

**ANÁLISE POTENCIOMÉTRICA DE REDISSOLUÇÃO COM ULTRAMICROELETRODOS - FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES NA DETERMINAÇÃO DE METAIS TRAÇOS****Ana Lúcia da Rocha Nobre**

Departamento de Química - Instituto de Ciências Exatas - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - Antiga Rio São Paulo km 47 - 23851-970 - Seropédica - RJ

**Luiz Henrique Mazo**

Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo - CP 780 - 13560-970 - São Carlos - SP

Recebido em 27/5/96; aceito em 11/10/96

**POTENTIOMETRIC STRIPPING ANALYSIS WITH ULTRAMICROELECTRODES - THEORETICAL FOUNDATION AND APPLICATIONS IN TRACE METALS DETERMINATION.** The Potentiometric Stripping Analysis (PSA) is described with emphasis on ultramicroelectrode applications with a laboratory developed computer based instrumentation. The technique potentialities as compared with the voltammetric approach are pointed out based on the current literature. Some results of trace metals analysis including zinc, cadmium, lead and copper in vinegar and canned food samples are presented. The mainly advantage found in our laboratory was the technique capability to analyse natural samples with minimum matrix interference and the low level of noise found in our determinations.

**Keywords:** potentiometric stripping analysis; ultramicroelectrodes; metal trace analysis.

**APRESENTAÇÃO**

A crise ambiental da década de 70 produziu o renascimento da aplicação da eletroanálise com métodos altamente sensíveis para a medida de traços e ultra-traços de metais. As técnicas de redissolução (stripping) são muito sensíveis, com a vantagem da determinação simultânea de vários metais, atingindo níveis de detecção abaixo de  $10^{-10}$  M, inclusive para contaminantes de importância ambiental como mercúrio, cádmio, chumbo e cobre.

Na Voltametria de Redissolução (SV - Stripping Voltammetry), os analitos são, geralmente, pré-concentrados por eletro-redução (deposição potencioestática) sobre um eletrodo de trabalho. As espécies pré-concentradas são redissolvidas por aplicação de uma rampa de potencial, e a corrente de redissolução é registrada em função do potencial. Na Potenciometria de Redissolução ao invés de redissolução com varredura do potencial, as espécies são redissolvidas quimicamente, pela introdução de um agente oxidante químico na solução, que difunde-se para o eletrodo de trabalho, ou pela aplicação de uma corrente de redissolução constante. A concentração do analito na solução-amostra, nestes casos, é proporcional ao tempo de redissolução.

A primeira determinação de traços de metais pesados, por meio de redissolução química, foi desenvolvida por Jagner e Granéli<sup>1</sup> na Suécia, em 1976, que denominaram a técnica de Análise Potenciométrica de Redissolução (PSA - Potentiometric Stripping Analysis). Nos últimos anos, a PSA tem sido reconhecida como uma técnica eletroanalítica promissora devido à facilidade operacional, sensibilidade, rapidez e baixo custo, além de não sofrer grande interferência por parte de outras substâncias redox ou de atividade superficial como ocorre, muitas vezes, na Voltametria de Redissolução. O uso de ultramicroeletrodos (UME) em PSA apresenta-se como uma ferramenta analítica muito vantajosa para a análise de vários analitos em matrizes líquidas, sem tratamento prévio ou decomposição da matéria orgânica.

No presente trabalho são inicialmente abordadas as diferenças principais entre a SV e a PSA, dando destaque à utilização de ultramicroeletrodos. Segue-se a evolução da instrumentação

e alguns aspectos analíticos fundamentais. Finalmente, é apresentado um esquema simplificado de um sistema computadorizado para aplicação da PSA com UME desenvolvido nos laboratórios do Grupo de Materiais Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos (GMEME) do Instituto de Química de São Carlos e resultados da determinação de íons metálicos Cu, Zn, Cd e Pb, a nível de traços, em amostras reais de vinagre e líquidos de conserva de alimentos.

**COMPARAÇÃO ENTRE A ANÁLISE POTENCIOMÉTRICA DE REDISSOLUÇÃO E A VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO**

A tabela 1 apresenta uma breve comparação entre a Voltametria e a Potenciometria de Redissolução.

**ANÁLISE POTENCIOMÉTRICA DE REDISSOLUÇÃO****1. Introdução**

A partir da década de 80 foi grande o desenvolvimento de instrumentação para PSA e sua utilização nas formas oxidativa, redutiva e adsorbtiva com agentes químicos ou corrente constante. As tabelas 2 e 3 apresentam, respectivamente, um resumo das várias formas de PSA e matrizes estudadas na determinação de alguns elementos. Apenas alguns estudos foram realizados na determinação de compostos orgânicos ou de importância biológica como a determinação indireta de traços de ácido nitriloacético<sup>24</sup> e EDTA<sup>25</sup> em água, de adenina<sup>26</sup>, açúcares redutores em vinho, mel e marmelada<sup>27</sup> e de eritromicina em urina, novobiocina, digitoxina, digitoxigenina, riboflavina ácido benzilpenicilíico<sup>28</sup>.

**2. Vantagens da PSA<sup>29 - 30</sup>**

- 1) A PSA pode ser aplicada com uma instrumentação simples e de baixo custo.
- 2) O método é adequado para análise simultânea de metais, sem perda de resolução, quando as concentrações dos metais variam em intervalo amplo de concentração.

**Tabela 1.** Voltametria de Redissolução Anódica (ASV) vs. Análise Potenciométrica de Redissolução (PSA).

	ASV	PSA
1ª Etapa	Deposição Eletroquímica $M^{n+} + ne^- \rightarrow M(Hg)$	Deposição Eletroquímica $M^{n+} + ne^- \rightarrow M(Hg)$
2ª Etapa	Redissolução <u>eletroquímica</u> $M(Hg) \rightarrow M^{n+} + ne^- + Hg$	Redissolução <u>química</u> $2M(Hg) + nHg^{2+} \rightarrow 2M^{n+} + nHg$
Eletrodos	HMDE; MFE ;UME	HMDE; MFE ;UME
Sinal Analítico $\propto$ [analito]	$i_p$ (nA)	$\tau$ (ms)
Queda ôhmica	desprezível para UME	desprezível para UME
Interferências	substâncias eletroativas substâncias orgânicas intermetálicos	formação de compostos intermetálicos

