

6

Determinação voltamétrica de Cu (II) utilizando eletrodo de filme de bismuto

6.1.

Estudos preliminares

Ao se ajustar a concentração de Bi (III) para a formação “in situ” do eletrodo de bismuto (BiFE) em função de um máximo de sinal analítico para a determinação de metais-traço, como Pb (II) ou Cd (II), dificulta-se a determinação de Cu (II) neste eletrodo, uma vez que o pico de redissolução do Cu (II) se torna muito pequeno em relação ao pico de redissolução do Bi (III), sendo assim sobreposto por este. A diminuição da concentração do Bi (III) e o ajuste das condições instrumentais (menor velocidade de varredura e menor amplitude) não resolvem completamente a interferência entre estes compostos, sendo ainda verificada a presença de pico duplo. Adicionalmente, estes ajustes instrumentais podem levar a uma degradação na sensibilidade da técnica a um nível que prejudica a utilização do BiFE para determinação de outros íons, como Pb (II) e Cd (II).

Uma alternativa que parecia ser viável para a resolução deste tipo de interferência era a utilização de técnicas de derivação (1ª ou 2ª) dos voltamogramas. Tal procedimento matemático é muito comum, especialmente em estudos espectrofotométricos. Para realizar estes estudos, uma série de voltamogramas foi registrado para Cu (II) (concentrações de $1,5 \times 10^{-8}$ a $7,5 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹) em uma cela eletroquímica contendo $4,8 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de Bi (III) e tampão acetato pH 4,5 como eletrólito suporte. Tentou-se utilizar os picos resultantes da primeira e segunda derivadas para se fazer a correlação com a concentração de Cu (II) adicionado, no entanto, não foi observada correlação entre os picos e as concentrações. Os voltamogramas obtidos nestas condições (1ª e 2ª derivada) são apresentados na Figura 52 e na Figura 53.

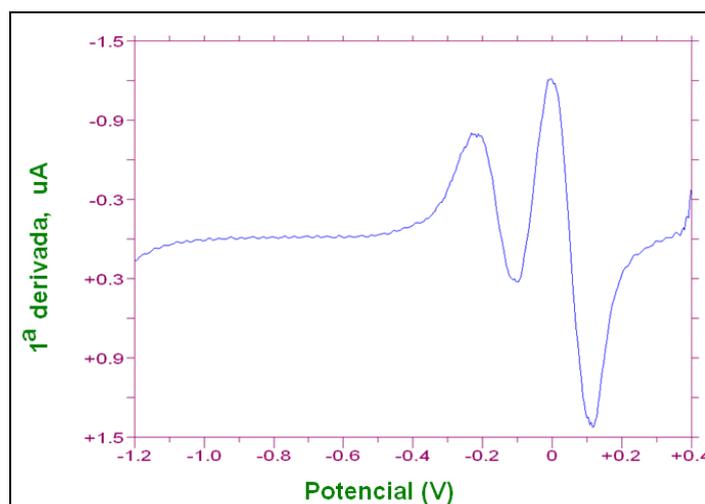


Figura 52 – 1ª derivada de um voltamograma de uma solução $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de Cu utilizando BiFE.

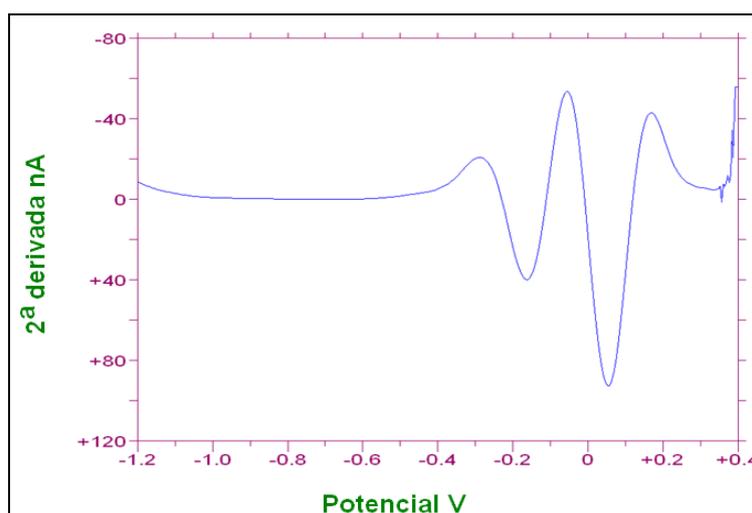


Figura 53 – 2ª derivada de um voltamograma de uma solução $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de Cu (II) utilizando BiFE.

A interferência do Bi (III) para a determinação do Cu (II), principalmente utilizando o BiFE é bem documentada, tanto que é muito pequeno o número de publicações mostrando uma forma de contornar este problema.

Wang ⁸¹ apresenta um trabalho no qual com ajuste das condições instrumentais e diminuição da concentração de Bi (III) é possível separar este pico do pico do Cu (II). No entanto, além de perda na sensibilidade para Cu (II), ainda

se observa a formação de duplo pico para Cu (II) e diminuição do pico do Bi (III), indicando que ainda existe competição do Cu (II) com o Bi (III) pelo substrato, o que pode indicar em condições não robustas para a determinação de Cu (II) ou mesmo de outros metais.

Em um trabalho recente, Prior e colaboradores⁸² apresentaram um trabalho no qual eles conseguem resolver esta interferência entre Cu (II) e Bi (III) pela adição de Ga (III). Este elemento irá formar um composto intermetálico com Cu (II), sendo redissolvido em posição mais anódica.

