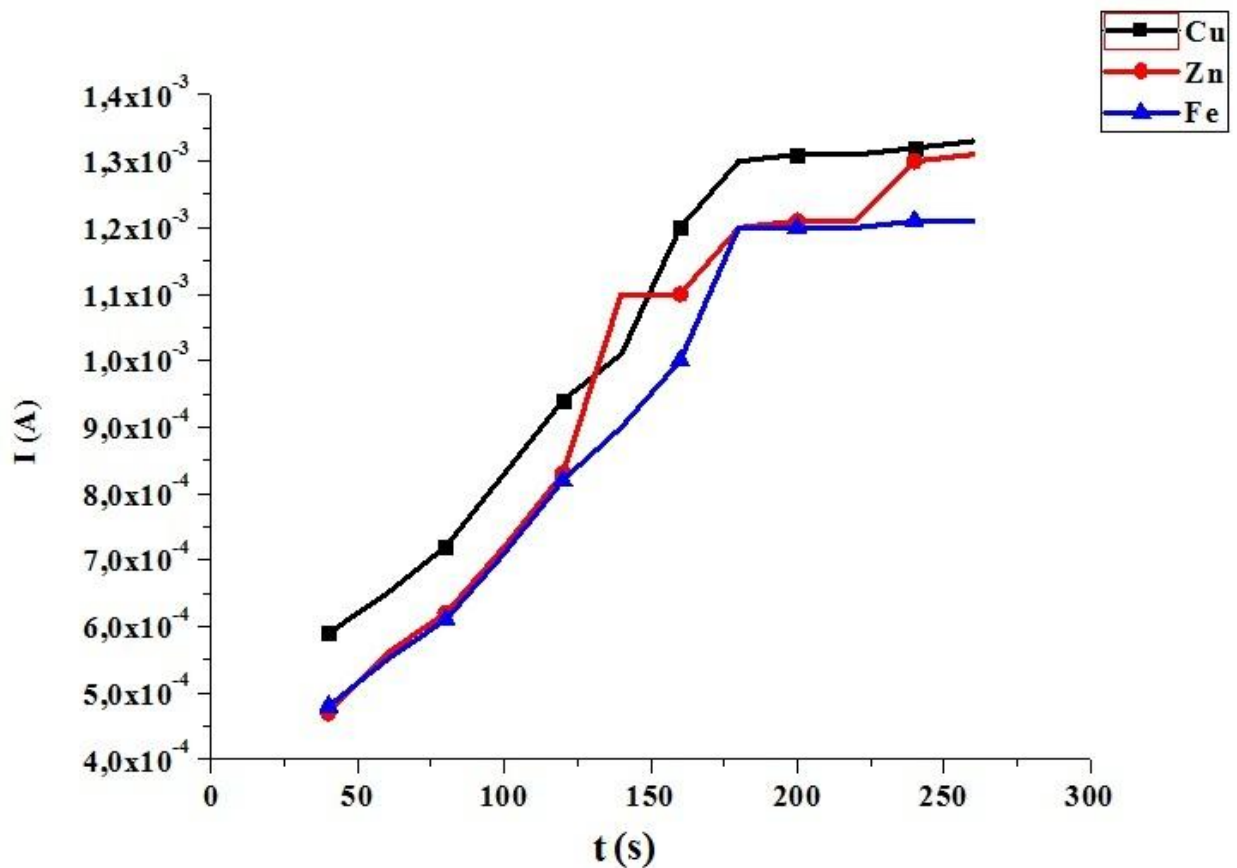


Figura 27: Dependência da corrente de pico com o tempo de deposição para CuSO₄ 1mmol. L⁻¹ em KCl 1mol.L⁻¹

A análise do gráfico permite afirmar que até 180 s de deposição a corrente e o tempo estabelecem uma relação crescente, no entanto após este tempo de deposição verifica-se que a corrente de pico não é aumentada consideravelmente o que pode estar associado à supersaturação de íons na superfície do eletrodo. Deste modo, o tempo de deposição utilizado nesta dissertação foi 180 s.

4.4.3 Freqüência

A freqüência da onda quadrada é um importante parâmetro da VOQ, pois determina a intensidade dos sinais e sensibilidade do método (PEDROSA et al., 2003). O efeito da freqüência foi estudado, para cada metal, no intervalo de 8 a 100 Hz, os potenciais de deposição utilizados foram: $E_{dep}(\text{Cu}) = -0,2 \text{ V}$, $E_{dep}(\text{Zn}) = -1,8 \text{ V}$ e $E_{dep}(\text{Fe}) = -0,1 \text{ V}$ para Fe. O tempo de deposição foi 180s , $t_{eq} = 60 \text{ s}$, $a = 70 \text{ mV}$. Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 28.

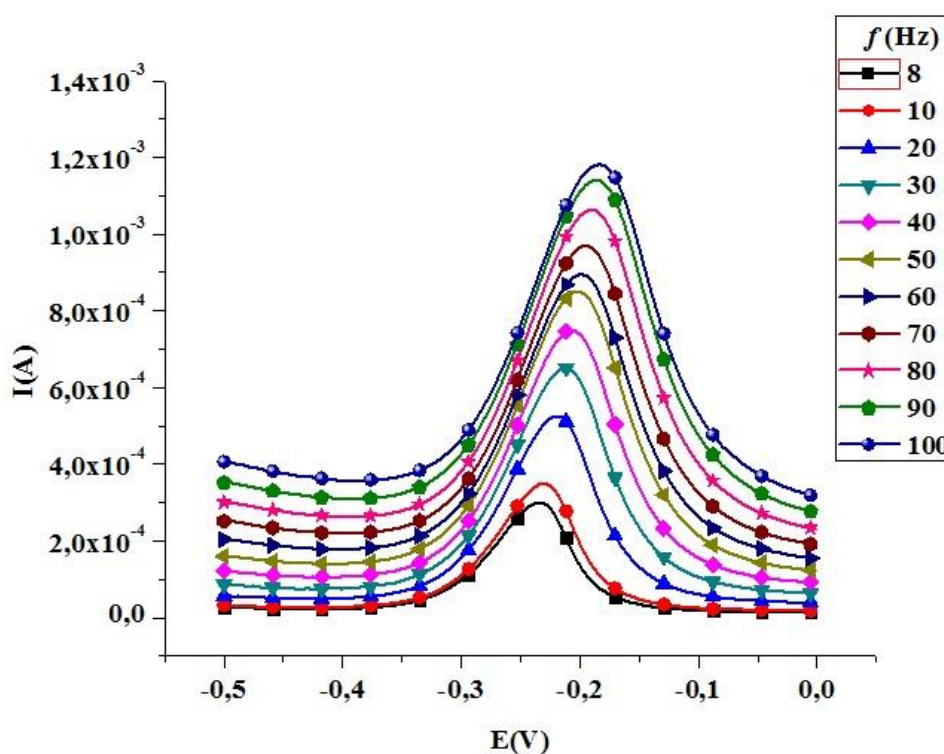


Figura 28: Dependência da corrente de pico com a frequência para CuSO_4 1 mmol. L^{-1} em $\text{KCl } 1 \text{ mol. l}^{-1}$.

Como pode ser observado na Figura 28, os voltamogramas de onda quadrada obtidos para Cu^{2+} em função da variação da frequência demonstram que com o aumento no valor da frequência, ocorre um aumento proporcional na intensidade de corrente de pico e também ocorre o deslocamento dos potenciais de pico para regiões menos negativas. No entanto, frequências acima de 90 Hz não influenciam de maneira significativa na intensidade do sinal. O aumento da frequência está associado a varreduras de potencial ocorrendo em altas velocidades, este fato pode ser prejudicial para análise, pois além do deslocamento do pico prejudicar a seletividade do método, foi observado por (YAMADA et al., 2008) durante um estudo voltamétrico de espécies inorgânicas de As^{3+} e As^{5+} que altas velocidades de varredura prejudicam a redissolução da espécie, os autores observaram que o arsênio depositado na superfície do eletrodo não era completamente oxidado ocasionando distorção na forma do

pico de corrente. A partir das considerações anteriormente citadas escolheu-se como frequência de trabalho 60Hz para análise de íons cobre.

