

Determinação voltamétrica de Cd e Pb usando eletrodo modificado com polianilina sulfonada

D. A. Fungaro¹

*¹Centro de Química e Meio Ambiente – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN
CEP 05422-970 – São Paulo – SP – Brasil*

Resumo: A co-polimerização eletroquímica de misturas de anilina e ácido 3-aminobenzenosulfônico foi realizada por voltametria cíclica em solução de ácido sulfúrico. O grau de polimerização aumentou com o crescimento da acidez e da concentração de anilina em solução. Os eletrodos cobertos com filme de mercúrio e polianilina sulfonada foram avaliados para a análise de metais traço por voltametria de redissolução anódica. Os limites de detecção para o chumbo e cádmio foram 6,96 e 15,3 nmol L⁻¹, respectivamente. O eletrodo modificado foi usado para determinar os metais em amostras ambientais reais.

Palavras-chave: polianilina sulfonada; eletropolimerização; metais traço.

Introdução

O uso de polímeros condutores na tecnologia de sensores consiste na modificação do eletrodo para melhorar a seletividade, diminuir as interferências e funcionar como uma matriz para moléculas. Todos os princípios eletroquímicos de transdutores podem ser aplicados com eletrodos modificados com polímeros condutores [8].

A modificação da seletividade de sensores eletroquímicos usando-se polímeros condutores tem sido explorada, principalmente empregando-se o polipirrol. A incorporação de mercúrio na cadeia polimérica melhorou a seletividade e a sensibilidade para a detecção de cloroaminas. O mesmo comportamento foi observado com o uso de eletrodo modificado com polianilina (PANI) [16].

Dam et al. [5] estudaram o desempenho do eletrodo de filme de mercúrio coberto com polianilina na determinação de chumbo e cádmio na presença de surfactantes. O eletrodo mostrou uma sensibilidade aos metais quando comparada aquela do eletrodo de filme de mercúrio não modificado, assim, a cobertura polimérica não conseguiu proteger a superfície de interferentes.

Enquanto o eletrodo de filme fino de mercúrio modificado com PANI não se mostrou adequado para a determinação de íons metálicos em água, eletrodos de filme fino de mercúrio modificados com polianilinas sulfonadas (PANIS) foram empregados com sucesso na análise de metais traço por voltametria de redissolução anódica [7].

As polianilinas sulfonadas apresentam algumas propriedades mais interessantes do que aquelas das polianilinas: solubilidade em solventes orgânicos comuns; maior independência da condutividade com o pH; maior estabilidade térmica e química a processos oxidativos; e possuem propriedades de troca catiônica devido à presença dos substituintes sulfônicos [21].

Uma variedade de rotas sintéticas químicas e eletroquímicas é relatada na literatura para a preparação das PANIS. Um método para produzir as PANIS é a polimerização química ou eletroquímica da mistura de anilina com anilinas substituídas [1,6, 9-15,17-18]. A polimerização eletroquímica é preferível ao processo químico quando se pretende usar o produto polimérico como um filme sobre o sensor.

Várias são as vantagens da co-polimerização

da anilina com a anilina sulfonada como segue: (1) os co-polímeros podem conter diversas relações dos monômeros e apresentarem composições químicas e propriedades diferentes; (2) pode-se variar a extensão da dopagem intermolecular frente a intramolecular; (3) a eletropolimerização da mistura se torna mais fácil quando comparada à da anilina sulfonada pura por causa dos efeitos eletrônicos e estéricos do grupo SO_3^- .

O objetivo do presente trabalho foi estudar as características eletroquímicas dos eletrodos quimicamente modificados com poli(anilina - co - ácido 3-aminobenzenosulfônico) e a aplicação do eletrodo de filme fino de mercúrio coberto com o co-polímero na determinação de metais traço por voltametria de redissolução anódica.