Nesse trabalho, a resolução da interferência entre Cu (II) e Bi (III) foi obtida pela adição de peróxido de hidrogênio ao eletrólito suporte (tampão acetato pH 4,5). Nestas condições, apenas uma pequena adição de H₂O₂ foi suficiente para deslocar o pico de redissolução do Cu (II) de -60 mV para + 212 mV, o que possibilitou a completa separação do pico de redissolução do Bi (III) em -180 mV. A partir desta informação, uma série de experimentos foi realizado para estudar o efeito da concentração de peróxido de hidrogênio sobre o sinal do Cu (II). A primeira preocupação foi garantir que o pico em +212 mV era realmente proporcional a concentração de Cu (II) na solução. Desta forma, vários voltamogramas de onda quadrada foram registrados para concentrações crescentes de Cu (II) utilizando concentrações fixas de Bi (III) ($4,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e peróxido de hidrogênio (0,015% em volume). Neste primeiro teste, foi observado a presença de picos de Cu (II) em +220 mV proporcionais aos valores de $1,6 \times 10^{-7}$, $3,1 \times 10^{-7}$, $4,7 \times 10^{-7}$ e $6,3 \times 10^{-7}$ (Figura 54A). No entanto, para concentrações maiores que $6,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, um pequeno ombro, devido a redissolução de Cu (II) em - 60 mV, é observado se sobrepondo ao pico de redissolução do Bi (III).

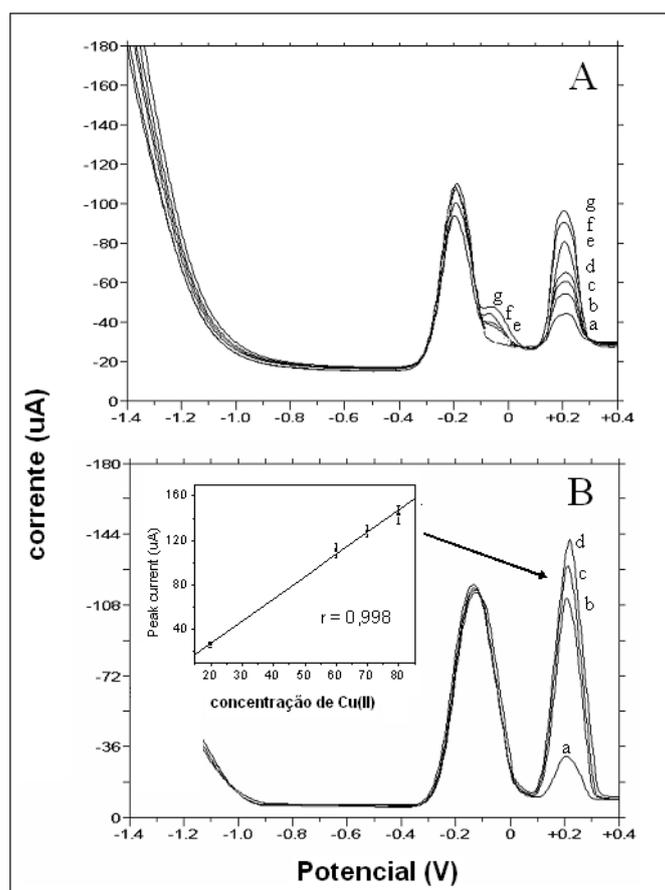


Figura 54 – Relação entre a corrente de pico e a concentração de Cu (II), para (A) intervalo de $1,6 \times 10^{-7}$ a $1,3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e em (B) intervalo de $1,6 \times 10^{-7}$ a $6,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

Acima deste valor de concentração, ocorreu aumento na altura deste ombro e diminuição do pico de redissolução do Bi (III). A presença do ombro apenas para altas concentrações de Cu (II) indica que existe um excesso de Cu (II) em relação à quantidade de peróxido de hidrogênio. Em um segundo experimento, realizado em meio contendo maiores quantidades de peróxido de hidrogênio (0,040% em volume), apenas o pico de redissolução em +220 mV foi visualizado (Figura 54B), guardando correlação linear ($r^2 = 0,998$) com a concentração de Cu (II) adicionado, numa faixa de $3,0 \times 10^{-7}$ a $1,2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Neste experimento não se observou diminuição sistemática do pico de redissolução do Bi (III), apenas oscilação do sinal (DPR de 3,8%).

6.2. Otimização instrumental

6.2.1. Influência da concentração de H₂O₂

Para se estudar a influência da concentração de H₂O₂ no comportamento de redissolução do Cu (II), realizou-se uma série de testes. Nestes, apenas a concentração de peróxido de hidrogênio foi variada em três diferentes soluções de Cu (II) com concentrações fixas em $1,6 \times 10^{-7}$, $6,3 \times 10^{-7}$ e $1,6 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹. O resultado deste estudo está registrado na Figura 55.

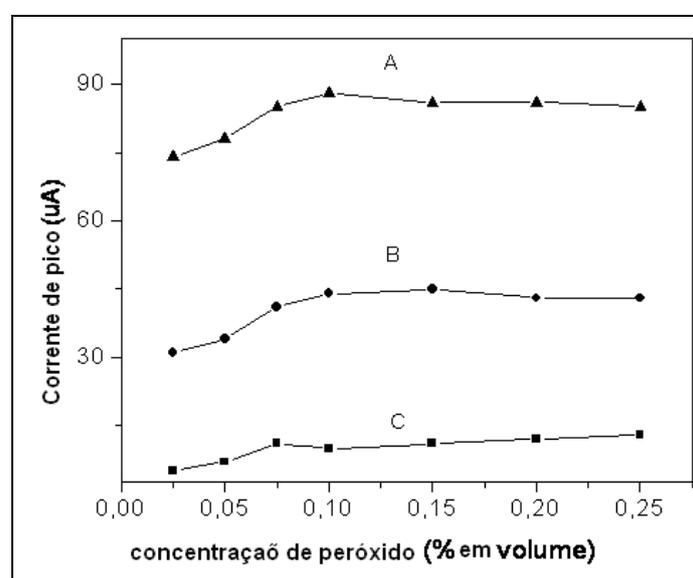


Figura 55 – Influência da concentração de peróxido sobre a corrente do pico de redissolução do Cu (II) para concentrações de Cu (II) de: A) $1,6 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, B) $6,3 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ e C) $1,6 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹.

O comportamento encontrado foi o mesmo independentemente da concentração de Cu (II). O sinal analítico do Cu (II) aumentava até atingir um platô. Foi estabelecida a melhor concentração de H₂O₂ como sendo 0,10% v/v.

