



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS – UFAM**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS – ICE**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQ**

**ROBSON DANTAS FERREIRA**

**ESTUDO DA TÉCNICA DE VOLTAMETRIA ADSORTIVA DE  
REDISSOLUÇÃO ANÓDICA, EMPREGANDO O ELETRODO DDB  
PARA DETECÇÃO DE METAIS.**

**Manaus-Am**

**2016**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS – UFAM**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS – ICE**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA – PPGQ**

**ROBSON DANTAS FERREIRA**

**ESTUDO DA TÉCNICA DE VOLTAMETRIA ADSORTIVA DE  
REDISSOLUÇÃO ANÓDICA, EMPREGANDO O ELETRODO DDB  
PARA DETECÇÃO DE METAIS.**

Dissertação apresentada a Universidade Federal do Amazonas – UFAM, como um dos requisitos para obtenção do título de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química.

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Neila de Almeida Braga

**ORIENTADORA**

**Manaus-Am**

**2016**

## Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

F383e Ferreira, Robson Dantas  
Estudo da técnica de voltametria adsortiva de redissolução anódica, empregando o eletrodo DDB para detecção de metais / Robson Dantas Ferreira. 2016  
67 f.: 31 cm.

Orientadora: Neila de Almeida Braga  
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Voltametria. 2. Adsortiva. 3. DDB. 4. Detecção. 5. Metais. I. Braga, Neila de Almeida II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

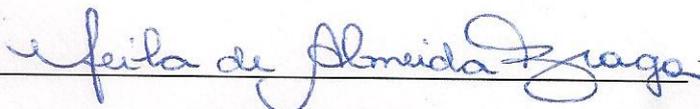
**“ESTUDO DA TÉCNICA DE VOLTAMETRIA ADSORTIVA DE  
REDISSOLUÇÃO ANÓDICA, EMPREGANDO O ELETRODO DDB  
PARA DETECÇÃO DE METAIS”.**

**Robson Dantas Ferreira**

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal do Amazonas como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Química.

Aprovado em 28 de Janeiro de 2016

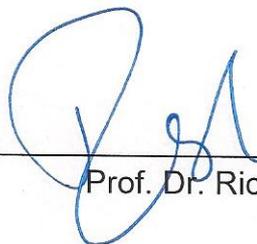
COMISSÃO EXAMINADORA



Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Neila de Almeida Braga  
Universidade Federal do Amazonas  
Orientadora



Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Cristine de Melo Dias Machado  
(Membro UFAM)



Prof. Dr. Ricardo Lima Serudo  
(Membro Externo)

Universidade Federal do Amazonas  
Manaus, 28 de Janeiro de 2016.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus, criador da vida e guia dos meus passos.

Aos meus pais Sr. Raimundo Garcia Ferreira e Sra. Rosames Rodrigues Dantas, minhas maiores fontes de inspiração.

A Dr.<sup>a</sup> Neila de Almeida Braga, por ter acreditado em meu trabalho, e ter me proporcionado todas as ferramentas necessárias para o desenvolvimento do projeto.

A minha namorada Flávia Argemiro, que na etapa final desse projeto demonstrou uma enorme compreensão e companheirismo para com minha pessoa.

Aos Colegas do Laboratório de Pesquisa em Química Inorgânica, por toda colaboração e incentivo no desenvolvimento desse trabalho.

As Agências de Fomento FAPEAM, CNPQ e CAPES, pelo investimento e incentivo na pesquisa.

## RESUMO

A descarga de metais potencialmente tóxicos em corpos aquáticos tem promovido alterações prejudiciais significativas nos comportamentos físicos, químicos e biológicos do corpo receptor. A detecção destes contaminantes com seletividade adequada, sensibilidade e reprodutibilidade é essencial para que sejam impostas metodologias confiáveis na determinação desses íons metálicos. As voltametrias de redissoluções são técnicas eletroquímicas importantes na análise de metais-traço. Não há na literatura trabalhos que realizem um estudo da Técnica Voltametria Adsorptiva de Redissolução Anódica (AdASV) na determinação de íons metálicos, empregando o Eletrodo de Diamante Dopado com Boro (DDB). Este trabalho teve como objetivo realizar um estudo acerca da determinação de metais em meio aquoso utilizando o eletrodo DDB com a técnica AdASV. Foi selecionado como eletrólito suporte o Tampão Britton – Robinson 0,04M, pH (1-11), e o EDTA como agente quelante. Para o Estudo do processo adsorptivo na Superfície do Eletrodo DDB, foram analisados os comportamentos voltamétricos dos seguintes complexos: Fe-EDTA, Cu-EDTA e Zn-EDTA, sendo possível observar processos de oxidação referentes aos íons  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , a metodologia da Técnica AdASV foi otimizada variando os seguintes parâmetros: Tempo de Deposição ( $T_d$ ), Potencial de Deposição ( $E_d$ ), Frequência ( $f$ ) e amplitude ( $a$ ). Foram elaboradas curvas analíticas para os determinados metais e encontrados valores referentes aos Limites de detecção LD e Limites de Quantificação LQ. Sendo LD: 0,005 ppm para o  $\text{Fe}^{2+}$ , 0,002 ppm para  $\text{Cu}^{2+}$  e 0,02 ppm para o  $\text{Zn}^{2+}$ . LQ: 0,019 ppm para o  $\text{Fe}^{2+}$ , 0,007 ppm para o  $\text{Cu}^{2+}$  e 0,07 ppm para o  $\text{Zn}^{2+}$ . Após a otimização dos parâmetros da técnica, foram realizados ensaios triplicatas com amostras reais coletadas do igarapé do quarenta em Manaus-AM-Brasil, as concentrações encontradas através da metodologia proposta para os determinados metais foram: 0,09 ppm para  $\text{Fe}^{2+}$ , 0,24 ppm  $\text{Cu}^{2+}$  e 0,06 ppm para  $\text{Zn}^{2+}$ . Os Resultados obtidos com a otimização dos parâmetros voltamétricos da Técnica e a detecção em amostra real demonstraram que é possível utilizar o Eletrodo DDB para detecção de metais em solução aquosa através da Técnica AdASV.

**Palavras – chave:** Voltametria, Adsorptiva, DDB, detecção, metais.

## ABSTRACT

The discharge of potentially toxic metals in water bodies has promoted significant changes in behavior harmful physical, chemical and biological receptor body. The detection of these contaminants with adequate selectivity, sensitivity, and reproducibility is essential for reliable methods and required to determine these metal ions. The voltammetry of stripping are important electrochemical techniques in trace metals analysis. There is no study of the adsorptive anodic stripping voltammetry (AdASV) technical for in the current literature the determination of metal ions, using the Boron Doped Diamond Electrode (BDD). This study aimed to carry out a study on the determination of metals in aqueous medium using the BDD electrode with AdASV technique the supporting electrolyte selected was Britton - Robinson buffer 0,04 M, pH (1-11), and EDTA as chelating agent. For the Study of adsorptive process on the electrode surface DDB, voltammetric behavior of the complexes Fe-EDTA, Cu-EDTA and Zn-EDTA were analyzed and being possible to observe the oxidation processes related to  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ , the methodology Technical AdASV was optimized by varying the following parameters: Deposition time ( $T_d$ ), deposition potential ( $E_d$ ), frequency ( $f$ ) and amplitude ( $a$ ). Calibration curves were prepared for certain metals and found values for the detection limits LD and limits of quantification LQ. As LD: 0,005 ppm for  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  0,002 ppm and 0,02 ppm for  $\text{Zn}^{2+}$ . LQ: 0,019 ppm for  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  to 0,007 and 0,07 to  $\text{Zn}^{2+}$ . After optimization of technical parameters, triplicate tests were carried out with real samples of the stream of forty in Manaus-AM, Brazil, the concentrations found through the methodology proposed for certain metals were: 0,09 ppm for  $\text{Fe}^{2+}$ , 0,24 ppm  $\text{Cu}^{2+}$  and 0,06 ppm  $\text{Zn}^{2+}$ . The results obtained with the optimization of the parameters of the voltammetric technique and detection in real sample showed that it is possible to use the BDD electrode for detecting metals in aqueous solution by the technique AdASV.

**Keywords:** Voltammetry, adsorptive, BDD, detection, metals.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 01:</b> Sinal de excitação proveniente da técnica VC -----	14
<b>Figura 02:</b> Sinal de excitação proveniente da técnica VOQ -----	16
<b>Figura 03:</b> Representação Esquemática do procedimento usado na AdASV -----	18
<b>Figura 04:</b> Célula Eletroquímica -----	27
<b>Figura 05:</b> Igarapé do Quarenta -----	32
<b>Figura 06:</b> Imagem obtida por MEV da superfície do filme de DDB -----	33
<b>Figura 07:</b> Espectro Raman do filme de DDB -----	34
<b>Figura 08:</b> Espectro de Raios X do DDB -----	35
<b>Figura 09:</b> Voltamograma Cíclico para o eletrodo DDB -----	36
<b>Figura 10:</b> Voltamogramas Cíclicos em diferentes velocidades de varredura -----	37
<b>Figura 11:</b> Relação entre Variação de $E_p$ e Velocidade de Varredura -----	39
<b>Figura 12:</b> Relação entre $IP_a$ e velocidade de varredura -----	39
<b>Figura 13:</b> Voltamogramas de Onda Quadrada –VOQ: EDTA -----	41
<b>Figura 14:</b> Estudo da Influencia do pH do EDTA-----	39
<b>Figura 15:</b> Estudo do Tempo de Deposição do EDTA -----	44
<b>Figura 16:</b> Estudo de Potencial de Deposição dos Complexos -----	46
<b>Figura 17:</b> Estudo de Frequência dos Complexos -----	48
<b>Figura 18:</b> Estudo da amplitude dos complexos -----	49
<b>Figura 19:</b> Resposta Voltamétrica do Método desenvolvido $Fe^{2+}$ -----	51
<b>Figura 20:</b> Resposta Voltamétrica do Método desenvolvido para $Cu^{2+}$ -----	52
<b>Figura 21:</b> Resposta Voltamétrica do Método desenvolvido para $Zn^{2+}$ -----	52
<b>Figura 22:</b> Sinal de corrente encontrado para análise de $Fe^{2+}$ -----	54
<b>Figura 23:</b> Sinal de corrente encontrado para análise de $Cu^{2+}$ -----	55
<b>Figura 24:</b> Sinal de corrente encontrado para análise de $Zn^{2+}$ -----	55

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 01:</b> Reagentes e suas procedências -----	26
<b>Tabela 02:</b> Parâmetros Pré-estabelecidos para a técnica AdASV/VOQ-----	30
<b>Tabela 03:</b> Parâmetros Otimizados e selecionados da AdASV/VOQ -----	50

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

**DDB** – Eletrodo de Diamante Dopado com Boro  
**AdASV**- Voltametria Adsorptiva de Redissolução Anódica  
**AdASV/VOQ** – Voltametria Adsorptiva de Redissolução Anódica acoplada à Voltametria de Onda Quadrada.  
**VC**- Voltametria Cíclica  
**VOQ** – Voltametria de Onda Quadrada  
***Td*** – Tempo de Deposição  
***Ed*** – Potencial de Deposição  
***f*** – Frequência  
***a*** – Amplitude  
**CONAMA** – Conselho Nacional de Meio Ambiente  
**ASV** – Voltametria de Redissolução Anódica  
**CSV** – Voltametria de Redissolução Catódica  
**EMG** – Eletrodo de Gota Pendente de Mercúrio  
**LD** – Limite de Detecção  
**LQ** – Limite de Quantificação  
***Epa*** – Potencial de Pico Anódico  
***Epc*** – Potencial de Pico Catódico  
***Ipa*** – Corrente de Pico Anódica  
***Ipc*** – Corrente de Pico Catódica  
 **$\Delta E_p$**  – Variação de Potencial de Pico

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b>	09
<b>2 OBJETIVOS</b>	12
2.1 Objetivo Geral	12
2.2 Objetivos Específicos	12
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	13
3.1 Técnicas Voltamétricas	13
3.1.1 Voltametria Cíclica	13
3.1.2 Voltametria de Onda Quadrada	15
3.1.3 Voltametria de Redissolução	16
3.1.4 Voltametria Adsorviva de Redissolução	17
3.2 Eletrodo de Trabalho	20
3.3 Eletrodo de Diamante Dopado com Boro (DDB)	21
3.4 Aplicações Eletroanalíticas do DDB	23
<b>4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	25
4.1 Eletrodos DDB	25
4.2 Caracterizações Morfológicas e Estruturais do DDB	25
4.3 Estudos Eletroquímicos	26
4.3.1 Célula Eletroquímica	27
4.3.2 Caracterização Eletroquímica do eletrodo DDB	28
4.3.2.1 Janela de Potencial	28
4.3.2.2 Reversibilidade	28
4.3.3 Estudo do Processo Adsorvivo do complexo Metal - Ligante	29
4.3.3.1 Estudo do Eletrólito Suporte	29
4.3.3.2 Estudo do Complexante	29
4.3.3.3 Modificação da Superfície do Eletrodo DDB	29
4.3.3.4 Estudo dos Parâmetros da AdASV/VOQ	30
4.3.4 Validação da Metodologia Eletroanalítica	31
4.3.5 Aplicação em Amostra Real	32
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	33
5.1 Caracterizações Morfológicas e Estruturais	33
5.2 Caracterização Eletroquímica	35
5.2.1 Janela de Potencial	35
5.2.2 Área ativa e reversibilidade do eletrodo DDB	37
5.3 Estudo do Perfil Voltamétrico do Complexo Metal- Ligante	39
5.3.1 Pré tratamentos anódicos e catódicos	40
5.3.2 Efeito do pH	42
5.3.3 Estudo dos Parâmetros da Técnica AdASV/VOQ	43
5.3.3.1 Tempo de Deposição (Td)	43
5.3.3.2 Potencial de Deposição (Ed)	46
5.3.3.3 Frequência (f)	47
5.3.3.4 Amplitude (a)	49
5.3.4 Curva Analítica	51
5.3.5 Limite de detecção e Quantificação	53
5.3.6 Detecção em Amostra Real	54
<b>CONCLUSÃO</b>	56
<b>REFERÊNCIAS</b>	57

## 1 INTRODUÇÃO

A Química Analítica vem aperfeiçoando as técnicas e os métodos para a determinação de diversos analitos em quantidades muito pequenas em soluções aquosas. A análise de elementos traços é feita, principalmente por técnicas espectroscópicas (OLIVEIRA *et al.*, 2009; LOBO *et al.*, 2011; GHISI *et al.*, 2011; AMAIS *et al.*, 2010) que na maioria das vezes requerem instrumentação sofisticada, cuja aquisição e manutenção são dispendiosas para análises rotineiras. Com este propósito também são utilizadas técnicas eletroquímicas que surgem como alternativas eficazes, simples e de baixo custo (ALMEIDA, 2012; ARMSTRONG *et al.*, 2010; NDLOVU *et al.*, 2012; CALDEIRA, 2010; SILVA *et al.*, 2009).

Atualmente, as técnicas voltamétricas têm sido constantemente utilizadas para a determinação de íons metálicos principalmente para análises em amostras ambientais, essa intensa utilização se deve a vantagens, como: baixos limites de detecção, alta sensibilidade, possibilidade de especiação química, análise multielementar, além dos custos relativamente baixos (ALVES *et al.*, 2011). Na voltametria, as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir de medidas de corrente em função do potencial aplicado, que varia com o tempo. A voltametria é amplamente utilizada como ferramenta para estudos fundamentais de reações redox em vários meios. (SKOOG, HOLLER e WEST, 2014).

As técnicas eletroanalíticas tais como as técnicas voltamétricas de redissolução, por exemplo, podem ser utilizadas na determinação de metais-traço. As técnicas de redissolução estão associadas às reações eletroquímicas nas quais o analito é pré-concentrado no eletrodo de trabalho antes da varredura e aquisição de sinal inicial. Logo, um aumento da magnitude da corrente medida é obtido, com diminuição significativa dos limites de detecção alcançados para estas espécies químicas. As principais técnicas que se utilizam de processos de pré-concentração são: Voltametria de Redissolução Anódica (ASV, do inglês *Anodic Stripping Voltammetry*) e Voltametria de Redissolução Catódica (CSV, do inglês *Catodic Stripping Voltammetry*) (WANG, 2006).

Entretanto, na ASV, é fundamental que o metal a ser determinado forme uma amálgama ou liga com o eletrodo de trabalho. Já na CSV, o analito precisa reagir com o eletrodo, formando um sal insolúvel. O que em altas concentrações causa uma perda da linearidade da curva de calibração, devido à saturação da superfície do eletrodo. (SKOOG, HOLLER e WEST, 2014).

Uma possibilidade de se conseguir deposição do analito sobre o eletrodo de trabalho e um consequente ganho no limite de detecção da técnica, mesmo quando o analito não reage eletroliticamente com o material do eletrodo é utilizando a Técnica de Voltametria Adsorptiva de Redissolução (AdSV, do inglês *Adsorptive stripping voltammetry*), a qual se baseia na capacidade que alguns compostos orgânicos e inorgânicos possuem de se adsorverem na superfície do material eletródico.

Um dos eletrodos de trabalho mais utilizados nas análises envolvendo métodos voltamétricos é o eletrodo de gota pendente de mercúrio (EGM). Entretanto, algumas desvantagens do EGM podem ser citadas, como a toxicidade deste metal para o ser humano; uma baixa relação área superficial/volume; instabilidade da gota em relação ao fluxo de solução e a pequenas variações de temperatura. Tais desvantagens têm impulsionado o desenvolvimento de eletrodos alternativos, para análises voltamétricas (INJANG *et al.*, 2010; SANTOS *et al.*, 2011; SERAFIM, 2008; SABINO *et al.*, 2011;). Tais como; ouro (CASTRO, LUZ e CRESPILO, 2011), bismuto (HWANG *et al.*, 2008) e diamante dopado com boro (DDB) (FERREIRA, 2013; HE *et al.*, 2015; KAVAN *et al.*, 2015; NIEDZIAŁKOWSKI *et al.*, 2015; DINCER *et al.*, 2015).

A escolha do eletrodo de trabalho deve ser baseada na obtenção de respostas de corrente, com elevada razão sinal-ruído e boa reprodutibilidade. Além de, a extensão do intervalo de potencial de estabilidade eletroquímica do eletrodo e do eletrólito; o comportamento redox do analito de interesse sobre a superfície escolhida; as correntes de fundo na região de trabalho a ser avaliada, a condutividade elétrica; custos; disponibilidade e a toxicidade do material empregado; elevada resistência a processos de passivação da superfície, e principalmente, a superfície eletródica deve ser facilmente regenerada (SOUZA *et al.*, 2011).

Filmes finos de DDB possuem um importante número de propriedades eletroquímicas que os distinguem de outros eletrodos carbonosos comumente usados como eletrodos, tais como carbono vítreo, grafite pirolítico e pasta de carbono. Algumas dessas propriedades são: baixa e estável corrente de fundo; ampla janela de potencial em meios aquosos e não - aquosos; extraordinária estabilidade morfológica e microestrutural a altas temperaturas; boa resposta a alguns analitos aquosos e não -aquosos, sem qualquer pré-tratamento convencional (HUPERT *et al.*, 2003).

Em função dessas e outras propriedades, eletrodos de DDB têm sido muito estudados nos últimos anos (ARANTES *et al.*, 2014; ZHOU *et al.*, 2011; HAIDAR *et al.*, 2013; FRANÇA *et al.*, 2012; LI, BOND E SHANG, 2015).

Baseado nas vantagens dos métodos voltamétricos e as excelentes propriedades dos eletrodos DDB, aliado ao fato de não haver na literatura relatos da utilização da Técnica de Voltametria Adsorptiva de Redissolução Anódica (AdASV do inglês *Anodic Adsorptive stripping voltammetry*), empregando eletrodo DDB para determinação de metais em soluções aquosas, este trabalho tem como finalidade o estudo da técnica AdASV, utilizando o eletrodo DDB, na determinação dos metais Fe, Cu e Zn em solução aquosa. Após a otimização dos parâmetros voltamétricos, a metodologia aperfeiçoada foi validada com base nos seguintes parâmetros: curva analítica, limite de detecção, limite de quantificação, e posteriormente aplicada em amostra real.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Realizar um estudo acerca da Técnica de Voltametria Adsorptiva de Redissolução Anódica acoplada com Voltametria de Onda Quadrada AdASV/VOQ, tendo o Diamante Dopado com Boro como eletrodo de trabalho na determinação de metais em soluções aquosas.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar morfológica, estrutural e eletroquimicamente o eletrodo DDB.
- Aperfeiçoar parâmetros metodológicos da Voltametria Adsorptiva de Redissolução Anódica, para detecção de metais em solução aquosa.
- Validar o método proposto conforme os critérios do DOQ – CGCRE 008/2011, pelos Limites de Detecção e Limite de Quantificação.
- Aplicar os eletrodos DDB na determinação eletroquímica das espécies de interesse (Fe, Cu e Zn) em amostra real.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Técnicas Voltamétricas

A voltametria compreende um grupo de técnicas eletroquímicas, nas quais as informações sobre o analito se baseiam na medição da corrente resultante de uma oxidação ou redução na superfície de um eletrodo indicador ou de trabalho, durante a aplicação de uma diferença de potencial na célula eletroquímica (SKOOG, HOLLER e WEST, 2014).

Técnicas voltamétricas tem uma grande aplicação nos trabalhos acadêmicos em estudos nas áreas de biologia molecular (LIU *et al.*, 2015), biomédicas (GUGOASA *et al.*, 2015; KANG *et al.*, 2002) química ambiental (IZADKHAH, FARMANY e MORTAZAVI, 2015; SANDER, HOFSTETTER e GORSKI 2015), físico-química (TARUSHI *et al.*, 2015; CHAKRABARTI *et al.*, 2015) e química analítica (GULPPI *et al.*, 2015; FANJUR-BOLADO *et al.*, 2015) qualificando e quantificando dados e informações específicas sobre a constituição e propriedades de substâncias, com novos procedimentos analíticos.