Conforme os gráficos apresentados na Figura 29 para o ferro e zinco a frequência ideal encontrada foi 70 Hz onde os valores acima deste, não demonstram significativos aumentos de corrente.

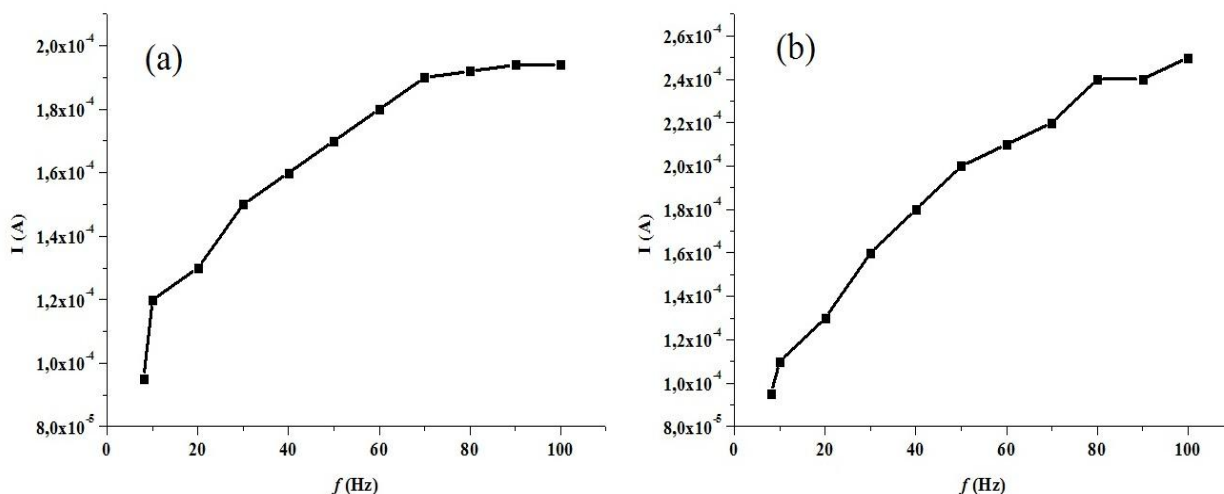


Figura 29: Dependência da corrente de pico com a frequência para ferro (a) e zinco (b) 1 mmol. L^{-1} em $\text{KCl } 1 \text{ mol. l}^{-1}$.

4.4 Amplitude dos Pulsos

O último parâmetro a ser otimizado foi a amplitude dos pulsos, a qual foi variada no intervalo de 10 a 100 mV. Os potenciais de deposição utilizados foram: $E_{\text{dep}}(\text{Cu}) = -0,2 \text{ V}$, $E_{\text{dep}}(\text{Zn}) = -1,8 \text{ V}$ e $E_{\text{dep}}(\text{Fe}) = -0,1 \text{ V}$ para Fe. O tempo de deposição foi 180s, $t_{\text{eq}} = 60 \text{ s}$, $f_{\text{Cu}} = 60 \text{ Hz}$, $f_{\text{Zn}} = 70 \text{ Hz}$, $f_{\text{Fe}} = 70 \text{ Hz}$.

Nas figuras 30, 31 e 32 são mostrados os voltamogramas de onda quadrada de soluções de cobre, ferro e zinco, 1mmol. L^{-1} respectivamente para diferentes valores de amplitude.

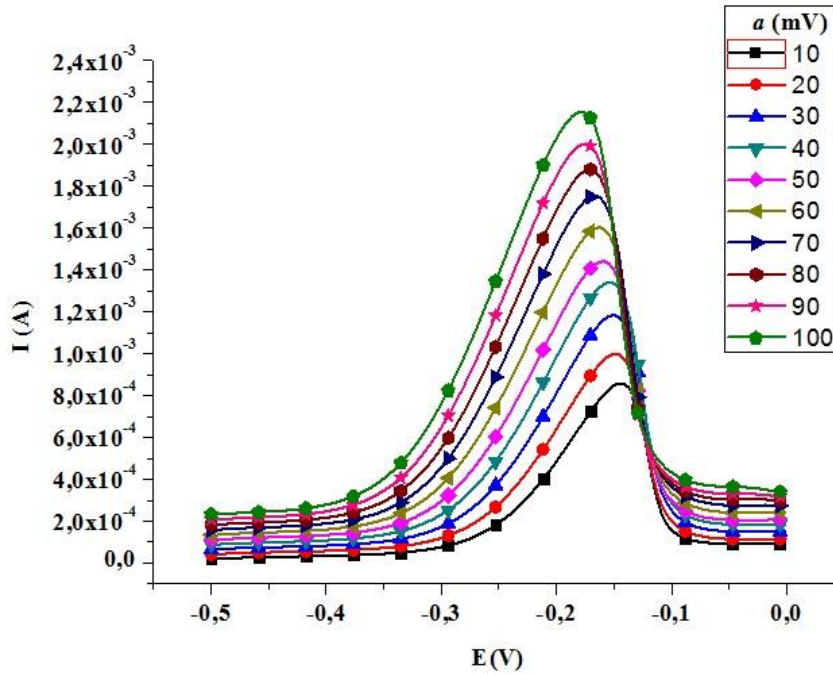


Figura 30: Dependência da corrente de pico com a amplitude para CuSO_4 1mmol. L^{-1} em $\text{KCl } 1\text{mol.l}^{-1}$.

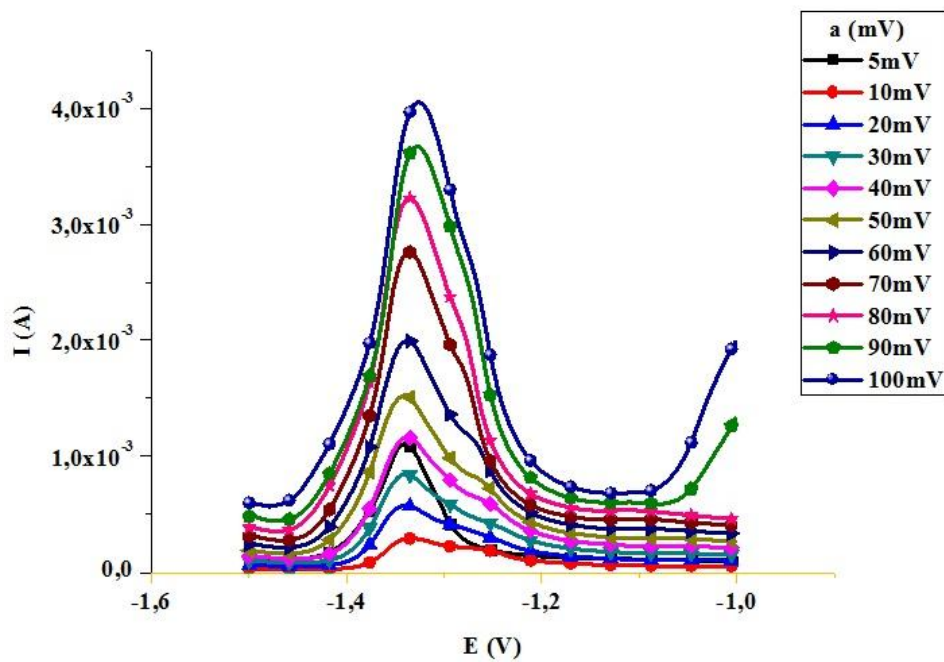


Figura 31: Dependência da corrente de pico com a amplitude para ZnSO_4 1mmol. L^{-1} em $\text{KCl } 1\text{mol.l}^{-1}$.