$i_p$  - corrente de pico       $M^{n+}$  - íon metálico  
 $\tau$  - tempo de redissolução (sinal analítico)  
n - número de elétrons  
HMDE - eletrodo de gota pendente de mercúrio  
MFE - eletrodos de filme de mercúrio  
UME - ultramicroeletrodos com Hg eletrodepositado

**Tabela 2.** Alguns exemplos de aplicação da PSA.

Técnica (oxidante ou redutor)	Analitos	Eletrodo	Referência
OPSA ( $Hg^{2+}$ )	Cd; Pb; Cu ; Tl	C vítreo*	2-4
OPSA ( $Hg^{2+}$ )	Na; K; Ni; Mn; Cd; Pb	UME: fio Au; fibra C*	5
OPSA - FIA ( CCSA )	As	UME: fio Pt **	6
OPSA - FIA ( $Hg^{2+}$ )	Cu; Pb; Cd; Zn; Cr	C vítreo*	7 - 8
OPSA - FIA ( $Hg^{2+}$ )	Pb; Sn	C vítreo*	9
OPSA - FIA ( $Hg^{2+}$ )	Pb	UME : fibra C*	10
OPSA - FIA (CCSA)	Bi; Hg; Cu	UME: fio de Au**	11
OPSA (CCSA)	Hg; Se; Cu; Pb	C vítreo**	12
OPSA - FIA (Cr VI)	Hg	Au	13
RPSA - FIA (CCSA)	Se	UME: fibra C*	14
RPSA ( $[Fe(CN)_6]^{4-}$ )	Mn	C vítreo	15 - 16
RPSA (CCSA)	Mn	UME: fio Pt	17
AdPSA - FIA (CCSA)	Mo; Ni; Co	C vítreo*	18 - 19
AdPSA (CCSA)	Be	C vítreo*	20
AdPSA (CCSA)	Be	HMDE	21
AdPSA (CCSA)	Fe (III); Ti (IV)	C vítreo*	22 - 23

OPSA - Análise Potenciométrica de Redissolução Oxidativa  
FIA - Análise por Injeção em Fluxo  
RPSA - Análise Potenciométrica de Redissolução Redutiva  
CCSA - Análise de Redissolução com Corrente Constante  
AdPSA - Análise Potenciométrica Adsorptiva de Redissolução  
\* - com depósito de Hg  
\*\* - com depósito de Au

**Tabela 3.** Matrizes estudadas em PSA.

Aplicações	Analitos	Referência
materiais biológicos	Cd; Pb; Cu; Hg; Ni; Co	2, 13, 19
águas (mar, chuva, etc)	Pb; Tl; As; Hg ; Se; Cu; Pb Mn; Mo; Ni; Co; Fe; Ti	3, 6, 12, 17 - 19, 22 - 23
amostra sintética	Ni; Mn; Be	5, 20 - 21
cabelo humano	Pb	16
vinho; cerveja	Cu; Pb; Cd	4
urina	As; Pb; Bi; Cu; Hg	6, 10 - 11, 13
leite	Cu; Cd; Pb; Se	7, 14
sedimentos	Cr; Cd; Zn; Pb; Cu; Hg	8, 13
sangue	Se	14
cabelo ; pepino ; aipo	Mn	15

- 3) A PSA é uma técnica altamente sensível com aplicação de eletrodos com depósito de Hg, sendo o Hg(II) usado em solução como agente oxidante na etapa de redissolução química.
- 4) A técnica pode ser aplicada para amostras contendo pequenas concentrações de eletrólito suporte e até na sua ausência com a utilização de ultramicroeletrodos.
- 5) O oxigênio dissolvido pode ser usado como oxidante, dependendo da concentração de analito e do tipo de matriz, enquanto na ASV a remoção de oxigênio é uma etapa quase sempre obrigatória.
- 6) Nesta técnica a mudança do potencial é medida em função do tempo minimizando os erros causados pela resistência entre os eletrodos (queda ôhmica) e amplificação de ruído.
- 7) A preparação da amostra é mais simples e a desaeração da amostra é, frequentemente, desnecessária pois o oxigênio dissolvido não interfere quando o Hg(II) é utilizado na concentração apropriada.
- 8) Os tempos de redissolução registrados são praticamente independentes da área do eletrodo, sendo os eletrodos de dimensões reduzidas mais adequados para análise em fluxo ou para quantidades limitadas de amostra. Na ASV a área do eletrodo está diretamente relacionada com a corrente.
- 9) Como a corrente que passa através do eletrodo de trabalho durante a redissolução é desprezível, a técnica é menos sensível à interferências de outras substâncias eletroativas presentes na amostra.

### 3. Ultramicroeletrodos

As primeiras pesquisas envolvendo ultramicroeletrodos, foram desenvolvidas por Martin Fleischmann e colaboradores<sup>31</sup> no final dos anos 60. Vários pesquisadores demonstraram seu uso em estudos eletroanalíticos e bioeletroquímicos.

As dimensões reduzidas dos ultramicroeletrodos, tipicamente discos de 0,8 a 50 µm de diâmetro<sup>32</sup> proporcionam várias características atraentes para muitas aplicações eletroanalíticas, com grandes vantagens em comparação com os eletrodos convencionais:

- 1) A pequena capacitância da dupla camada, própria da pequena área do eletrodo, resulta na diminuição da corrente de carga do eletrodo e um transporte de material mais eficiente. Isto produz maior relação entre a corrente faradaica e a não-faradaica ( $i_f / i_{nf}$ ), melhorando os limites de detecção<sup>33</sup>.
- 2) As pequenas correntes registradas com ultramicroeletrodos, resultam em queda ôhmica desprezível permitindo que a análise seja feita sem adição de eletrólito suporte, eliminando-se a provável introdução de impurezas e ampliando a faixa acessível de potencial para medidas eletroquímicas<sup>34</sup>.
- 3) Os UME são de fácil construção e de baixo custo.
- 4) A análise é mais rápida e a reprodutibilidade maior.
- 5) Os UME são mais apropriados para aplicação em sistema com fluxo devido as características de resposta praticamente independentes da hidrodinâmica da solução, e também quando se trabalha com amostras de volume limitado e para análise de amostras cujas concentrações variam consideravelmente para os diferentes metais a serem determinados<sup>35</sup>.
- 6) Nos UME a eficiência de transporte de massa e a velocidade de resposta são maiores em relação aos eletrodos convencionais, possibilitando a aplicação de técnicas mais rápidas e eliminando a necessidade de agitação na etapa de pré-concentração<sup>36-37</sup>.