Os métodos voltamétricos variam de acordo com as etapas utilizadas antes ou durante a medida do sinal, tais como a pré-concentração de analito (proveniente da capacidade do analito em reagir ou adsorver com o material do eletrodo de trabalho) ou direção ou inversão da direção da varredura de potencial. A escolha da técnica voltamétrica a ser utilizada está relacionada com o tipo e a qualidade de informação quantitativa e qualitativa que se quer obter a respeito do analito ou do processo que envolve a interação entre o analito e o eletrodo de trabalho (PACHECO *et al.*, 2013).

Dentre as técnicas voltamétricas mais aplicadas em estudos eletroquímicos e desenvolvimento de métodos eletroanalíticos, destacam-se a Voltametria Cíclica e Voltametria de Onda Quadrada, esta última mais usada para estudos de redissolução por apresentar maior sensibilidade.

##### 3.1.1 Voltametria Cíclica (VC)

A VC é a técnica mais comumente usada para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos. Nesta técnica realiza-se a varredura de potencial direta e inversa em vários ciclos sucessivos observando-se os picos catódicos e anódicos da espécie eletroativa. A eficiência desta técnica resulta de sua habilidade de rapidamente fornecer

informações sobre a termodinâmica de processos redox, da cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre reações químicas acopladas a processos adsorptivos (WANG, 2006).

A ilustração do sinal de excitação e os voltamogramas cíclicos registrados, caracterizando a reversibilidade dos processos eletroquímicos, encontram-se na Figura 01.

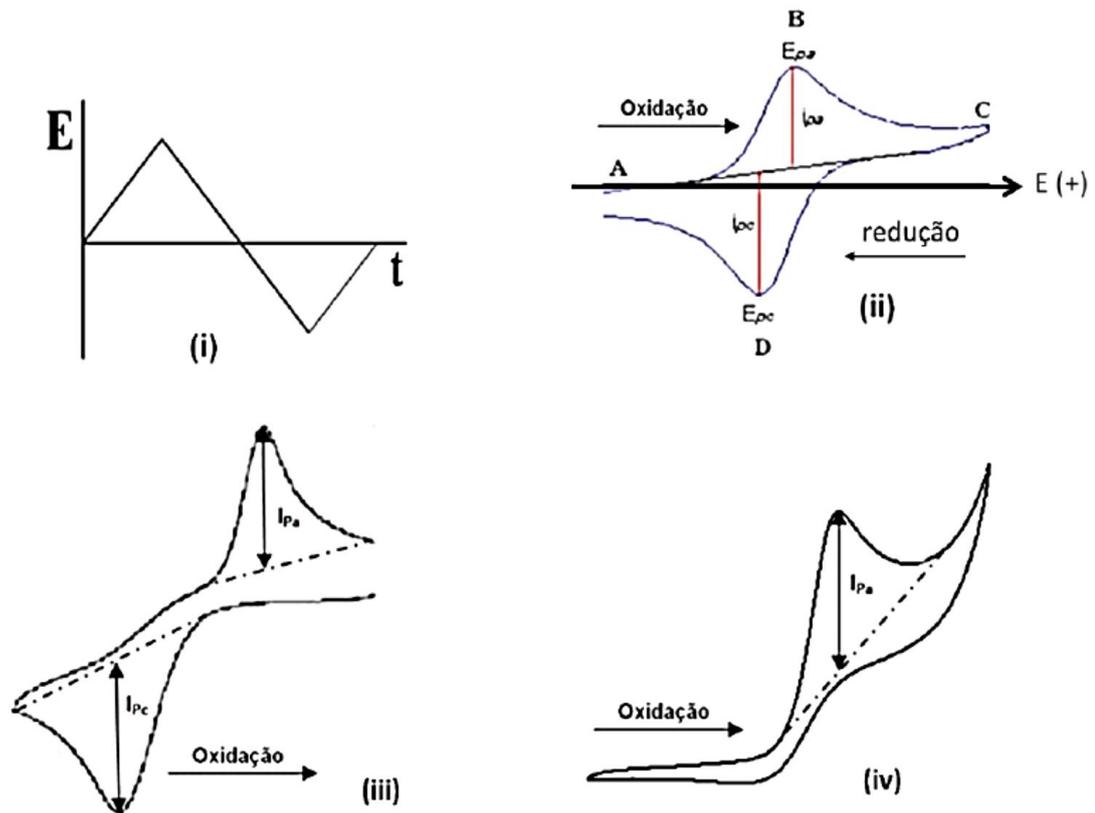


Figura 01 – Sinal de excitação proveniente da técnica VC (i), voltamograma cíclico esquemático para um processo redox de um sistema reversível (ii), quase reversível (iii) e irreversível (iv) (adaptado de BRETT e BRETT, 1996).

Nessa técnica, o potencial aplicado ao eletrodo varia numa velocidade fixa, e ao atingir o potencial final desejado, a varredura é invertida (Figura 01 i). Para processos reversíveis (Figura 01 ii), a essa perturbação, um par de picos, catódico e anódico, possibilita identificar os seguintes parâmetros eletroquímicos necessários à caracterização do processo eletródico ocorrido: potenciais de pico catódico e anódico ( $E_{pc}$  e  $E_{pa}$ ), correntes de pico catódico e anódico ( $I_{pc}$  e  $I_{pa}$ ) e os potenciais de meia onda ( $E^{1/2}$ ) (BRETT e BRETT, 1996; BARD e FAULKNER, 2001; ZOSKI, 2006).

Os processos quase-reversíveis (Figura 01 iii) 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, 2006).

Os processos irreversíveis (Figura 01 iv) 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. (BARD e FAULKNER, 2001).

Os testes diagnósticos da VC são baseados na dependência do potencial de pico e da corrente de pico em função do estudo da variação da velocidade de varredura e permitem obter, principalmente, informações acerca da reversibilidade ou irreversibilidade do processo de transferência de elétrons e da presença de reações químicas acopladas (GREEF *et al.*, 1985).

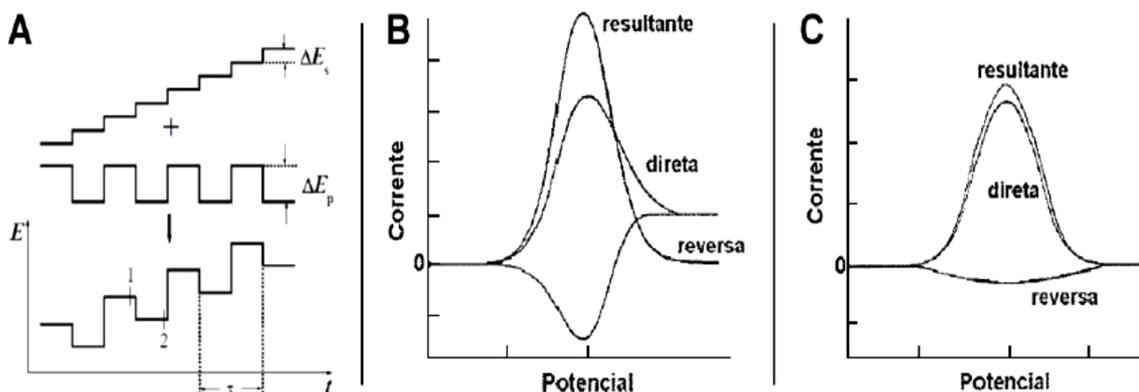
### 3.1.2 Voltametria de Onda quadrada (VOQ)

A VOQ foi criada em 1953, quando Barker e colaboradores estudavam uma maneira de compensar a corrente capacitiva residual obtida nas análises polarográficas. Com o progresso da tecnologia analógica e digital, apenas nos anos 80, estudos realizados por Osteryoung, puderam incorporá-la nos polarógrafos, devido a sua forma de varredura rápida (BRETT e BRETT, 1996; BARD e FAULKNER, 2001).

O sinal de excitação e os voltamogramas correspondentes às amostragens de corrente estão apresentados na Figura 02. Nesta técnica, o regime de amostragem permite obter como resposta três tipos de curvas (Figura 02 B): a corrente registrada no final do pulso de potencial direto (corrente direta), a corrente registrada no final do pulso reverso (corrente reversa) e a corrente total ou resultante ( $\Delta I$  ou  $I_t$ ) que corresponde à diferença entre essas duas. A corrente  $I_2$  possui sinal contrário a  $I_1$  (ZOSKI, 2006).

A VOQ é uma técnica em que a variação de potencial é realizada na forma de uma escada (Figura 02 A), onde pulsos de potencial ( $\Delta E_p$ ) de igual amplitude são sobrepostos a uma escada de potenciais de altura constante ( $\Delta E_s$ ) e duração de período ( $2t_p$ ). As correntes elétricas são medidas ao final dos pulsos direto e reverso, originando um pico simétrico com

posição, largura e altura característicos do sistema avaliado ( $\Delta I$ ), que é um sinal obtido diferencialmente, e apresenta excelente sensibilidade e alta rejeição a correntes capacitivas (BRETT e BRETT, 1996; BARD e FAULKNER, 2001).



**Figura 02** – Desenho Esquemático sobre o sinal de excitação proveniente da técnica VOQ (A), voltamograma esquemático de um processo redox de um sistema reversível da VOQ (B) e de um sistema irreversível (C) (Adaptado de BRETT e BRETT, 1996; SOUZA, MACHADO e AVACA, 2003).

Os testes de diagnósticos da VOQ são baseados na dependência do potencial de pico e da corrente de pico em função do estudo da variação da frequência de aplicação dos pulsos de potencial e permitem obter, principalmente, informações a cerca da reversibilidade e irreversibilidade do processo de transferência de elétrons (ZOSKI, 2006).

### 3.1.3 Voltametria de Redissolução

A voltametria de redissolução é uma técnica eletroquímica bastante importante na análise de metais-traço (SCHOLZ, 2009). O termo redissolução significa que, durante a determinação, o produto de pré-concentração é redissolvido na solução inicial a partir do eletrodo de trabalho, por meio de uma varredura de potencial, registrando-se um pico de corrente que é proporcional à concentração da espécie.

Na etapa de deposição ocorre a pré-concentração do analito no eletrodo de trabalho durante um período de tempo, dada pelo controle do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho. O analito é acumulado na superfície do eletrodo, em que a concentração do analito apresenta-se bem maior do que na solução devido à menor área, obtendo-se assim um sinal analítico maior quando relacionada à concentração presente na solução. (ESPADA-

BELLIDO, GALINDO-RIÑO e GARCÍA-VARGAS, 2009; FARGHALY, 2003). O tempo de deposição é escolhido em função da espécie eletroativa e de sua concentração, geralmente entre 30s e 300s (CARVALHO, 2008). Após a etapa de deposição ocorre uma etapa de equilíbrio e uma de determinação, sendo que esta última consiste na volta à solução da espécie anteriormente eletrodepositada, ou seja, a etapa de redissolução. As técnicas mais utilizadas na etapa de determinação são a voltametria de pulso diferencial e a voltametria de onda quadrada (RIBEIRO, 2012).

Uma das técnicas que se utiliza de processos de pré-concentração é ASV, muito utilizada na determinação de íons metálicos (CHOOTTO *et al.*, 2010; HWANG *et al.*, 2008; ALVES, 2011; LOCATELLI e MELUCCI, 2012), uma vez que vários deles podem ser depositados no eletrodo de trabalho através de eletrólise de soluções de seus íons. Nesta técnica a etapa de pré-concentração consiste de uma eletrodeposição com 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 (AHMAD H. ALGHAMDI, 2010). A voltametria de redissolução também pode ser usada no sentido catódico, ou seja, no modo de CSV, uma vez que as espécies acumuladas no eletrodo sofrerão redução (SKOOG *et al.*, 2014; ALEIXO, 2012).

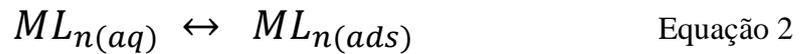
#### 3.1.4 Voltametria Adsorptiva de Redissolução Anódica (AdAsV)

A técnica AdASV é baseada na capacidade que alguns compostos orgânicos e inorgânicos possuem de se adsorverem na superfície do material eletrodico. Esta adsorção pode ocorrer espontaneamente, ou pode-se fazer uso de um eletrodo quimicamente modificado para se conseguir tal adsorção. Diversos fatores influenciam na adsorção do analito na superfície do eletrodo, tais como o tipo de solvente, o pH, o potencial de deposição, o material do eletrodo de trabalho, a força iônica e a temperatura. (WANG, 2006).

No caso de metais, a adsorção é feita por meio de seus íons complexos. Adiciona-se à solução contendo o íon metálico um complexante adequado e o complexo formado será acumulado junto à superfície do eletrodo, fazendo com que a etapa de pré-concentração não dependa da solubilidade do metal no material do eletrodo. Na deposição aplica-se um potencial de deposição ( $E_d$ ) característico da espécie eletroativa durante um determinado tempo ( $t_d$ ). Geralmente esse tempo fica entre 30s e 300s, com agitação da solução. É

necessário utilizar a agitação à velocidade constante para que ocorra o transporte de massa por convecção da espécie eletroativa junto à superfície do eletrodo de trabalho, assim mantendo a concentração do analito igual à do seio da solução. Além disso, permite uma maior adsorção do metal à superfície do eletrodo (WANG, 2000).

As reações envolvidas nesta etapa são apresentadas nas Equações 1 e 2.



Com a etapa de pré-concentração concluída, decorre a etapa de redissolução, em que a varredura acontece em direção ao potencial de redução do analito, observada na Figura 03. O complexo adsorvido será reduzido quando atingir o seu potencial de redução. A reação eletródica pode ser representada pela Equação 3.

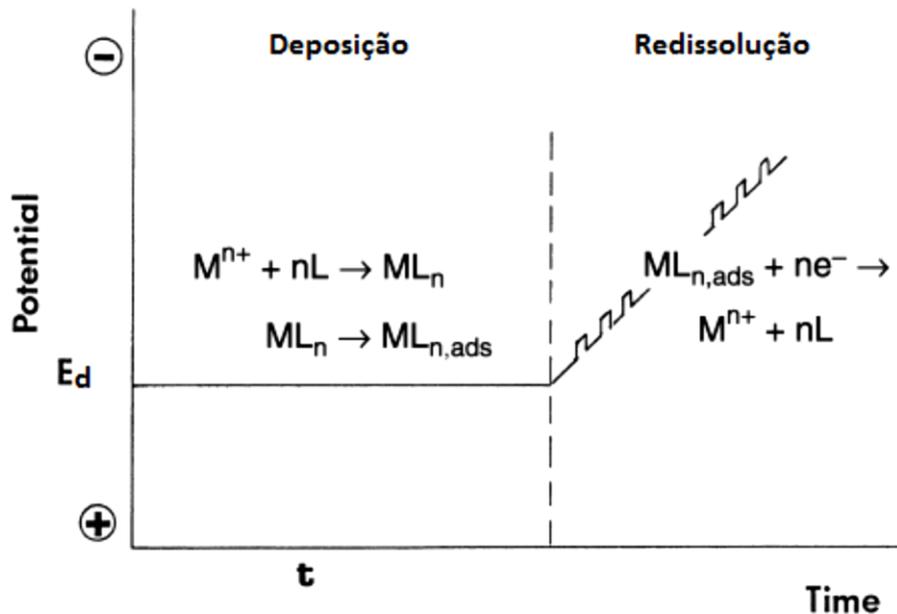


Figura 03: Representação esquemática do procedimento usado na AdASV mostrando as etapas para a deposição e redissolução na determinação de um metal  $M^{n+}$  em presença de um ligante L. (WANG, 2000)



Na AdASV também há a possibilidade do ligante sofrer redução ou oxidação no processo de redissolução do complexo adsorvido, se o ligante usado for uma espécie eletroativa. Assim, o seu sinal também poderá ser usado para a determinação do metal ou da substância orgânica. Além disso, no processo de adsorção, a quantidade de analito acumulada na superfície do eletrodo é uma função de muitos fatores, como solvente, material de eletrodo, força iônica, pH, transporte de massa, potencial ou temperatura (ALEIXO, 2012).

Na literatura são reportadas várias aplicações da AdASV para análises de compostos orgânicos e inorgânicos (OLIVEIRA, 2011).

Abbasi *et al.*, (2011) determinaram simultaneamente Cu e Pb em amostras de água e alimentos por AdASV com o uso do agente quelante luminol com o eletrodo gotejante de mercúrio, os limites de detecção encontrados foram de 0,04 ng/mL e 0,02 ng/mL para o Cu e Pb, respectivamente.

Silva *et al.*, (2012) avaliaram em seu estudo a interação entre o íon metálico Zinco e o ligante Dietilditiocarbamato ( $\text{Et}_2\text{DTC}$ ), utilizando a VC como ferramenta e eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho. As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando o método de voltametria cíclica em  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . O pico de corrente catódica do íon metálico é observado em -1,05 V, após a adição do ligante (proporção 1:1 metal:ligante), eles notaram um deslocamento para -1,13 V em um deslocamento em torno de 80 mV, indicando a complexação em solução.

Martos *et al.*, (2013) empregaram a AdASV para a determinação de urânio utilizando cupferron como complexante e eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho. A detecção do complexo urânio-cupferron mostrou-se ideal em pH 7,0, em eletrólito suporte tampão PIPES  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ /  $\text{KCl } 0,07 \text{ mol L}^{-1}$ . Verificou-se uma concentração ótima para cupferron de  $0,08 \text{ mmol L}^{-1}$ . O potencial escolhido para a pré-concentração do analito foi de -0,35 V. Com relação à escolha da técnica de redissolução do complexo adsorvido, optou-se pela Voltametria de Pulso Diferencial (VPD), ( $v = 35 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $a = 75 \text{ mV}$ ,  $E_s = 11 \text{ mV}$ ).

Anjos (2006) realizou análise de especiação do cobre por AdASV com eletrodo de gota pendente de mercúrio aliada à técnica do ligante de competição empregando salicilaldoxima (SA). A maior sensibilidade analítica foi alcançada na ausência de tampão borato, na presença de  $10 \mu\text{mol L}^{-1}$  de SA e tempo de deposição de 180 s.

Soares (2008) avaliou a utilização do Vermelho de alizarina S (VAS) e 8-Hidroxiquinolina (8HQ) como agentes quelantes para a determinação de alumínio por

AdASV. As medidas voltamétricas foram realizadas empregando o eletrodo de gota pendente de mercúrio como eletrodo de trabalho e os de carbono vítreo e Ag/AgCl, KCl sat. como eletrodos auxiliar e de referência, respectivamente. Para o estudo utilizando VAS como ligante, a pré-concentração do complexo foi realizada em -0,300 V por 40 s. A varredura catódica, empregando a técnica de VPD ( $\Delta E = 0,100$  V), foi realizada a  $25 \text{ mV s}^{-1}$ . Para o estudo utilizando 8HQ como ligante, a pré-concentração do complexo foi realizada em 0,300 V por 10 s. A varredura catódica, empregando a técnica de pulso diferencial ( $\Delta E = 0,050$  V), foi realizada a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . A abertura das amostras (0,5 g) foi realizada por via seca (10 h a  $450^\circ\text{C}$ ). O resíduo foi dissolvido em solução de ácido clorídrico 5%.

Kefala *et al.*, (2005) avaliaram o uso do cupferron na determinação de alumínio. Este trabalho informa o uso da AdASV para a determinação de alumínio em um eletrodo discorotatório coberto com um filme de bismuto. Íons  $\text{Al}^{3+}$  na amostra eram complexados com cupferron e o complexo foi acumulado por adsorção na superfície do eletrodo modificado.

Em concordância com as excelentes propriedades e eficiência da AdASV para análise de metais, e pelo fato de não haver na literatura relatos de trabalhos que utilizem a mesma para detecção de metais empregando o eletrodo DDB, esta pesquisa se disponibilizou a utilizá-la para este fim, de forma a estudá-la para o melhor aproveitamento da mesma e alcance dos objetivos propostos.

### 3.2 Eletrodo de trabalho

Com relação ao eletrodo de trabalho, diferentes tipos são conhecidos, classificados segundo o material empregado na sua construção e dimensões. O eletrodo de gota de mercúrio (EGM) é um dos eletrodos de trabalho mais usados em voltametria.

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-faradáica) limitando sua sensibilidade em muitos casos a  $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . 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 mal funcionamento em razão do entupimento do capilar (SKOOG, HOLLER e WEST, 2014).

Estudos recentes demonstram o desenvolvimento de novos tipos de eletrodos de trabalho para serem usados em voltametria, tais como os eletrodos sólidos e os eletrodos

quimicamente modificados. Embora boa parte ainda estejam sendo pesquisados, apresentam um considerável potencial para ampliar o campo de utilização da técnica voltamétrica.

Os eletrodos à base de carbono, a exemplo dos eletrodos de carbono vítreo (CV), apresentam diversas vantagens como ampla janela de potencial, baixas correntes de fundo e inércia química, quando comparados aos eletrodos de metais nobres, como o ouro e a platina. Contudo, estes últimos apresentam elevadas taxas de transferências de elétrons frente aos eletrodos de carbono, além de possibilitarem a formação de óxidos de ouro e platina na região de potenciais positivos, comprometendo a detecção de espécies que oxidam concomitante à formação desses óxidos (USLU e OZKAN, 2007).