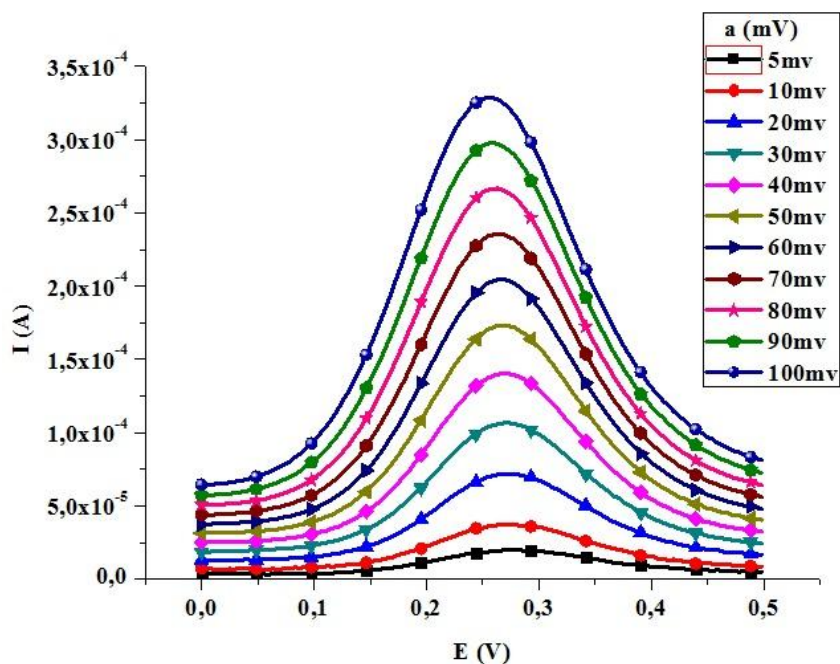


Figura 32: Dependência da corrente de pico com a amplitude para FeSO_4 1mmol. L^{-1} em $\text{KCl } 1\text{mol.L}^{-1}$.

As figuras acima mostram a influência da amplitude no pico de corrente, verifica-se, que o aumento da amplitude proporciona o aumento linear da corrente de pico. Optou-se por utilizar amplitudes 70, 80 e 90 mV para o cobre, zinco e ferro respectivamente nos experimentos subsequentes.

O conjunto dos melhores parâmetros resulta na metodologia eletroanalítica utilizada para as construções das curvas analíticas bem como na detecção dos metais (cobre, ferro e zinco) em amostras reais. A Tabela 4 mostra os parâmetros voltamétricos utilizados na metodologia desenvolvida.

TABELA 4: Parâmetros da VRA/VQO utilizados na metodologia eletroanalítica para detecção de cobre, ferro e zinco em KCl 1 mol.L⁻¹

Parâmetros	Cobre	Zinco	Ferro
Potencial de deposição (Edep) (V)	-0,2	-1,8	-0,1
Tempo de deposição (tdep) (s)	180	180	180
Tempo de equilíbrio (teq) (s)	60	60	60
Frequência (<i>f</i>) (Hz)	60	70	70
Amplitude (<i>a</i>) (mV)	70	80	90

4.5 Curva Analítica

Estabelecida a metodologia para a determinação do cobre, ferro e zinco, as curvas analíticas de cada metal foram construídas, pelo método da adição padrão, adicionando alíquotas de 100µL da solução do metal 1mmol L⁻¹ em 50 mL de solução de KCl 1mol.L⁻¹.

Para o cobre obteve-se a reta para curva analítica mostrada na Figura 33.

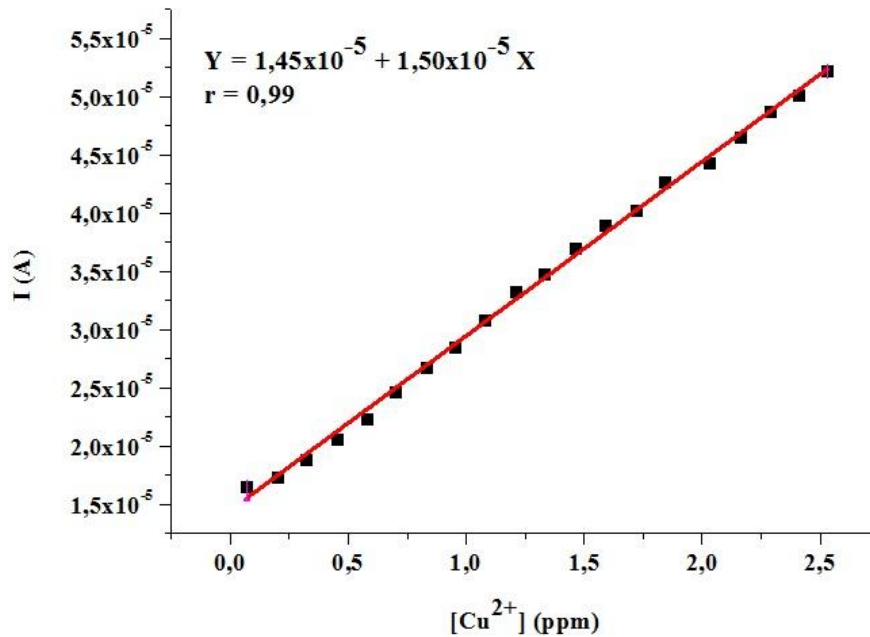


Figura 33: Retas para curva analítica obtida para o CuSO₄ em KCl 1 mol.L⁻¹. Edep = -0,2 V, tempo de deposição = 180 s, teq = 60 s, f = 60 Hz, a = 70 mv.

Observando-se a figura 33, constata-se que a corrente de pico aumentou proporcionalmente com o aumento da concentração. Para a determinação do limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) utilizou-se as seguintes relações (WOTTER, 2010) (SKOOG et al., 2005):

$$LD = 3Sb/B \quad (1)$$

$$LQ = 10Sb/B \quad (2)$$

Onde o Sb é o desvio padrão do intercepto e B o valor do coeficiente angular da curva analítica. Os valores LD e LQ obtidos para o cobre no intervalo de concentração estudado foram 0,005 ppm e 0,017 ppm respectivamente. (ASHRAFI & VYTRAS, 2012) obtiveram um limite de detecção para o cobre (II) de 0,00110 ppm também utilizando VRA/VOQ, porém utilizaram eletrodo de pasta de carbono revestido com filme de antimônio. (NDLOV U et al., 2012) realizaram análise de cobre por VRA/VOQ e obtiveram limite de detecção 0,094 ppm utilizando eletrodo de grafite esfoliada modificado com óxido de cobalto. Até o presente

momento não foram encontrados na literatura detecção de cobre em água utilizando DDB por VRA/VOQ.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente estabelece que o limite de cobre aceitável em água potável é 0,009 ppm (CONAMA, 2011), portanto, o limite de detecção encontrado para o cobre na metodologia desenvolvida abrange satisfatoriamente as exigências do CONAMA.

As retas para as curvas analíticas do zinco e ferro são mostradas nas figuras 34 e 35 respectivamente.