Nos laboratórios do GMEME têm sido confeccionados UMEs de Pt (10 - 50 µm de diâmetro), Au (12 a 25 µm) e fibra de C (8 µm). Eletrodos de Pt e C podem ser modificados pela deposição de Hg. Uma revisão sobre UME é apresentada por Correia e

colaboradores<sup>32</sup>. Ultramicroeletrodos de Pt, Au e fibra de carbono também podem ser adquiridos comercialmente.

### 4. Evolução da instrumentação para PSA

Jagner e Granéli<sup>1</sup> desenvolveram a PSA, para análise de traços usando um polarógrafo comercial e um sistema de 3 eletrodos, sendo o HMDE de trabalho. Em 1978, Jagner e Årén<sup>29</sup> desenvolveram um circuito eletrônico para trabalhar com PSA na forma derivativa.

Anfält e Strandberg<sup>38</sup>, no mesmo ano, desenvolveram um equipamento controlado por microcomputador para automação da PSA. Um amplificador de alta impedância de entrada foi utilizado, permitindo que a corrente através do amplificador fosse desprezível durante a oxidação. Esta foi a base da, mais tarde denominada, Análise de Redissolução com Corrente-Constante (CCSA), onde uma corrente oxidativa (ou redutiva) substituiria o agente químico.

Em 1979, Mortensen e colaboradores<sup>39</sup>, usaram uma técnica computadorizada de aquisição de dados - monitoramento potenciométrico do tipo multicanal - em conjunto com a PSA. Após um curto período de pré-concentração, uma fração de metal depositado é forçado a sofrer várias oxidações e reduções sucessivas em uma sequência de tempo precisa. O computador adquire e adiciona os sinais analíticos resultantes das etapas de oxidação.

Kryger<sup>40</sup>, no ano seguinte, introduziu a PSA diferencial. O processo é análogo ao efeito de varredura múltipla. A região total do potencial é dividida em pequenos intervalos e o sinal analítico observado, em qualquer intervalo, é o tempo total naquele intervalo de potencial.

A partir de 1982, Anderson e colaboradores<sup>41</sup> introduziram a PSA para células em fluxo. O uso da Análise por Injeção em Fluxo (FIA), acoplada à PSA, tem sido muito explorada. Determinações com troca de eletrólito<sup>42-43</sup> e de mercúrio<sup>44</sup> em urina e materiais biológicos digeridos<sup>13</sup> foram realizadas. Mas o uso de FIA foi mais intenso a partir de 1986<sup>45</sup>, utilizando a Análise de Redissolução com Corrente Constante (CCSA), principalmente na determinação de elementos pouco solúveis em eletrodo de mercúrio como, As<sup>46</sup>, Sb<sup>47</sup>, Ag<sup>48</sup>, Ni e Co<sup>49</sup>. Com esta modalidade da PSA, os ultramicroeletrodos de fibra de carbono, fios de ouro ou platina<sup>11,47-52</sup> foram utilizados na maioria dos trabalhos, já que são vantajosos para volumes pequenos de reagentes e possibilitam o emprego de instrumentação mais simples.

A CCSA também tem sido muito utilizada na forma adsortiva, onde o analito, após adição de um ligante, é pré-concentrado pela adsorção do complexo na superfície do eletrodo de trabalho. Determinações de Mn<sup>17</sup>, Mo<sup>18</sup>, Be<sup>20</sup>, Fe e Ti<sup>22</sup> e Fe<sup>53-54</sup>, foram desenvolvidas, com sucesso.

Trabalhos mais recentes mostraram a possibilidade de se determinar, com PSA, constantes de formação de metais complexos<sup>55</sup>, metais em tecidos animais sem destruição da matéria orgânica<sup>2</sup> e a especiação de complexos de cobre<sup>56</sup>.

A mais nova modalidade da PSA, refere-se à Potenciometria de Redissolução Coulométrica, desenvolvido por Jagner e Wang<sup>57</sup>.

Uma das maiores vantagens da PSA é a possibilidade de se desenvolver uma instrumentação de baixo custo, para análises de rotina. O uso de um computador tipo PC e de ultramicroeletrodos minimizam os custos, quando comparado ao custo de equipamentos comerciais e eletrodos convencionais.

### 5. ANÁLISE POTENCIOMÉTRICA DE REDISSOLUÇÃO OXIDATIVA - FUNDAMENTOS

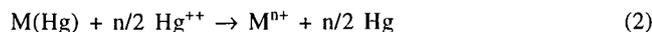
A PSA oxidativa (OPSA) é uma técnica que se baseia na redução potencioestática de íons metálicos seguida de oxidação química<sup>1-2,29-30</sup>.

Durante a aplicação de um potencial de redução os metais

são depositados em um eletrodo sólido coberto com mercúrio. Os íons são concentrados a um nível muito maior que na solução, permitindo limites de detecção extremamente baixos. Os íons metálicos ( $M^{n+}$ ) são reduzidos a metal no filme de mercúrio,  $M(Hg)$ , segundo a equação:



Durante a etapa de redissolução, o potencial de deposição, anteriormente aplicado, é removido e praticamente nenhuma corrente passa através do eletrodo. Um agente oxidante químico adicionado redissolve os metais amalgamados de volta para a solução, assim que o potencial aplicado é removido. Normalmente, o agente oxidante usado é  $Hg(II)$ , mas isto depende do analito a ser determinado:



O registro do potencial do eletrodo em função do tempo, fornece as informações qualitativa e quantitativa para a determinação dos metais presentes.

### Deposição de mercúrio sobre o eletrodo de trabalho

O mercúrio pode ser eletrodepositado de forma controlada em substratos como carbono vítreo, fibra de carbono, platina, irídio, etc.

A facilidade de deposição e redissolução dos íons metálicos no mercúrio depende principalmente da sua solubilidade. Entre os metais que formam amálgama com mercúrio estão: Zn, Cu, Pb, Cd, Sn, Tl, In, Bi e Ga. Elementos como Hg e As podem ser determinados pela deposição em eletrodo com um filme de ouro<sup>6</sup> e o substrato pode ser ouro, carbono vítreo ou fibra de carbono.