A literatura reporta, como uma boa alternativa, o uso de eletrodos de diamante após dopagem com algum material condutor, uma vez que o diamante puro possui características isolantes (FRANÇA *et al.*, 2012; KAVAN *et al.*, 2015; NIEDZIAŁKOWSKI *et al.*, 2015). A necessidade de implementação de um método para dopagem de filmes de diamante crescidos em laboratório, especialmente as dopagens com o elemento químico boro, constituem os eletrodos de diamante dopado com boro (DDB), que têm ganhado força nos últimos anos por apresentarem um número importante de propriedades eletroquímicas distinguíveis das de outros eletrodos comumente usados (KUZMANOVIĆ *et al.*, 2015).

### 3.3 Eletrodo de Diamante Dopado com Boro (DDB)

O diamante é um material que possui excelentes propriedades estruturais, elétricas, ópticas e mecânicas. O diamante em seu estado natural é um dos melhores isolantes presentes na natureza, podendo, porém, ter sua condutividade sensivelmente melhorada pela adição de dopantes (B, N, O, S) na rede cristalina deste material. Assim, a resposta eletroquímica do eletrodo DDB depende do nível de dopagem dos filmes, o qual pode originar filmes com propriedades eletrônicas que vão desde isolantes em baixas dopagens, para semicondutor ou até mesmo comportamento semimetálico, em altos níveis de dopagem. (MIGLIORINI, 2011).

As deposições de diamante sobre os substratos de titânio ou silício podem ser realizadas através da Técnica da Deposição Química a partir da fase gasosa ativado por filamento Quente (HFCVD dos inglês *Hot filament 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. Essa ativação consiste no processo de dissociação do hidrogênio

molecular em hidrogênio atômico, e também na dissociação dos hidrocarbonetos, e este estado de ativação é caracterizado por uma mistura gasosa fora do equilíbrio termodinâmico (MIGLIORINI, 2011; BRAGA, 2008).

Para aplicação dos filmes de diamante é necessário considerar que o comportamento eletroquímico destes, em geral, depende do nível de dopagem (SILVA *et al.*, 2002; FERREIRA *et al.*, 2002). O diamante em seu estado natural é considerado um semiconductor de banda larga ( $E_g = 5,5$  eV) e oferece vantagens para aplicações eletrônicas em condições ambientais extremas, tais como, alta temperatura, voltagem e radiação (DAVIS, 1993).

A dopagem consiste na incorporação de átomos na rede cristalina do diamante e estes podem atuar como receptores (dopagem tipo-p) ou doadores (dopagem tipo-n) de elétrons. A dopagem tipo-p no diamante é relativamente mais fácil de realizar e com uma eficiência maior que a dopagem tipo-n, por exemplo, devido ao pequeno tamanho do átomo de boro (dopagem tipo-p). Os processos de dopagem, principalmente com boro, têm alcançado bons resultados, podendo ser realizado após ou durante o processo de crescimento dos filmes de diamante. Em termos de homogeneidade de dopagem, os melhores resultados têm sido observados para filmes de diamante, cuja dopagem tem sido realizada durante o processo de crescimento (JIA *et al.*, 2010).

Quando um filme de diamante é apropriadamente dopado, ele adquire uma boa condutividade, passando a ser um excelente candidato a material de eletrodo (BRAGA, 2015; MIGLIORINI, 2011; ANDRADE *et al.*, 2011). Os eletrodos DDB apresentam uma ampla janela de potencial em soluções aquosas (até 3 V), baixas correntes de fundo, baixos efeitos de adsorção de moléculas orgânicas e baixa sensibilidade ao oxigênio dissolvido (FRANÇA *et al.*, 2012; KRAFT, 2007; MEDEIROS *et al.*, 2012;; SALAZAR-BANDA *et al.*, 2010; SALAZAR BANDA, EINAGA e MARTINEZ-HUITLE, 2012).

A condutividade superficial do eletrodo de DDB é influenciada por polarizações anódicas e/ou catódicas, mostrando-se sensível à presença de compostos inorgânicos e orgânicos em diferentes matrizes com concentrações em nível de traços (ANDRADE *et al.*, 2011; KRAFT, 2007; OLIVEIRA e OLIVEIRA-BRETT, 2010; SALAZAR-BANDA *et al.*, 2006). Se por um lado o eletrodo constituído por terminações superficiais de hidrogênio (geradas por polarizações catódicas) apresenta caráter hidrofóbico, afinidade eletrônica negativa e alta condutividade, por outro, as terminações superficiais em oxigênio (geradas por polarizações anódicas) possuem natureza hidrofílica, apresenta afinidade eletrônica positiva e tem baixa condutividade (OLIVEIRA e OLIVEIRA-BRETT, 2010).

### 3.4 Aplicações Eletroanalíticas dos Eletrodos DDB

O aprimoramento do método de dopagem dos filmes de diamante CVD aliado as excelentes propriedades dos eletrodos produzidos com esse material abriu uma ampla faixa de aplicações eletroquímicas com estes filmes. Os eletrodos de DDB tem intensamente aplicação para degradação e oxidação de compostos orgânicos (MIGLIORINI, 2011; MARTINEZ-HUITLE *et al.*, 2012; SILVEIRA, 2008; LEVENT, 2012).

Para determinações de metais o eletrodo DDB é utilizado principalmente por voltametria de redissolução anódica (FERREIRA, 2013; CHOOTO, *et al.*, 2010; FIERRO *et al.*, 2012; SONTALIA *et al.*, 2004; BRAGA *et al.*, 2015).

Arantes *et al.*, (2014) realizaram um estudo otimizado sobre a detecção de metais pesados utilizando eletrodos de DDB. Foi analisada a influência das características de morfologia, bem como o nível de dopagem em micro / nanocristalinos dopados com boro filmes de diamante por meio da técnica SWASV. A análise de Pb (II) foi realizada em tampão de acetato de amônio a pH 4,5, variando-se a concentração de chumbo, na gama de 1 a 10 mg L<sup>-1</sup>. As respostas analíticas foram obtidas para as quatro eletrodos. No entanto, o melhor limite de detecção e reprodutibilidade foi encontrado para boro dopado eletrodos nanocristalino diamante (BDND) dopados com 2000 mg L<sup>-1</sup> em relação B / C.

Ivandini *et al.*, (2015) investigaram através da ASV, coloidais contendo nanopartículas de ouro (AuNPs) utilizando eletrodos DDB em HClO<sub>4</sub> 50 mM. Um tempo de deposição de 300 s (vs Ag / AgCl) foi fixada como condição para o ASV. Os voltamogramas apresentaram picos de oxidação que pudessem ser atribuídas à oxidação do ouro. Estes picos de oxidação foram então investigadas para potencial aplicação em testes para a detecção selectiva e quantitativa de melamina, em que AuNPs foram utilizadas como o rótulo para o anticorpo de melamina. A regressão linear das correntes de pico de oxidação apareceu na gama de concentrações de 0.05-0.6 ug / ml de padrão de melamina, com um LOD de 0,069 estimado ug / mL e um desvio padrão relativo médio de 8,0%.

Entretanto, não foram encontrados na literatura trabalhos para determinação de metais com a utilização do eletrodo DDB com o uso da AdASV. Assim, considerando as diversas aplicações desse eletrodo, principalmente no que diz respeito à detecção de metais via métodos de redissolução, este trabalho se propôs a realizar um estudo para análise eletroanalítica de metais em solução aquosa, excepcionalmente com a voltametria adsortiva

de redissolução anódica, visto que esta se caracteriza como uma técnica bastante sensível e promissora para este tipo de análise.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 Eletrodos DDB

Os eletrodos DDB (Diamante Dopado com Boro) que foram utilizados neste trabalho foram cedidos pelo grupo do LABEMAC (Laboratório de Eletroquímica e Materiais Carbonosos) situado no INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais) colaborador desta pesquisa. Os filmes de DDB foram crescidos pela técnica de deposição química na fase gasosa (“*Chemical Vapor Deposition*”- CVD), utilizando um reator de filamento quente. Os filmes utilizados neste trabalho apresentaram nível de dopagem de 8000 ppm.

### 4.2 Caracterizações morfológicas e estruturais

Para o estudo das caracterizações morfológicas e estruturais dos filmes de DDB foram utilizadas as seguintes técnicas:

- MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) – Através das imagens de MEV foi possível fazer uma análise da morfologia superficial, permitindo verificar a morfologia dos filmes, o tamanho dos grãos, sua microestrutura, orientação cristalina preferencial e rugosidade, em um microscópio QUANTA 250 instalado no Laboratório de Técnicas Mineralógicas situado no Departamento de Geociências da UFAM.
- Espectroscopia de Espalhamento Raman (*Raman Scattering Spectroscopy*) – os dados foram registrados por um microscópio HORIBA Jobin y Von MODELO M.F.O instalado no Laboratório de Instrumentos Ópticos do Departamento de Física da UFAM, foi possível determinar a presença das diversas fases do carbono.
- Difractometria de Raios X (DRX) - foi possível obter informações relacionadas com a estrutura cristalina e a qualidade cristalina do DDB, assim como, identificar todas as fases cristalinas presentes nos filmes, através da análise em um equipamento de Raios-X Shimadzu Labx-XRD-6000 X-Ray diffractometer, instalado no Laboratório de Técnicas Mineralógicas situado no Departamento de Geociências da UFAM.

## 4.3 Estudos Eletroquímicos

Na Tabela 01 encontram-se listados todos os reagentes utilizados neste trabalho.

Tabela 01: Reagentes e suas procedências

Reagentes	Procedência	Pureza
Ácido Sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Sigma - Aldrich	98%
Ferricianeto de Potássio K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	Synth	99%
Acido Fosfórico H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	Nuclear	99,8%
Ácido Bórico H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Dinâmica	99,8%
Ácido Acético C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Sigma - Aldrich	99,8%
Sulfato de Ferro - Oso FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	Synth	99%
Sulfato de Cobre – Anidro CuSO <sub>4</sub>	Synth	98%
Sulfato de Zinco ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	Nuclear	98%
EDTA Sal Dissódico. C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Synth	99%
Dietilditiocarbamato de Sódio C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NNaS <sub>2</sub>	Sigma - Aldrich	99%
Dimetilglioxima C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Vetec	99%
Padrão de Ferro 1000 ppm (1g de Fe/L)	Dinâmica	100%
Padrão de Cobre 1000 ppm (1g de Cu/L)	Dinâmica	100%
Padrão de Zinco 1000 ppm (1g de Zn/L)	Dinâmica	100%

### 4.3.1 Célula Eletroquímica

A célula eletroquímica (Figura 04 C) que foi utilizada nas análises eletroquímicas é composta por um compartimento de vidro com capacidade de aproximadamente 50 ml, e três eletrodos: O eletrodo de trabalho (DDB) (Figura 04 E); O eletrodo de referência (Ag/AgCl) (Figura 04 F) e o contra eletrodo (D). De maneira geral, neste tipo de célula de três eletrodos, no eletrodo de trabalho é onde ocorrem os processos em estudo, o contra eletrodo serve como um canal para que a corrente exigida pelo eletrodo de trabalho possa fluir e por fim é utilizado um eletrodo de referência onde é em relação a ele que se aplica o potencial do eletrodo de trabalho (MIGLIORINI, 2015).

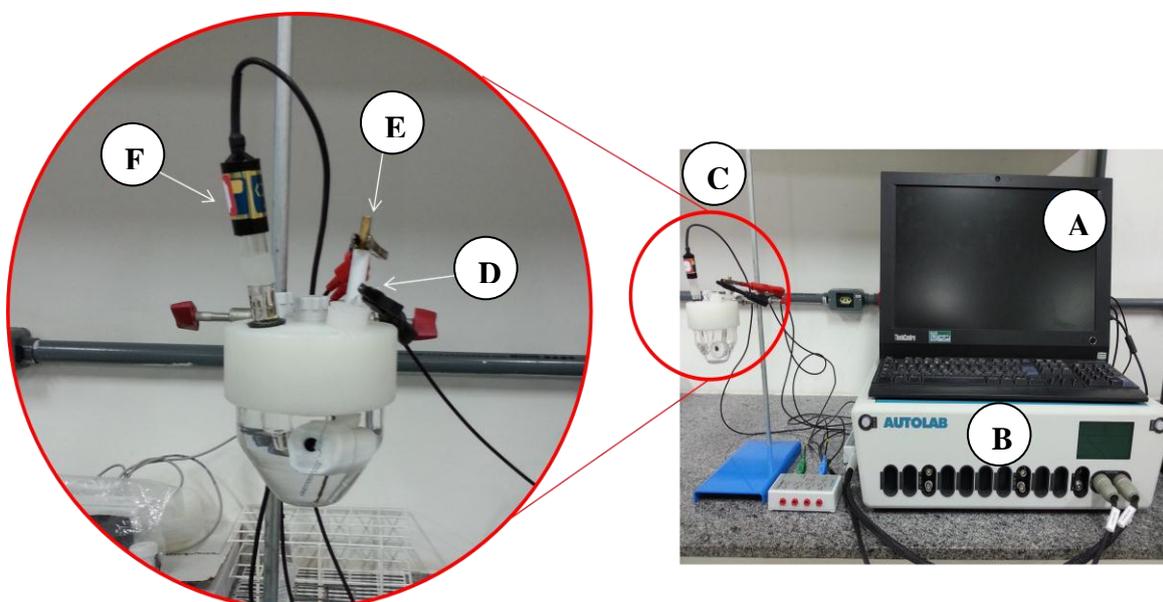


Figura 04: Imagens Fotográficas do aparato utilizado nas análises eletroquímicas: (A) Microcomputador; (B) Potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302; (C) Célula eletroquímica com três eletrodos; (D) Eletrodo de trabalho DDB; (E) Contra eletrodo de Pt; (F) Eletrodo de referência Ag/AgCl.

Fonte: Arquivo Pessoal.

Para a realização das caracterizações eletroquímicas e das demais análises utilizou-se um potenciostato/galvanostato - Autolab PGSTAT 302 (Figura 04 B), localizado no laboratório de Pesquisa em Química Inorgânica (LPQI) Setor Norte da Universidade Federal do Amazonas – UFAM.

### 4.3.2 Caracterização Eletroquímica do Eletrodo DDB

Para o estudo da caracterização eletroquímica foi utilizada a técnica de Voltametria Cíclica (VC), onde foi estudada a janela de potencial do eletrodo e a reversibilidade das reações redox na superfície do eletrodo DDB.

#### 4.3.2.1 Janela de Potencial

A faixa de trabalho do eletrodo, ou seja, a janela de potencial foi estudada por voltametria cíclica, com 50 ml de solução  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol.  $\text{L}^{-1}$  como eletrólito suporte, em um intervalo de potencial de -3 a +3 V com uma velocidade de varredura igual a 30 mV/s.

#### 4.3.2.2 Reversibilidade

As medidas eletroquímicas necessárias ao estudo da reversibilidade do eletrodo DDB foram realizadas em solução de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  1 mmol.  $\text{L}^{-1}$ . Esta solução foi preparada pela dissolução do sal em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol.  $\text{L}^{-1}$ . Os ensaios de voltametria cíclica foram obtidos em varredura de potencial no intervalo de -0,2 V a 0,7 V, além disso, foram realizados ensaios nas velocidades de varredura encontrada no intervalo de 5 a 100 mV/s.

A área efetiva ativa do eletrodo de trabalho foi calculada através da equação de Randles-Sevcik.

$$I_p = 2,687 \times 10^5 n^{3/2} A C D^{1/2} \nu^{1/2} \quad \text{Equação 4}$$

Onde  $n$  é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica,  $A$  ( $\text{cm}^2$ ) é a área do eletrodo,  $D$  ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) é o coeficiente de difusão e  $C$  ( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) é a concentração das espécies eletroativas na solução.

### 4.3.3 Estudo do Processo Adsorptivo do Complexo Metal – Ligante

O processo adsorptivo na superfície do eletrodo DDB foi investigado através de testes envolvendo o eletrólito suporte, o ligante e o complexo metal - ligante.

#### 4.3.3.1 Eletrólito Suporte

Foi selecionado como eletrólito suporte para ser utilizado no trabalho o tampão Britton – Robinson (Tampão BR) 0,04 mol. L<sup>-1</sup>, o qual foi preparado com os seguintes reagentes e composição: (ácido acético 0,04 M/L, ácido fosfórico 0,04 M/L e ácido bórico 0,04 M/L). Para ajustar o pH para o valor desejado usava-se uma solução de hidróxido de sódio 1 mol. L<sup>-1</sup>.

#### 4.3.3.2 Estudo do complexante

A princípio foram realizados voltamogramas através da técnica AdASV/VOQ com os metais Fe, Cu e Zn na presença de ligantes, como, EDTA, dimetilglioxima e dietilditilcarbamato de sódio, sendo escolhidos estes três pelo fato de que os mesmos são complexantes comumente utilizados para complexar um grande número de metais, as condições experimentais (ver tabela 02) foram variadas visando-se obter o melhor sinal analítico em função da adsorção do metal – ligante 1:1, sendo 1mmol do ligante + 1mmol do metal, assim, foi possível fazer a escolha do ligante com melhores resultados para cada metal e sendo esse utilizado no decorrer das análises.

#### 4.3.3.3 Modificação da Superfície do Eletrodo DDB

Foram realizados tratamentos catódicos e anódicos, visto que estes modificam a terminação superficial do eletrodo DDB, visando obter o tipo de tratamento que propicia uma

melhor adsorção do metal – ligante na superfície do eletrodo. O tratamento com melhor resultado foi empregado no decorrer do trabalho.

#### 4.3.3.4 Estudo dos parâmetros AdASV/VOQ

O desenvolvimento de uma metodologia eletroanalítica requer a otimização dos parâmetros que possam influenciar na resposta do eletrodo. Portanto, foi realizado um estudo dos parâmetros da VOQ que possivelmente venham a influenciar no sinal em corrente obtidos durante tais análises referentes ao processo adsorptivo, como potencial de deposição ( $Ed$ ), tempo de deposição ( $Td$ ), frequência ( $f$ ) e amplitude de pulso ( $a$ ).

Em algumas pesquisas que abordam otimização de metodologias eletroanalíticas (PEDROSA *et al.*, 2003; DURANTE, 2008; WOTTER, 2010), verifica-se que os pesquisadores ao escolherem 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 busca pelos melhores parâmetros teve início a partir de parâmetros pré-fixados para cada metal conforme descrito na Tabela 02.

Tabela 02: Parâmetros pré-estabelecidos para a técnica AdASV/VOQ.

Metal	Potencial de deposição (V) ( $Ed$ )	Tempo de deposição (s) ( $Td$ )	Frequência (Hz) $f$	Amplitude (mV) $a$
Cu	-0,1	60	50	70
Fe	0,1	60	50	70
Zn	-0,2	60	50	70

A partir dos parâmetros pré-estabelecidos, 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 (FERREIRA, 2013; DURANTE, 2008; LANGELOTH *et al.*, 2010; PEDROSA, CODOGNOTO e AVACA, 2003; WOTTER, 2010). Os parâmetros foram otimizados, um por vez em triplicata, de modo que ao encontrar um melhor parâmetro, este foi fixado e variou-se o seguinte e assim sucessivamente.

#### 4.3.4 Validação da Metodologia Eletroanalítica

A validação da metodologia foi verificada conforme os procedimentos descritos DOQ-CGCRE-008/2003 (INMETRO, 2003).

De acordo com a IUPAC, o limite de detecção, LD, expresso em unidades de concentração, é derivado da menor medida observada que pode ser distinguida do ruído de fundo de forma confiável. Já o limite de quantificação, LQ, é o valor limite que define o quanto de uma amostra pode ser detectada e quantificada com elevada precisão estatística, sendo este valor obtido acima do LD.

Desta forma, entende-se por LQ a concentração de analito mínima que pode ser detectada quantitativamente com erro menor que 5% (P=95%) (SKOOG, HOLLER e WEST, 2014).

Assim, a sensibilidade da metodologia foi verificada pelo cálculo do LD e LQ. As variáveis de desempenho analítico fornecem as ferramentas necessárias para validação da metodologia analítica proposta (WOTTER, 2010) (SKOOG, HOLLER e WEST, 2014). O LD e o LQ foram calculados através das Equações 5 e 6 onde foram registrados 10 brancos a fim de estimar o desvio-padrão da média aritmética do branco ( $S_b = 3,2397 \times 10^{-7}$ ), os quais são de extrema importância para avaliar a resposta da metodologia. Onde B é o valor do coeficiente angular da curva analítica.

$$LD = 3S_b/B \quad \text{Equação 5}$$

$$LQ = 10S_b/B \quad \text{Equação 6}$$

#### 4.3.5 Aplicação em amostra real

A metodologia elaborada foi aplicada em amostras reais. Foram coletadas amostras de águas superficiais do Igarapé do Quarenta, o qual faz parte da bacia do Educandos/Manaus. As amostras coletadas foram armazenadas em frascos de polietileno de 1L e levadas (sendo resfriadas durante o caminho) imediatamente ao laboratório onde foram filtradas e analisadas pelo método proposto.



Figura 05: Imagem de satélite do Igarapé do Quarenta nas proximidades de bairros e indústrias do distrito industrial de Manaus.

Fonte: Google maps.

## 5 Resultados e Discussões

Neste, serão apresentados os resultados e discussões das caracterizações morfológicas, estruturais e eletroquímicas dos filmes de DDB e do estudo do processo adsorptivo na superfície do DDB dos metais Fe, Cu e Zn através da AdASV.

### 5.1 Caracterizações Morfológicas e Estruturais

Através da imagem MEV (Figura 06) é possível observar que o substrato está totalmente recoberto e não há delaminações ou rachaduras, o filme DDB foi formado por grãos de diamante formados por cristais bem facetados e randomicamente orientados, a orientação cristalográfica preferencial (111) foi predominante.