6.2.2. Estudo da influência da concentração de Bi (III)

Após ter sido estabelecido a melhor concentração de H_2O_2 na cela, um estudo foi realizado para achar a concentração de Bi (III) utilizada para a formação *in situ* do eletrodo de filme de bismuto que produzisse um sinal analítico mais intenso para o Cu (II).

Os resultados deste estudo estão apresentados na Figura 56 e estão em concordância com vários artigos publicados, no sentido que um máximo é observado a partir de uma dada concentração de Bi (III), e caso se continue a aumentar a concentração de Bi (III) o que poderá ser observado é uma diminuição no sinal do analito, pois a saturação da superfície do eletrodo com Bi (III) passará a atrapalhar a determinação do analito. No intervalo de concentração estudado neste trabalho esta queda do sinal não foi observado. A concentração de Bi (III) escolhida por este estudo foi 3 mg L^{-1} ($1,43 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$).

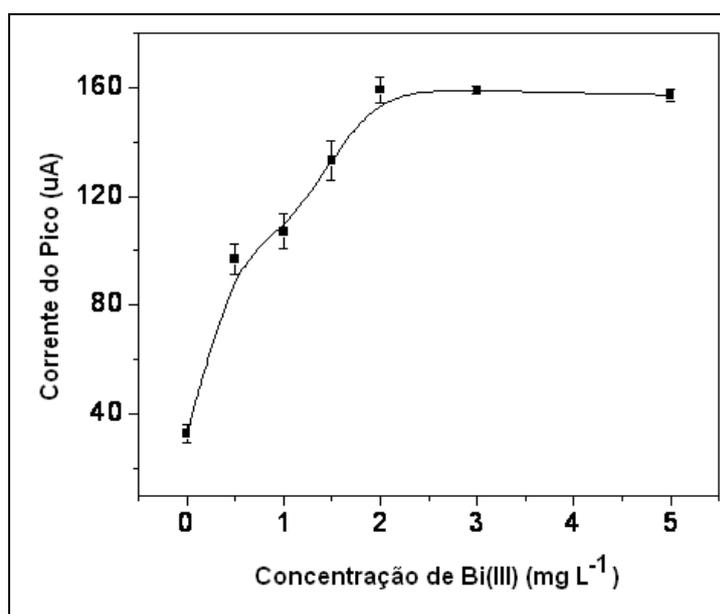


Figura 56 – Efeito da concentração de Bi (III) sobre a corrente do pico de redissolução do Cu (II). Concentração de Cu (II) $4,8 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, concentração de peróxido 0,10% v/v.

6.2.3. Estudo do tempo de deposição

Após ser estabelecido o eletrólito suporte, o valor da concentração de peróxido, e a concentração de Bi (III), a próxima etapa do trabalho foi otimizar o tempo de deposição do analito/formação do filme de bismuto, pois na formação *in situ* do BiFE, o analito é depositado junto com o Bi (III) na superfície do eletrodo. O resultado deste estudo está representado na Figura 57.

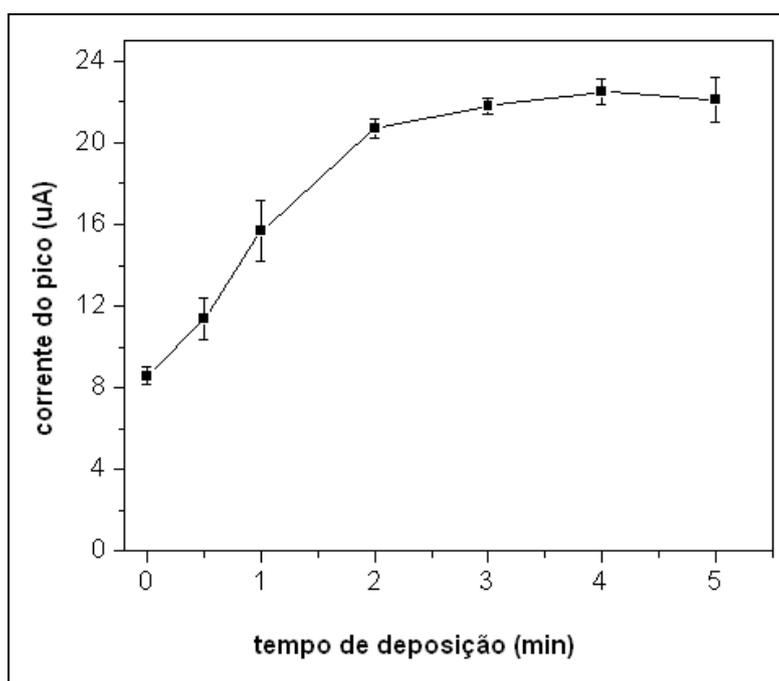


Figura 57 – Estudo do tempo de deposição de Cu (II)/formação do BiFE. Concentração de Bi (III) $3,0 \text{ mg L}^{-1}$, concentração de peróxido 0,10% v/v.

6.2.4. Otimização da frequência, incremento e amplitude

Objetivando atingir um máximo no sinal analítico para a redissolução do Cu (II), e tendo sido já encontrado os melhores valores da concentração de Bi (III), concentração de peróxido e tempo de deposição, a preocupação foi otimizar os demais parâmetros instrumentais. Para realizar esta otimização, a concentração de Cu (II) foi mantida fixa em uma cela analítica ($4,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$), a concentração de H_2O_2 e a de Bi (III) foram mantidas fixas em seus valores otimizados, e de

forma univariada os parâmetros instrumentais foram otimizados. Os resultados desta etapa estão representados nas figuras 59, 59 e 60.