### Agente oxidante - Natureza e Concentração

O agente oxidante é escolhido de acordo com a natureza do analito. O  $Hg(II)$  tem sido usado para redissolver os metais Zn, Cd, Pb, Cu, Bi, Tl<sup>1,4,23-29,58-63</sup>. Oxidantes fortes como  $K_2Cr_2O_7$  ou  $KMnO_4$  são usados para determinação de mercúrio<sup>64-65</sup>. O oxigênio dissolvido pode ser usado, ao invés de  $Hg(II)$ <sup>66</sup>, mas os sinais são mal definidos e pouco reprodutíveis, quando os metais encontram-se a níveis de traços.

$Hg(II)$  tem sido o oxidante mais usado, mas um estudo da concentração adequada para cada tipo de matriz, com relação aos vários metais, deve ser realizado<sup>1,29</sup>.

A concentração ótima de agente oxidante depende da quantidade de íon metálico na amostra<sup>2</sup>. Se a sua concentração é muito alta, a reação de redissolução é tão rápida que o tempo de redissolução pode não ser registrado com o equipamento usado; se a concentração é muito baixa, podem ocorrer irreprodutibilidades nos tempos de redissolução diminuindo a qualidade da determinação quantitativa. A concentração ótima de agente oxidante depende também da instrumentação e tipo de eletrodo usado. Labar e Lamberts<sup>2</sup> realizaram estudos em várias amostras e determinaram como ótima a faixa de concentração de  $Hg(II)$  entre  $10^{-4}$  e  $10^{-5}$  M.

$MnO_4^-$  e  $Cr_2O_7^{2-}$  foram usados por Jagner<sup>64</sup> como agente oxidante para determinação de  $Hg(II)$  em eletrodo de carbono vítreo com filme de cobre. A desvantagem para o  $Cr_2O_7^{2-}$  é que a solução deve ser mais ácida que a de  $MnO_4^-$ , limitando a faixa útil de potencial.

$Fe(III)$  foi usado em um estudo para determinação de  $Pb(II)$ , mas sua eficiência não foi discutida<sup>67</sup>. Au (III) tem sido muito usado na determinação de elementos não solúveis em mercúrio e na determinação simultânea de metais de importância ambiental, como As<sup>68</sup>, Cu, Bi, Sb, Pb<sup>69</sup> e Sn<sup>70</sup>.

Oxigênio, Ce(IV), Cr(VI) e  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ , foram usados como

agente oxidante para determinação de níquel por PSA, com eletrodo de carbono vítreo, sem filme de  $Hg^2$ . Os melhores resultados foram obtidos com ferricianeto, mas os potenciogramas apresentaram-se mal definidos.

### Etapa de eletrodeposição<sup>1-2,29-30</sup>

Se o potencial do eletrodo de trabalho é suficientemente catódico na etapa de eletrodeposição, as concentrações de  $M^{n+}$  na superfície do eletrodo serão bem menores que no seio da solução. Então ocorrerá a formação de gradientes de concentração para os íons metálicos, proporcionais às suas concentrações em solução, que promoverão a difusão destes íons para o eletrodo.

### Potencial de deposição (Ed)

Pela escolha do potencial de deposição (Ed) pode-se, muitas vezes, pré-concentrar, seletivamente, os metais de interesse analítico.

Quando a determinação simultânea de diferentes íons metálicos de uma amostra é pretendida, o Ed ótimo é o valor onde as relações dos tempos de redissolução ( $\tau$ ) dos pares de íons metálicos de potencial de redissolução próximos torna-se constante. Quando o interesse é um metal em particular na amostra, o Ed ótimo corresponde ao valor máximo do tempo de redissolução obtido para aquele metal, para um tempo de deposição fixo.

### Tempo de deposição (td)

O processo de pré-concentração durante a eletrólise é baseado na difusão dos metais para o eletrodo de trabalho. Como a área do eletrodo é pequena comparada ao volume de amostra, a concentração dos íons metálicos no seio da solução não se altera durante a deposição potenciostática.

Durante a eletrólise o tempo de deposição e a espessura da camada de difusão são controladas experimentalmente. O sinal analítico pode, então, ser melhorado pelo aumento do tempo de deposição ou pela redução da espessura da camada de difusão. A redução da espessura da camada de difusão pode ser obtida pelo aumento da velocidade de agitação ou pelo uso de ultramicroeletrodo, como observado por Huiliang e colaboradores<sup>50</sup>.

O aumento no tempo de deposição melhora a precisão da medida e diminui o limite de detecção<sup>4</sup>.

### Etapa de redissolução

Após o período de pré-concentração, o potencial de eletrólise é removido do eletrodo de trabalho. O eletrodo começa a descarregar e o potencial cai até o valor do potencial redox do mercúrio. Quando o potencial do eletrodo atinge o potencial redox para um par metal-íon metálico, o metal é oxidado pela ação de um agente oxidante adicionado à solução segundo a equação (2), sendo os metais redissolvidos na ordem decrescente de seus potenciais redox. Durante o período de redissolução, o potencial do eletrodo de trabalho é registrado em função do tempo.

O transporte do oxidante para a superfície do eletrodo é também controlado por difusão. Sob condições hidrodinâmicas constantes, o oxidante será transportado para a superfície do eletrodo a uma velocidade constante e a quantidade de oxidante transportada para o eletrodo oxidará uma quantidade equivalente de metal amalgamado  $M(Hg)$ .

Supondo-se que a difusão do oxidante ocorre a uma velocidade controlada, que a temperatura e as condições de agitação são constantes e a quantidade de oxidante está em excesso, a equação analítica para PSA será:

$$\tau = k \cdot [M^{n+}] \cdot td \quad (3)$$

Como pode ser observado na expressão (3), os tempos de redissolução ( $\tau$ ) para os metais são proporcionais à concentração do íon metálico na amostra. Esta é a base da técnica PSA para determinação quantitativa de metais. Como o tempo de redissolução é diretamente proporcional ao tempo de eletrólise, podem ser determinadas concentrações muito pequenas pelo uso de tempos de eletrólise suficientemente longos.

