

Desenvolvimento de metodologia analítica baseada em eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de bismuto: Aplicação em águas de chuva de regiões de Santa Catarina

Ms. Marcel Silveira dos Santos*, Joyce Nunes Bianchin e Dr. Almir Spinelli

Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC 88040-900, Brasil.

e-mail para contato: silveiramarcel23@gmail.com

Resumo

Neste estudo foi desenvolvida uma metodologia analítica para determinação de 2,4-dinitrofenol (2,4-DNP) em amostras de águas de chuva de regiões de Santa Catarina utilizando a voltametria de onda quadrada (VOQ) e de forma *ex situ*. O estudo envolveu a aplicabilidade de utilizar o eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de bismuto. A formação do filme de bismuto foi otimizada por voltametria cíclica e em seguida, estudos de pH e eletrólito de suporte foram investigados para a redução do 2,4-DNP. Os parâmetros analíticos que afetam a sensibilidade da VOQ foram otimizados. Na sequência, as figuras analíticas de mérito foram obtidas: faixa linear de trabalho de $3,2 \times 10^{-7} - 4,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, coeficiente de correlação de 0,996, RSD% = 17,5 ($1,3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $n = 6$), 11,7 ($2,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $n = 6$) e 6,4 ($4,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $n = 6$), limite de detecção de $1,2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. E, finalmente estudos de recuperação

foram realizados para avaliar a exatidão da metodologia. Valores obtidos ficaram entre 84-112% ($2,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) e 89 – 113% ($4,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$).

Palavras-chave: Voltametria; Filme de Bismuto; Eletrodo Modificado; 2,4-DNP

1. Introdução

Compostos aromáticos contendo substituintes nitro são compostos amplamente conhecidos, os quais são comumente utilizados na indústria petrolífera, têxtil, farmacêutica, de celulose, de inseticida e também na manufatura de explosivos. Estes compostos são intermediários importantes na indústria de produtos químicos. Entre os compostos orgânicos, os nitrocompostos aromáticos estão entre as substâncias mais tóxicas encontradas no meio-ambiente. A elevada toxicidade dos nitrocompostos em geral, e os nitro-aromáticos em particular é de especial preocupação. O potencial de propagação destes compostos no meio ambiente através da lixiviação e infiltração a partir do lixo industrial em fontes de água leva a sérios efeitos deletérios sobre os humanos, organismos aquáticos e outras formas de vida [1,4].

Os nitrofenóis (NP) têm sido designados como poluentes prioritários por muitos países devido a sua toxicidade aguda e longa persistência no ambiente [5]. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) considera os nitrofenóis como substâncias nocivas à qualidade da água, incluindo o 2,4-dinitrofenol. A Comunidade Européia fixou a concentração máxima admissível destes compostos em água potável em até $10 \mu\text{g L}^{-1}$, e para águas de rios uma concentração máxima de $70 \mu\text{g L}^{-1}$ [6,7]. Não obstante, os nitrofenóis são um dos grupos orgânicos mais abundantes em águas de chuva [8,9]. Sendo assim, causa preocupação devido as suas propriedades fitotóxicas como agentes de desacoplamento da fosforilação oxidativa combinada com a sua capacidade de penetrar em tecidos vegetais [10,11]. Conseqüentemente, os nitrofenóis poderiam dar uma contribuição substancial para o declínio de áreas arborizadas em áreas poluídas [12]. A deposição de nitrofenóis da atmosfera para as águas superficiais é outro grave problema devido aos organismos aquáticos [13].

Os métodos eletroquímicos são uma das opções para o tratamento de águas contaminadas por compostos nitro aromáticos. Entretanto, nos últimos anos, poucos artigos descreveram o tratamento eletroquímico destes compostos. E os poucos descritos, focam-se apenas por vias de oxidação e seus mecanismos de atuação são complexos [14]. A detecção de nitrofenóis é

geralmente realizada por técnicas cromatográficas e espectroscópicas [15,16]. Várias técnicas eletroanalíticas têm sido aplicadas também para estes compostos: polarografia, voltametria cíclica (VC), voltametria de pulso diferencial (VPD) e voltametria de onda quadrada (VOQ) [17-20].