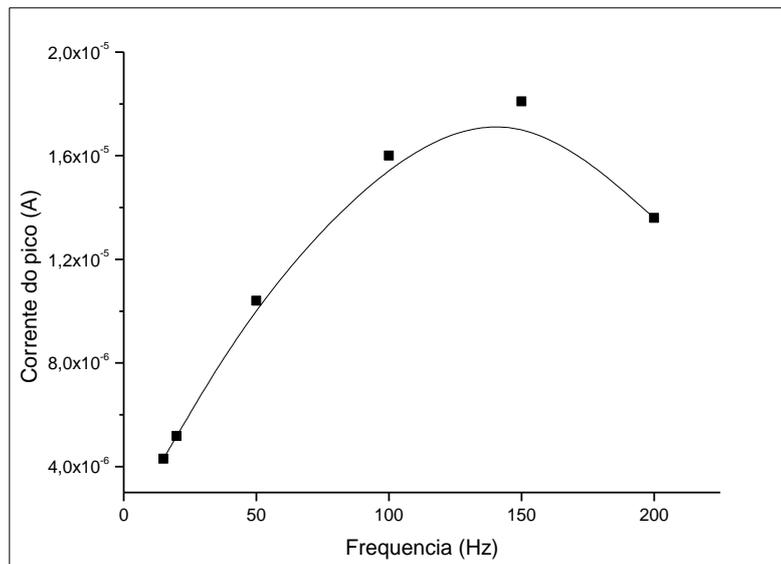


Figura 58 – Influência da frequência de aplicação de potencial para a corrente do pico de redissolução do Cu (II).

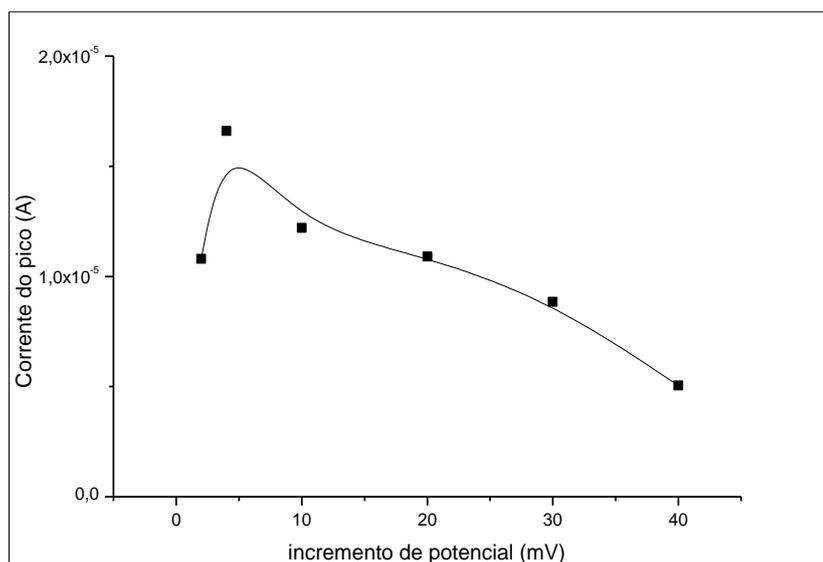


Figura 59 – Influência do incremento de potencial sobre a corrente do pico da redissolução do Cu (II).

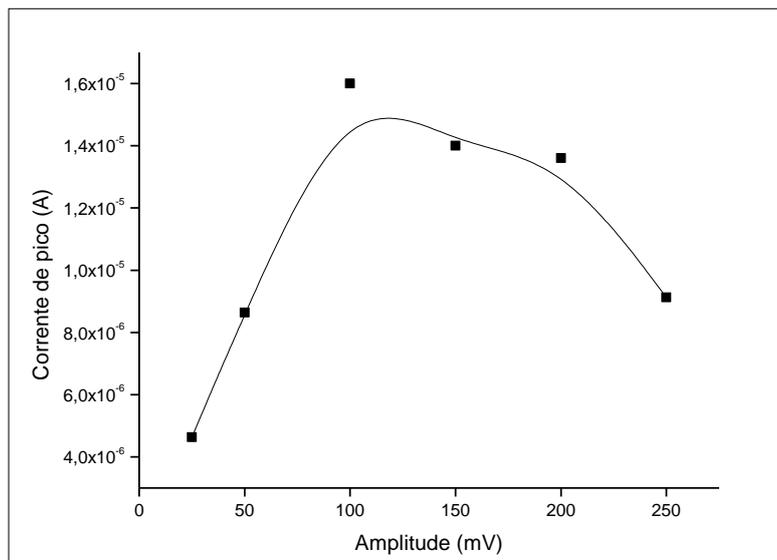


Figura 60 – Influência da amplitude de aplicação do potencial sobre a corrente do pico da redissolução do Cu (II).

Pelo critério de maior sensibilidade analítica, os parâmetros instrumentais selecionados foram: 100 Hz para frequência, 4 mV para incremento de potencial e 100 mV para amplitude.

6.2.5. Voltametria cíclica e mecanismo

Alguns pesquisadores investigaram o comportamento eletroquímico de cobre na presença de oxigênio. Barb⁸³ propôs um mecanismo para oxidação e redução de alguns metais causados por H₂O₂, Krznaric^{84,85} fez alguns estudos sobre a oxidação do Cu (II) na presença tanto de oxigênio como de peróxido de hidrogênio no eletrodo de mercúrio, discutiu possíveis reações e revisou uma série de trabalhos sobre o mesmo assunto. A presença de H₂O₂ numa solução contendo Cu (II) causa o aparecimento de no mínimo dois picos de redissolução anódica na faixa de potencial de -280 mV a -40 mV no eletrodo de mercúrio. Estes picos são considerados como sendo da oxidação para Cu₂O ou mesmo CuO ou Cu(OH)₂, que são primeiramente precipitados na superfície do eletrodo, e na oxidação do Cu para Cu (I) na presença de íons Cl⁻. O exato mecanismo é complexo e ainda

esta sob discussão. No entanto, estes estudos foram realizados em soluções não tamponadas, de forma que o valor de pH aumentava na solução próxima a superfície do eletrodo causando a precipitação do cobre na forma de seus óxidos ou hidróxidos, com o Cl^- estabilizando o Cu (I) formado no processo de oxidação.