Procedimento Experimental

Reagentes e Soluções

Todos os reagentes empregados eram de grau analítico e as soluções foram preparadas com água ultrapura do sistema Millipore Milli-Q. Os experimentos foram realizados à temperatura de $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$. As soluções estoques dos metais Cd e Pb foram preparadas a partir da diluição de solução padrão 1000 mg L^{-1} (Merck). A anilina (AN), Merck, foi destilada antes do uso e o ácido 3-aminobenzenosulfônico (3 ABS), Aldrich, foi usado sem purificação.

Aparelhagem e acessórios

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em aparelho potenciostato/galvanostato Autolab Basic PGSTAT 30. Uma célula foi usada com os seguintes eletrodos: eletrodo de carbono vítreo como trabalho (área de $0,071 \text{ cm}^2$); eletrodo de $\text{Ag/AgCl/KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$ como referência e eletrodo de Pt como auxiliar (área de $0,031 \text{ cm}^2$).

Preparação do eletrodo coberto com PANIS e mercúrio (EMPANIS)

O eletrodo de trabalho foi polido com suspensão aquosa de alumina (5 mm) e limpo com

água deionizada no ultra-som por 2 min antes do uso. O eletrodo foi mantido em potencial de +1,6 V em ácido sulfúrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ por 6 min. Subsequentemente, foram obtidos os voltamogramas cíclicos empregando as seguintes condições: intervalo de potenciais $E_i = E_f = -0,5 \text{ V}$; $E_{\text{inv.}} = 1,5 \text{ V}$; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; foram obtidos ciclos contínuos por um período de tempo de 15 min. A eletropolimerização eletroquímica foi realizada empregando a voltametria cíclica repetitiva na presença do monômero de ácido 3-aminobenzenosulfônico e de diferentes concentrações de anilina, em meio de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, nas seguintes condições: $E_i = E_f = -0,5 \text{ V}$; $E_{\text{inv.}} = 0,9 \text{ V}$; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; número de ciclos variável.

Após a formação dos filmes poliméricos sobre o eletrodo de carbono vítreo, o mercúrio foi depositado a partir de solução de $\text{Hg (II)} 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}/\text{HNO}_3$ 5 mmol L^{-1} aplicando-se as seguintes condições: $E_d = -0,9 \text{ V}$; $t_d = 5 \text{ min}$, sob agitação constante.

Determinação dos metais Cd e Pb

A voltametria de redissolução anódica com onda quadrada (SWAVS) foi utilizada para a determinação de metais em meio de NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}/\text{HNO}_3$ 5 mmol L^{-1} com $E_d = -1,3 \text{ V}$ e $t_d = 1 \text{ min}$. Os seguintes parâmetros de onda quadrada foram usados na etapa de redissolução: $f = 100 \text{ Hz}$; $E_w = 25 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 1 \text{ mV}$. A amostra de água do córrego do Jardim (Santo Antônio do Jardim - SP) foi coletada a ~ 10 cm da superfície em frasco de polietileno previamente descontaminado e guardado em recipiente térmico. A amostra foi acidificada ao pH d'2 com ácido nítrico 1:1 supra-puro e estocada a 4°C . Os metais na amostra real foram determinados pelo método de adição padrão.

Resultados e Discussão

Co-polimerização eletroquímica de anilina com ácido 3-aminobenzenosulfônico

A Fig.1 mostra o desenvolvimento de voltamogramas cíclicos durante a co-polimerização de 3 ABS $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ + AN $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