Eletrodos de carbono vítreo [21] e pasta de carbono [22] têm sido aplicados na redução eletroquímica de nitrofenóis. Um filme que vem se destacando para a construção de eletrodos modificados é o filme de bismuto. Wang *et al.* introduziram o eletrodo de filme de bismuto em 2000 (BiFE) representando uma alternativa muito atrativa em relação ao eletrodo de mercúrio [23]; demonstrando que os filmes de bismuto se depositam em vários tipos de superfícies de eletrodos, fornecendo sinal analítico com excelente resolução e reprodutibilidade para metais. Entre eles, zinco, cádmio, níquel, alumínio, urânio e cobalto [24-29]. O filme de bismuto também é aplicável aos compostos orgânicos, tais como os nitrocompostos sendo determinados por voltametria de pulso diferencial e amperometria [30]. Os eletrodos de filme de bismuto também são menos propensos a interferências pelo oxigênio dissolvidos em soluções não-desaeradas. A janela de potencial de todos os eletrodos de bismuto está na faixa de -1,3 a -0,2 V [23,31].

Neste trabalho, desenvolveu-se uma metodologia analítica baseada em eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de bismuto para determinação de 2,4-dinitrofenol em águas de chuva de regiões de Santa Catarina por voltametria de onda quadrada. O comportamento da redução eletroquímica foi investigado através da voltametria cíclica.

2. Experimental

2.1. Instrumentação

Um potenciostato/galvanostato EG&G PARTM modelo 263A foi utilizado em todas as análises voltamétricas. O software utilizado foi o M270. Os voltamogramas cíclicos e de onda

quadrada foram obtidos em uma célula eletroquímica de 30 mL contendo três eletrodos, a saber: eletrodo de trabalho de carbono vítreo (CV) modificado com filme de bismuto, eletrodo de referência Ag/AgCl e um eletrodo auxiliar de platina. Outra célula de 20 mL foi utilizada para a formação do filme de bismuto; foram utilizados os mesmos eletrodos citados anteriormente. Um pHmetro (Mettler Toledo 320), banho de ultra-som (Ultra Cleaner 1450), e agitador magnético (MQAMA 301) também foram utilizados.

2.2. Reagente e soluções

Foram utilizados reagentes de grau analítico. Ácido bórico (Nuclear, Diadema, SP, Brasil), ácido orto-fosfórico (Nuclear) e ácido acético glacial (Nuclear) para formar o tampão Britton-Robinson $0,04 \text{ mol L}^{-1}$. Ácido cítrico (Labsynth, Diadema, SP, Brasil) e citrato de sódio (Nuclear) para formar tampão citrato $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Monohidrogenofosfato de sódio e dihidrogenofosfato de sódio (F. Maia, Cotia, SP, Brasil) para formar tampão $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Ácido acético (Nuclear) e acetato de sódio (Labsynth) para formar tampão $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Hidróxido de sódio 1 mol L^{-1} (Nuclear) e 1 mol L^{-1} ácido orto-fosfórico (Nuclear) foram utilizados para ajustes de pH.

O 2,4-dinitrofenol (2,4-DNP) foi obtido da Supelco (Bellefonte, PA, USA). Uma solução estoque de 2000 mg L^{-1} de 2,4-DNP foi preparada em metanol (Tedia, Fairfield, OH, USA). Uma solução de 1000 mg L^{-1} de nitrato de bismuto pentahidratado (F. Maia) foi preparado em ácido nítrico (Nuclear) 5% (m/m).

2.3. Coleta das amostras

As águas de chuva na região oeste (Joaçaba), região centro-oeste (Lages), região sul (Criciúma) e região litorânea (Florianópolis) do Estado de Santa Catarina foram coletadas durante o mês de junho. Em Lages foram coletadas duas amostras, a saber: nas proximidades de uma indústria de papel e de um bairro distante de algum parque industrial. A coleta foi realizada nos primeiros 20 minutos de chuva e as amostras estocadas a -6°C .