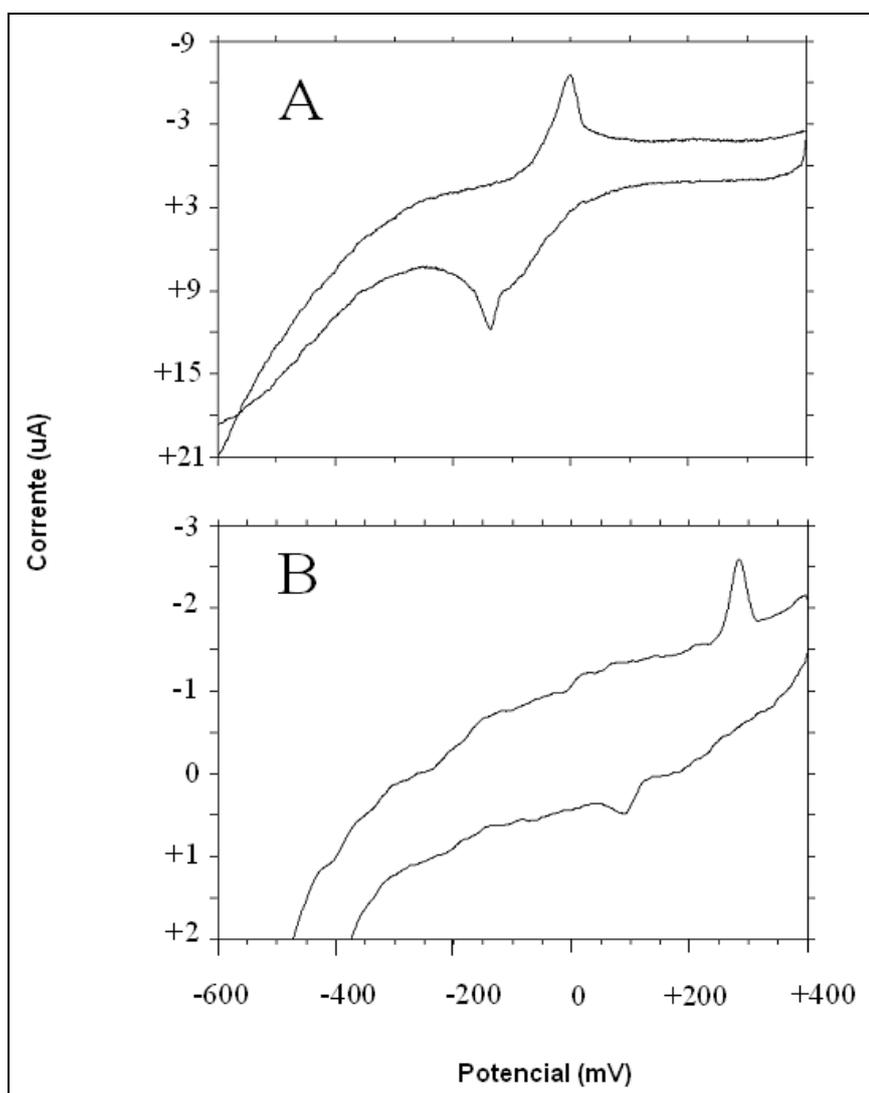


Figura 61 – Voltamograma cíclico de uma solução de Cu (II) em eletrodo de carbono vítreo no caso de (A) ausência de H_2O_2 e (B) presença de H_2O_2 . Ambos registrados a 100 mV s^{-1} .

Neste trabalho a resolução entre os picos de redissolução de Cu (II) e Bi (III) é obtida pela adição de H_2O_2 em um solução contendo Cu (II) com pH ajustado para 4,5 pelo tampão acetato, e utilizando eletrodo de filme de bismuto,

condições bem diferentes da utilizada nos estudos voltamétricos apresentados na literatura ^{83 84 85}. Outra diferença importante é que no presente trabalho só é registrado a presença de um pico, enquanto nos outros trabalhos, vários picos são observados após adição de peróxido. O voltamograma cíclico apresentado na Figura 61 mostra a diferença que ocorre sobre o comportamento voltamétrico do Cu (II) quando se adiciona peróxido de hidrogênio, mudando do típico sistema reversível do Cu (II) para um sistema irreversível.

Estudos de deposição indicam um aumento do sinal analítico com o tempo, enquanto que múltiplos voltamogramas cíclicos não indicam depleção do sinal analítico (Figura 62).

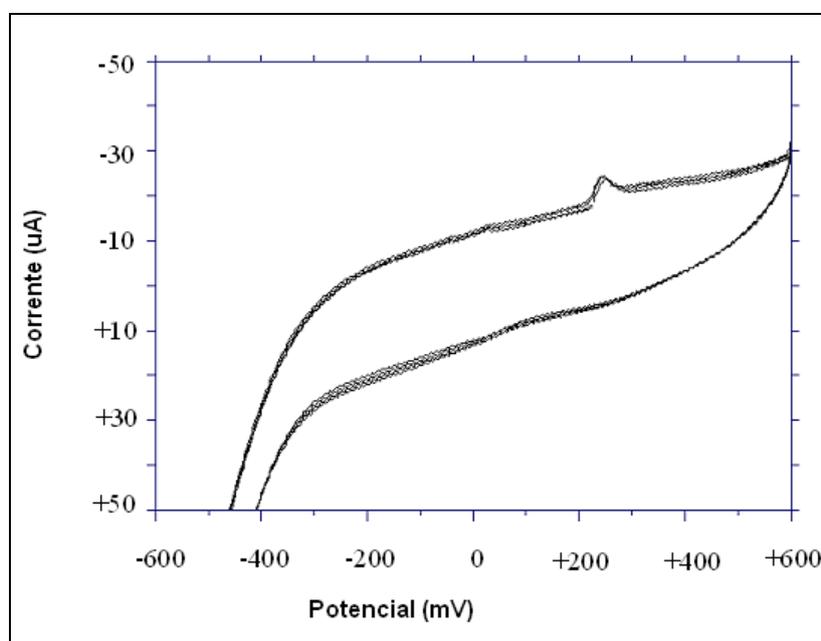


Figura 62 – Múltiplos voltamogramas cíclicos para uma solução de Cu (II) contendo H₂O₂.