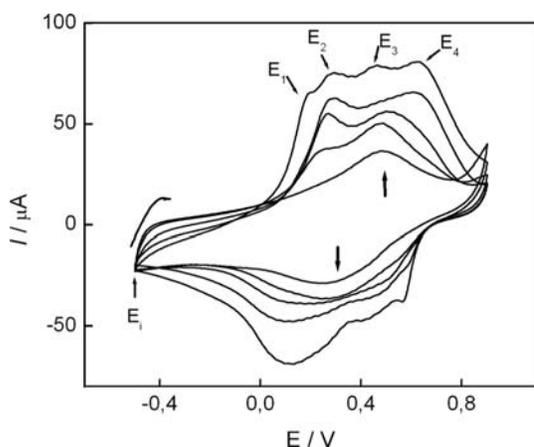


Figura 1 - Voltamogramas cíclicos consecutivos da copolimerização do 3 ABS-AN. Concentrações dos monômeros: $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, em solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $E_i = E_f = -0,5 \text{ V}$, $E_{inv.} = 0,9 \text{ V}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = (25 \pm 1) ^\circ\text{C}$.

Todos os picos de corrente catódicos ($E_{c1} = 0,13 \text{ V}$; $E_{c2} = 0,42 \text{ V}$; $E_{c3} = 0,57 \text{ V}$) e anódicos ($E_{a1} = 0,19 \text{ V}$; $E_{a2} = 0,29 \text{ V}$; $E_{a3} = 0,46 \text{ V}$; $E_{a4} = 0,63 \text{ V}$) aumentaram durante as varreduras consecutivas, indicando a polimerização progressiva e a formação de filme. O potencial de limite anódico ($E_{inv.} = 0,9 \text{ V}$) não abaixou após o período de iniciação. O desenvolvimento das características voltamétricas mostrou-se similar àquelas da deposição da PANI [20] indicando que o mecanismo de crescimento envolve o ataque dos monômeros ao polímero oxidado, exceto inicialmente quando a eletro-oxidação dos monômeros é mais significativa.

A observação dos voltamogramas cíclicos da 3 ABS-AN mostra que o pico redox em $\sim 0,2 \text{ V}$ ocorre em potenciais mais altos enquanto o pico redox em $\sim 0,6 \text{ V}$ ocorre em potenciais mais baixos do que aqueles da PANI obtidos sob as mesmas condições experimentais. Tal fenômeno já foi observado em vários polímeros derivados da polianilina e está associado aos efeitos estéricos e eletrônicos dos substituintes [4].

A co-polimerização pode ser bastante dependente da quantidade dos co-monômeros envolvidos no processo. A eletropolimerização foi investigada variando-se a razão entre os monômeros 3 ABS e AN. A carga catódica de redução do polímero é proporcional à quantidade de filme formado (espessura do filme), sendo, por-

tanto, bastante útil para o acompanhamento do mecanismo e da eficiência da polimerização[13]. A Figura 2 mostra os valores da carga catódica dos filmes 3ABS-AN (para diferentes razões 3ABS-AN: 1;1; 25:1; 50:1) e do 3 ABS, em função do número de ciclos.

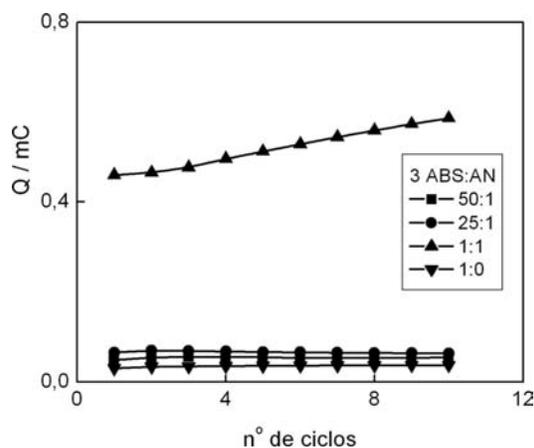


Figura 2 - Carga catódica dos voltamogramas em função do número de ciclos obtidos para a geração dos filmes de 3 ABS-AN em meio de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $E_i = E_f = -0,5 \text{ V}$, $E_{inv.} = 0,9 \text{ V}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = (25 \pm 1) ^\circ\text{C}$, razões 3 ABS-AN (indicação inserida na figura).