2.4. Preparação do BiFE e redução do 2,4-dinitrofenol

A superfície do eletrodo de carbono vítreo foi polida com alumina, lavada e sonificada por 40 segundos em metanol entre cada etapa. O filme de bismuto foi depositado *ex situ* sobre o eletrodo de carbono vítreo. A formação do filme foi realizada em uma célula eletroquímica contendo 10 mL de tampão acetato 0,05 M na presença de oxigênio dissolvido, contendo 15 mg L^{-1} de íons Bi (III). A velocidade de agitação magnética utilizada foi de 200 RPM em todas as análises. O potencial e tempo de deposição foram de -500 mV e 120 segundos, respectivamente. A limpeza do eletrodo de CV modificado foi realizada por agitação de 300 RPM por 20 segundos.

A redução do 2,4-dinitrofenol foi realizada em uma célula de volume de 30 mL contendo 20 mL de uma solução tampão Britton-Robinson $0,04\text{ mol L}^{-1}$ (pH 3). A solução foi purgada com nitrogênio por 8 minutos em todas as análises. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

3. Resultados

3.1. Comparação entre o eletrodo de carbono vítreo com e sem modificação com filme de bismuto

Devido à crescente necessidade de identificação e quantificação de analitos de forma rápida, específica e em quantidades de amostras pequenas, os eletrodos quimicamente modificados foram desenvolvidos. Comparado a eletrodos convencionais, maior controle de característica do eletrodo e reatividade são alcançadas através destas modificações na superfície. Estes eletrodos modificados originam frequentemente sinais de corrente mais elevadas do que na ausência do modificador [32].

Inicialmente foi avaliado o desempenho do eletrodo de carbono vítreo sem o filme de bismuto e modificando a superfície do carbono vítreo com filme de bismuto sem otimizar os parâmetros para tal.

Para a formação do filme de bismuto, 10 mL da solução tampão acetato $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ com 15 mg L^{-1} de íons Bi (III) foi adicionado a uma célula eletroquímica. Potencial de -1000 mV e tempo de deposição de 60 segundos. A redução foi feita em uma célula eletroquímica contendo 20 mL de tampão Britton-Robinson $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 3) e fortificada com $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de 2,4-DNP. A Fig. 1 exibe os resultados obtidos na voltametria cíclica. A curva (A) é a curva voltamétrica do eletrodo de CV não-modificado e a curva (B) representa eletrodo de CV modificado.

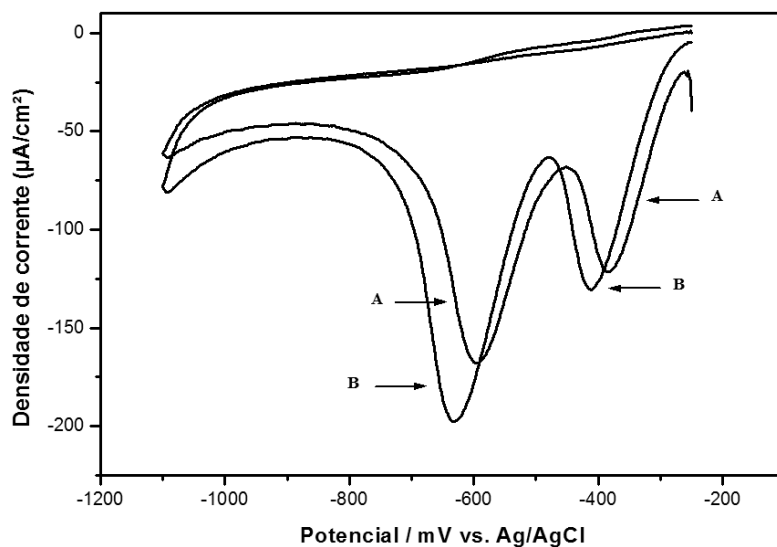


Fig. 1. Voltamogramas cíclicos da redução do 2,4-DNP (fortificação de $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). Onde (A) é a curva do eletrodo de CV não-modificado e (B) com modificação. Voltametria cíclica: taxa de varredura: 40 mV s^{-1} , incremento de varredura: 2 mV , potencial inicial e final: -250 mV , potencial de varredura reversa: $-1,1 \text{ V}$.