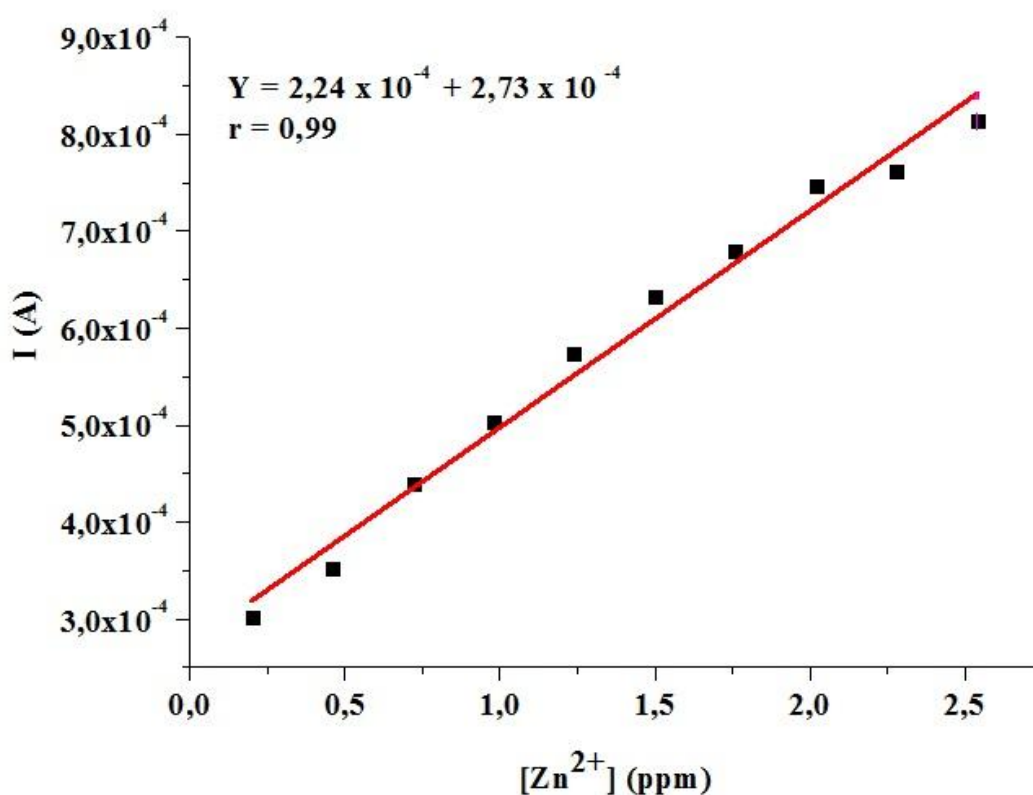


Figura 34: Reta para curva analítica obtida para ZnSO₄ em KCl 1mol.L⁻¹. Edep = -1,8 V, tempo de deposição = 180s, teq = 60 s, f = 70 Hz, a = 80 mv.

Mediante a reta para a curva analítica (Figura 34) e considerando as equações (1) e (2), foram encontrados os limites de detecção e quantificação para o zinco 0,12 ppm e 0,4 ppm respectivamente. A exigência do CONAMA estabelece o limite para este metal de 0,18 ppm

(CONAMA, 2011), portanto a metodologia desenvolvida tem relevância para aplicação na detecção de zinco em água.

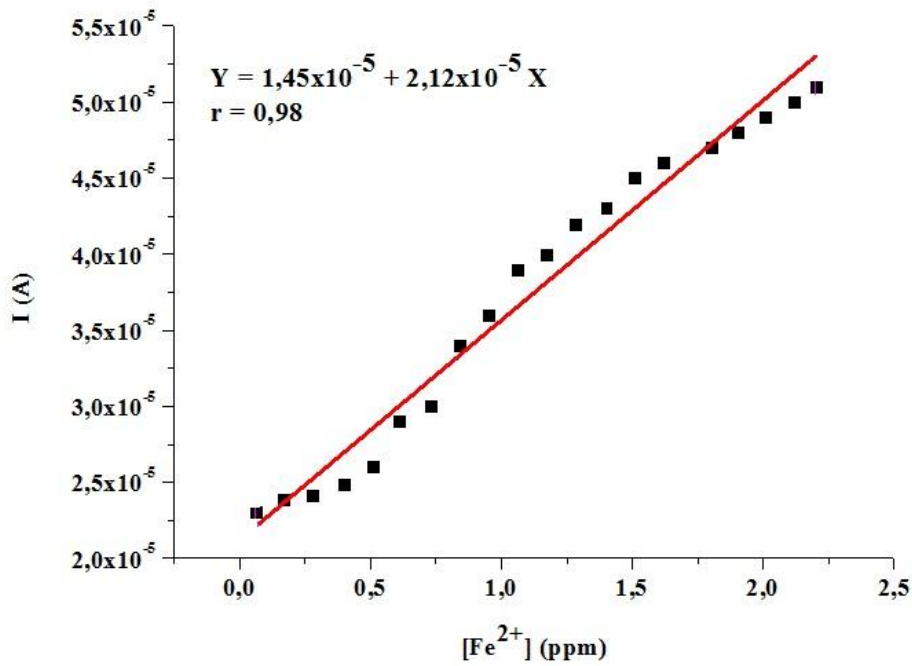


Figura 35: Retas para curva analítica obtida para o FeSO₄ em KCl 1mol.L⁻¹. Edep = 0,2 V, tempo de deposição = 180 s, teq = 60 s, f = 70 Hz, a = 90 mv

A Figura 35 mostra a reta para curva analítica obtida para o ferro, observa-se que o aumento na concentração deste metal promove o aumento na corrente de pico. Por meio das equações (1) e (2) calculou-se o limite de detecção e seu respectivo limite de quantificação cujos valores são 0,16 ppm e 0,53 ppm respectivamente. Para o ferro o limite de detecção estabelecido pelo CONAMA é 0,3 ppm (CONAMA, 2011).

4.6 Detecções de Cobre, Zinco e Ferro em Amostra Real

As amostras água foram coletadas em diferentes pontos do Igarapé do Quarenta (EM, AB e JA) sendo eles localizados no distrito industrial de Manaus. Tais amostras foram coletadas em garrafas PET previamente limpas e esterilizadas com solução HNO₃ 10% e conservadas em geladeira por um tempo máximo de sete dias.

Após a coleta, as amostras foram enviadas para o Instituto de Pesquisa do Amazonas (INPA) para análise de Cu, Zn e Fe por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. Previamente, as amostras passaram por processo de filtração e digestão ácida.

Os resultados obtidos por análise em absorção atômica são descritos na Tabela 5.

TABELA 5 : Resultados das análises de amostras de água do Igarapé do Quarenta por Absorção atômica

Amostra	[Cu] (ppm)	[Fe] (ppm)	[Zn] (ppm)
Eliza Miranda (EM)	4,75 ± 0,15	1,16 ± 0,01	0,78 ± 0,02
Avenida Buriti (AB)	4,77 ± 0,02	0,62 ± 0,01	0,71 ± 0,01
Japiim (JA)	3,13 ± 0,02	1,62 ± 0,02	0,74 ± 0,01

As mesmas amostras foram analisadas por VRA/VQO utilizando os parâmetros ideais, os quais foram assinalados na tabela 5.

A Figura 36 mostra os sinais em corrente obtidos em triplicata na amostra de água coletada no ponto EM do Igarapé do Quarenta. Conforme pode perceber em tal figura os sinais em corrente mostraram valores aproximados cuja média aritmética foi $3,82 \times 10^{-5}$ A. ao aplicar tal valor na equação da reta encontrada para o cobre verifica-se que tal valor em corrente corresponde a 1,58 ppm, porém vale salientar que tais amostras foram diluídas em um fator de 3X, pois a alta concentração deste metal na amostra encontrava-se fora dos pontos da curva analítica construída para o cobre. Deste modo, a concentração encontrada para o cobre no ponto EM foi 4,74 ppm. Por Absorção atômica o valor encontrado foi 4,75

ppm. A medida realizada por VRA/VQO teve um erro percentual 0,21% em relação ao valor medido por absorção atômica que é uma técnica bastante difundida na detecção de metais.