### Potencial de redissolução ( $E_s$ )

O potencial de redissolução de cada íon metálico depende da composição da solução. Labar e Lamberts<sup>2</sup> desenvolveram um estudo dos  $E_s$  para Cd, Pb, Cu e Hg em vários eletrólitos. Eles concluíram que para Pb e Cd os seus  $E_s$  eram qualitativamente idênticos em todos eletrólitos estudados ( $\text{HNO}_3$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{HClO}_4$ ;  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ;  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ;  $\text{HCl}$ ), isto é, que os ânions não tinham qualquer influência sobre os valores dos potenciais de redissolução, mas diferente para o Cu em HCl. A escolha do eletrólito leva a uma melhor sensibilidade da medida.

A identificação qualitativa dos diferentes elementos determinados por PSA é baseada na equação de Nernst:

$$E_s = E^0_{M(\text{Hg})} + RT/nF \ln ([M^{n+}]_{\text{sup.elet.}} / [M(\text{Hg})]) \quad (4)$$

onde  $E^0_{M(\text{Hg})}$  é o potencial redox para o metal amalgamado,  $n$  é o número de elétrons transferidos na reação,  $[M^{n+}]_{\text{sup.elet.}}$  é a concentração na superfície do eletrodo durante a redissolução de  $M(\text{Hg})$ ,  $M(\text{Hg})$  é a concentração de metal no mercúrio e as demais constantes têm os valores usuais.

De acordo com a equação de Nernst a ordem na qual os metais amalgamados são oxidados, é uma função do potencial redox  $E^0_{M(\text{Hg})}$  dos metais individuais. Como os valores dos potenciais padrão dos elementos são conhecidos, a identificação qualitativa dos diferentes elementos é facilmente realizada.

### Análise Potenciométrica de Redissolução com Corrente Constante

O uso de corrente constante para oxidar ou reduzir a espécie depositada sobre o eletrodo de trabalho tem como vantagem prescindir de um agente oxidante (ou redutor) adequados e evitar a introdução de possíveis impurezas. O uso de um pequeno valor de corrente também possibilita a análise em fluxo com o uso de UME, onde tem sido intensamente utilizada. Seu uso mostra-se conveniente em redissolução redutiva onde a escolha de um agente redutor químico é restrita e em redissolução adsortiva. A tabela 4 resume alguns exemplos de análise potenciométrica com corrente constante oxidativa.

### 6. Análise Potenciométrica de Redissolução Redutiva

A maioria dos trabalhos de PSA utilizam o modo oxidativo para determinação de metais que podem ser pré-concentrados

como amálgama em eletrodo de mercúrio (Zn, Cd, Pb, Cu, Bi, Tl, etc.) ou sobre um eletrodo de ouro (Hg, As)<sup>44</sup>.

A PSA Redutiva (RPSA) tem sido reportada<sup>73,74</sup> com menos frequência. Christensen e Kryger<sup>73</sup> determinaram Mn(II), com hidroquinona como agente redutor, sobre um eletrodo de platina. Seleneto, sulfeto, cloreto e iodeto foram determinados por Christensen e colaboradores<sup>74</sup> com um metal amalgamado (Na ou Zn) como agente redutor, em um pequeno poço de mercúrio como eletrodo de trabalho, por RPSA.

Muitas são as dificuldades em selecionar um agente redutor químico: seu potencial de oxidação deve ser, pelo menos, 200 mV mais catódico que o potencial de redução do analito; se a velocidade de redissolução é muito lenta, o tempo de redissolução é muito longo e se for muito rápida o sinal analítico não será bem definido o redutor deve ser estável na solução e a reação eletroquímica redox deve ser reversível. Além disso, o analito deve ter o potencial de deposição menos positivo que o da formação de oxigênio<sup>15</sup>.

Zhang e colaboradores<sup>15</sup> utilizaram ferrocianeto de potássio como agente redutor para determinação de Mn(II) em eletrodo de carbono vítreo. O processo de pré-concentração envolve a precipitação de Mn(II) como  $\text{MnO}_2$ . O ferrocianeto é, normalmente, estável em solução, sendo um agente redutor adequado.

Uma corrente constante também pode ser aplicada para reduzir o íon metálico oxidado na superfície do eletrodo de trabalho. Seu uso, entretanto, tem sido muito menos frequente. Em 1987, Hua e colaboradores<sup>14</sup> usaram a RPSA com corrente constante em fluxo, para determinação de Se sobre um eletrodo de fibra de C em amostras de sangue e leite em pó. Betti e colaboradores<sup>17</sup>, em 1992, investigaram o uso da potenciometria de redissolução com corrente constante em fluxo, para determinação de Mn(II) com um eletrodo de fibra de carbono em amostras de água.

Em 1994, Adeloju e Young<sup>75</sup> determinaram Se em materiais biológicos e ambientais por corrente constante. O processo de eletrodo proposto envolve a pré-concentração de Se(IV).

### 7. Análise Potenciométrica de Redissolução Adsorviva

Nos últimos anos tem sido crescente o interesse pelas medidas com acumulação do analito por adsorção, possibilitando a determinação de substâncias orgânicas e inorgânicas que não podem ser depositadas por eletrólise<sup>76</sup>. Recentemente, uma nova técnica eletroanalítica para determinação de ultra traços de Ni e Co, chamada Análise Cronopotenciométrica de Redissolução foi reportada por Eskilsson e colaboradores<sup>19</sup>. Neste método, complexos inorgânicos desses íons metálicos foram acumulados por adsorção. A dimetilglioxima foi usada como ligante e o complexo adsorvido em eletrodo de Hg submetido a uma corrente constante para sua redução. A análise foi realizada em fluxo.

A baixa solubilidade de alguns metais no Hg ou a falta de um agente oxidante seletivo torna a análise potenciométrica por adsorção com corrente constante promissora. A tabela 5

Tabela 4. Exemplos de PSA com corrente constante oxidativa.