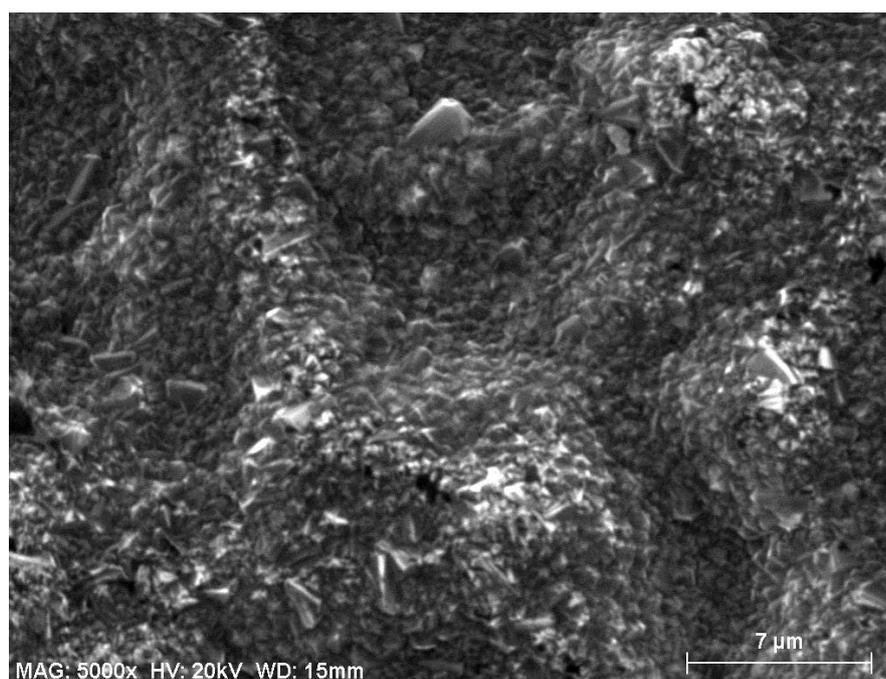


Figura 06: Imagem obtida por MEV da superfície do filme de diamante crescido sobre substrato de silício com nível de dopagem de 8000 ppm.

Essas características morfológicas descritas favorecem a rugosidade do filme que é fator importante na eletroquímica, pois como foi verificado por (PLESKOV *et al.*, 2005), eletrodos com superfícies mais rugosas são mais reversíveis. O aumento da rugosidade implica também em aumento da área eletroquímica do eletrodo que resulta na elevação da resposta em corrente do mesmo (GOODALL *et al.*, 2014).

O espectro de espalhamento Raman (Figura 07) evidencia claramente a ocorrência das fases características de diamante nos filmes depositados, há um pico Raman em  $1332\text{ cm}^{-1}$  caracterizado como assinatura Raman para o diamante na qual corresponde à vibração do fônon de primeira ordem do diamante (KNIGHT, D.S; WHITE, W, 1989). A dopagem do filme é verificada através das bandas em  $500$  e  $1220\text{ cm}^{-1}$  que estão relacionadas com o doping de boro (YU *et al.*, 2013; MAY *et al.*, 2008), os filmes de DDB utilizados neste trabalho possuem um nível de dopagem de 8000 ppm. E em  $1550\text{ cm}^{-1}$  aparece o pico G correspondente a grafite (CODOGNOTO, MACHADO e AVACA, 2002).

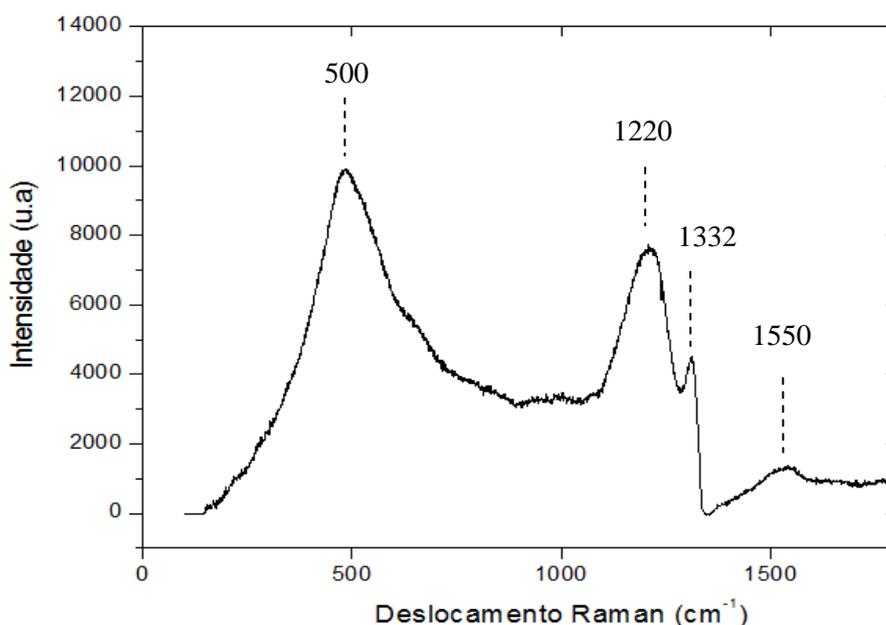


Figura 07: Espectro Raman de filme DDB crescido em substrato de silício com nível de dopagem de 8000 ppm.

O difratograma de raios X do filme de diamante é mostrado na Figura 08, os resultados observados concordam com o que foi observado pelo espectro Raman do DDB. Os picos de difração de diamante em torno de  $44^\circ$  e  $75^\circ$  correspondem a difração dos raios X pelos planos cristalográficos (111) e (220) respectivamente, confirmando a existência de diamante cristalino, bem como a cristalinidade deste material.

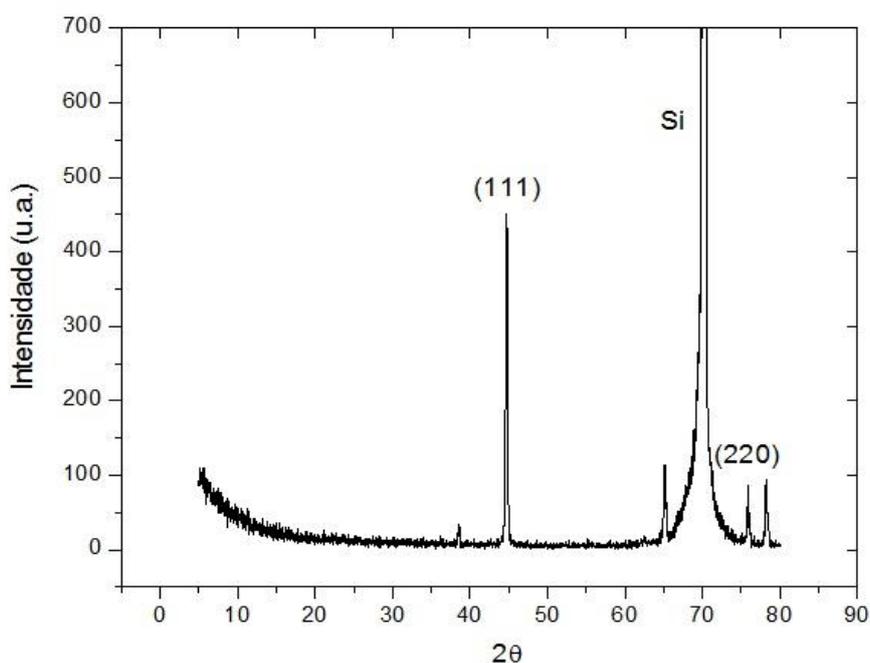


Figura 08: Espectro de raios X do filme DDB com nível de dopagem 8000 ppm

Os demais picos são referentes ao Si, estes surgem no difratograma pela profundidade que os raios X alcançam durante as análises.

## 5.2 Caracterização Eletroquímica

### 5.2.1 Janela de Potencial

É possível se verificar na Figura 09, uma faixa de trabalho do DDB no intervalo entre -1,5 V e 1,5 V, apresentando uma janela de potencial de aproximadamente 3 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. Este resultado é o que se tem observado em outros trabalhos da literatura (BRAGA *et al.*, 2015, MIGLIORINI *et al.*, 2014, SALAZAR-BANDA *et al.*, 2010; FRANÇA *et al.*, 2012)

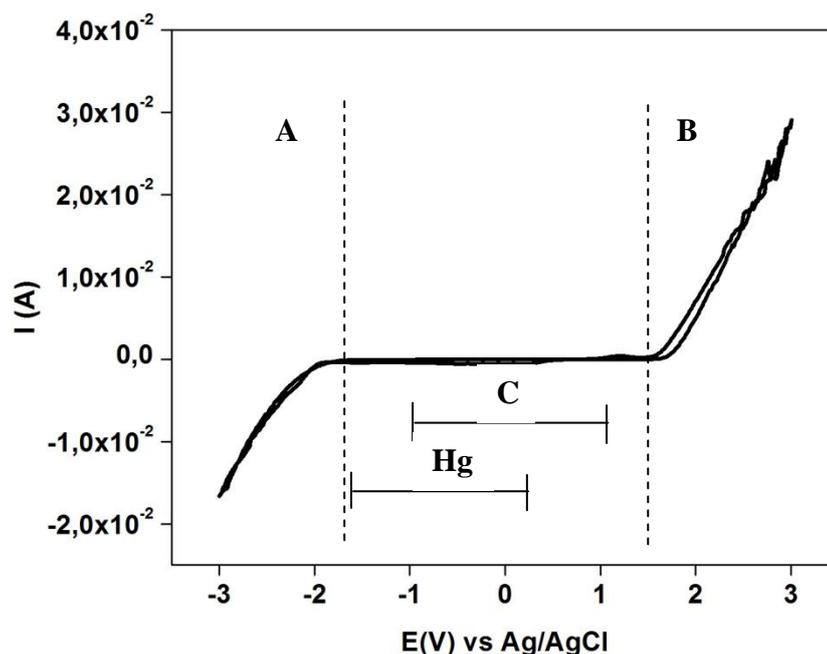


Figura 09: Voltamograma cíclico para o eletrodo de diamante dopado com boro em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M, com velocidade de varredura de 30 mV. Intervalos aproximados das janelas de potencial dos eletrodos de Carbono (C) e Mercúrio (Hg) foram inseridos à título de comparação.

A e B são as regiões onde ocorrem os processos de redução e oxidação da água respectivamente conforme as equações 7 e 8:



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 DDB apresenta uma vantagem intrínseca que é o fato de os processos de oxidação e redução da água ocorrerem em altos potenciais ampliando assim a faixa de trabalho.

A vantagem do eletrodo de DDB possuir uma extensa janela de potencial é o fato de que esta permite a detecção de reações de oxi-redução em determinados potenciais que

estariam fora da faixa de potencial de trabalho dos eletrodos convencionais, como a platina, o carbono vítreo e o grafite (MIGLIORINI, 2011).

### 5.2.2 Área Ativa e Reversibilidade do eletrodo DDB

A Figura 10 apresenta o conjunto dos voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo DDB. Cada voltamograma cíclico foi obtido pela aplicação de uma diferença de potencial no intervalo de  $-0,2$  V a  $0,7$  V. Foram coletados voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura no intervalo de 5 a 100 mV. Os experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica contendo solução de  $K_4Fe(CN)_6$   $1,0$  mmol.L<sup>-1</sup> em  $H_2SO_4$   $0,5$  mol. L<sup>-1</sup>.

Para a realização dos ensaios o primeiro potencial aplicado foi de  $-0,2$  V x Ag/AgCl, onde foi possível observar a ocorrência de uma pequena corrente anódica que aproxima-se de zero a medida que a varredura prossegue. Essa corrente inicial surge provavelmente pelo carregamento da dupla camada elétrica.

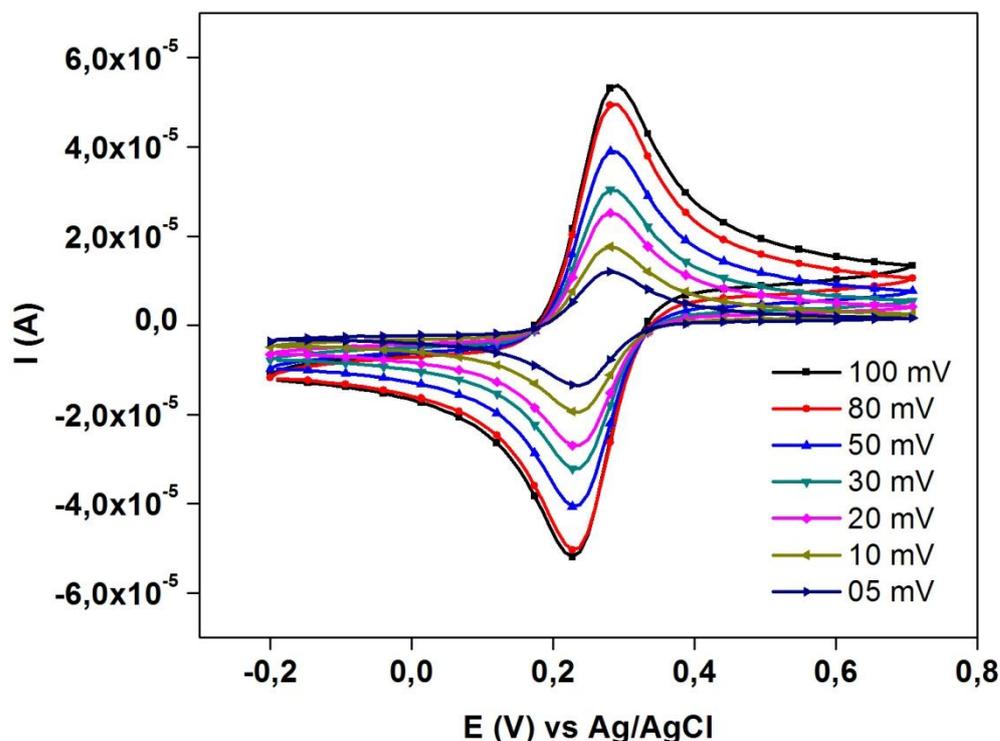


Figura 10: Voltamogramas cíclicos em  $1,0$  mmol de  $K_4Fe(CN)_6$  em  $H_2SO_4$   $1,0$  mol.L<sup>-1</sup> em diferentes velocidades de varredura.

A partir dos valores de corrente obtidos no voltamograma cíclico a área ativa do eletrodo foi calculada utilizando a equação de Randles-Sevcik (Equação 04), encontrando uma área de:  $1,17 \text{ cm}^2$ . Desta forma, foi verificado um aumento de área do eletrodo em comparação com a área geométrica ( $0,24 \text{ cm}^2$ ). Este resultado pode ser justificado a partir da análise das características morfológicas observadas na imagem obtida por MEV (Figura 06), tais como a predominância dos grãos de diamante microcristalinos, aleatoriamente orientados, formados por cristais bem facetados com preferencial orientação cristalográfica (111). Estas características favorecem a rugosidade do filme, o que resulta em uma área ativa maior do que a área geométrica do mesmo.

O gráfico apresentado na Figura 11 mostra a variação de  $\Delta E_P$  com a velocidade de varredura, ( $v$ ) para os filme DDB em solução  $1 \text{ mmol}$  de Ferrocianeto de potássio/  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Demonstrando a figura que  $\Delta E_P$  aumenta quando a velocidade de varredura é aumentada. A extrapolação 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 (BRAGA *et al.*, 2015).

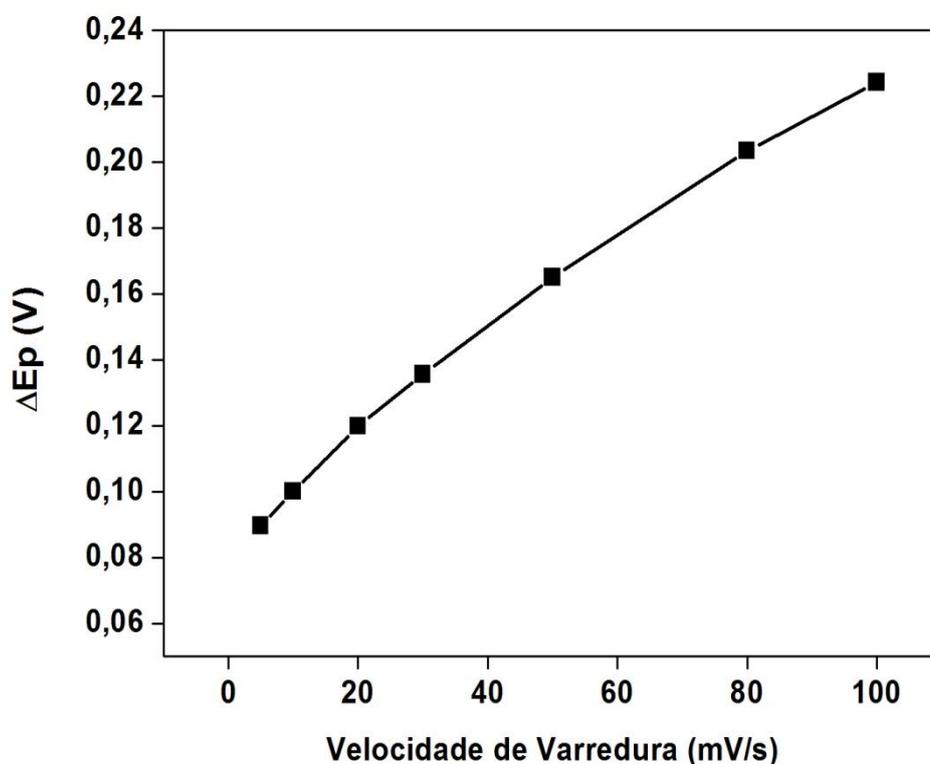


Figura 11: Relação entre  $\Delta E_P$  e velocidade de varredura dos eletrodos obtidos em solução  $1 \text{ mmol}$  de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 / \text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ M}$ .

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 12.

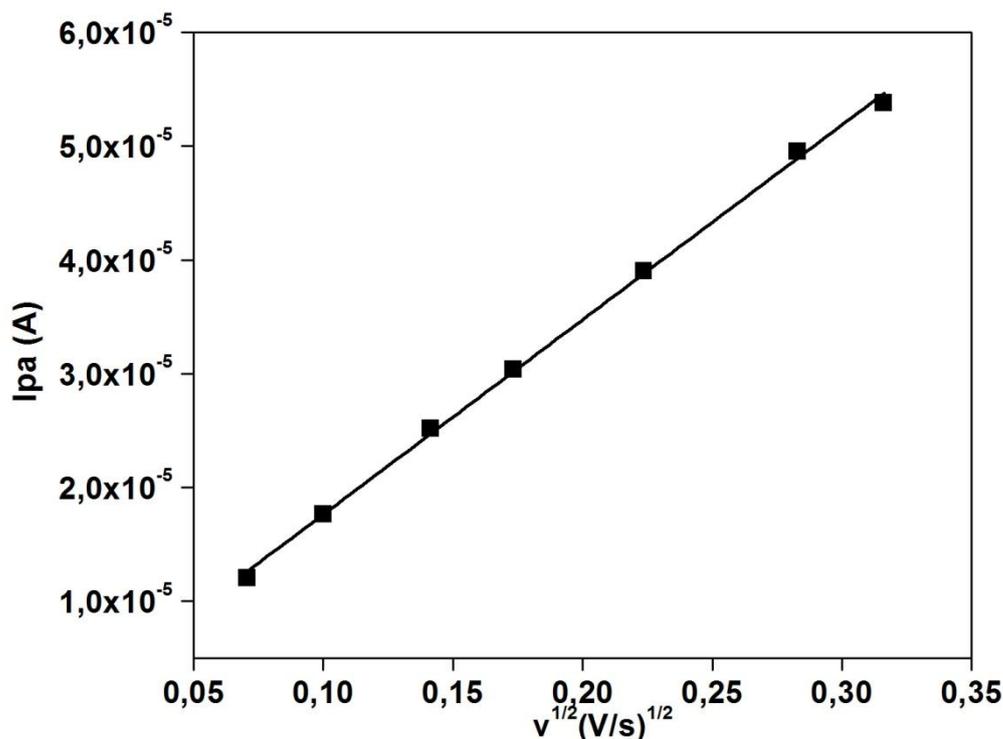


Figura 12: Relação entre corrente de pico anódica e raiz quadrada da velocidade de varredura dos eletrodos obtidos em solução 1 mmol de  $K_4Fe(CN)_6$ / 0,5 M de  $H_2SO_4$ .

É possível observar que houve um aumento linear da corrente de pico anódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura. O fato de o gráfico apresentar uma reta confirma que a relação  $IPa/v^{1/2}$  independe da velocidade de varredura, sendo este um critério de reversibilidade (BRAGA *et al.*, 2015; WANG, 2006).

### 5.3 Estudo do Perfil Voltamétrico do Complexo Metal - Ligante

Um estudo preliminar foi realizado para verificar qualitativamente o processo de adsorção do agente quelante e do complexo formado Metal - Ligante na superfície do eletrodo DDB. Em eletrólito suporte Tampão BR  $0,04 \text{ mol. L}^{-1}$  (pH-2) foram realizados diferentes voltamogramas de cada ligante (dados não apresentados), a fim de obter um sinal analítico referente ao processo de adsorção dos mesmos. Para cada metal, foi adicionado diferentes agentes complexantes, na proporção 1:1 (1 mmol do metal – 1mmol do ligante) em solução

tendo como eletrólito suporte o tampão Britton - Robinson  $0,04 \text{ mol. L}^{-1}$  (pH-2), com o objetivo de verificar qual ligante proporcionaria uma melhor resposta eletroanalítica para os processos de adsorção dos complexos metais - ligantes na superfície do eletrodo DDB.

Através das análises mencionadas acima (dados não apresentados) foi verificado que o EDTA apresentou pico característico de processo de oxidação em torno de  $0,28 \text{ mV}$ , demonstrando que o mesmo sofre processo de adsorção na superfície do eletrodo DDB, os demais ligantes não apresentaram picos que pudessem demonstrar estarem sendo adsorvidos.