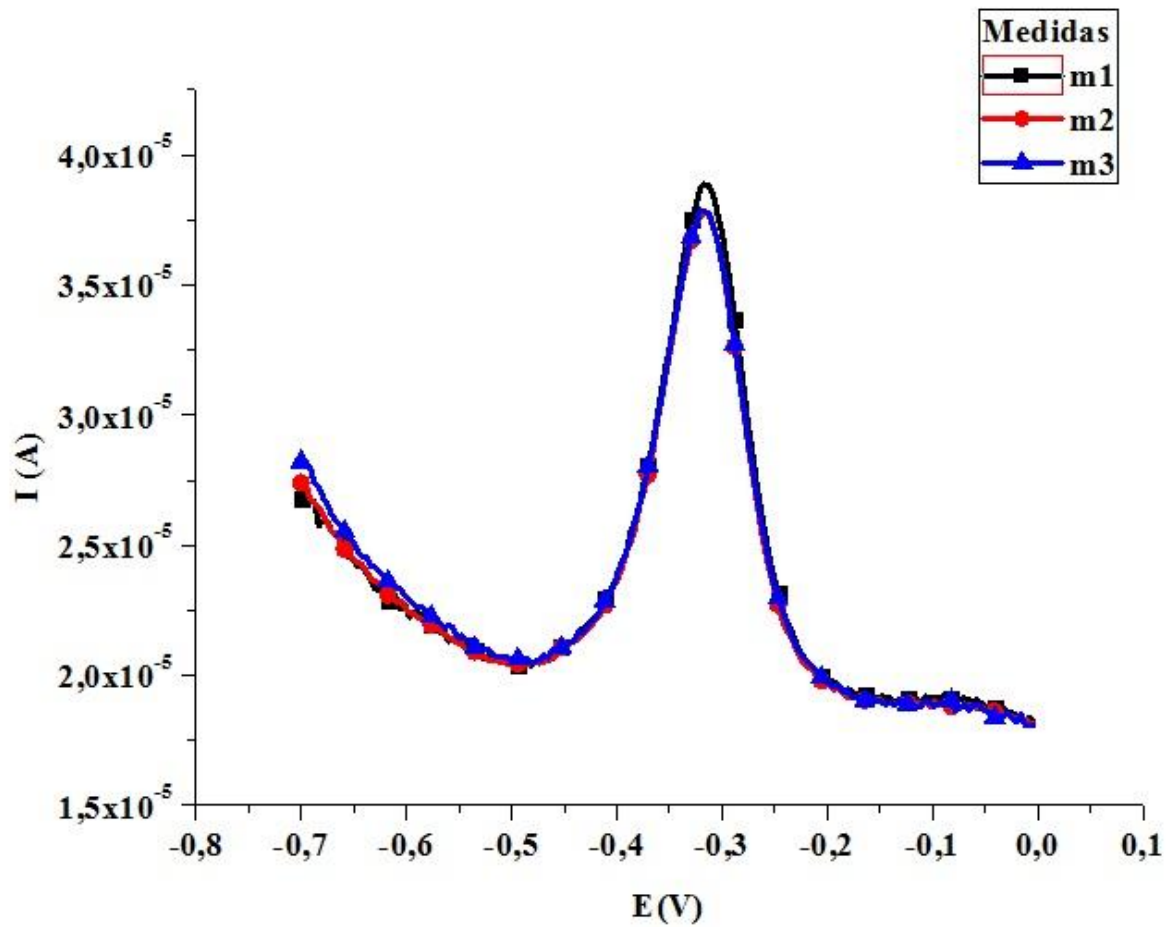


Figura 36: Sinal em corrente encontrado para análise de Cu em triplicatas de amostra de água no Igarapé do Quarenta coletada no ponto EM.

A figura 37 mostra a análise de zinco neste mesmo ponto.

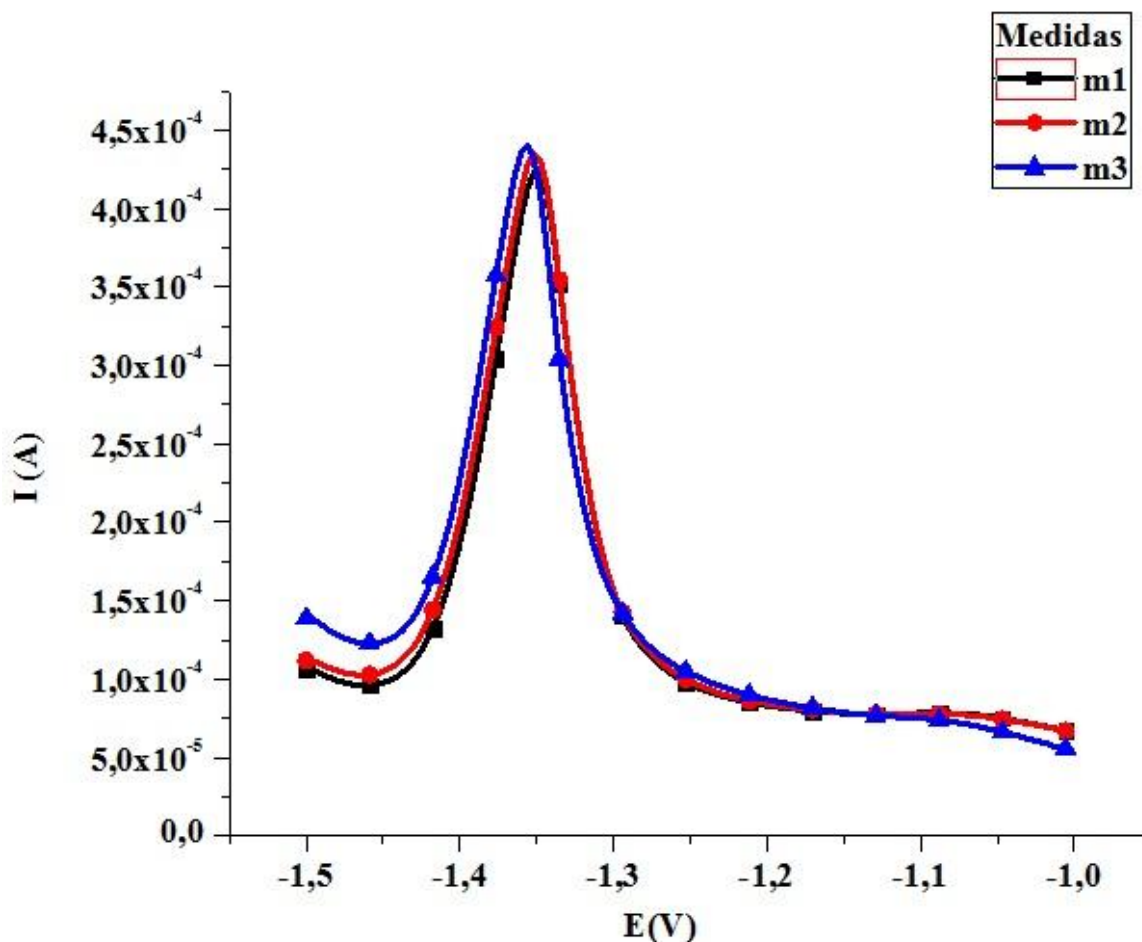


Figura 37: Sinal em corrente encontrado para análise de cobre em três réplicas de amostra de água no Igarapé do Quarenta coletada no ponto EM

A média das correntes encontradas resultou em $4,35 \times 10^{-4}$ A, ao aplicar na equação da reta construída para o zinco encontrou-se o correspondente valor em concentração 0,77 ppm. Conforme demonstrado na tabela 4 o valor encontrado para este metal por absorção atômica foi 0,78 ppm resultando em um erro percentual 1,3%.

A figura 38 mostra a análise de ferro por VRA/VQO no ponto EM, a média das correntes resultou em $3,79 \times 10^{-5}$ A. Ao aplicar na equação da reta encontrada para o ferro encontrou-se o valor em concentração correspondente 1,10 ppm. A análise por absorção atômica mostrou um resultado 1,16 ppm. O erro encontrado para o valor da análise VRA/VQO é 5,2%.