As informações obtidas por estes estudos foram insuficientes para permitir a elucidação do mecanismo eletroquímico, e as informações encontradas na literatura não podem ser entendidas para este sistema, uma vez que as condições utilizadas são muito diferentes das condições experimentais usadas.

6.3.

Determinação simultânea de Cd (II), Pb (II) e Cu (II)

Uma das grandes vantagens da utilização da técnica voltamétrica é a possibilidade da determinação simultânea de vários compostos, muito comumente, Pb (II), Cd (II) e Cu (II) são determinados sequencialmente, uma vez que não há sobreposição de picos para estas espécies, e todos apresentam picos sensíveis e definidos em varredura anódica.

Foi testada a possibilidade de se aplicar este método para a determinação sequencial destes elementos. Primeiramente as condições instrumentais foram otimizadas simultaneamente para Cd (II), Pb (II) e Cu (II), em tampão acetato utilizando BiFE, sempre escolhendo uma condição de compromisso para o sinal dos três metais (utilizando 0,10 % v/v de H₂O₂), e por último, foi realizado um estudo para verificar se a presença de peróxido interfere no sinal analítico de Cd (II) e Pb (II), sendo constatado que este não exerce nenhuma influência.

Os resultados das etapas de otimização para uma solução de Cd (II), Pb (II) e Cu (II) (respectivamente nas concentrações de $5,0 \times 10^{-7}$, $5,0 \times 10^{-8}$ e $1,0 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹) estão apresentados nas Figura 63, 64 e 65.

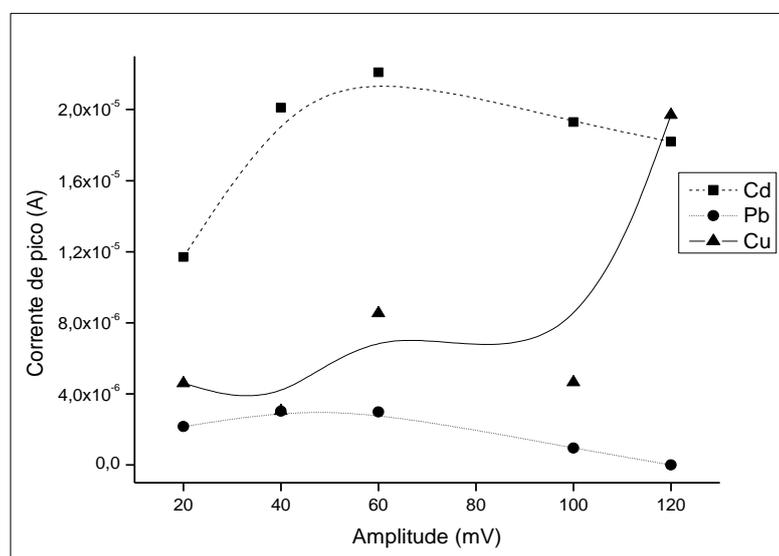


Figura 63 – Influência da amplitude sobre o pico de redissolução para Cd (II), Pb (II) e Cu (II).

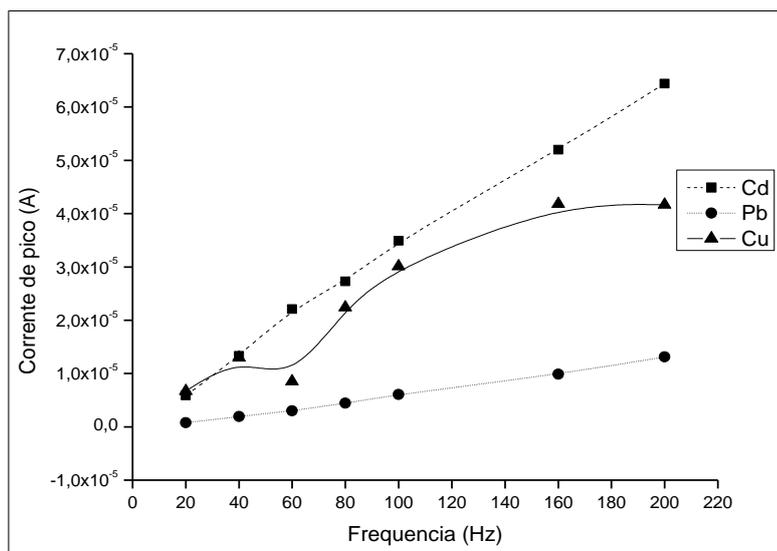


Figura 64 – Influência da frequência de aplicação de potencial sobre o pico de redissolução para Cd (II), Pb (II) e Cu (II).

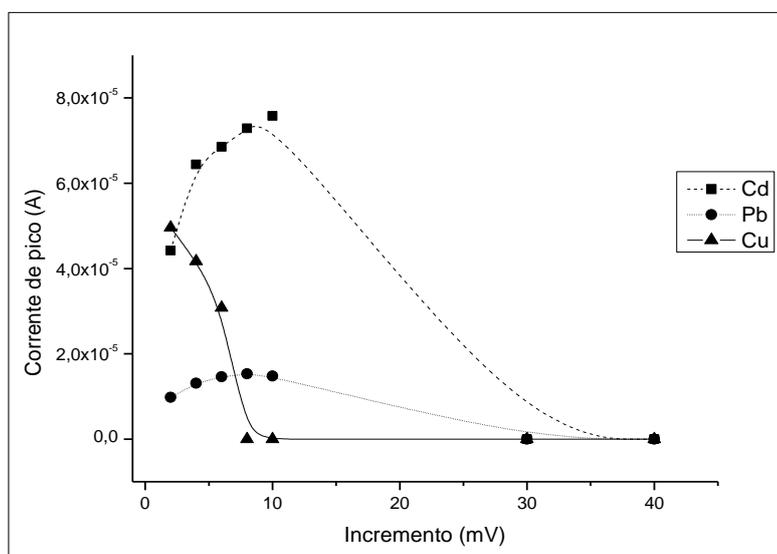


Figura 65 – Influência do incremento de potencial sobre o pico de redissolução para Cd (II), Pb (II) e Cu (II).