A razão 3 ABS:AN influenciou no crescimento dos co-polímeros. O grau de polimerização é indubitavelmente aumentado na presença de AN. Assim, quanto maior a concentração de anilina presente na solução dos co-polímeros, maior a espessura do filme co-polimérico formado.

No processo de eletropolimerização, a degradação e o crescimento do filme polimérico são reações que competem por um mesmo intermediário. No caso da AN, a deposição do polímero é catalisada pela própria anilina [19,22]. Para o PANIS, o sistema aromático do ácido aminobenzenosulfônico é desativado em relação à reação de substituição eletrofílica devido à propriedade de receptor de elétrons dos grupos $-\text{SO}_3^-$ tornando a velocidade de crescimento do polímero mais lenta do que aquela da PANI.

No eletrodo coberto apenas com o 3 ABS, efeitos eletrônicos e estéricos do grupo sulfônico fazem com que o cátion intermediário que se for-

ma durante a polimerização seja instável. Já na eletrooxidação simultânea da anilina e do ácido 3-aminobenzenosulfônico, a co-polimerização pode ser iniciada pela geração de radicais cátion estáveis pela molécula da anilina, seguida pela propagação de cadeias por ambas as moléculas.

O eletrólito suporte e o pH da solução são fatores que podem influenciar nas propriedades do filme polimérico formado na superfície do eletrodo durante a eletropolimerização. A dependência da carga catódica com o número de ciclos na eletropolimerização do 3 ABS-AN (50:1) foi investigada em meio de H_2SO_4 0,1 e 1 mol L^{-1} (Fig. 3).

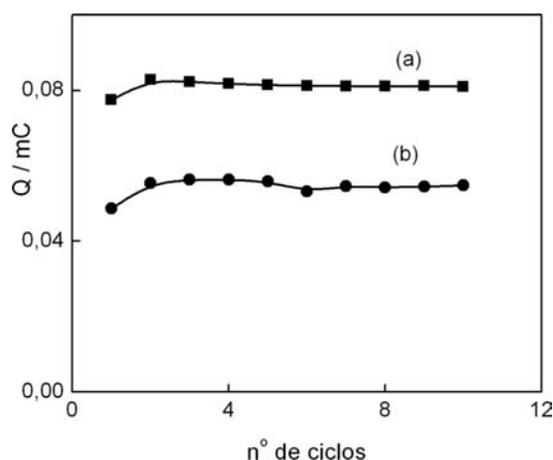


Figura 3 - Carga catódica dos voltamogramas em função do número de ciclos obtidos para a geração dos filmes de 3 ANS-AN (50:1) em H_2SO_4 : (a) 1 mol L^{-1} , (b) 0,1 mol L^{-1} . $E_i = E_f = -0,5$ V, $E_{inv} = 0,9$ V, $v = 50$ mV s^{-1} , $T = (25 \pm 1)$ °C.

A espessura do filme obtido em H_2SO_4 1 mol L^{-1} é maior do que aquela observada em H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} para um mesmo número de ciclos. Há evidências que a atividade auto-catalítica da anilina aumenta com a acidez do meio porque o último estágio do processo de crescimento é dominado pela polimerização de monômeros da anilina com inserção ocasional de monômeros de 3 ABS como espaçador entre cadeias e/ou na terminação do crescimento do filme [13]. Assim, quanto mais ácido é o meio, menor é o conteúdo de sulfonação no co-polímero.