Analitos	Eletrodo	Amostra	Referência
As total	fibra C	água do mar/urina	6
Hg; Cu; Bi	fibra Au	urina	11
Hg; Se(IV); Cu; Pb	C vítreo	água	12
As total	fibra Au	água do mar	46
Sb(III); Sb(IV)	fibra Au	águas	47
Ag	fibra C; Pt	sintética	48
Hg	fibra Au; Pt; C	água	50
Hg	fibra C	ar	51
Au	fibra C; Pt	sintética	71
Cu	fibra Au	sangue	72

**Tabela 5.** Exemplos de PSA com adsorção de complexos metálicos.

Analitos	Ligante	Amostra	Referência
Mo(VI)	8-quinolinol	água do mar	18
Be	Torin	amostra sintética	20
Be	Berilon	alimento	21
Fe(III); Ti(IV)	solochrome violet RS	águas	22
U(VI)	PIPES	água do mar	78
Ni;Co	DMG	amostra sintética	49
Fe(III)	2-(5'-bromo-2'piridilazo)- 5-dietilaminofenol	amostra sintética	53
Fe(III)	solochrome violet RS	amostra sintética	54
U	catecol	água do mar	77
Pb	o-cresolftalexon	amostra sintética	78
Cu	Berilon	arroz	79

Berilon = ácido 4-[(4dietilenoamino-2-hidroxifenil)-azo]5-hidroxi-naftaleno-2,7-disulfônico

apresenta alguns exemplos de determinação de elementos por adsorção de seus complexos.

## INSTRUMENTAÇÃO

Nos laboratórios do GMEME foi desenvolvido um sistema de instrumentação, que encontra-se em fase experimental, destinado, especialmente, para a execução automatizada de medidas por redissolução potenciométrica aplicando ultramicroeletrodos. O sistema desenvolvido e aplicado no presente trabalho consta de uma placa de interfaces, adaptável a microcomputadores do tipo IBM-PC, um programa de computador em linguagem Basic, apropriado para as características da técnica potenciométrica, e um circuito externo de chaveamento a relês, acionado pelo computador.

A placa de interfaces contém um conversor analógico/digital (A/D) e um conversor digital/analógico (D/A), ambos de 12 bits de resolução, e várias saídas destinadas a controles de chaves externas. O conversor A/D atua na etapa de redissolução registrando o potencial da célula em função do tempo, sendo obtido um banco de dados de potencial/tempo, geralmente de 1000 pontos a uma taxa de conversão de até 10 kHz, com um computador IBM-PC 486 DX2 de 66 MHz. A etapa de conversão D/A atua aplicando o potencial de deposição escolhido em uma célula de dois eletrodos, sendo as baixas correntes, características dos ultramicroeletrodos, supridas pelo próprio cartão de interfaces, que possui uma fonte chaveada alimentada no barramento do computador.

Os ultramicroeletrodos com geometria de disco utilizados também foram confeccionados nos laboratórios do GMEME a partir de fios de Pt, Au e fibra de carbono além de um eletrodo de referência miniaturizado de Ag/AgCl. O uso de um UME de disco de Pt mostrou-se conveniente pois sua confecção envolve apenas a selagem de um fio em um tubo de vidro e posterior polimento da extremidade do microdisco.

O programa de controle e execução dos experimentos permite o estabelecimento dos parâmetros necessários à aplicação da técnica PSA, como potencial e tempo de deposição ( $E_d$  e  $t_d$ ), tempo de redissolução, potencial e tempo de pré-condicionamento e outras facilidades na exibição, tratamento e arquivamento de dados para posterior tratamento inclusive por outros programas gráficos.

A instrumentação utilizada é bastante simples e de baixo custo, permitindo adequação do programa para variações da técnica como a aquisição em modo diferencial ou execução de varreduras múltiplas. Outras facilidades operacionais como detecção de picos, correção de *background* e filtro de ruído serão implementadas no futuro.

A figura 1 apresenta um diagrama esquemático com as partes principais do sistema usado em PSA.

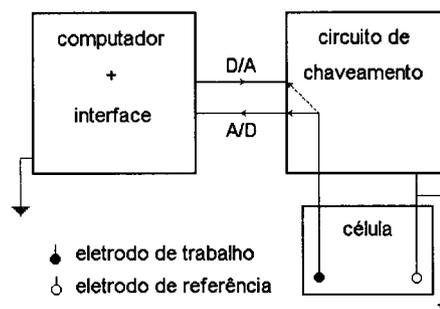


Figura 1. Diagrama esquemático do sistema usado em PSA  
A - Analógico D - Digital

## APLICAÇÕES

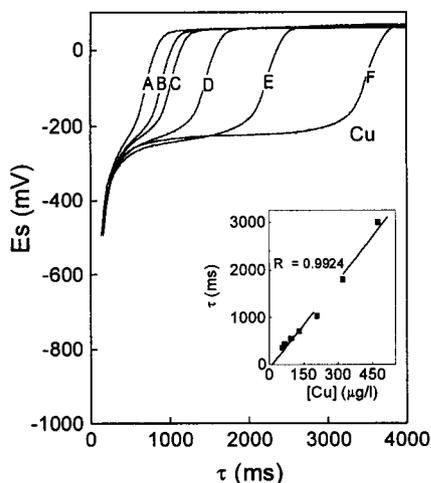
Nos laboratórios do GMEME tem-se realizado determinações de metais por PSA, usando-se Hg(II) como agente oxidante, em amostras de vinagre e líquidos de conserva de cogumelo, palmito e azeitona *in natura*. Zn, Cd, Pb e Cu podem ser determinados diretamente na amostra sem decomposição da matéria orgânica ou modificação da matriz, utilizando um ultramicroeletrodo de Pt de 10  $\mu\text{m}$  de diâmetro com um depósito de Hg. Estudos estão sendo desenvolvidos para determinação de Mn e de Ni e Co por adsorção como dimetilgloximatos, usando-se corrente constante na etapa de redissolução para ambos os casos. As figuras 2, 3 e 4 mostram exemplos de potenciogramas de redissolução para determinação de alguns elementos em amostras de vinagre e líquidos de conserva *in natura*, sem desoxigenação da amostra.

A partir da figura 2 obtém-se um coeficiente de correlação linear de 0,9924, entre as várias concentrações de Cu adicionadas à uma amostra de líquido de conserva de azeitona *in natura* contendo 59,13  $\mu\text{g/l}$  Cu e o sinal analítico registrado.