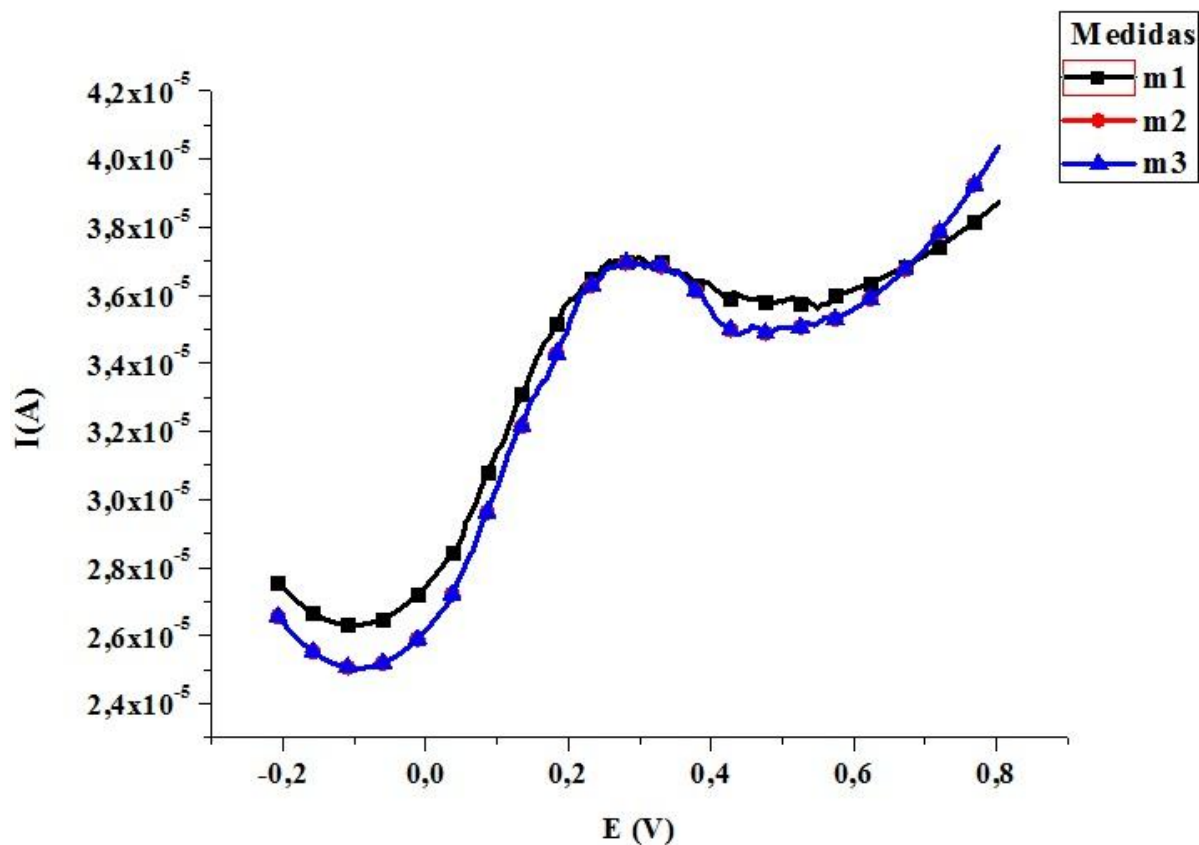


Figura 38: Sinal em corrente encontrado para análise de ferro em três réplicas de amostra de água no Igrapé do Quarenta coletada no ponto EM.

Os resultados das demais análises para os demais pontos encontram-se na Tabela 6.

TABELA 6: Comparação entre os resultados das análises de cobre, ferro e zinco realizadas por VRA/VQO e absorção atômica com amostras de água de pontos do Igarapé do Quarenta

Ponto	[Cu] (ppm)	[Fe] (ppm)	[Zn] (ppm)
	AAS VRA/VQO	AAS VRA/VQO	AAS VRA/VQO
AB	4,77 4,74 Erro % = 0,63	0,62 0,61 Erro% = 1,61	0,71 0,72 Erro% = 1,40
JA	3,13 3,03 Erro % = 3,20	1,62 1,60 Erro% = 1,23	0,74 0,73 Erro% = 1,35
EM	4,75 4,74 Erro % = 0,21	1,16 1,10 Erro % = 5,17	0,78 0,77 Erro % = 1,28

A repetibilidade foi estudada em solução de cobre 1mmol. L^{-1} em $\text{KCl } 1\text{mol.L}^{-1}$. A repetibilidade foi feita a partir de oito medidas sucessivas da corrente de oxidação com o eletrodo imerso na solução, os voltamogramas podem ser vistos na Figura 39.

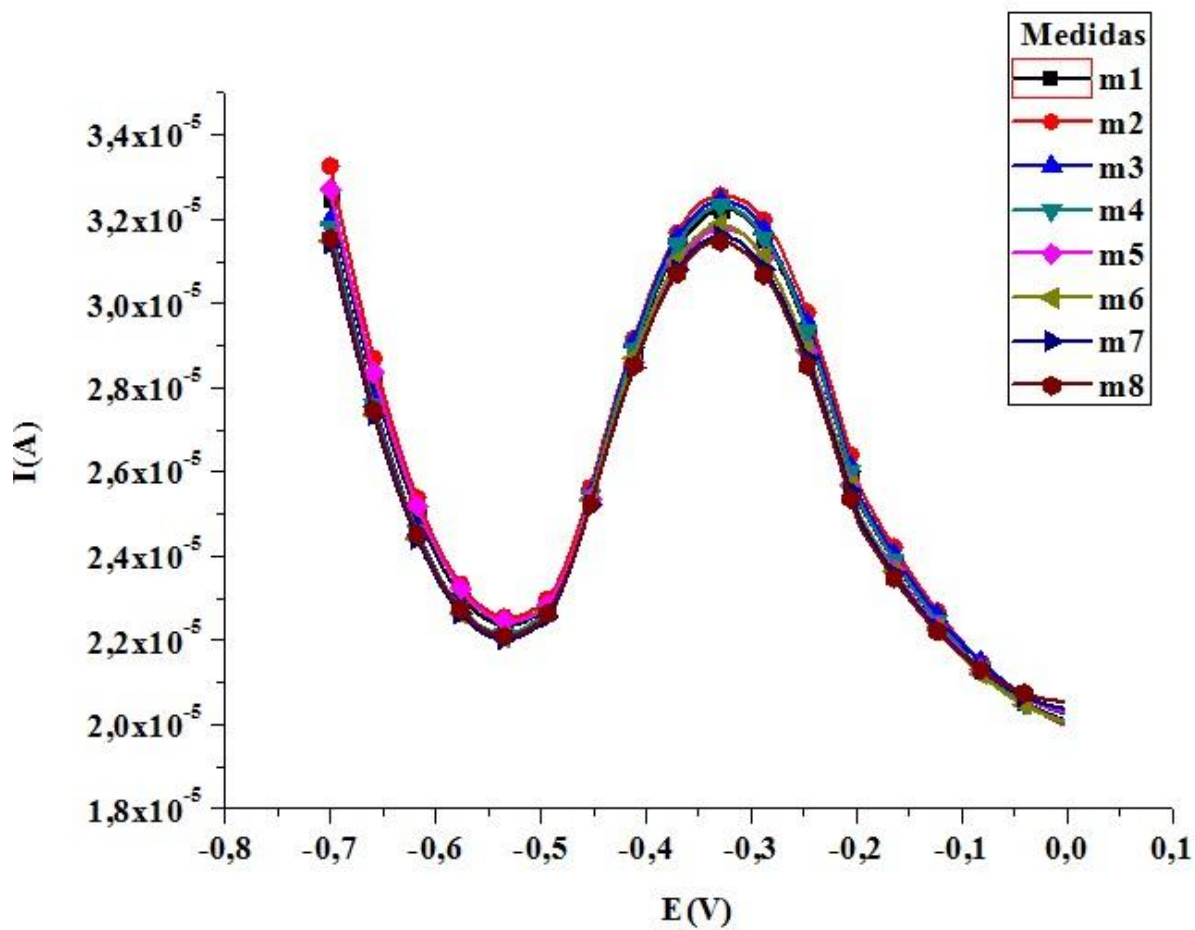


Figura 39: Teste de repetibilidade realizado em amostra de água no Igarapé do Quarenta.

Como pode-se verificar na Tabela 7, foi encontrada uma variação de $3,20 \times 10^{-5} \pm 0,02$ A com desvio padrão relativo (DPR) de $2,36 \times 10^{-3} \%$. Foi observada uma pequena variação nos valores do potencial, no entanto, isto não comprometeu a definição e resolução dos picos.

TABELA 7: Repetibilidade das correntes medidas no potencial de oxidação para o cobre em amostra de água do Igarapé do Quarenta. Edep= -0,2 V, $f = 60$ Hz, $a = 70$ mV

Replicatas	I(A)	E(V)
1	$3,22 \times 10^{-5}$	0,33
2	$3,25 \times 10^{-5}$	0,33
3	$3,24 \times 10^{-5}$	0,32
4	$3,23 \times 10^{-5}$	0,33
5	$3,18 \times 10^{-5}$	0,32
6	$3,19 \times 10^{-5}$	0,33
7	$3,16 \times 10^{-5}$	0,33
8	$3,15 \times 10^{-5}$	0,33
Média	$3,20 \times 10^{-5} \pm 0,02$	$0,33 \pm 0,002$
DPR (%)	$2,36 \times 10^{-3}$	$2,29 \times 10^{-3}$

CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho de dissertação foram desenvolvidos filmes DDB para aplicação em metodologias eletroanalíticas para a determinação dos metais cobre, ferro e zinco em amostras de água do igarapé do quarenta empregando o DDB para detecção de metais em água por VRA/VOQ.