O EDTA foi o que apresentou os melhores resultados referentes à intensidade de sinal do Metal – Ligante na superfície do eletrodo DDB para todos os metais, dessa forma o mesmo foi selecionado como agente ligante para o decorrer do trabalho. Como é bastante conhecido, os complexos de EDTA são compostos de alta estabilidade, entretanto, a seletividade do EDTA depende das condições da solução, principalmente do pH do meio (HARRIS, 2011).

### 5.3.1 Pré-tratamentos Anódicos e Catódicos.

Primeiramente foi realizado um estudo acerca da influência dos pré-tratamentos anódicos (TA) e catódicos (TC) no processo adsorptivo do EDTA e do complexo Metal - EDTA na superfície do eletrodo DDB. Dessa forma, antes da realização das medidas eletroquímicas com os analitos, o eletrodo DDB foi submetido a dois procedimentos eletroquímicos em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ : uma polarização anódica (aplicação de um potencial de  $+3,0 \text{ V}$  por  $600 \text{ s}$ ); e uma polarização catódica (aplicação de um potencial de  $-3,0 \text{ V}$  por  $600\text{s}$ ). Esse procedimento foi realizado em célula diferente da célula de medida com o analito sob investigação, usando a técnica cronoamperometria, sem agitação da solução durante a polarização (SALAZAR-BANDA *et al.*, 2006; SALAZAR-BANDA *et al.*, 2010).

A Figura 13 demonstra a influência dos tratamentos na intensidade dos picos de oxidação do EDTA e do complexo (nesse caso foi selecionado o Fe-EDTA (Figura 13 B), visto que esse comportamento foi similar para os complexos Cu-EDTA e Zn-EDTA) na superfície do eletrodo DDB.

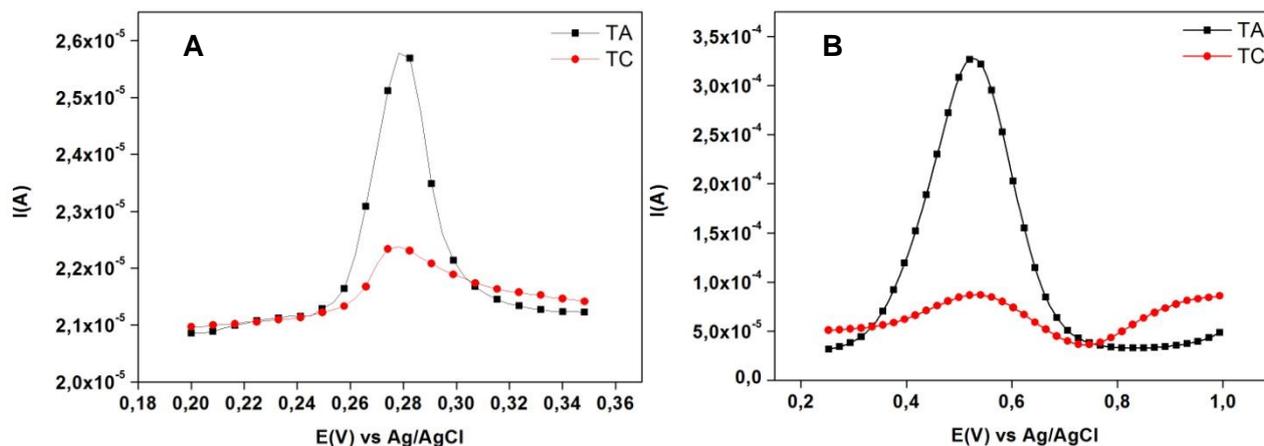


Figura 13: Voltamogramas de Onda Quadrada (VOQ): (A) EDTA  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e (B) Complexo Fe-EDTA (1:1 metal ligante – 1mmol), em Tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  (pH=2,0) após tratamento anódico e catódico. Parâmetros da Voltametria de Onda Quadrada/Voltametria Adsorviva de Redissolução Anódica (VOQ-AdASV):  $T_d=60\text{s}$ ,  $E_d=-0,1\text{V}$ ,  $f=60\text{Hz}$ ,  $a=100\text{mV}$ .

A Figura 13 A apresenta o voltamograma obtido utilizando na célula eletroquímica somente Tampão BR  $0,4 \text{ mol. L}^{-1}$  (pH=2) e o ligante EDTA (1mmol). A figura 13 B apresenta o voltamograma obtido utilizando na célula eletroquímica Tampão BR  $0,4 \text{ mol. L}^{-1}$  (pH=2),  $\text{FeSO}_4$  (1mmol) + ligante EDTA (1mmol), tendo as mesmas condições de parâmetros voltamétricos para ambos os casos.

Nos dois casos foram realizados tratamentos anódico (+3 V, durante 600s) e catódico (-3 V, durante 600s) sobre a superfície do eletrodo DDB antes das medidas com os analitos, terminações superficiais geradas no eletrodo de DDB (polarização anódica: terminações em oxigênio; polarização catódica: terminações em hidrogênio) (SALAZAR-BANDA *et al.* 2010; OLIVEIRA e OLIVEIRA-BRETT, 2010).

A análise do voltamograma na Figura 13A mostra uma resposta redox para o EDTA, onde se observa um pico de oxidação em aproximadamente 0,28 mV. Em 13B é possível observar uma resposta analítica para o complexo formado Fe-EDTA, com um pico de oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  em aproximadamente 0,52 mV. Foi verificado através dos voltamogramas que a definição do pico de oxidação tanto para o EDTA, como para o complexo Fe-EDTA foi comprometida após o tratamento catódico sendo observado esse fato através da baixa intensidade da corrente de pico após o tratamento catódico (TC). Esse resultado foi similar aos testes envolvendo os complexos de EDTA com Cobre e Zinco. Dessa forma o pré-tratamento anódico foi escolhido para ser utilizado antes de cada medida no decorrer do trabalho.

### 5.3.2 Efeito do pH.

O efeito do pH sobre a corrente é apresentado na Figura 14. É classicamente conhecido que o pH influencia nas formações de complexos Metal – EDTA (HARRIS, 2011). O presente estudo foi realizado em diferentes valores de pH (1-11).

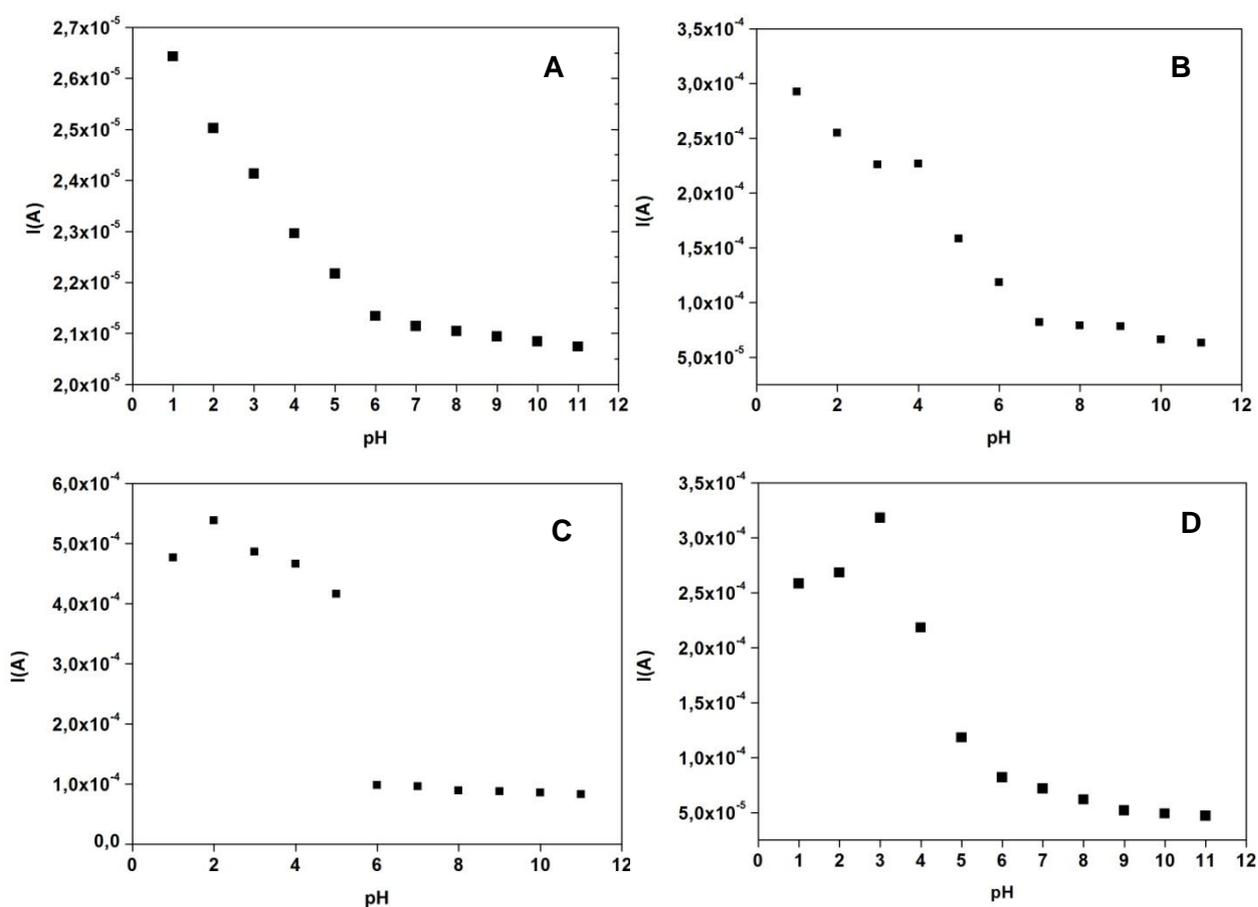


Figura 14: Estudo da influência do pH da solução na intensidade do sinal analítico do EDTA (A), do complexo Fe-EDTA (B), Cu-EDTA (C) e Zn-EDTA (D) utilizando AdASV/VOQ. Condições experimentais: eletrólito Tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ , pH= 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11; EDTA (1mmol), Fe-EDTA (1:1 – 1mmol), Cu-EDTA (1:1 – 1mmol), Zn-EDTA (1:1 –  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ),  $Td=60s$ ;  $Ed=-0.1V$ ;  $f=60Hz$ ;  $a=70mV$ .

De acordo com os resultados obtidos (Figura 14) é possível verificar que o pH=1,0 foi o que apresentou maior intensidade de corrente de pico, tanto para o EDTA(Figura 14A) como para o complexo Fe-EDTA (Figura 14B). Assim o valor de pH =1,0 da solução foi selecionado para o decorrer dos estudos do complexo Fe-EDTA, visto que, apresentou uma melhor resposta em corrente, o que evidencia uma melhor influência no processo adsorptivo tanto do ligante quanto do complexo na superfície do eletrodo DDB. Em relação ao

complexo, isto foi verificado através da intensidade da corrente de pico do  $\text{Fe}^{2+}$  por AdASV /VOQ.

Para o complexo Cu-EDTA (Figura 14C) foi verificado uma maior intensidade de pico referente à oxidação do  $\text{Cu}^{2+}$  em um valor de pH 2, desta forma esse foi selecionado para o decorrer do estudo com o complexo Cu-EDTA. Em relação ao complexo Zn-EDTA, verificou-se uma maior intensidade de pico de corrente referente ao processo de oxidação do  $\text{Zn}^{2+}$  em um valor de pH igual a 3, sendo este valor selecionado para ser utilizado no decorrer dos estudos com o complexo Zn-EDTA. Em todos os casos a utilização de valores de pH elevados causa uma queda brusca da corrente referentes aos picos de oxidação das espécies em análise.

### 5.3.3 Estudo dos Parâmetros da Técnica AdASV/VOQ

Os parâmetros experimentais relacionados à AdASV/VOQ como potencial de deposição ( $E_p$ ), tempo de deposição ( $T_d$ ), frequência ( $f$ ) e amplitude ( $a$ ) foram avaliados e otimizados para complexo Metal - Ligante. Foram utilizados parâmetros pré – estabelecidos da tabela 02 para o estudo da variação de cada parâmetro.

#### 5.3.3.1 Tempo de Deposição ( $T_d$ )

Com a determinação do melhor tipo de pré-tratamento e do pH da solução, foi realizado um estudo acerca do tempo de deposição, para verificar o processo de adsorção dos complexos Metal – Ligante na superfície do eletrodo DDB (Figura 15). Vale salientar que é apresentado na (Figura 15 A) o voltamograma referente ao processo de adsorção do EDTA na superfície do eletrodo de DDB, o qual foi inserido nos resultados em função do estudo do tempo de deposição demonstrar a ocorrência ou não de processos adsorptivos na superfície de um eletrodo. A figura 15 B é referente aos voltamogramas para o complexo Fe-EDTA, a figura 15 C apresenta os voltamogramas para o complexo Cu-EDTA e na Figura 15 D estão apresentados os voltamogramas referentes ao complexo Zn-EDTA.

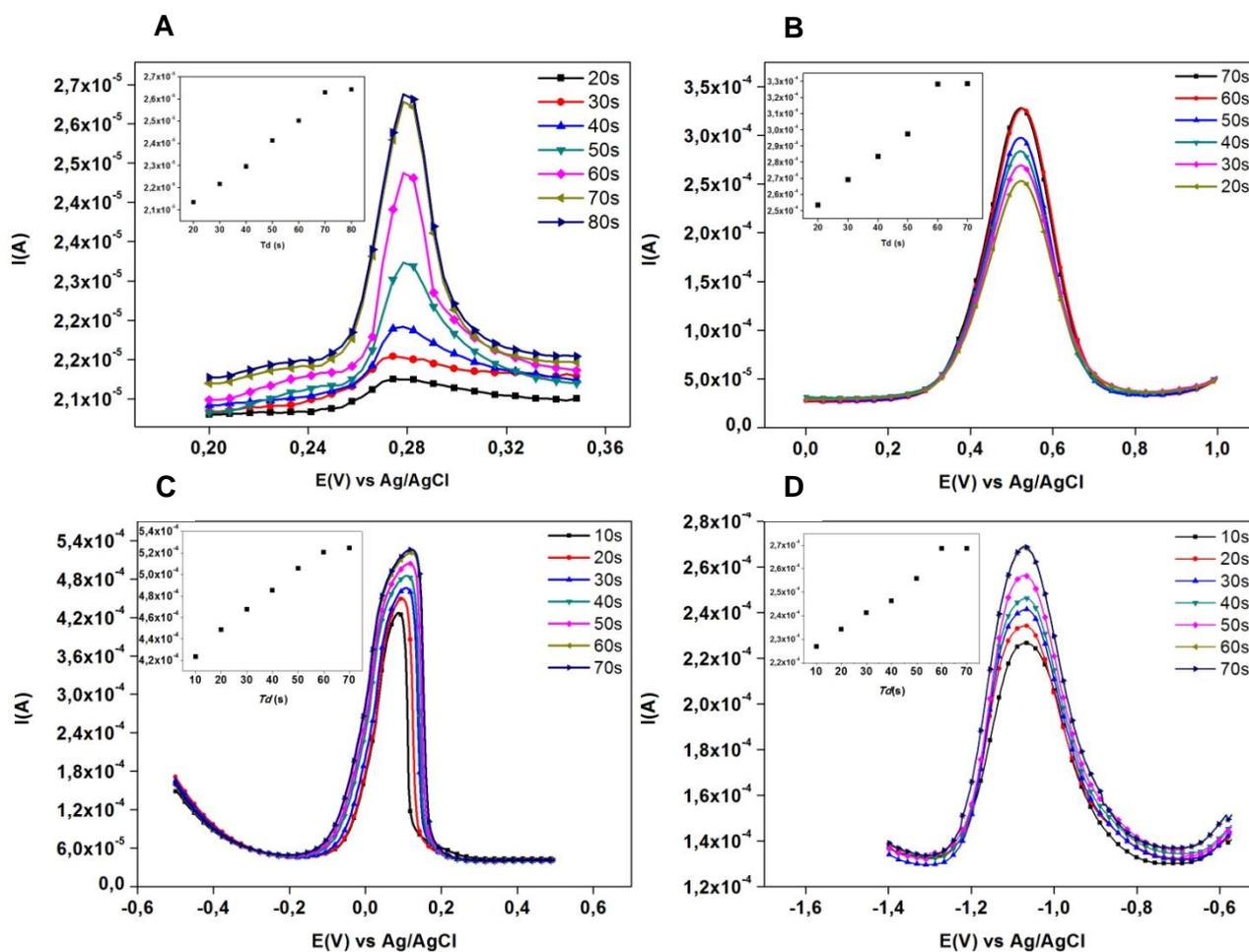


Figura 15: Estudo do tempo de deposição do EDTA (16A) e dos complexos Fe-EDTA (16B), Cu-EDTA (16C) e Zn-EDTA (16D) na determinação de Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> utilizando AdASV/VOQ. Condições experimentais: Eletrólito suporte= 50 ml de tampão BR 0,04 mol L<sup>-1</sup>, pH= 1 para EDTA (1mmol) e Fe-EDTA (1:1 – 1mmol), pH= 2 para Cu-EDTA (1:1 -1mmol) e pH= 3 para Zn-EDTA (1:1 – 10<sup>-4</sup> mol.L<sup>-1</sup>);  $E_d$ = 0,1V para Fe-EDTA, -0,1 V para Cu-EDTA e 0,2V para Zn-EDTA;  $f$ = 60 Hz;  $a$ =70mV.

Segundo Aleixo (2003) durante a etapa de varredura em vários tempos de “espera”, ou seja, acumulação, o pico do voltamograma de onda quadrada aumentar a cada vez, é indicação de que o complexo estará sendo adsorvido. Aumentando-se o tempo de acumulação, aumenta-se a adsorção e a concentração do complexo na superfície do eletrodo, aumentando-se então a corrente de pico a cada etapa, enquanto não houver saturação da superfície. Se não houver alteração da altura de pico voltamétrico antes de uma eventual saturação, o íon complexo formado não estará sendo adsorvido e não apresentará coeficiente de adsorção apropriado ao uso desta técnica.

Na figura 15 A é possível observar um aumento de intensidade de corrente referente ao potencial de oxidação do EDTA em aproximadamente 0,28 V, esse aumento é

proporcional ao aumento do tempo de deposição do EDTA na superfície do eletrodo DDB, caracterizando como um processo adsorptivo. Esse aumento ocorre até um valor de 70s, a partir de valores superiores esse aumento não se torna mais significativo, demonstrando que a superfície do eletrodo encontra-se provavelmente saturada.

O estudo do tempo deposição para o complexo Fe-EDTA foi realizado em um intervalo de 20 a 70s, utilizando um potencial de deposição de 0,1V. Os resultados da Figura 15 B mostram um aumento de corrente em relação à oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$  proporcional ao aumento do tempo de acumulação do complexo na superfície do eletrodo, foi possível observar um aumento até o valor de 60s, a partir desse valor a intensidade não aumenta e segue um decaimento para valores superiores a 70s, indicando que provavelmente houve uma saturação da superfície do eletrodo. De fato, quando o processo é adsorptivo, há uma limitação em termos de faixa linear da concentração do analito, havendo necessidade de se usar um tempo de deposição menor que o valor que apresenta maior sensibilidade (ALMEIDA, DORNELLAS e NETO, 2013). No presente caso, nenhuma limitação da faixa de concentração foi observada com o uso do valor de 60s, sendo este valor usado nos experimentos subsequentes do complexo Fe-EDTA.

Para o complexo Cu-EDTA foi realizado um estudo no intervalo de 10 a 70s, onde é possível observar através da Figura 15 C um aumento proporcional ao aumento do tempo de deposição, indicando uma provável adsorção do complexo formado na superfície do eletrodo de DDB, esse aumento de corrente segue até 60s, a partir de valores superiores a esse, o pico de corrente relacionado ao processo de oxidação do  $\text{Cu}^{2+}$  não sofre aumento significativo, indicando uma possível saturação da superfície do eletrodo, sendo assim, o valor de 60s foi escolhido como ideal em relação ao tempo de deposição do complexo Cu-EDTA na superfície do DDB.

Em relação ao complexo Zn-EDTA (Figura 15 D) o estudo do tempo de deposição foi feito em um intervalo de 10 a 70 segundos e apresentou um comportamento similar ao complexo Cu-EDTA, ocorrendo um aumento de intensidade de pico relacionado ao processo de oxidação do  $\text{Zn}^{2+}$  até 60s, em valores superiores não foi observado um aumento significativo, e dessa forma o valor de 60s foi selecionado como sendo o ideal para o processo de adsorção do complexo Zn-EDTA na superfície do DDB.

### 5.3.3.2 Potencial de Deposição ( $E_d$ )

O estudo do potencial de deposição sobre as correntes de pico foi investigado no intervalo de -0,4 a 0,4V (Figura 16 A e 16 B) para os complexos Fe-EDTA e Cu-EDTA, e em um intervalo de -1,8 a -1,2 V (Figura 16 C) para o complexo Zn-EDTA.