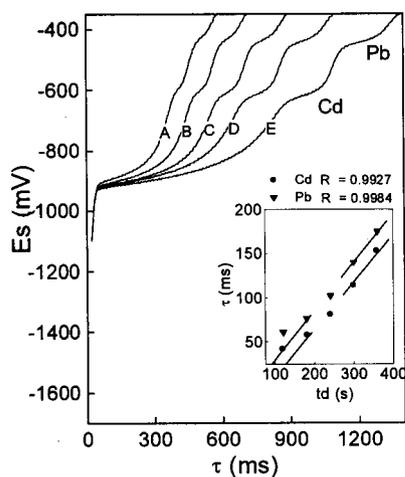
A figura 3 apresenta potenciogramas de redissolução para a determinação simultânea de Cd e Pb em amostra de líquido de conserva de palmito acidificada com  $\text{CH}_3\text{COOH}$  a pH 4 para vários tempos de deposição. Os coeficientes de correlação linear obtidos entre o sinal analítico e o tempo de deposição foram, respectivamente, 0,9927 e 0,9964 para o Cd e Pb.

A figura 4 mostra os sinais analíticos para as várias concentrações de Zn adicionadas à uma amostra de vinagre *in natura*, contendo 99,9  $\mu\text{g/l}$  de Zn, e um coeficiente de correlação linear igual a 0,9934.

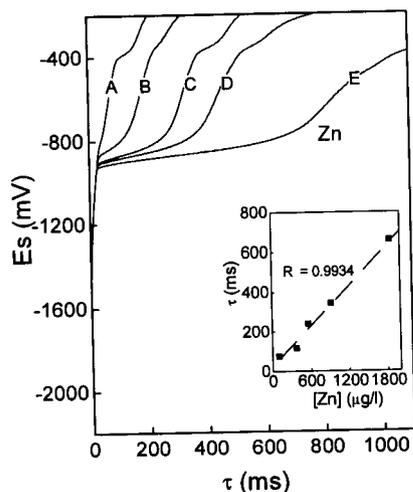
Em todas as determinações, as amostras não sofreram decomposição da matéria orgânica nem desoxigenação e foi obtida uma boa correlação linear entre o sinal analítico, concentração de analito adicionado e tempo de deposição, como previsto pela equação (3).



**Figura 2.** Potenciogramas de redissolução para determinação de Cu em amostra de líquido de conserva de azeitona in natura.  $[Hg^{++}] = 6.2 \times 10^{-5} M$ ;  $E_d = -900 mV$ ;  $t_d = 360s$  [Cu] = 59.1 (A); 97.1 (B); 132.4 (C); 210.1 (D); 321.2 (E); 474.7 (F)  $\mu g/l$ .



**Figura 3.** Potenciogramas de redissolução, com vários tempos de deposição, para determinação simultânea de Cd e Pb em amostra de líquido de conserva de palmito acidificado com  $CH_3COOH$  a pH 4.0;  $[Hg^{++}] = 6 \times 10^{-5} M$ ;  $E_d = -1350 mV$ ;  $t_d$ : 120s (A), 180s (B), 240s (C), 300s (D), 360s (E).



**Figura 4.** Potenciogramas de redissolução para determinação de Zn em amostra de vinagre in natura.  $[Hg^{++}] = 8.4 \times 10^{-5} M$ ;  $E_d = -1450 mV$ ;  $t_s = 120s$ ; [Zn] = 99.9 (A); 376.9 (B); 563.9 (C); 918.9 (D); 1841.9 (E)  $\mu g/l$ .

## CONCLUSÃO

A PSA utilizada no presente trabalho mostrou ser uma técnica de fácil e rápida aplicação, com resultados precisos e reprodutíveis quando UMEs são empregados. Pela experiência adquirida nas determinações por PSA, levando-se em conta a simplicidade e baixo custo da instrumentação necessária para sua aplicação, consideramos a técnica como altamente recomendável para emprego no controle de qualidade industrial de vários tipos de conservas de alimentos.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES/PICD, CNPq e FAPESP pelos auxílios financeiros concedidos.

## REFERÊNCIAS

- Jagner, D.; Granéli, A.; *Anal. Chim. Acta* **1976**, *83*, 19.
- Labar, C.; Lamberts, L.; *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 317.
- Jaya, S.; Rao, T. D.; Rao, G. D.; *Talanta* **1985**, *32*, 1061.
- Jagner, D.; Westerlund, S.; *Anal. Chim. Acta* **1980**, *117*, 159.
- Coetzee, J. F.; Ecoff, M. J. J.; *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 957.
- Huiliang, H.; Jagner, D.; Renman, L.; *Anal. Chim. Acta* **1988**, *207*, 37.
- Almestrand, L.; Jagner, D.; Renman, L.; *Talanta* **1986**, *33*, 991.
- Olsen, K. B.; Wang, J.; Setiadji, R.; Lu, J.; *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 2074.
- Mannino, S.; *Analyst* **1984**, *109*, 905.
- Huiliang, H.; Jagner, D.; Renman, L.; *Talanta* **1987**, *34*, 539.
- Huiliang, H.; Jagner, D.; Renman, L.; *Anal. Chim. Acta* **1987**, *202*, 117.
- Gil, E. P.; Ostapczuk, P.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, *293*, 55.
- Jagner, D.; Årén, K.; *Anal. Chim. Acta* **1982**, *141*, 157.
- Hua, C.; Jagner, D.; Renman, L.; *Anal. Chim. Acta* **1987**, *197*, 257.
- Zhang, Y.; Jiao, K.; Liu, C.; Liu, X.; *Anal. Chim. Acta* **1993**, *282*, 125.
- Zhang, Y.; Jiao, K.; Liu, C.; Yang, Z. X.; *Electroanalysis* **1995**, *7*, 283.
- Betti, M.; Almestrand, L.; Jagner, D.; Renman, L.; *Annali di Chimica* **1992**, *82*, 339.
- Hua, C.; Jagner, D.; Renman, L.; *Anal. Chim. Acta* **1987**, *192*, 103.
- Eskilsson, H.; Haraldsson, C.; Jagner, D.; *Anal. Chim. Acta* **1985**, *175*, 79.
- Wang, J.; Tian, B.; *Anal. Chim. Acta* **1992**, *270*, 137.
- Jin, W.; Zhao, X.; Liu, Y.; *Anal. Letters* **1992**, *25*, 1741.
- Jagner, D.; Renman, L.; Stefansdottir, S. H.; *Anal. Chim. Acta* **1993**, *281*, 305.
- Jagner, D.; Renman, L.; Stefansdottir, S. H.; *Anal. Chim. Acta* **1993**, *281*, 315.
- Fayyad, M.; *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 209.
- Fayyad, M.; Tutunji, M.; Taha, Z.; *Anal. Letters* **1988**, *21*, 1425.
- Litong, J.; Shenghui, L.; Zhuping, B.; Yuzhi, F.; *Electroanalysis* **1993**, *5*, 611.
- Nanos, C. G.; Karayannis, M. I.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1991**, *340*, 253.
- Hua, C.; Jagner, D.; Renman, L.; *Talanta* **1988**, *35*, 525.
- Jagner, D.; Årén, K.; *Anal. Chim. Acta* **1978**, *100*, 375.
- Hansen, P.; *Am. Lab.* **1991**, *April*, 52.
- Fleischmann, M.; Pons, S.; Rolison, D. R.; Schmidt, P. P.; *Ultramicroelectrodes*, Datatech Systems Inc., Morgantown, 1987.