As correntes obtidas para o primeiro pico para o eletrodo de CV sem e com modificação foram de $-108,4 \mu\text{A cm}^{-2}$ e $-122,9 \mu\text{A cm}^{-2}$, respectivamente. Para o segundo pico, sem e com modificação, foram de $-148,8 \mu\text{A cm}^{-2}$ e $185,8 \mu\text{A cm}^{-2}$, respectivamente. Observa-se também um leve deslocamento do potencial de redução do 2,4-DNP. Os resultados demonstram que a modificação da superfície do eletrodo de carbono vítreo com o filme de bismuto aumenta a sensibilidade da metodologia a ser aplicada.

3.3. Seleção do eletrólito de suporte para a formação do filme de bismuto

Um parâmetro importante sobre a resposta eletroanalítica é o eletrólito suporte, pois este influencia diretamente na intensidade da corrente de pico. O eletrólito de suporte pode modificar a termodinâmica e a cinética do processo eletródico, bem como o transporte de massa na célula. A escolha do eletrólito de suporte deve levar em conta a natureza do substrato empregado como eletrodo, bem como a natureza da investigação a ser realizada [33].

Neste estudo foram investigadas quatro soluções como eletrólito de suporte, a saber: tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, tampão citrato $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e tampão acetato $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

A Fig. 2 exibe os voltamogramas cíclicos obtidos para o 2,4-DNP ($2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em diferentes eletrólitos de suporte. O tempo e potencial de deposição utilizados para a formação do filme de bismuto no experimento foram de 60 segundos e -1000 mV . A intensidade do sinal para o primeiro pico ($\sim -400 \text{ mV}$) teve resultados similares para o ácido clorídrico $0,1 \text{ M}$ e tampão

citrato 0,05 M. A ordem de sequência da intensidade de corrente para os diferentes eletrólitos de suporte testados foram iguais nos dois picos de redução.

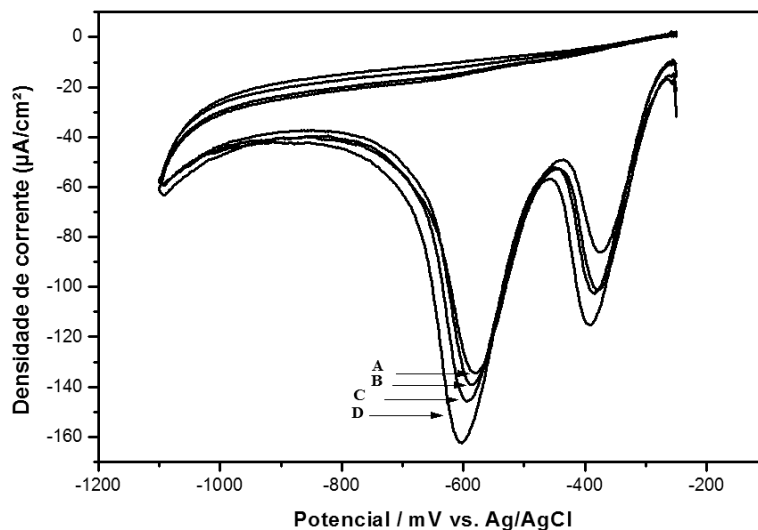


Fig. 2. Voltamogramas cíclicos da redução do 2,4-DNP utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de bismuto. Taxa de varredura: 40 mV s^{-1} , incremento de varredura: 2 mV , potencial inicial e final: -250 mV , potencial de varredura reversa: $-1,1 \text{ V}$. Onde a curva (A) é a curva do tampão fosfato $0,1 \text{ M}$, (B) ácido clorídrico $0,1 \text{ M}$, (C) tampão citrato $0,05 \text{ M}$ e (D) tampão acetato $0,05 \text{ M}$. Fortificação de $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de 2,4-DNP.

A sequência da intensidade obtida foi: tampão fosfato $0,1 \text{ M}$ < ácido clorídrico $0,1 \text{ M}$ < tampão citrato $0,05 \text{ M}$ < tampão acetato $0,05 \text{ M}$. O melhor resultado obtido foi com a utilização do tampão acetato $0,05 \text{ M}$, logo, este foi selecionado para estudos posteriores.

3.4. Potencial e tempo de deposição do BiFE

Em eletrodos modificados, a quantidade depositada é uma função do tempo de deposição, sendo também possível a formação de multicamadas. Como em qualquer processo de eletrodo, o potencial aplicado ao eletrodo determina a velocidade da reação, e por consequência a estrutura da camada adsorvida [34]. A faixa estudada foi de -1000 V a -500 mV .