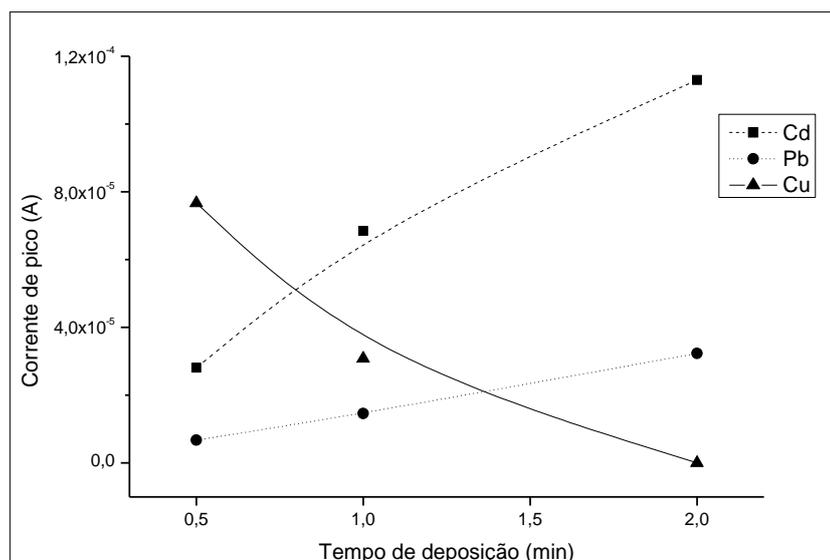


Figura 66 – Influência do tempo de deposição sobre o pico de redissolução para Cd (II), Pb (II) e Cu (II).

O estudo do tempo de deposição (Figura 66) simultânea mostrou uma diferença no comportamento para o estudo individual, no estudo individual do Cu (II) no BiFE, o valor do pico de redissolução não apresenta grandes variações entre 2 e 5 min, neste estudo, uma queda acentuada é observada já a partir de 1 min, enquanto o sinal de Cd (II) e Pb (II) aumentam, o que indica competição pela superfície do eletrodo. Como a sensibilidade do método é maior para Cu (II), o tempo de deposição escolhido foi de 1 min.

Apesar do maior valor de corrente de pico em função da frequência para todos os metais ter sido 200 Hz, este valor causou um aumento muito grande do ruído, o que comprometeria o LD do método, por isso, o valor escolhido de frequência foi de 100 Hz, os demais valores foram: 2 mV de incremento de potencial e 60 mV de amplitude.

6.4. Determinação simultânea para Cd (II), Pb (II) e Cu (II)

Para testar a aplicabilidade desta nova alternativa de determinação simultânea de Cd (II), Pb (II) e Cu (II) por voltametria de redissolução anódica

utilizando o BiFE, a metodologia foi aplicada para determinação destes metais em amostras comerciais de cachaça.

Os parâmetros analíticos de mérito foram determinados em um solução contendo 9 mL de eletrólito suporte (tampão acetato pH 4,5) e 1 mL de uma solução etanol/água 40/60% para simular a bebida.

A Tabela 17 apresenta o valor dos coeficientes angulares e lineares (e suas incertezas para confiança de 95%) obtidos por regressão linear. Também está apresentado na Tabela 15 o resultado da análise de variância para cada sistema. Em todos os requisitos (r , r^2 , teste F e teste t) há linearidade no intervalo utilizado. Os valores de LD e LQ são apresentados já levando em consideração a diluição. E testes foram realizados para se verificar que a dispersão dos resultados é homoscedástica. As curvas analíticas estão representadas na Figura 67.

Tabela 17 – Parâmetros analíticos de mérito e resumo da regressão linear para as curvas analíticas de Cd (II), Pb (II) e Cu (II)

Parâmetro	Cd	Pb	Cu
a	$18,760 \pm 1,491$	$32,99 \pm 3,3767$	$2037,8 \pm 339$
b	$(2,213 \pm 1,51) 10^{-6}$	$(-2,213 + 3,27) 10^{-6}$	$(3,16 \pm 1,23) 10^{-6}$
R	0,9976	0,996051	0,9959
r^2	0,9952	0,992118	0,9919
Erro padrão	$7,85 \times 10^{-7}$	$2,08 \times 10^{-6}$	$4,77 \times 10^{-6}$
Observações	7	7	5
F	1046,312	629,3684	365,4667
F crítico	$5,31 \times 10^{-7}$	$1,88 \times 10^{-6}$	$3,13 \times 10^{-4}$
t	32,34674	25,08722	19,11718
t crítico	2,3646	2,3646	2,5706
LD (mol L ⁻¹)	$7,02 \times 10^{-7}$	$1,11 \times 10^{-6}$	$2,85 \times 10^{-7}$
LQ (mol L ⁻¹)	$2,34 \times 10^{-6}$	$3,71 \times 10^{-6}$	$9,50 \times 10^{-7}$