Para as voltametrias cíclicas realizadas, o eletrodo DDB permitiu realizar os processos de oxidação e redução dos três metais utilizando a técnica VRA/VOQ o que corrobora com seu comportamento de quase-reversibilidade verificado quando esta foi estudada com o ferricianeto.

Para o desenvolvimento da metodologia de detecção dos metais cobre, ferro e zinco foram otimizados os seguintes parâmetros: eletrólito suporte: KCl e os parâmetros da técnica de VOQ, para o cobre: $f = 60$ Hz, $a = 70$ mV, $E_{dep} = -0,2$ V, $t_{dep} 180$ s. Para o ferro: $f = 70$ Hz, $a = 90$ mV, $E_{dep} = -0,1$ V, $t_{dep} 180$ s. Para o zinco: $f = 70$ Hz, $a = 70$ mV, $E_{dep} = -1,8$ V, $t_{dep} 180$ s.

Diferentes curvas analíticas foram obtidas com adição de soluções de cada metal no eletrólito. A sensibilidade do método foi avaliada por meio dos cálculos do LD (Cu = 0,005 ppm) (Fe = 0,16 ppm) (Zn = 0,12 ppm) e o LQ (Cu = 0,017 ppm) (Fe= 0,53 ppm) (Zn = 0,4 ppm).

As metodologias desenvolvidas para análise destes três metais foram aplicadas na análise de amostras de água do igarapé do Quarenta e posteriormente comparados com os resultados obtidos por espectroscopia de absorção atômica para as mesmas amostras. Os resultados se mostraram confiáveis com a margem de erro analiticamente aceitável.

Por conseguinte a utilização do DDB com as técnicas VRA/VOQ mostra-se uma alternativa promissora para detecção de cobre, zinco e ferro em água, pois além de proporcionar limites de detecção que abrangem as exigências do CONAMA, apresenta erros analiticamente aceitáveis quando comparados com a técnica de espectroscopia de absorção atômica.

**CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS
BIBLIOGRÁFICAS**

- AGOSTINHO, S. M. L., NETO, A. A., VILLAMIL, R. F. V., & ARANHA, H. (2004). O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. *Química Nova*, 27(5), 813–817.
- AMORIM, F. A. C., LOBO, Iv. P., SANTOS, V. L. C. S., & FERREIRA, S. L. C. (2008). Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multi-elementares. *Química Nova*, 31(7), 1784–1790.
- ANDRADE, F. R. De. (2008). Determinação eletroanalítica dos herbicidas 2,4- D e metribuzin em amostra de solo utilizando um eletrodo compósito de grafite-poliuretana. *Dissertação de mestrado*, (Instituto de Química de São Carlos).
- ARMSTRONG, K. C., TATUM, C. E., DANSBY-SPARKS, R. N., CHAMBERS, J. Q., & XUE, Z.-L. (2010). Individual and simultaneous determination of lead, cadmium, and zinc by anodic stripping voltammetry at a bismuth bulk electrode. *Talanta*, 82(2), 675–80. doi:10.1016/j.talanta.2010.05.031
- ASHRAFI, A. M., & VYTRAS, K. (2012). New procedures for voltammetric determination of copper (II) using antimony film-coated carbon paste electrodes. *Electrochimica Acta*, 73, 112–117. doi:10.1016/j.electacta.2011.12.042
- BARAN, E. J. (2005). Suplementação de elementos-traços. *Cadernos temáticos de química nova na escola*, 6, 7–12.
- BARD, A. J., FAULKNER, L. R., SWAIN, E., & ROBEY, C. (2001). *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications* (Second Ed.). New York: John Wiley & Sons, INC.
- BECK, F., KAISER, W., & KROHN, H. (2000). Boron doped diamond (DDB) -layers on titanium substrates as electrodes in applied electrochemistry, 45, 4691–4695.
- BRAGA, N. A. (2008). Filmes de diamante-CVD sobre substrato de titânio puro poroso: uma proposta para aplicação como eletrodo. *Tese de Doutorado*, (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais).
- BRAGA, N. A., CAIRO, C. A. A., ALMEIDA, E. C., M.R., B., & FERREIRA, N. G. (2008). From micro to nanocrystalline transition in the diamond formation on porous pure titanium. *Diamond and Related Materials*, 17(11), 1891–1896. doi:10.1016/j.diamond.2008.04.002
- CASTRO, R.F. & SANTANA, G. P. (2000). Determinação de metais (Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb e Zn) em gramíneas do Distrito Industrial de Manaus (AM). In: 23a Reunião Anual da SBQ –MG., v. 3, Anais – Poços de Caldas. Retrieved from <http://www.s bq.org.br/ranteriores/23/resumos/1312-1/>

- CATTERALL, K.; MORRIS, K.; GLADMAN, C.; ZHAO, H.; PASCO, N.; JOHN, R. The use of microorganisms with broad range substrate utilization for the ferricyanide - mediated rapid determination of biochemical oxygen demand. *Talanta*, v. 55, p. 1187-1194, August 2001.
- CONAMA. (2011). Resolução CONAMA No 357 de 17 de março de 2005.
- DIAS, C. de M. (2001). Estudo físico-químico da água de três igarapés da região do distrito industrial de Manaus-AM. *Dissertação de mestrado*, (Universidade do Amazonas).
- DUFFUS, J. . (2002). Heavy metals - a meaningless term. *Pure Applied Chemistry*, 74(5), 793–807.
- DURANTE, C. de S. S. (2008). Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para a determinação de sulfonamidas empregando eletrodo de diamante dopado com boro. *Dissertação de mestrado*, (Universidade Federal de Santa Catarina).
- FERREIRA, N. ., SILVA, L. L. ., CORAT, E. ., & TRAVA-AIROLDI, V. . (2002). Kinetics study of diamond electrodes at different levels of boron doping as quasi-reversible systems. *Diamond and Related Materials*, 11(8), 1523–1531. doi:10.1016/S0925-9635(02)00060-2
- GALLI, L. F. (2011). Programa ambiental e social dos igarapés de Manaus (Prosamim III). *Banco Interamericano de Desenvolvimento - BID*.
- GIACOMINO, A., ABOLLINO, O., MALANDRINO, M., & MENTASTI, E. (2008). Parameters affecting the determination of mercury by anodic stripping voltammetry using a gold electrode. *Talanta*, 75(1), 266–73. doi:10.1016/j.talanta.2007.11.015
- GURGEL, E., & MELO, F. (2005). Influência antrópica sobre águas de igarapés na cidade de manaus – amazonas 1. *Caminhos de Geografia*, 5(16), 40–47.
- Haidar, M., DIRANY, A., SIRÉS, I., & et.al. (2013). Electrochemical degradation of the antibiotic sulfachloropyridazine by hydroxyl radicals generated at a DDB anode. *Chemosphere*, 91(9), 1304–9. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.02.058
- INJANG, U., NOYROD, P., SINGPROH, W., DUNGCHAI, W., MOTOMIZU, S., & CHAILAPAKUL, O. (2010). Determination of trace heavy metals in herbs by sequential injection analysis-anodic stripping voltammetry using screen-printed carbon nanotubes electrodes. *Analytica chimica acta*, 668(1), 54–60. doi:10.1016/j.aca.2010.01.018
- INMETRO. (2003). Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos. *Documento de caráter orientativo DOQ-CGCRE-008*.

KNIGHT, D.S.; WHITE, W. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy. The Pensilvânia State University, University Park, Pensilvânia 16802, (Recebido 12 de agosto de 1988, aceito 09 de novembro de 1988).

LANGELOTH, M., CHIKU, M., & EINAGA, Y. (2010). Anodic stripping voltammetry of zinc at boron-doped diamond electrodes in ammonia buffer solution. *Electrochimica Acta*, 55(8), 2824–2828. doi:10.1016/j.electacta.2009.12.097

LOPES, M. J. ., SILVA, M. S. ., SAMPAIO, R. T. ., BELMONT, E. L. ., & SANTOS-NETO, C. . (2002). Avaliação Preliminar da Qualidade da água de Bacias Hidrográficas de Manaus Utilizando o Método BMWP adaptado. *SaBios: Rev.Saúde e Biol*, 1–9.