O efeito do potencial e tempo de deposição do BiFE foi avaliado utilizando a coulometria de potencial controlado. A Fig. 3 exibe o gráfico das densidades de corrente obtidas versus o potencial aplicado para os dois picos de redução. A formação do filme foi feita com 10 mL da solução tampão acetato $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ com 15 mg L^{-1} de íons Bi (III) e 60 segundos de deposição. A redução do 2,4-DNP foi realizada com a voltametria cíclica: taxa de varredura 40 mV s^{-1} , incremento de varredura 2 mV , potencial inicial e final -250 mV , potencial de varredura reversa de $-1,1 \text{ V}$. A intensidade do sinal analítico aumenta em todos os pontos para os 2 picos de redução. Há uma queda abrupta de -800 mV a -600 mV para o primeiro pico, comportamento não observado para o segundo pico. Também foi observado uma melhora na resolução do sinal em potenciais mais positivos que -800 mV . Logo, o potencial de -500 mV foi selecionado para estudar a influência do tempo de deposição.

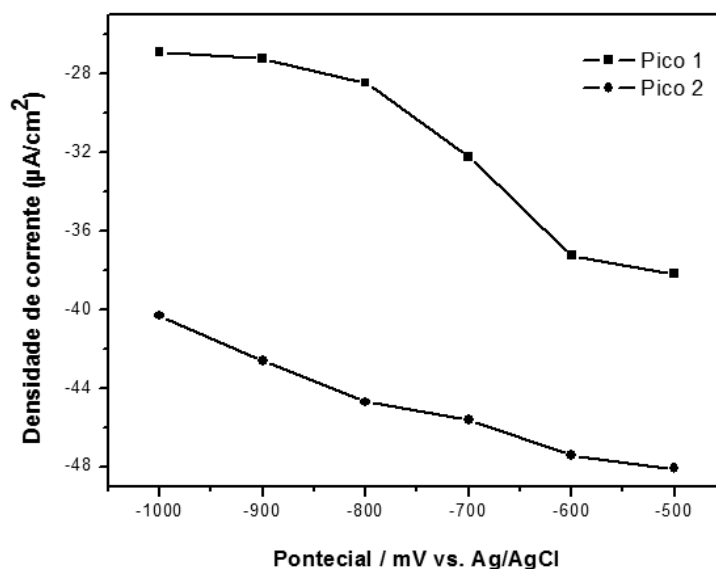


Fig. 3. Comportamento da densidade de corrente em função do potencial de deposição. Redução em tampão BR $0,04 \text{ M}$. Fortificação de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de 2,4-DNP.

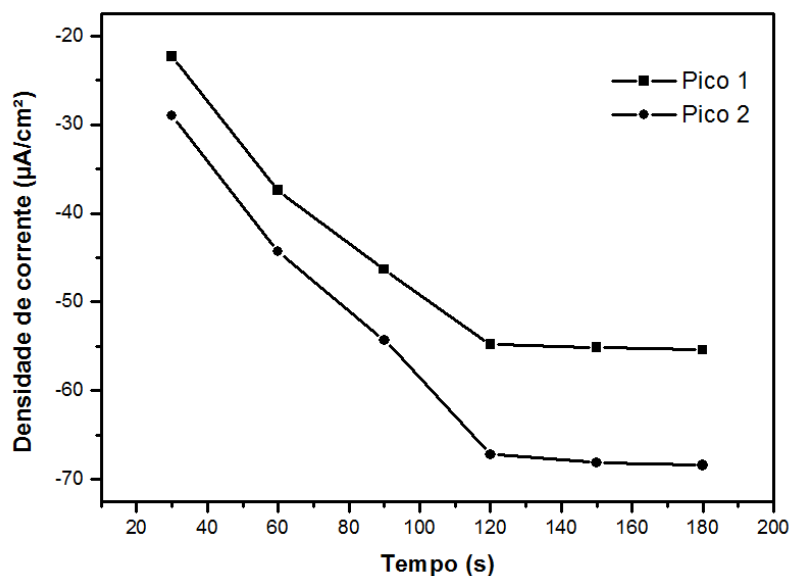


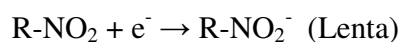
Fig. 4. Comportamento da densidade de corrente em função do tempo de deposição. Redução em tampão BR 0,04 M. Fortificação de 1×10^{-4} mol L⁻¹ de 2,4-DNP.