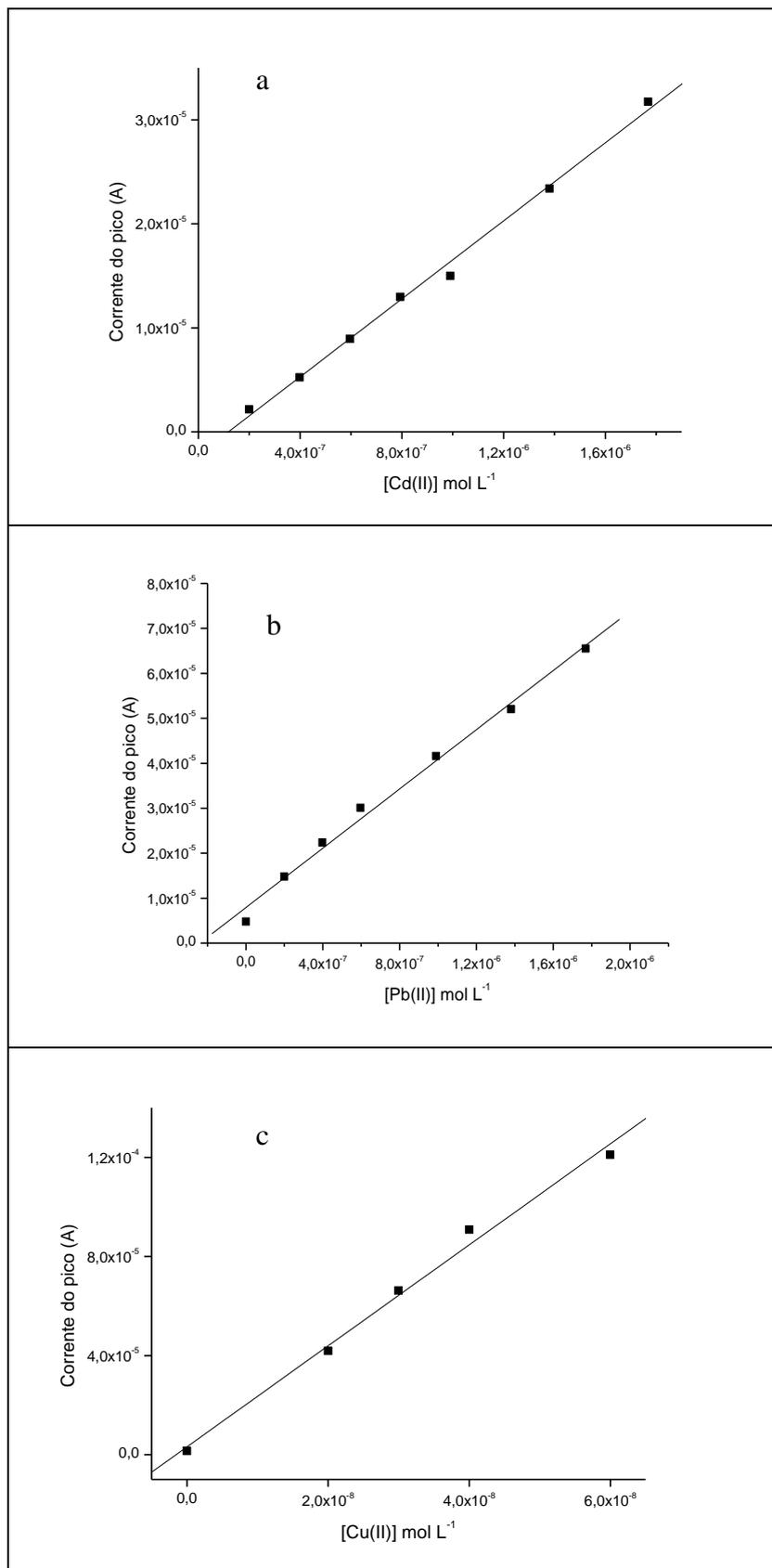


Figura 67 – Curvas analíticas para: a) Cd (II), b) Pb (II) e c) Cu (II)

6.5. Aplicação do método

A metodologia foi aplicada para determinação simultânea de Cd (II), Pb (II) e Cu (II) em amostras comerciais de cachaça. No entanto, devido ao alto teor de matéria orgânica na cachaça que eliminava completamente o sinal analítico, foi necessário um pré-tratamento das mesmas para eliminar esta interferência. Este pré-tratamento foi feito com acidificação e irradiação com UV, conforme descrito no item 3.6.2.

A exatidão do método foi primeiramente testada com a análise de amostras comerciais de cachaças fortificadas com Cd (II) Pb (II) e Cu (II). A recuperação alcançada dos metais ficou no intervalo de $104 \pm 9\%$ (Tabela 17)

Tabela 18 – Resultado para o teste de recuperação de Cd (II) Pb (II) e Cu (II) em amostras comerciais, após correção do branco.

Elemento	Cd	Pb	Cu
Recuperação (%)	97 ± 9	105 ± 7	109 ± 11

Foi feita a análise de várias amostras comerciais para se determinar o teor destes metais. A Tabela 19 apresenta o resultado destas determinações.

Tabela 19 – Resultado da análise de amostras de cachaça comerciais

	Pb (II)	Cd (II)	Cu (II)
Artesanal	$6,14 \pm 4,5 \mu\text{g L}^{-1}$	$256 \pm 53 \mu\text{g L}^{-1}$	$1120 \pm 54 \mu\text{g L}^{-1}$
Artesanal	$168 \pm 23 \mu\text{g L}^{-1}$	$11 \mu\text{g L}^{-1}$	$211 \pm 47 \mu\text{g L}^{-1}$
Industrial	$86,75 \pm 5,3 \mu\text{g L}^{-1}$	$67 \mu\text{g L}^{-1}$	$20,2 \pm 7,0 \mu\text{g L}^{-1}$
Exportação	$31,4 \pm 7,2 \mu\text{g L}^{-1}$	ND	$11 \pm 3 \mu\text{g L}^{-1}$

Para se comparar o valor das determinações, foi quantificado o teor de Cu (II) em diferentes amostras comerciais de cachaça por espectrofotometria de absorção atômica por forno de grafite.

O resultado desta comparação está apresentado na Tabela 20. Testes estatísticos (teste t ,95%) indicam que não há diferença estatística entre estes valores.

Tabela 20 – Resultado do teste comparativo para Cu (II) entre as técnicas de espectrofotometria de absorção atômica e de voltametria de redissolução anódica.

cacheira	Voltametria	ET AAS
Concentração de Cu (II) ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
Artesanal	1120 ± 154	995 ± 16
Industrializada	211 ± 47	154 ± 12
Exportação	11 ± 3	$8,4 \pm 1,5$