Características analíticas do sensor EMPANIS

O eletrodo de carbono vítreo coberto com o co-polímero de anilina e ácido 3-aminobenzenosulfônico e mercúrio (EMPANIS) foi usado para determinações voltamétricas de cádmio e chumbo. Um procedimento envolvendo a realização de dez ciclos de varredura ($E_i = E_f = -0,5$ V; $E_{inv} = 0,9$ V; $v = 50$ mV s^{-1}) foi escolhido na eletropolimerização dos co-polímeros para evitar a formação de filmes muito espessos. O crescimento do filme faz com que os íons metálicos tenham acesso mais difícil às gotículas dispersas do mercúrio e há um decréscimo no grau de sulfonação do co-polímero formado. Os resultados encontrados com os EMPANIS foram comparados com aqueles obtidos a partir do eletrodo de carbono vítreo coberto apenas com o filme fino de mercúrio (EFM) utilizando-se os mesmos procedimentos descritos na parte experimental. A co-polimerização foi realizada com diferentes relações 3 ABS/AN em meio de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} . Um eletrodo EMPANIS com o co-polímero preparado em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} também foi avaliado. As mudanças de correntes de pico dos metais nos EMPANIS em relação ao EFM encontram-se na Tabela 1. A Fig. 4 ilustra a resposta dos metais no EMPANIS (3 ABS:AN = 50:1; H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , nº de ciclos = 10) e EFM, como um exemplo.

Tabela 1 - Mudanças nas correntes de pico de Cd e Pb $1,0 \times 10^{-7}$ mol L^{-1} usando-se EMPANIS e EFM.

3 ABS:AN	$\Delta i_p / \%$	
	Cd	Pb
50:1	21	9
50:1 ^a	- 48	- 60
25:1	- 40	0
1:1 ^b	- 85	- 89

$\Delta i_p = [(I_p - I_{EFM}) / I_{EFM}] \times 100$; I_p e I_{EFM} são as correntes de pico com EMPANIS e EFM. (a) H_2SO_4 1 mol L^{-1} ; (b) nº de ciclos = 1

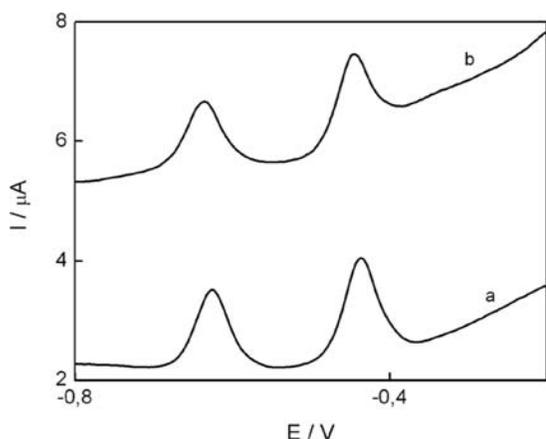


Figura 4 - Voltamogramas de onda quadrada do Cd e Pb $1,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ usando-se: (a) EMPANIS (3 ABS:AN = 50:1, H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹, n° de ciclos = 10), (b) EFM. E_w = 25 mV, ΔE_s = 1 mV, f = 100 Hz.

Os resultados apresentados na Tab. 1 revelaram que a espessura do filme é influenciada pela relação 3 ABS:AN e pelas condições da

eletropolimerização. Quanto menor a razão 3 ABS:AN empregada, menor a sensibilidade do eletrodo aos metais. Este comportamento seguiu o aumento da espessura do filme eletropolimerizado com a diminuição da razão 3 ABS:AN, conforme Fig.2. No caso do 3 ABS:AN 1:1, formou-se um filme tão espesso que só foi possível observar os picos do Cd e Pb após apenas um ciclo de varredura de potencial.

Comparando-se o eletrodo 3 ABS:AN 50:1 preparado em diferentes concentrações de H₂SO₄, observou-se que o eletrodo foi mais sensível aos metais quando o co-polímero foi eletropolimerizado em 0,1 mol L⁻¹, ou seja, nas condições onde se formou o filme menos espesso.

O EMPANIS preparado em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ na razão 3 ABS/AN de 50:1 foi escolhido para a avaliação do desempenho analítico do sensor e para aplicações. Os resultados da regressão linear das curvas analíticas obtidas para o Cd e Pb por SWASV encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados da curva analítica da determinação de Cd e Pb usando EMPANIS.