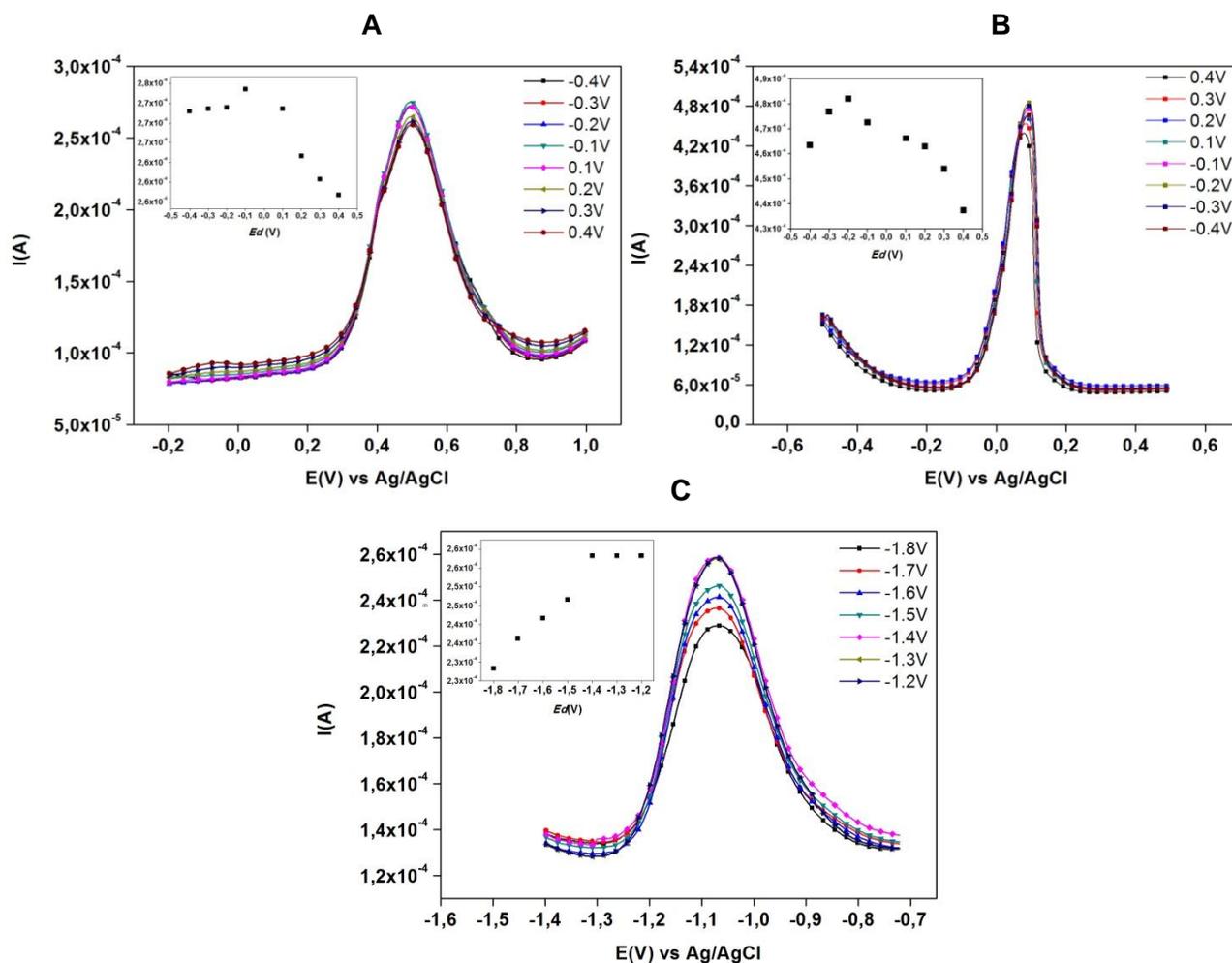


Figura 16: Estudo do Potencial de deposição dos complexos Fe-EDTA (A), Cu-EDTA (B) e Zn-EDTA (C) na determinação de  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  utilizando AdASV/VOQ. Condições experimentais: Eletrólito suporte= 50 ml de tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $pH= 1$  para Fe-EDTA (1:1 – 1mmol),  $pH= 2$  para Cu-EDTA (1:1 -1mmol) e  $pH= 3$  para Zn-EDTA (1:1 –  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ );  $T_d= 60s$  para Fe-EDTA, Cu-EDTA e Zn-EDTA,  $f= 60 \text{ Hz}$ ;  $a=70 \text{ mV}$ .

A Figura 16 A apresenta os resultados obtidos para o estudo do potencial do  $Fe^{2+}$  em solução de  $FeSO_4$  1mmol + EDTA 1 mmol em eletrólito suporte Tampão BR  $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ . Foi verificada uma maior intensidade de pico para o  $Fe^{2+}$  em um potencial de -0,1V, este valor de potencial é o mesmo encontrado por Wotter (2010), Vandenberg e Obata (2001) e Ferreira (2013).

A Figura 16 B apresenta os voltamogramas referentes ao estudo do potencial de oxidação do  $\text{Cu}^{2+}$ , sendo verificado um maior aumento de corrente pico para o potencial de -0,2 V. (ASHRAFI & VYTRAS, 2012) desenvolveram novo procedimento para determinação de cobre por ASV/VOQ em água utilizando eletrodo de pasta de carbono revestido com filme de antimônio, neste trabalho foi utilizado  $E_{\text{dep}} = -0,5$  V por 60 s. Ferreira (2013) encontrou para um maior valor de corrente em um potencial de -0,2 V.

O estudo do potencial de deposição para o zinco foi realizado variando-se o potencial de deposição no intervalo de -1,8 a -1,2 V em solução de  $\text{ZnSO}_4$   $10^{-4}$  mol .  $\text{L}^{-1}$  / EDTA  $10^{-4}$  mol.  $\text{L}^{-1}$  em eletrólito suporte Tampão BR 0,04 mol.  $\text{L}^{-1}$ . Para o complexo Zn-EDTA o estudo revelou que o maior sinal de corrente de pico relacionado ao processo de oxidação do  $\text{Zn}^{2+}$  foi observado em potencial de deposição igual a -1,4V (Figura 16C). Este valor foi escolhido como valor ideal de potencial de deposição do Zn-EDTA sendo usado, subsequentemente, em todos os demais experimentos.

Resultado aproximado foi encontrado por (PINHEIRO, 2011) ao realizar especiação de zinco em fluidos biológicos por ASV/VOQ utilizando eletrodo de carbono vítreo revestido com filme de bismuto, a autora utilizou  $E_d = -1,6$  V. (LANGELOTH *et al.*, 2010) utilizaram DDB para determinar zinco por VRA/VOQ em solução tampão de amônia os autores utilizaram  $E_d = -1,4$  V.

### 5.3.3.3 Frequência (*f*)

Na voltametria de onda quadrada o estudo da frequência é considerado importante porque este parâmetro influencia diretamente na ampliação do pulso de onda quadrada (ALMEIDA, 2013). Neste trabalho a frequência foi estudada em um intervalo de 20 a 70 Hz (Figura 17A) para o complexo Fe-EDTA. Através dos resultados foi possível observar um aumento na intensidade do sinal analítico proporcional ao aumento da frequência, entretanto o perfil voltamétrico tende a sofrer um aumento na largura à meia altura do pico com o aumento do valor de frequência, assim a frequência de 60 Hz foi a que apresentou o melhor perfil voltamétrico para o processo de oxidação do  $\text{Fe}^{2+}$ , sem que sofra tanto com a abertura de pico e a aparição de ruídos no voltamograma. Ferreira (2013) encontrou um valor referente a 70 Hz em seu estudo.

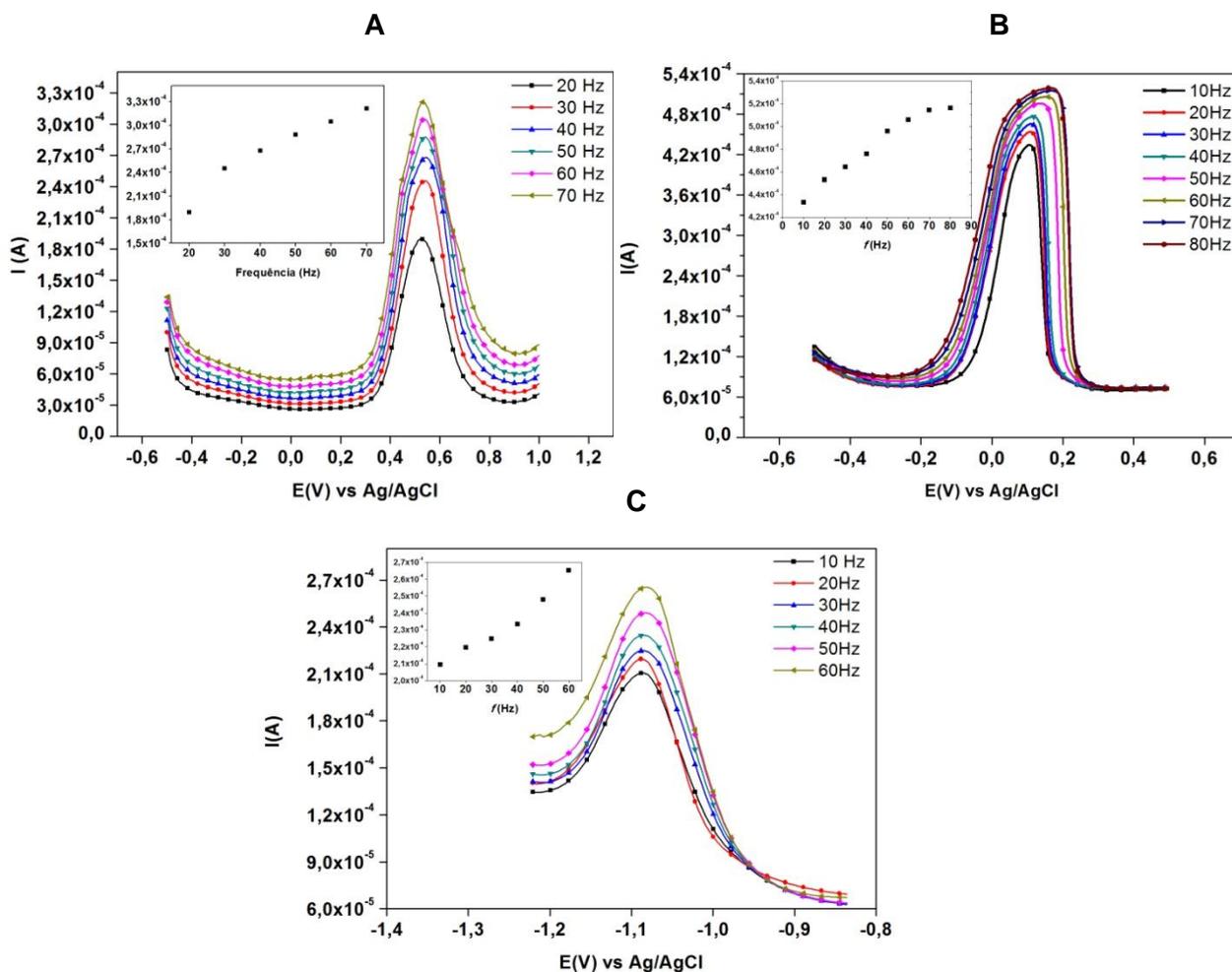


Figura 17: Estudo da Frequência dos complexos Fe-EDTA (A), Cu-EDTA (B) e Zn-EDTA (C) na determinação de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  utilizando AdASV/VOQ. Condições experimentais: Eletrólito suporte= 50 ml de tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH}= 1$  para Fe-EDTA (1:1 – 1mmol),  $\text{pH}= 2$  para Cu-EDTA (1:1 -1mmol) e  $\text{pH}= 3$  para Zn-EDTA (1:1 –  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ );  $T_d= 70\text{s}$  para Fe-EDTA e  $60\text{s}$  para Cu-EDTA e Zn-EDTA,  $E_d= -0.1$  para Fe-EDTA,  $-0.2$  para Cu-EDTA e  $-1,4$  para Zn-EDTA ;  $a=70 \text{ mV}$ .

Para o complexo Cu-EDTA (Figura 17 B) foi selecionado como melhor perfil voltamétrico relacionado ao processo de oxidação de  $\text{Cu}^{2+}$  o valor de frequência 30 Hz, visto que este valor não sofre com a abertura da largura de pico ou deslocamento do pico de corrente. Para o complexo Zn-EDTA (Figura 17 C) foi selecionado o valor de frequência de 50 Hz, este se caracterizou como sendo o ideal para o processo de oxidação do  $\text{Zn}^{2+}$  e utilizado no decorrer das análises.

### 5.3.3.4 Amplitude ( $a$ )

A influência da amplitude do pulso de potencial sobre a intensidade da corrente de pico foi também estudada, na Figura 18 A é apresentada o estudo da amplitude realizado para o complexo Fe-EDTA, na Figura 18 B se faz presente o estudo da variação de amplitude do complexo Cu-EDTA e na Figura 18 C são mostrados os resultados obtidos para o estudo da variação de amplitude do complexo Zn-EDTA. Sua variação influencia diretamente na seletividade do pico, que tende a ficar mais largo para altos valores de amplitude (ZOSKI, 2006).

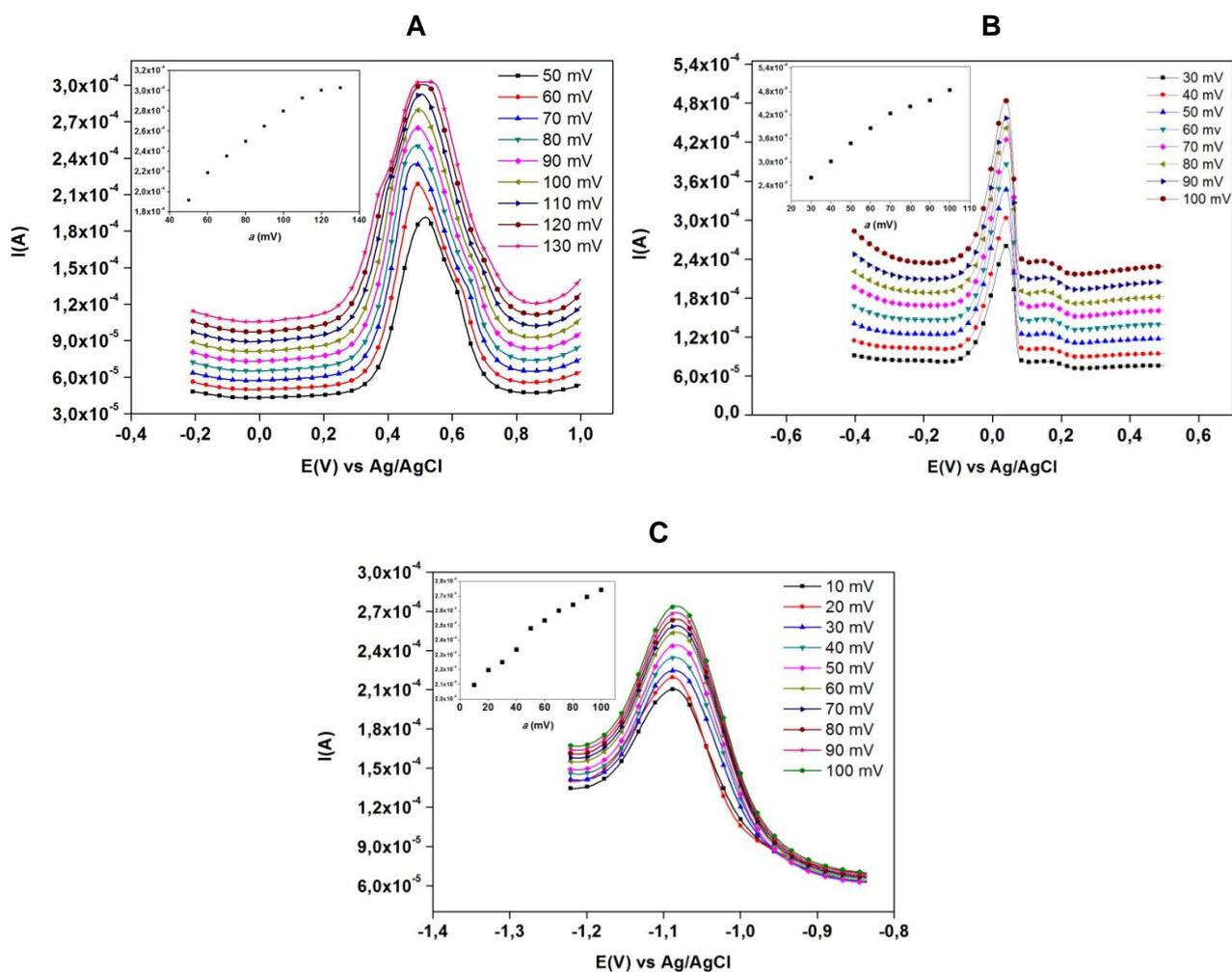


Figura 18: Estudo da Amplitude dos complexos Fe-EDTA (A), Cu-EDTA (B) e Zn-EDTA (C) na determinação de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  utilizando AdASV/VOQ. Condições experimentais: Eletrólito suporte= 50 ml de tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ , pH= 1,0 para Fe-EDTA (1:1 – 1mmol), pH= 2,0 para Cu-EDTA (1:1 -1mmol) e pH= 3 para Zn-EDTA (1:1 –  $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ );  $T_d$ = 70s para Fe-EDTA e 60s para Cu-EDTA e Zn-EDTA,  $E_d$ = -0.1 para Fe-EDTA, -0.2 para Cu-EDTA e -1,4 para Zn-EDTA ;  $f$ = 60Hz para Fe-EDTA, 30Hz para Cu-EDTA e 50Hz para Zn-EDTA.

Através dos voltamogramas do complexo Fe-EDTA (Figura 18A) é possível observar um aumento na intensidade de pico proporcional ao aumento do valor da amplitude. Amplitudes maiores que 110 mV parecem não atuar de modo significativo na sensibilidade para fins analíticos, tendo em vista possível saturação da superfície do eletrodo. Em função disto, optou-se por trabalhar com uma amplitude de 110 mV no decorrer das análises para o processo de oxidação de  $\text{Fe}^{2+}$ .

Na Figura 18 B, referente ao complexo Cu-EDTA, foi selecionado a amplitude de 100 mV, visto que a mesma apresenta maior intensidade de pico para o processo de oxidação de  $\text{Cu}^{2+}$ , sem que sofra saturação da superfície do eletrodo. Para o complexo Zn-EDTA (Figura 18 C) o valor de amplitude selecionado foi de 100 mV, valores acima disso tendem a sofrer com a abertura do pico provavelmente referente a saturação da superfície do eletrodo.

A Tabela 03 apresenta os parâmetros otimizados e selecionados no desenvolvimento da metodologia eletroanalítica.

Tabela 03: Parâmetros otimizados e selecionados da AdASV/VOQ para os complexos Fe-EDTA, Cu-EDTA e Zn-EDTA, referentes ao processo de oxidação dos íons  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ .

Parâmetros	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
Tempo de Deposição ( $T_d$ ) (s)	60	60	60
Potencial de Deposição ( $E_d$ ) (V)	-0,1	-0,2	-1,4
Frequência ( $f$ ) (Hz)	60	30	50
Amplitude ( $a$ ) (mV)	110	100	100

### 5.3.4 Curva Analítica

Após a otimização de todos os parâmetros da técnica AdASV/VOQ referentes ao processo adsorptivo dos complexos Fe-EDTA, Cu-EDTA e Zn-EDTA na superfície do eletrodo DDB, foi realizado a construção da curva analítica para cada complexo, referentes aos processos de oxidação dos íons  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ .

A construção da Curva analítica foi obtida através do método de curva de calibração (SKOOG 2014), sendo preparadas 05 soluções diferentes para cada complexo com as seguintes concentrações:  $8 \times 10^{-7}$ ,  $2 \times 10^{-6}$ ,  $3,2 \times 10^{-6}$ ,  $4,4 \times 10^{-6}$  e  $5,6 \times 10^{-6}$  mol.  $\text{L}^{-1}$  dos padrões de Fe, Cu e Zn.

Para construção da curva analítica do  $\text{Fe}^{2+}$  (Figura 19), foram preparadas 5 soluções com as concentrações citadas acima do padrão de Fe, para cada ensaio a célula eletroquímica continha 50ml do eletrólito suporte Tampão Britton-Robinson 0,04 M / EDTA ( $10^{-4}$  mol.  $\text{L}^{-1}$ ) / as quantidades das concentrações selecionadas de Padrão de Fe. Todos os ensaios foram realizados posterior ao tratamento do eletrodo com potencial de 3V durante 600s (Tratamento Anódico).

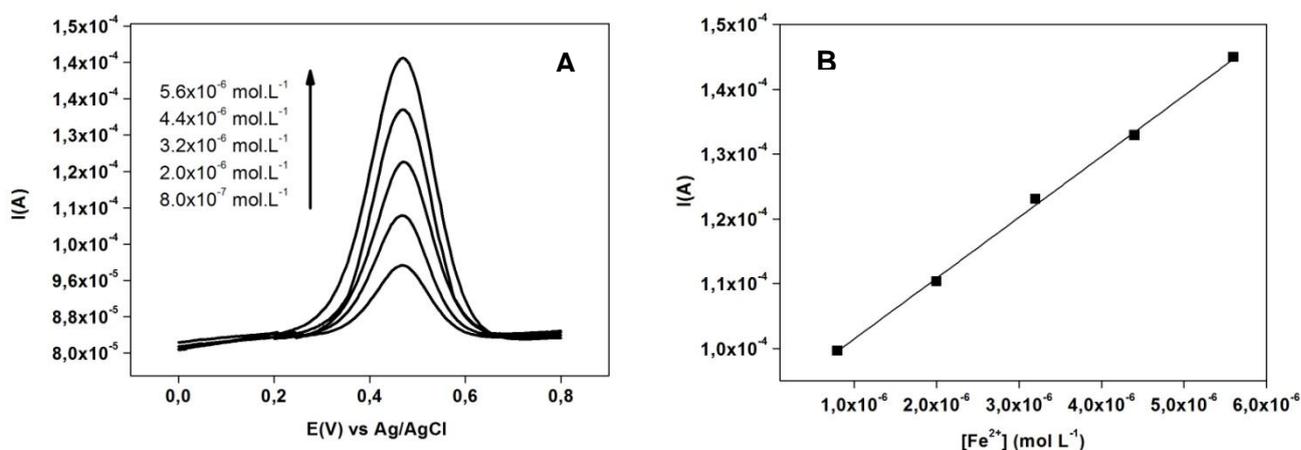


Figura 19: A Resposta Voltamétrica do método desenvolvido para a determinação de  $\text{Fe}^{2+}$ , em condições otimizadas (Tabela 2). Outras condições: tampão BR 0,04 mol.  $\text{L}^{-1}$ , pH =1;  $[\text{Fe}^{2+}]$   $8 \times 10^{-7}$  a  $5,6 \times 10^{-6}$  mol  $\text{L}^{-1}$ . B Curva analítica para  $\text{Fe}^{2+}$ .