LY, S. Y., YOO, H.-S., KIM, N. J., LEE, J. H., WOO, S. S., KWON, M. G., & LEE, S. H. (2011). Diagnostic assay of trace lead in an ex vivo tissue using a combination electrode. *Environmental toxicology and pharmacology*, 31(1), 51–6. doi:10.1016/j.etap.2010.09.005

MAGALHÃES, S. P. (2003). A circulação na Manaus da belle époque: modernização e exclusão. *Mercator*, 45–56.

MAY, P. W., LUDLOW, W. J., HANNAWAY, M., & et.al. (2008). Raman and conductivity studies of boron-doped microcrystalline diamond, faceted nanocrystalline diamond and cauliflower diamond films. *Diamond and Related Materials*, 17(2), 105–117. doi:10.1016/j.diamond.2007.11.005

MIGLIORINI, F. L. (2011). Produção e caracterização de eletrodos de diamante dopados com boro crescidos sobre titânio, aplicados na degradação de corante têxtil. *Dissertação de mestrado*. São José dos Campos SP.

NDLOV U, T., AROTIBA, O. A., SAMPATH, S., KRAUSE, R. W., & MAMBA, B. B. (2012). Electroanalysis of copper as a heavy metal pollutant in water using cobalt oxide modified exfoliated graphite electrode. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 50-52, 127–131. doi:10.1016/j.pce.2012.08.007

PALMA-GOYES, R. E., GUZMÁN-DUQUE, F. L., PEÑUELA, G., & Et.al. (2010). Electrochemical degradation of crystal violet with DDB electrodes: effect of electrochemical parameters and identification of organic by-products. *Chemosphere*, 81(1), 26–32. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.07.020

PANIZZA, M., MICHAUS, P. A., CERISOLA, G., & COMNINELLIS, C. (2001). Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 507(1-2), 206–214. doi:10.1016/S0022-0728(01)00398-9

PEDROSA, V. de A., CODOGNOTO, L., & AVACA, L. A. (2003). Determinação voltamétrica de 4-clorofenol sobre o eletrodo de diamante dopado com boro utilizando a voltametria de onda quadrada. *Quim. Nova*, 26(6), 844–849.

- PINHEIRO, T. S. do nascimento. (2011). Especificação de Cu e Zn em fluidos biológicos por voltametria de redissolução com BFE. *Dissertação de mestrado*, (Universidade Fernando Pessoa).
- PLESKOV, Y.V.; EVSTEFEEVA, Y.E.; KROTOVA, M.D.; LIM, P.Y.; SHIH, H.C.; VARNIN, V.P.; TEREMETSKAYA, I.G.; VLASOV, I.I.; RALCHENKO, V.G. Synthetic diamonds electrodes: The effect of surface microroughness on the electrochemical properties of CVD diamond thin films on titanium. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 35, n. 9, p. 857-864, Sept. 2005b.
- PLESKOV, Y.V. New corrosion-resistant electrodes: synthetic diamond and diamond based materials. The semiconductor and structure aspects-a review. *Protection of Metals*, v. 42, n. 2, p. 103-118, Mar. 2006.
- ROCHA, J. C., ROSA, A. H., & CARDOSO, A. A. (2009). *Introdução á química ambiental* (2 edição., pp. 46–57). São Paulo: Artmed.
- RODRIGUES, A. . (2009). Geociências valores de background geoquímico e suas implicações em estudos ambientais. *REM: R. Esc.*, 62(2), 155–165.
- SALAZAR-BANDA, G. R., ANDRADE, L. S., NASCENTE, P. a. P., PIZANI, P. S., ROCHA-FILHO, R. C., & AVACA, L. a. (2006). On the changing electrochemical behaviour of boron-doped diamond surfaces with time after cathodic pre-treatments. *Electrochimica Acta*, 51(22), 4612–4619. doi:10.1016/j.electacta.2005.12.039
- SANTANA, G. P., SOUZA, P. De, & BARRONCAS, R. (2005). Estudo de metais pesados (Co , Cu , Fe , Cr , Ni , Mn , Pb e Zn) na Bacia do Tarumã-Açu Manaus – (AM). *Acta Amazonica*, 37(1), 111–118.
- SILVA, L. L. G. (2001). Eletrodos em diamante CVD para estudos eletroquímicos. *Tese de Doutorado*, (São José dos Campos -SP).
- SILVA, M. S. ., RAMOS, J. F., & PINTO, A. G. N. (1992). Metais de Transição nos Sedimentos de Igarapés de Manaus-AM. *Acta Limnologica Brasiliensia*, 11(2), 89–100.
- SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., WEST, D. M., & CROUCH, S. R. (2005). *Fundamentos de Química Analítica*. (C. Learning, Ed.) (Tradução 8., pp. 629–699). São Paulo.
- SOUZA, D. De, CODOGNOTO, L., MALAGUTTI, A. R., TOLEDO, R. A., PEDROSA, V. A., OLIVEIRA, R. T. S., MAZO, L. H., et al. (2004). Revisão. Voltametria de Onda Quadrada. Segunda Parte: Aplicações. *Química Nova*, 27(5), 790–797.
- SOUZA, D. De, MACHADO, S. A. S., & AVACA, L. A. (2003). Voltametria de onda quadrada. Primeira Parte: aspectos teóricos. *Química Nova*, 26(1), 81–89.
- SRIVASTAVA, N. K., & MAJUMDER, C. B. (2008). Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater. *Journal of hazardous materials*, 151(1), 1–8. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.09.101

- SUN, J., LIN, H., Huang, W., & et.al. (2012). Boron doped diamond electrodes based on porous Ti substrates. *Materials Letters*, 83, 112–114. doi:10.1016/j.matlet.2012.05.044
- TRINDADE, J. M., Martiniano, L. C., GONÇALVES, V. R. a., SOUZA, A. G., MARQUES, A. L. B., BAUGIS, G. L., FONSECA, T. C. O., et al. (2012). Anodic stripping voltammetry coupled with design of experiments for simultaneous determination of Zn⁺², Cu⁺², Pb⁺², and Cd⁺² in gasoline. *Fuel*, 91(1), 26–32. doi:10.1016/j.fuel.2011.06.015
- VALLE, C. M. do. (1998). Impacto Ambiental: Avaliação Física e Química dos Solos da Bacia do Igarapé do Quarenta (Manaus-AM). *Dissertação de mestrado*, (Universidade do Amazonas).
- VANDENBERG, C. M. G.; OBATA, H. Determination of Picomolar Levels of Iron in Seawater Using Catalytic Cathodic Stripping Voltammetry. *Anal. Chem.* v73, p. 2522-2528, 2001.
- WANG, S., SWOPE, V. M., BUTLER, J. E., & et.al. (2009). The structural and electrochemical properties of boron-doped nanocrystalline diamond thin-film electrodes grown from Ar-rich and H₂-rich source gases. *Diamond and Related Materials*, 18(4), 669–677. doi:10.1016/j.diamond.2008.11.033
- WOTTER, S. E. T. (2010). Desenvolvimento e validação de método voltamétrico para determinação de ferro e sua especiação química em água intersticial no sedimento da lagoa dos Patos-RS. *Dissertação de mestrado*, (Universidade Federal do Rio Grande).
- YAMADA, D., IVANDINI, T. a., KOMATSU, M., FUJISHIMA, A., & EINAGA, Y. (2008). Anodic stripping voltammetry of inorganic species of As³⁺ and As⁵⁺ at gold-modified boron doped diamond electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 615(2), 145–153. doi:10.1016/j.jelechem.2007.12.004
- ZHOU, M., SARKKA, H., & Et.al. (2011). A comparative experimental study on methyl orange degradation by electrochemical oxidation on DDB and MMO electrodes. *Separation and Purification Technology*, 78(3), 290–297. doi:10.1016/j.seppur.2011.02.013