Metal	Sensibilidade (μA nmol L ⁻¹)	Interseção (μA)	Coefficiente de correlação (n = 6)
Cd	0,019	0,10	0,9953
Pb	0,019	-0,01	0,9985

Os limites de detecção (calculados por 3s) para Cd e Pb eram 15,3 e 6,96 nmol L⁻¹, respectivamente. Os gráficos analíticos das respostas voltamétricas foram lineares até 100 nmol L⁻¹ para ambos os íons. A precisão dos resultados do EMPANIS foi estimada por uma série de seis medições sucessivas de cádmio e chumbo $1,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ resultando nas correntes de pico com desvio padrão relativo de 1,8 % e 3,0 %, respectivamente.

O efeito do composto de superfície ativa Triton X-100 com concentração na faixa de 1 - 20 mg L⁻¹ na resposta SWASV do Cd²⁺ $0,98 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ usando-se o EMPANIS foi examinado. Os resultados foram comparados com aqueles obtidos com o EFM sob as mesmas condições experimentais. O EMPANIS foi menos susceptível à depres-

são do pico do Cd do que o EFM com um resultado razoável até 5 mg L⁻¹. Pode-se optar, em concentrações maiores que 5 mg L⁻¹, pela diminuição do tempo de contato do surfactante com o eletrodo usando técnicas de análise em fluxo descontínuo [2-3].

Aplicação em amostras reais

A aplicação analítica do EMPANIS foi investigada pela determinação de cádmio e chumbo em amostras reais. A determinação dos metais foi realizada em amostra de água de córrego antes e após a adição de quantidades conhecidas de ambos os metais (Tab. 3 e Fig. 5). O sensor mostrou resultados de recuperação na faixa de 98,0 – 105 % e desvio padrão relativo de 3 - 5%.

Tabela 3 - Determinação de Cd e Pb (nmol L⁻¹) em água de córrego.

Metais adicionados (nmol L ⁻¹)	Metal encontrado ^a (nmol L ⁻¹)		Recuperação (%)	
	Pb	Cd	Pb	Cd
0	40,9	16,1	-	-
20	64,3	25,7	105	98,5
40	80,5	57,3	100	102
60	98,9	77,0	98,0	101

(a) n = 3

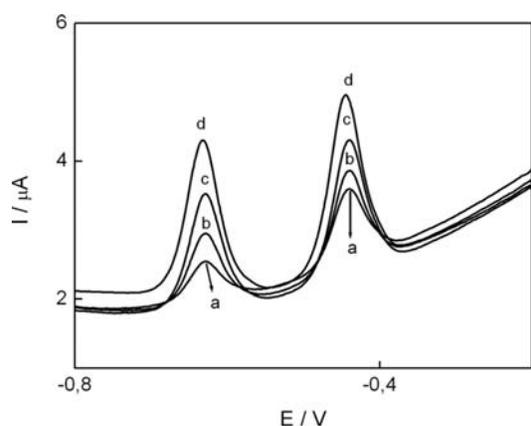


Figura 5 - Voltamogramas de onda quadrada para a amostra de água de córrego antes (a) e após (b - d) adições padrão de Cd e Pb 20 - 60 nmol L⁻¹. E_w = 25 mV, ΔE_s = 1 mV, f = 100 Hz.

de eletropolimerização aumentou com o crescimento da quantidade de anilina na razão 3 ABS/AN e com o aumento da acidez do meio. O crescimento do filme polimérico é inibido na presença de 3 ABS por causa da combinação desfavorável de efeitos estéricos e indutivos impostos pelos grupos sulfônicos no anel aromático.

O eletrodo de carbono vítreo coberto com poli(anilina - co - 3-ácido aminobenzenosulfônico) e mercúrio foi utilizado como sensor para a determinação de traços de Pb e Cd em água. O eletrodo preparado com os polímeros na razão 3 ABS/AN de 50:1 em H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ e após 10 ciclos de varredura apresentou a melhor sensibilidade aos metais e foi empregado em amostras reais.