As análises com diferentes valores de concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  produziram um aumento na corrente de pico (Figura 19A), ficando claro que há uma dependência da corrente de pico com relação à concentração de  $\text{Fe}^{2+}$ , confirmado pela curva analítica apresentada na Figura 20B. A curva analítica da Figura 19B mostrou uma boa relação linear entre a corrente de pico e a concentração do analito, confirmado pelo coeficiente de correlação de 0,998.

Procedimento similar à construção da Curva Analítica do  $\text{Fe}^{2+}$  foi realizado para a construção das Curvas Analíticas dos complexos Cu-EDTA e Zn-EDTA, referentes aos processos de oxidação do  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  como pode ser visto na Figura 20, as análises com soluções de diferentes concentrações de  $\text{Cu}^{2+}$  produziram um aumento na corrente de pico característica do processo de oxidação do  $\text{Cu}^{2+}$ , demonstrando através da curva analítica (Figura 20B) um excelente coeficiente de correlação = 0,999.

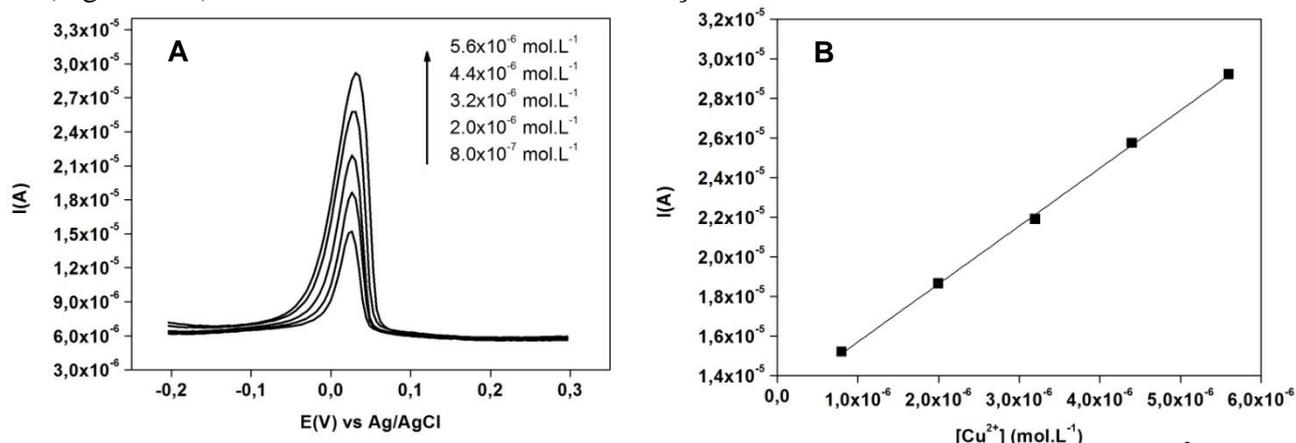


Figura 20: A Resposta Voltamétrica do método desenvolvido para a determinação de  $\text{Cu}^{2+}$ , em condições otimizadas (Tabela 2). Outras condições: tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  pH = 2;  $[\text{Cu}^{2+}]$   $8 \times 10^{-7}$  a  $5,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . B Curva analítica para  $\text{Cu}^{2+}$ .

Para a construção da curva analítica do  $\text{Zn}^{2+}$ , soluções com concentrações diferentes foram preparadas, e da mesma forma que nos outros dois metais, cada ensaio foi realizado posterior a realização de um tratamento anódico (3V durante 600s), a Figura 21A apresenta um aumento no pico característico do processo de oxidação do  $\text{Zn}^{2+}$ , o aumento na intensidade de pico é proporcional ao aumento da concentração de  $\text{Zn}^{2+}$ , demonstrando na figura 21B um excelente coeficiente de correlação = 0,999.

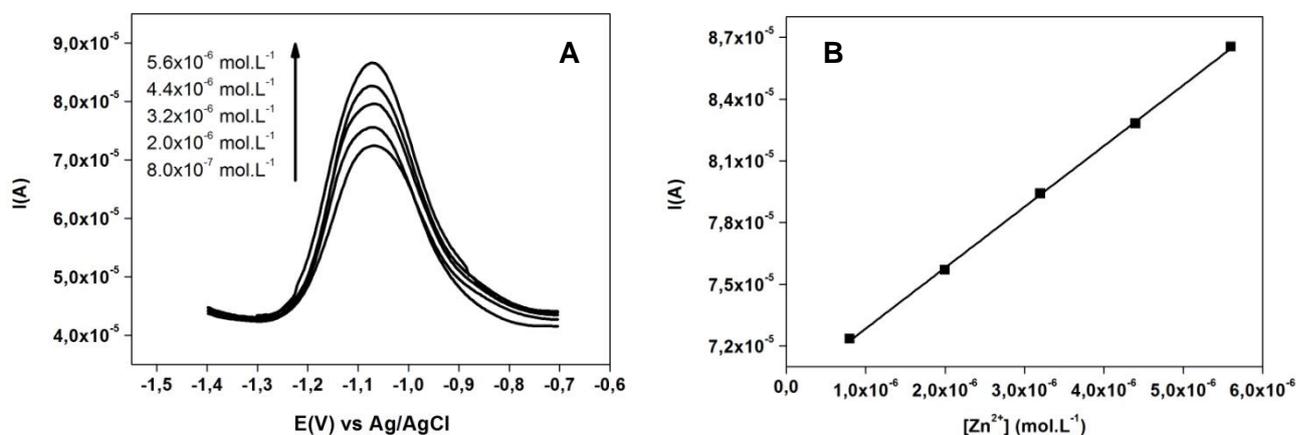


Figura 21: A Resposta Voltamétrica do método desenvolvido para a determinação de  $\text{Zn}^{2+}$ , em condições otimizadas (Tabela 2). Outras condições: tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  pH = 3;  $[\text{Zn}^{2+}]$   $8 \times 10^{-7}$  a  $5,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ . B Curva analítica para  $\text{Zn}^{2+}$ .

### 5.3.5 Limite de Detecção e Quantificação

Os valores LD e LQ obtidos para o ferro no intervalo de concentração estudado foram 0,005 ppm e 0,019 ppm respectivamente. Para o ferro o limite de detecção estabelecido pelo CONAMA é 0,3 ppm (CONAMA, 2011), ou seja, o valor encontrado é bem inferior ao limite estabelecido.

Para o cobre o LD e LQ encontrado foi de 0,002 ppm e 0,007 ppm respectivamente, (ASHRAFI & VYTRAS, 2012) obtiveram um limite de detecção para o cobre (II) de 0,00110 ppm utilizando eletrodo de pasta de carbono revestido com filme de antimônio. (NDLOV U *et al.*, 2012) realizaram análise de cobre e obtiveram limite de detecção 0,094 ppm utilizando eletrodo de grafite esfoliada modificado com óxido de cobalto. (FERREIRA, 2013) obteve um Limite de detecção de 0,005 ppm, utilizando DDB pela técnica 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.

Para o zinco o LD e LQ foram de 0,02 ppm e 0,07 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.

### 5.3.6 Detecção em Amostra Real

As amostras de águas coletadas do Igarapé do Quarenta estavam localizadas no distrito industrial de Manaus. Tais amostras foram coletadas em garrafas PET previamente limpas e desmineralizadas com solução  $\text{HNO}_3$  10% e conservadas em geladeira. Após a coleta, as amostras passaram por processo de filtração, e em seguida analisadas pela metodologia proposta.

A Figura 22 mostra os sinais em corrente referentes ao  $\text{Fe}^{2+}$ , obtidos em triplicata na amostra de água coletada do Igarapé do Quarenta – Manaus - Am. Conforme pode perceber em tal figura os sinais em corrente mostraram valores aproximados cuja média aritmética foi  $1,08 \times 10^{-4}$ . Ao aplicar tal valor na equação da reta encontrada para o cobre verifica-se que tal valor em corrente corresponde a 0,09 ppm.

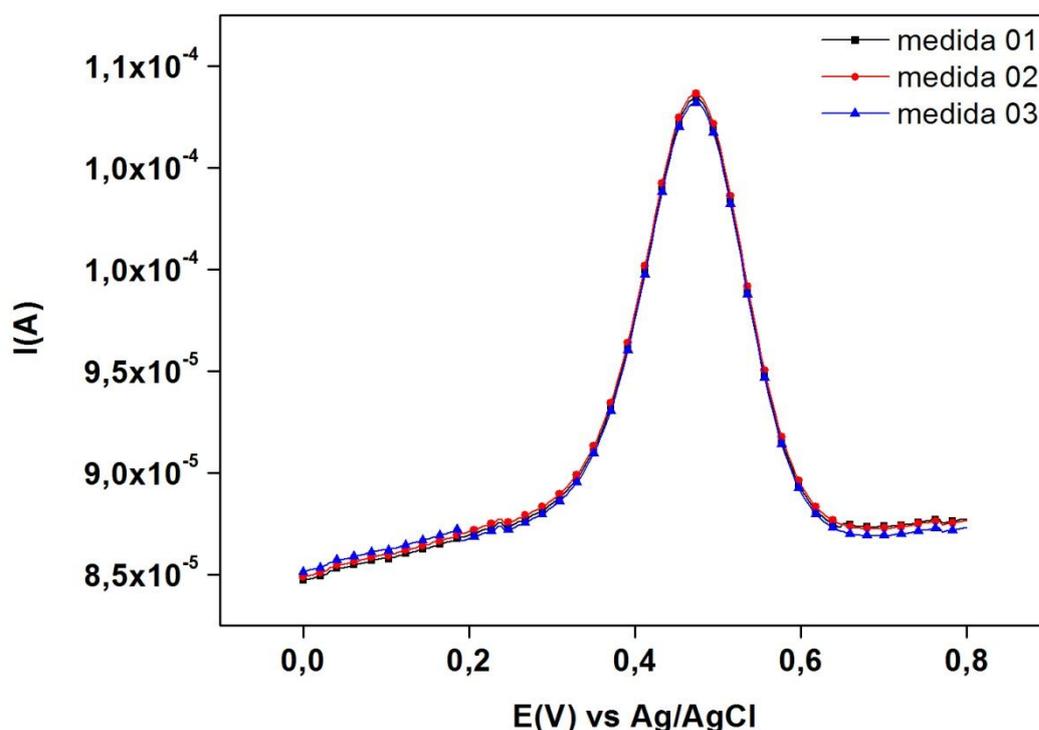


Figura 22: Sinal em corrente encontrado para análise de  $\text{Fe}^{2+}$  em triplicatas de amostra de água no Igarapé do Quarenta – Manaus – AM. Solução contendo 5ml da amostra e 45 ml de eletrólito tampão BR 0,04M. Parâmetros da Técnica AdASV/VOQ otimizados estão descritos na tabela 02.

A Figura 23 apresenta os sinais em correntes relacionados ao processo de oxidação do  $\text{Cu}^{2+}$ , obtidos de triplicatas de amostra real coletada no Igarapé do Quarenta em Manaus-AM. A média aritmética das triplicatas foi de  $2,40 \times 10^{-5}$ , ao aplicar esse valor na equação da reta encontra-se um valor em corrente correspondente a 0,24 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$ .

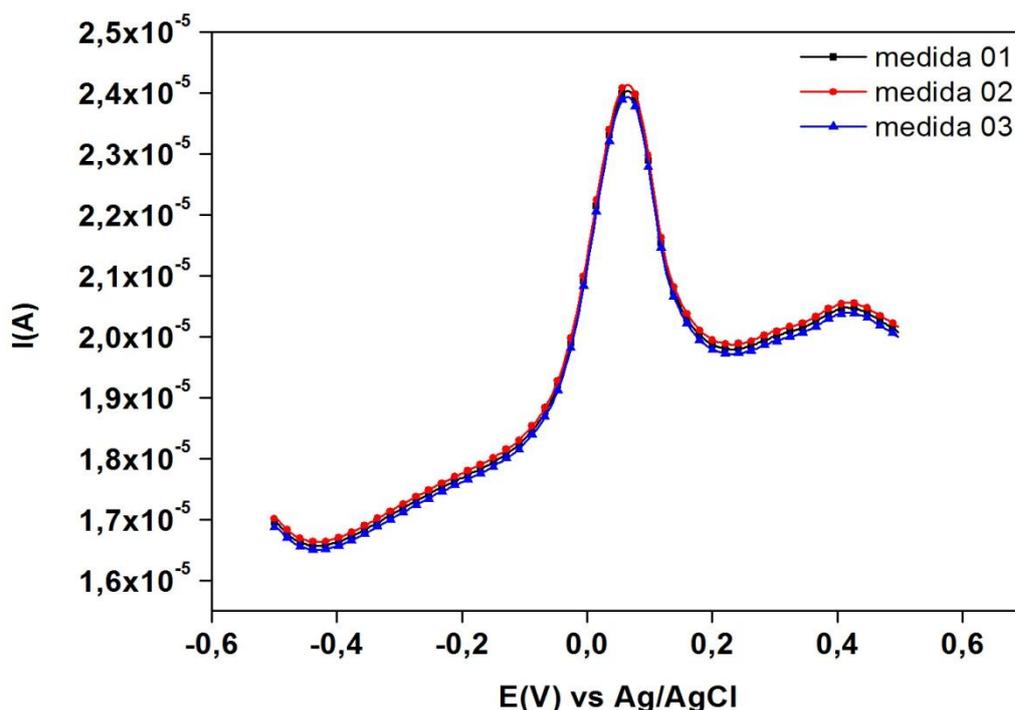


Figura 23: Sinal em corrente encontrado para análise de  $\text{Cu}^{2+}$  em triplicatas de amostra de água no Igarapé do Quarenta – Manaus – AM. Solução contendo 5 ml da amostra e 45 ml de eletrólito tampão BR 0,04M. Parâmetros da Técnica AdASV/VOQ otimizados estão descritos na tabela 02.

Para a determinação de  $\text{Zn}^{2+}$  em amostra real foi realizado o mesmo procedimento para os demais metais, e os sinais em correntes observados na Figura 24, são característicos do processo de oxidação do  $\text{Zn}^{2+}$ . Na qual a média aritmética das triplicatas foi de  $7,288 \times 10^{-5}$ . Aplicando esse valor na equação da reta obtém um valor de corrente que corresponde a uma concentração de 0,06 ppm.

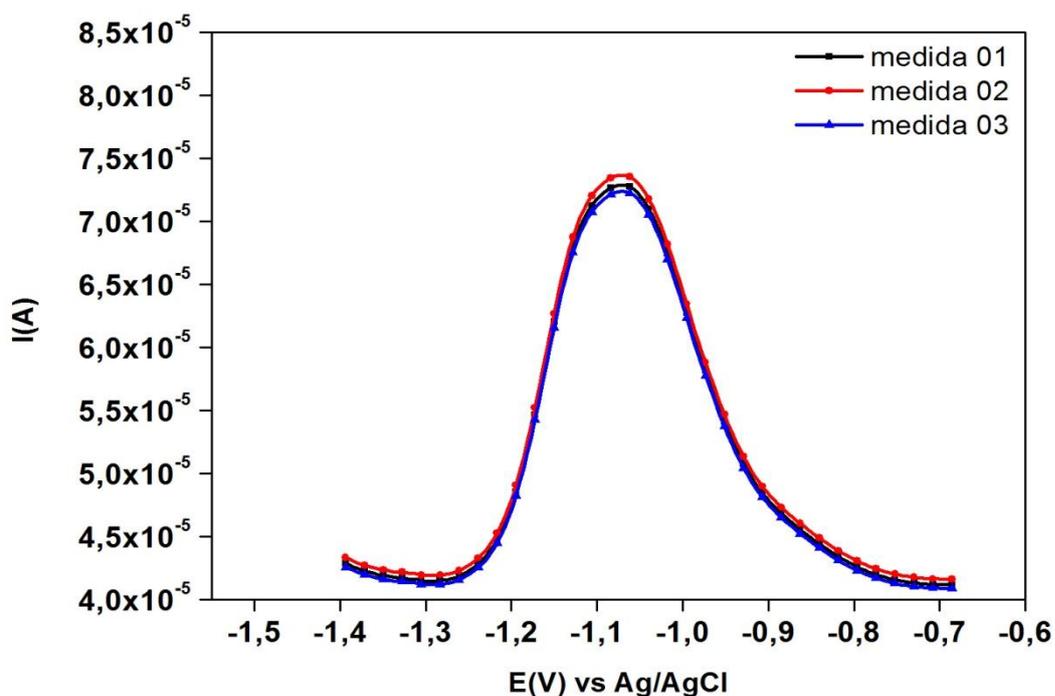


Figura 24: Sinal em corrente encontrado para análise de  $\text{Zn}^{2+}$  em triplicatas de amostra de água no Igarapé do Quarenta – Manaus – AM. Solução contendo 5 ml da amostra e 45 ml de eletrólito tampão BR 0,04M. Parâmetros da Técnica AdASV/VOQ otimizados estão descritos na tabela 02.

## CONCLUSÃO

A caracterização morfológica e estrutural demonstrou que o eletrodo DDB não apresenta rachaduras ou fissuras em seu filme, possuindo uma orientação cristalográfica preferencial (111) observada através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura, os espectros de Raios X mostraram a presença de planos cristalográficos característicos do diamante com orientação (111) e (220), e através da análise de espectroscopia Raman foi verificado uma banda em torno de  $1332\text{ cm}^{-1}$  como características do diamante microcristalino. Estes resultados confirmam a qualidade do eletrodo DDB utilizado neste trabalho.

A caracterização eletroquímica mostrou que o eletrodo DDB possui uma ampla janela de potencial, e que apresenta uma boa resposta para processos de oxidação e redução de espécies eletroativas, e que ainda possui uma área ativa de  $1,17\text{ cm}^2$ . O estudo dos parâmetros da Técnica Voltametria Adsorptiva de Redissolução Anódica acoplada a onda Quadrada AdASV/VOQ foram realizados otimizando os parâmetros:  $T_d$ ,  $E_d$ ,  $f$  e  $a$ . A otimização desses parâmetros permitiu o estudo do comportamento dos Complexos Fe-EDTA, Cu-EDTA e Zn-EDTA frente aos processos adsorptivos na superfície do eletrodo DDB. A otimização do processo adsorptivo para os complexos estudados originaram as condições ideais de corrente e perfis voltamétricos para a detecção das espécies metálicas estudadas.

As curvas analíticas desses complexos referentes aos processos de oxidação dos íons  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  foram elaboradas pelo método de curva de calibração, chegando a excelentes limites de detecção. O Aumento de corrente referente ao tempo de deposição dos complexos na superfície do eletrodo DDB caracteriza-se como sendo adsorptivo, visto que, esse aumento é proporcional ao aumento do tempo de acumulação até um ponto em que haja a saturação da superfície desse eletrodo.

Após a otimização dos parâmetros voltamétricos da Técnica, foi realizada detecção em amostra real e os resultados demonstraram que é possível através da metodologia otimizada utilizar o Eletrodo DDB para este fim. O efeito da presença do ligante no processo de deposição do metal na superfície do eletrodo demonstrou ser eficiente e alcançou os objetivos propostos neste trabalho.

## REFERÊNCIAS

ABBASI, S.; BAHIRAEI, A.; ABBASAI, F. **A highly sensitive method for simultaneous determination of ultra trace levels of copper and cadmium in food and water samples with luminol as a chelating agent by adsorptive stripping voltammetry.** *Food Chemistry*, 129: 1274–1280, 2011.

AHMAD H. ALGHAMDI. **Applications of stripping voltammetric techniques in food analysis -** *Arabian Journal of Chemistry*, 3: 1–7, 2010.

ALEIXO, L. M. **Voltametria: Conceitos e Técnicas** - 2012. Disponível em: [www.chemkeys.com](http://www.chemkeys.com)

ALMEIDA J. M. S., DORNELLAS R. M., NETO S. Y., - **Estudo Analítico para Determinação de Cálcio por Voltametria Adsorptiva de Redissolução Anódica no modo Onda Quadrada.** Publicado em anais da 35<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – 2012.

ALVES, G. M. S. MAGALHÃES, J. M. C. S. SOARES, H. M. V. M. **Simultaneous Determination of Copper(II), Lead(II) and Zinc(II) at Bismuth Film Electrode by Multivariate Calibration.** *Electroanalysis*, 23(6): 1410–1417, 2011.

AMAI, R. S.; GARCIA, E. E.; MONTEIRO, M. R.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. **Direct analysis of biodiesel microemulsions using an inductively coupled plasma mass spectrometry.** *Microchemical Journal*, 96: 146-150, 2010.

ANDRADE, L. S.; SALAZAR-BANDA, G. R.; FATIBELLO-FILHO, O.; ROCHA-FILHO, R. C. **Cathodic Pretreatment of Boron-Doped Diamond Electrodes and Their Use in Electroanalysis,** In: **Synthetic Diamond Films: Preparation, Electrochemistry, Characterization and Applications.** *San Francisco: John Wiley & Sons, Inc*, 8: 181, 2011.

ANJOS, V. E. M. **Especiação de Cobre e Arsênio no Complexo Estuarino da Baía de Paranaguá.** Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, 2006.