32. Correia, A. N.; Mascaro, L. H.; Machado, S. A. S.; Mazo, L. H.; Avaca, L. A.; *Quím. Nova* **1995**, *18*, 475.
33. Wightman, R. M.; *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 1125A.
34. Wightman, R. M.; David, O. W.; *Voltammetry at Ultra-microelectrodes* In *Electroanalytical Chemistry. A Series of Advances, Vol. 15*, Ed. by A. J. Bard, Marcel Dekker Inc., Basel, 1989
35. Feinberg, J. S.; Bower, W. J.; *Microchem. J.* **1993**, *47*, 72.
36. Pons, S.; Fleischman, M.; *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 1391A.
37. Montenegro, M. I.; Queirós M. A.; Daschbach, J. L.; *Microelectrodes, Theory and Applications*, Kluwer Academic Publ., Dordrecht, Boston, London, 1991.
38. Anfalt, T.; Strandberg, M.; *Anal. Chim. Acta* **1978**, *103*, 379.
39. Mortensen, J.; Ouziel, E.; Skov, H. J.; Kryger, L.; *Anal. Chim. Acta* **1979**, *112*, 297.
40. Kryger, L.; *Anal. Chim. Acta* **1980**, *120*, 19.
41. Anderson, L.; Jagner, D.; Josefson, M.; *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 1371.
42. Hu A.; Dessy, R. E.; Granéli, A.; *Anal. Chem.* **1983**, *55*, 320.
43. Schulze, G.; Bönogk, W.; Frenzel, W.; *F. Z. Anal. Chem.* **1985**, *322*, 255.
44. Jagner, D.; Josefson, M.; Årén, K.; *Anal. Chim. Acta* **1982**, *141*, 147.
45. Renman, L.; Jagner, D.; Berglund, R.; *Anal. Chim. Acta* **1986**, *188*, 137.
46. Hua, C.; Jagner, D.; Renman, L.; *Anal. Chim. Acta* **1987**, *201*, 263.
47. Huiliang, H.; Jagner, D.; Renman, L.; *Anal. Chim. Acta* **1987**, *202*, 123.
48. Huiliang, H.; Jagner, D.; Renamn, L.; *Anal. Chim. Acta* **1988**, *207*, 27.
49. Huiliang, H.; Hua, C.; Jagner, D.; Renman, L.; *Anal. Chim. Acta* **1988**, *208*, 237.
50. Huiliang, H.; Jagner, D.; Renman, L.; *Anal. Chim. Acta* **1987**, *201*, 1.
51. Huiliang, H.; Jagner, D.; Renman, L.; *Anal. Chim. Acta* **1987**, *201*, 269.
52. Huiliang, H.; Jagner, D.; Renman, L.; *Anal. Chim. Acta* **1988**, *207*, 17.
53. Jin W.; Wang, J.; *Anal. Chim. Acta* **1991**, *245*, 77.
54. Hua, C.; Jagner, D.; Renman, L.; *Talanta* **1988**, *35*, 597.
55. Tutunji, M. F.; *Electroanalysis* **1995**, *7*, 390.
56. Soares, H. M. V. M.; Vasconcelos, M. T. S. D.; *Talanta* **1995**, *42*, 621.
57. Jagner, D.; Wang, Y.; *Electroanalysis* **1995**, *7*, 614 .
58. Eskilsson, H.; Jagner, D.; *Anal. Chim. Acta* **1982**, *138*, 27.
59. Cleven R.; Fokkert, L.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, *289*, 215.
60. Soares, H. M. V. M.; Vasconcelos, M. T. S. D.; *Anal. Chim. Acta* **1995**, *303*, 255.
61. Woodget, B. W.; Franklin, K. R.; *Analyst* **1981**, *106*, 1017.
62. Jagner, D.; *Analyst* **1982** , *107*, 593.
63. Mckinnon, A.; Scollary, G.; *Analyst* **1986**, *111*, 589.
64. Jagner, D.; *Anal. Chim. Acta* **1979**, *105*, 33.
65. Jagner, D.; Årén, K.; *Anal. Chim. Acta* **1980**, *117*, 165.
66. Jagner, D.; *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 342.
67. Labar, C.; Müller, R.; Lamberts, L.; *Electrochim. Acta* **1991**, *36*, 2103.
68. Jagner, D.; Josefson, M.; Westerlund, S.; *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 2144.
69. Wang, E.; Sun, W.; Yang, Y.; *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 1903.
70. Wang, E.; Sun, W.; *Anal. Chim. Acta* **1985**, *172*, 365.
71. Huiliang, H.; Jagner, D.; Renman, L.; *Anal. Chim. Acta* **1988**, *208*, 301.
72. Wang, J.; Sucman, E.; Tian, B.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, *286*, 189.
73. Christensen, J. K.; Kryger, L.; *Anal. Chim. Acta* **1980**, *118*, 53.
74. Christensen, J. K.; Kryger, L.; Mortensen, J.; Rasmussen, J.; *Anal. Chim. Acta* **1980**, *121*, 71.
75. Adeloju, S. B.; Young, T. M.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, *296*, 69.
76. Wang, J.; *Analytical Electrochemistry*, VCH Publishers, Inc., New York ,1994.
77. Hua, C.; Jagner, D.; Renman, L.; *Anal. Chim. Acta* **1987**, *197*, 265.
78. Wang, T.; Lu, J.; Yarnitzky, C.; *Anal. Chim. Acta* **1993**, *280*, 61.
79. Xiao, Li ; Jin, W.; *Talanta* **1993**, *40*, 1221.