Conclusões

A eletropolimerização do co-polímero de ácido 3-aminobenzenosulfônico em presença de anilina foi realizada por voltametria cíclica em meio ácido sobre eletrodo de carbono vítreo, variando-se as quantidades dos monômeros. A velocidade

Agradecimentos

O autor agradece o apoio financeiro da FAPESP.

Recebido em: 06/11/03

Aceito em: 06/11/03

D. A. Fungaro. Voltammetric determination of Cd and Pb using sulfonated polyaniline modified electrode

Abstract: The electrochemical copolymerization of mixtures of aniline and 3-aminobenzenesulfonic acid monomers has been carried out by cyclic potential sweep in sulfuric acid solution. The degree of polymerization increased with increasing acidity and aniline concentration in solution. Sulfonated polyaniline - mercury film coated electrodes have been evaluated for the analysis of trace metals by anodic stripping voltammetry. The detection limits for lead and cadmium were 6.96 and 15.3 nmol L⁻¹, respectively. The modified electrode was used to determine metals in real environmental samples.

Keywords: sulfonated polyaniline; electropolymerization; trace metal.

Referências

- [1] C. Barbero, R. Kötzt, *Adv. Mat.* 6 (1994) 577.
- [2] C. M. A. Brett, D. A. Fungaro, *Talanta* 50 (2000) 1223.
- [3] C. M. A. Brett, D. A. Fungaro, J. M. Morgado, M. H. Gil, *J. Electroanal. Chem.* 468 (1999) 26.
- [4] S.-A. Chen, G.-W. Hwang, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 10055.
- [5] M. E. R. Dam, K. N. Thomsen, P. G. Pickup, K. H. Shroder, *Electroanalysis* 7 (1995) 70.
- [6] J. H. Fan, M. Wan, D. Zhu, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 36 (1998) 3013.
- [7] D.A. Fungaro, *Sensor* 1 (2001) 206.
- [8] G. Inzet, M. Pineri, J. W. Schultze, M. A., Vorotyntsev, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2403.
- [9] A. A. Karyakin, I. A. Maltsev, L. V., Lukachova, *J. Electroanal. Chem.* 402 (1996) 217.
- [10] A. A. Karyakin, A. K. Strakhova, A. K. Yatsimirsky, *J. Electroanal. Chem.* 3721 (1994) 259.
- [11] P. A. Kilmartin, G. A. Wright, *Synth. Met.* 88 (1997) 153.
- [12] A. Kitani, K. Satoguchi, K. Iwai, S. Ito, *Synth. Met.* 102 (1999) 1171.
- [13] J. Y. Lee, C. Q. Cui, *J. Electroanal. Chem.*, 403 (1996) 109.
- [14] J. Y. Lee, C. Q. Cui, X. H. Su, *J. Electroanal. Chem.*, 360 (1993) 177.
- [15] J.Y. Lee, X. H. Su, C. Q. Cui, *J. Electroanal. Chem.*, 367 (1994) 71.
- [16] A. Liu, E. Wang, *Anal. Chim. Acta* 282 (1993) 497.
- [17] I. Mav, M. Zigon, A. Sebenik, J. Vohlidal, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 38 (2000) 3390.
- [18] G. Pistoia, G. Montesperelli, P. Nuziante, *J. Mol. Electron.* 6 (1990) 89.
- [19] K. Sasaki, M. Kaya, J. Yano, A. Kitani, A. Kunai, *J. Electroanal. Chem.* 215 (1986) 401.
- [20] D. E. Stiwell, S.-M. Park, *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 2254.
- [21] X.-L. Wei, Y. Z. Wang, S. M. Long, C. Bobeczko, A. J. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 2545.
- [22] G. Zotti, S. Cattarin, N. Comisso, *J. Electroanal. Chem.* 239 (1988) 387.