ARANTES, T. M.; SARDINHA, A.; BALDAN, M. R.; CRISTOVAN, F. H.; FERREIRA, N. G. **Lead detection using micro/nanocrystalline boron-doped diamond by square-wave anodic stripping voltammetry.** *Talanta*, 128: 132-140, 2014.

ARMSTRONG, K. C., TATUM, C. E., DANSBY-SPARKS, R. N., CHAMBERS, J. Q., XUE, Z. L. **Individual and simultaneous determination of lead, cadmium, and zinc by anodic stripping voltammetry at a bismuth bulk electrode.** *Talanta*, 82 (2): 675, 2010.

ASHRAFI, A. M., & VYTRAS, K.). **New procedures for voltammetric determination of copper (II) using antimony film-coated carbon paste electrodes.** *Electrochimica Acta*, 73: 112–117, 2012.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R., **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications.** 2<sup>a</sup> ed. New York: John Wiley & Sons, INC, 2001.

BRAGA, N. A. **Filmes de diamante-CVD sobre substratos de titânio puro poroso: uma proposta como aplicação de eletrodo.** Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores)- Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2008.

BRAGA, N. A.; FERREIRA L. M. M.; BALDAN M. R.; FERREIRA, N. G. **Diamante dopado com boro obtido pela técnica HFCVD para detecção eletroanalítica de metais.** *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, 34 (3): 98-108, 2015.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A., **Electroquímica. Princípios, Métodos e Aplicações.** New York: Oxford University Press Inc. 471, 1996.

CALDEIRA, A. I. C. **Desenvolvimento de sensores electroquímicos para determinação de vestígios de iões metálicos tóxicos em eléctrodos de filme de bismuto.** Dissertação de mestrado, Departamento de Química, UC - Coimbra, 2010.

CARVALHO, J. R. **Otimização da metodologia de determinação de molibdênio em solos e plantas por voltametria de onda quadrada com redissolução catódica adsortiva.** Dissertação de mestrado, Pós-graduação em Agroquímica, UFV, 2008.

CASTRO, J. C. C; LUZ, R. A. S.; CRESPILO, F. N. **Estabilidade eletroquímica do eletrodo de ouro policristalino modificado com nanotubos de carbono de parede simples e polieletrólito catiônico** - Sociedade Brasileira de Química (SBQ) - 34<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011.

CODOGNOTO, L.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L. A. **Square wave voltammetry on boron-doped diamond electrodes for analytical determinations.** *Diamond and Related Materials*, 11(9): 1670-1675, 2002.

CONAMA. (2011). Resolução CONAMA No 357 de 17 de março de 2005.

CHAKRABARTI, M. H.; MANAN, N. S. A.; BRANDON, N. P.; MAHER, R. C.; MJALI, F. S.; ALNASHEF, I. M.; HAJIMOLANA, S. A.; HASHIM, M. A.; HUSSAIN, M. A.; NIR, D. **One-pot electrochemical gram-scale synthesis of graphene using deep eutectic solvents and acetonitrile.** *Chemical Engineering Journal*, 274: 213–223, 2015.

CHOOTO, P.; WARARATANANURAK, P.; INNUPHAT, C. **Determination of trace levels of Pb(II) in tap water by anodic stripping voltammetry with boron-doped diamond electrode.** *Science Asia*, 36: 150–156, 2010.

DAVIS, R. F. **Diamond Films and Coatings: development, properties and applications.** *New Jersey: Noyes Publication*, 8: 422-437, 1993.

DINCER C.; KTAICH R.; LAUBENDER E.; HEES J. J.; KIENINGER J.; NEBEL C E.; HEINZE J.; URBAN G A. **Nanocrystalline boron-doped diamond nanoelectrode arrays for ultrasensitive dopamine detection.** *Electrochimica Acta*, 185: 101-106, 2015.

DURANTE, C. de S. S. **Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para a determinação de sulfonamidas empregando eletrodo de diamante dopado com boro.** Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.

ESPADA-BELLIDO, E.; GALINDO-RIÑO, M. D.; GARCÍA-VARGAS, M.; **Sensitive adsorptive stripping voltammetric method for determination of lead in water using multivariate analysis for optimization,** *Journal of Hazardous materials*, 166: 1326, 2009.

FANJUR-BOLADO, P.; SANTOS, D. H.; MONTOYA, V. M.; COSTAGARCIA, A. **Uric Acid Determination by Adsorptive Stripping Voltammetry on Multiwall Carbon Nanotubes Based Screen-Printed Electrodes.** *Electroanalysis*, 27: 1276–1281, 2015.

FARGHALY, O. A.; **Direct and simultaneous voltammetric analysis of heavy metals in tap water samples at Assiut city: an approach to improve analysis time for nickel and cobalt determination at mercury film electrode,** *Microchemical Journal*, 75: 119, 2003.

FERREIRA, L. M. M. **Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para determinação de Cu, Fe e Zn em água empregando eletrodo de diamante dopado com boro.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Química – Universidade Federal do Amazonas, 2013.

FERREIRA, N. G.; SILVA, L. L. G.; CORAT, E. J.; TRAVA-AIROLDI, V.J. **Kinetics study of diamond electrodes at different levels of boron doping as quasi-reversible systems.** *Diamond and Related Materials*, 11 (8): 1523-1531, 2002.

FIERRO, S.; WATANABEA, T.; AKAIA, K.; EINAGA, Y. **Highly Sensitive detection of Cr<sup>6+</sup> on boron doped diamond electrodes.** *Electrochimica Acta*, 82: 9-11, 2012.

FRANÇA, R. F.; OLIVEIRA, H. P. M.; PEDROSA, V. A.; CODOGNOTO, L. **Electroanalytical determination of carbendazim and fenamiphos in natural Waters using a diamond electrode.** *Diamond and Related Materials*, 27: 54, 2012.

GHISI, M.; CHAVES, E. S.; QUADROS, D. P. C.; MARQUES, E. P.; CURTIUS, A. J.; MARQUES, A. L. B. **Simple method for the determination of Cu and Fe by electrothermal atomic absorption spectrometry in biodiesel treated with tetramethylammonium hydroxide.** *Microchemical Journal*, 98: 62-65, 2011.

GOODALL, R.; MORTENSEN, A. **Porous Metals.** *Physical Metallurgy*. 5 ed., 2399-2595, 2014.

GREEF, R.; PEAT, R.; PETER, L. M.; PLETCHER, D.; ROBINSON, J. **Instrumental Methods in Electrochemistry.** Southampton Electrochemistry Group. Chichester: Ellis Horwood, 1985.

GUGOASA, L. A.; STADEN, R. S.; CALENIC, B.; LEGLER, J. **Multimode sensors as new tools for molecular recognition of testosterone, dihydrotestosterone and estradiol in children's saliva.** *J. Mol. Recognit*, 28: 10-19, 2015.

GULPPI, M.; PAVEZ, J.; ZAGAL, J. H.; SANCY, M.; AZOCAR, M.; SCHOLZ, F.; PAEZ, M. A. **Stripping voltammetry microprobe (SPV): Substantial improvements of the protocol.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 745: 61-65, 2015.

Haidar, M.; DIRANY, A.; SIRÉS, I. **Electrochemical degradation of the antibiotic sulfachloropyridazine by hydroxyl radicals generated at a BDD anode.** *Chemosphere*, 91(9): 1304-9, 2013.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa.** 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

HE Y.; DONG Y.; HUANG W.; TANG X.; LIU H.; LIN H.; LI H. **Investigation of boron-doped diamond on porous Ti for electrochemical oxidation of acetaminophen pharmaceutical drug.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 759 (2): 167-173, 2015.

HUPERT, M.; MUCK, A.; WANG, J.; STOTTER, J.; CVAKOVA, Z.; HAYMOND, S.; SHOW, Y. & SWAIN, G. M. **Conductive diamond thin-films in electrochemistry.** *Diamond and Related Materials*, 12: 1940, 2003.

HWANG, G. H.; HAN, W. K.; PARK, J. S.; KANG, S. G. **Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a bismuth-modified carbon nanotube electrode.** *Talanta*, 76: 301–308, 2008.

INJANG, U., NOYROD, P., SINGPROH, W., DUNGCHAI, W., MOTOMIZU, S., & CHAILAPAKUL, O. **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, 2010.

INMETRO. (2003). **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos.** *Documento de caráter orientativo DOQ-CGCRE-008.*

IVANDINI, T. A.; WICAKSONO, W. P.; SAEPUDIN E.; RISMETOV B.; EINAGA Y. **Anodic stripping voltammetry of gold nanoparticles at boron-doped diamond electrodes and its application in immunochromatographic strip tests.** *Talanta*, 134: 136-143, 2015.

IZADKHAH, V.; FARMANY, A. MORTAZAVI, S. S. **Voltammetric determination of copper in water samples using a Schiff base/carbon nanotube-modified carbon paste electrode.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21: 994–996, 2015.

JIA, F.; BAI, Y.; QU, F.; ZHAO, J.; ZHUANG, C.; JIANG, X. **Effect of B/C ratio on the physical properties of highly boron-doped diamond films.** *Vacuum*, 84 (7): 930-934, 2010.

KANG, J.; LU, X.; ZENG, H.; LIU, H.; LU, B. **Investigation on the electrochemistry of rutin and its analytical application.** *Analytical Letters*, 35: 677–686, 2002.

KAVAN L.; ZIVCOVA Z, V.; PETRAK V.; FRANK O.; JANDA P.; TARABKOVA H.; NESLADEK M.; MORTET V. **Boron-doped Diamond Electrodes: Electrochemical, Atomic Force Microscopy and Raman Study towards Corrosion-modifications at Nanoscale.** *Electrochimica Acta*, 179: 626-636, 2015.

KEFALA, G.; ECONOMOU, A.; SOFONIOU, M. **Determination of trace aluminium by adsorptive stripping voltammetry on a preplated bismuth-film electrode in the presence of cupferron.** *Talanta*, 68: 1013-1019, 2005.

KNIGHT, D. S.; WHITE, W. B. **Characterization of diamond films by Raman spectroscopy.** *Journal of Materials Research*, 4 (2): 385-393, 1989.

KRAFT, A. **Doped diamond: A compact review on a new, versatile electrode material.** *International Journal of Electrochemical Science*, 2: 355, 2007.

KUZMANOVIĆ D.; STANKOVIĆ D. M.; MANOJLOVIĆ D.; KALCHER K.; ROGLIĆ G. **Baicalein - main active flavonoid from *Scutellaria baicalensis* - voltammetric sensing in human samples using boron doped diamond electrode.** *Diamond and Related Materials*, 58: 35-39, 2015.

LANGELOTH, M.; CHIKU, M.; EINAGA, Y. **Anodic stripping voltammetry of zinc at boron-doped diamond electrodes in ammonia buffer solution.** *Electrochimica Acta*, 55: 2824-2828, 2010.

LEVENT, A. **Electrochemical determination of melatonin hormone using a boron-doped diamond electrode.** *Diamond and Related Materials*, 21: 114-119, 2012.

LI, J.; BOND A M.; ZHANG J. **Probing Electrolyte Cation Effects on the Electron Transfer Kinetics of the  $[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-/5-}$  and  $[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-/6-}$  Processes using a Boron-Doped Diamond.** *Electrochimica Acta*, 178: 631-637, 2015.

LIU, S.; SU, W.; LI, Z.; DING, X. **Electrochemical detection of lung cancer specific microRNAs using 3D DNA origami nanostructures.** *Biosensors and Bioelectronics*, 71: 57-61, 2015.

LOBO, F. A.; GOVEIA, D.; OLIVEIRA, A. P.; ROMÃO, L. P. C.; FRACETO, L. F.; DIAS, N. L. F.; ROSA, A. H. **Development of a method to determine Ni and Cd in biodiesel by graphite furnace atomic absorption spectrometry.** *Fuel* 90: 142-146, 2011.

LOCATELLI, C.; MELUCCI, D. **Voltammetric determination of ultra-trace total mercury and toxic metals in meals.** *Food Chemistry*, 130: 460-466, 2012.

MARTINEZ-HUITLE, C. A.; SANTOS, E. V.; ARAUJO, D. M.; PANIZZA, M. **Applicability of diamond electrode/anode to the electrochemical treatment of a real textile effluent.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 674: 103–107, 2012.

MARTOS L. M., JOST C. L., - **Aplicação da voltametria adsortiva de redissolução catódica na determinação de urânio empregando o eletrodo de filme de bismuto.** Lara M. Di (PG) e (PQ) Grupo de Estudos de Processos Eletroquímicos e Eletroanalíticos (GEPEEA), Departamento de Química, publicado em anais do XX Encontro de Química da Região Sul – 2013.

MAY, P. W.; LUDLOW, W. J.; HANNAWAY, M.; HEARD, P.J.; SMITH, J.A.; ROSSER, K.N. **Raman and conductivity studies of borondoped microcrystalline diamond, faceted nanocrystalline diamond and cauliflower diamond films.** *Diamond and Related Materials*, 17(2): 105–117, 2008.

MEDEIROS, R. A.; LOURENCAO, B. C.; ROCHA-FILHO, R. C.; FATIBELLO-FILHO, O. **Simultaneous voltammetric determination of synthetic colorants in food using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode.** *Talanta*, 97: 291, 2012.

MIGLIORINI, F. L.: **Produção e caracterização de eletrodos de diamante dopados com boro crescidos sobre titânio, aplicados na degradação de corante têxtil.** Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São Jose dos Campos, 2011.

MIGLIORINI, F. L.; VASCONCELOS, V.; ALVES, S. A.; LANZA, M.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. **Ecotoxicity measurements of degraded Textile dye by electrochemical process using boron-doped diamond electrodes.** *ECS Transactions*, 64: 25-31, 2015.

NIEDZIAŁKOWSKI P.; OSSOWSKI T.; ZIĘBA P.; CIROCKA A.; ROCHOWSKI P.; POGORZELSKI S. J.; RYL J.; SOBASZEK M.; BOGDANOWICZ R. **Poly-l-lysine-modified boron-doped diamond electrodes for the amperometric detection of nucleic acid bases.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 756: 84-93, 2015.

NDLOV U, T., AROTIBA, O. A., SAMPATH, S., KRAUSE, R. W., & MAMBA, B. B. **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, 2012.

OLIVEIRA, M. F.; SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; STRADIOTTO, N. R.; **Analytical Methods Employed at Quality Control of Fuel Ethanol**, *Energy Fuels*, 23: 4852, 2009.

OLIVEIRA, S. C. B.; OLIVEIRA-BRETT, A. M. **Voltammetric and electrochemical impedance spectroscopy characterization of a cathodic and anodic pre-treated boron doped diamond electrode**. *Electrochimica Acta*, 55: 4599, 2010.

OLIVEIRA, T. M. B.F.; RIBEIRO, F.W. P.; SOARES, J. E.S.; NETO, P. L.; CORREIA, A. N. **Square-wave adsorptive voltammetry of dexamethasone: Redox mechanism, kinetic properties, and electroanalytical determinations in multicomponent formulations** - *Analytical Biochemistry*, 413: 148–156, 2011.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. **Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos** - *Revista Virtual de Química*, 5 (4): 516-537, 2013. Data de publicação na Web: 12 de agosto de 2013 – disponível em <http://www.uff.br/rvq>.

PEDROSA, V. A.; CODOGNOTO, L.; AVACA, L. A. **Determinação voltamétrica de 4-clorofenol sobre o eletrodo de diamante dopado com boro utilizando a voltametria de onda quadrada**. *Química Nova*, 26: 844, 2003.

PINHEIRO, T. S. N. **Especiação de Cu e Zn em fluidos biológicos por voltametria de redissolução com BFE**. Dissertação de mestrado, Universidade Fernando Pessoa, 2011.

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*, 35: 857-864, 2005.

RIBEIRO, W. F.; **Determinação voltamétrica de ricina em mamona usando carbono vítreo e diamante dopado com boro**. Tese de doutorado, Programa de pós-graduação em Química, UFPB, 2012.

SABINO, A. R.; LIMA, A. C. A.; ABREU, F. C. **Voltametria de redissolução catódica aplicada à eletroanálise do metil paration em eletrodo de carbono vítreo/quitosana - Ag<sup>+</sup>**. Sociedade Brasileira de Química (SBQ)- 34<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011.

SALAZAR-BANDA, G. R.; ANDRADE, L. S.; NASCENTE, P. A. P.; PIZANI, P. S.; ROCHA-FILHO, R. C.; AVACA, L. A. **On the changing electrochemical behaviour of**

**boron-doped diamond surfaces with time after cathodic pre-treatments.** *Electrochimica Acta*, 51: 4612, 2006.

SALAZAR-BANDA, G. R.; CARVALHO, A. E. de; ANDRADE, L. S.; ROCHA-FILHO, R. C.; AVACA, L. A. **On the activation and physical degradation of boron-doped diamond surfaces brought on by cathodic pretreatments.** *Journal of Applied Electrochemistry*, 40: 1817, 2010.

SALAZAR-BANDA, G. R.; EINAGA, Y.; MARTINEZ-HUITLE, C. A. **New trends on the boron-doped diamond electrode: from fundamental studies to applications.** *International Journal of Electrochemistry*, 10: 1155, 2012.

SANDER, M.; HOFSTETTER, T. B.; GORSKI, C. A. **Electrochemical Analyses of Redox-Active Iron Minerals: A Review of Nonmediated and Mediated Approaches.** *Environmental Science & Technology*, 49: 5862–5878, 2015.

SANTOS, T. A. D.; MENESES, S. W. ; BARRETO, L. N.; SEMAAN, F. S. **Aplicação de eletrodos compósitos sólidos a base de grafite e parafina na detecção e quantificação simultânea de vitaminas do complexo B.** Sociedade Brasileira de Química (SBQ) - 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011.

SCHOLZ, F.; **Electroanalytical Methods, Guide to Experiment and Application.** 2 ed. Germany: *Springer*, 2009.

SERAFIM, D. M. **Desenvolvimento de eletrodos modificados para determinação de compostos sulfurados em gasolina.** Tese de Doutorado, UNESP, Araraquara, 2008.

SILVA V. A. S., VALLE E. M. A., SANTOS M. C., CERCHIARO G., - **Estudo eletroquímico da interação entre o íon metálico Zinco (II) e o ligante Dietilditiocarbamato (Et<sub>2</sub>DTC).** Publicado em anais da 36ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química – 2012

SILVA, L. L. G.; FRANCO, M. K.; YOKAICHIYA, F.; FERREIRA, N. G.; CORAT, E. J. **Synchrotron radiation X-ray analysis of boron-doped diamond films grown by hot filament assisted chemical vapor deposition.** *Diamond and Related Materials*, 11 (2): 153-159, 2002.

SILVA, L. O. C.; REIS, E. L.; FIDÊNCIO, P. H.; REIS, C.; PEREIRA, F. M.; NUNES, L. C. **Aplicação da análise de componentes principais no estudo da voltametria adsortiva de íons metálicos –** *Tecnológica*, 13 (2): 103-108, 2009.

SILVEIRA, C. D. S. **Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para a determinação de sulfonamidas empregando eletrodo de diamante dopado com boro.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; WEST, D. M. **Fundamentos de Química Analítica: Tradução da 9ª Edição Norte-americana.** Cengage Learning, 2014.

SOARES, L. B. S. **Avaliação da utilização de diferentes ligantes para a determinação de alumínio por voltametria adsortiva de redissolução catódica em amostras de plantas medicinais.** Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Estadual de Maringá, 2008.

SONTHALIA, P.; MCGAW, E.; SHOW, Y.; SWAIN, G. M. **Metal ion analysis in contaminated water samples using anodic stripping voltammetry and a nanocrystalline diamond thin-film electrode.** *Analytica Chimica Acta*, 522: 35–44, 2004.

SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. **Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: Aspectos teóricos.** *Química Nova*, 1: 81–89, 2003.

SOUZA, D.; MELO, L. C.; CORREIA, A. N.; NETO, P. L. **Utilização de eletrodos sólidos de amálgama para a determinação analítica de compostos orgânicos e inorgânicos.** *Química Nova*, 34: 487-496, 2011.

TARUSHI, A.; PERONTSIS, S.; HATZIDIMITRIOU, A. G.; PAPADOPOULOS, A. N.; KESSISSOGLU, D.P.; PSOMAS, G. **Copper(II) complexes with the non-steroidal anti-inflammatory drug tolfenamic acid: Structure and biological features.** *Journal of Inorganic Biochemistry*, 149: 68–79, 2015

USLU, B.; OZKAN, S. A. **Solid Electrodes in electroanalytical chemistry: present applications and prospects for high throughput screening of drug compounds.** *Combinatorial Chemistry and High Throughput Screening*, 10: 495, 2007.

VANDENBERG, C. M. G.; OBATA, H. **Determination of Picomolar Levels of Iron in Seawater Using Catalytic Cathodic Stripping Voltammetry.** *Anal. Chem.*, 73: 2522-2528, 2001.

WANG, J. **Analytical electrochemistry.** 3. ed. *New Jersey*: John Wiley and Sons Ltd., 2006.

WANG, J.; **Analytical Electrochemistry.** 2. ed. New York: Wiley - VCH, 2000.

WOTTER, S. E. T. **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, 2010.

YU, Z.; WANG, J.; WEI, Q.; MENG, L.; HAO, S.; LONG, F. **Preparation, characterization and electrochemical properties of boron-doped diamond films on Nb substrates.** *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23(5): 1334-1341, 2013.

ZHOU, M., SARKKA, H., & Et.al. **A comparative experimental study on methyl orange degradation by electrochemical oxidation on BDD and MMO electrodes.** *Separation and Purification Technology*, 78(3): 290–297, 2011.

ZOSKI, C. G. **Handbook of eletrochemistry.** 1. ed. *Netherlands: Elsevier*, 2006