De acordo com a Fig. 4, o tempo de deposição influencia na deposição do filme de bismuto na superfície do eletrodo de CV. A faixa estudada foi de 30 a 180 segundos. Há um aumento na densidade de corrente no intervalo de 30 a 120 segundos. Após os 120 segundos não há ganho de resposta, indicando que o equilíbrio foi atingido. Para demais estudos o tempo de 120 segundos foi selecionado.

3.5. Efeito do pH na redução do 2,4-DNP

A influência do pH na resposta da densidade de corrente de pico para o processo de redução do 2,4-DNP foi estudada em tampão BR 0,04 mol L⁻¹ variando o pH de 3 a 10. A Fig. 5 exibe o voltograma cíclico da curva de pH 3 onde há 2 picos de redução. Os valores de pH 9 e pH 10 não apresentaram picos de redução.

Estudos anteriores sobre as propriedades eletroquímicas de compostos nitroaromáticos substituídos demonstraram que, o eletrodo em meio acidificado, os compostos nitroaromáticos são reduzidos em um processo envolvendo 4 elétrons e 4 prótons à hidroxilamina em 2 etapas:



De acordo com a etapa mais rápida da reação, a concentração de íons hidrogênio afeta a taxa de reação [35]. Já que a redução do grupo nitro envolve a protonação deste grupo. Portanto, é natural não observar picos de redução em valores próximos de pH 10. A Fig. 5 mostra o comportamento da densidade de corrente de pico em função do pH. O comportamento eletroquímico foi similar tanto para o pico 1 e para o pico 2. Ao longo do aumento do pH a resposta diminui até chegar ao pH 9. Para demais experimentos, o pH 3 foi selecionado.

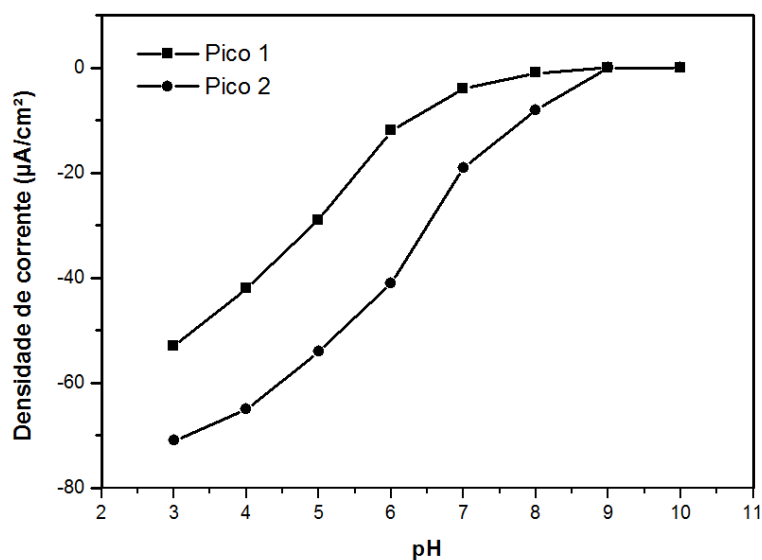


Fig. 5. Comportamento da densidade de corrente em função do pH. Redução em tampão BR 0,04 M. Fortificação de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de 2,4-DNP.

3.6. Natureza do processo eletródico

Dois critérios foram usados para estudar a natureza do processo eletródico sobre a superfície do eletrodo de CV modificado. São as análises das curvas $\log i$ em função de $\log v$ e i em função de $v^{1/2}$. As Figuras 6 e 7 mostram esses gráficos para o 2,4-DNP ($1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$). A redução foi realizada por voltametria cíclica com os seguintes parâmetros: incremento de varredura de 2 mV, potencial inicial e final de -250 V, potencial de varredura reversa de -1,1 V, tampão BR (pH 3). Velocidade variando de 10 mV s^{-1} a 100 mV s^{-1} .

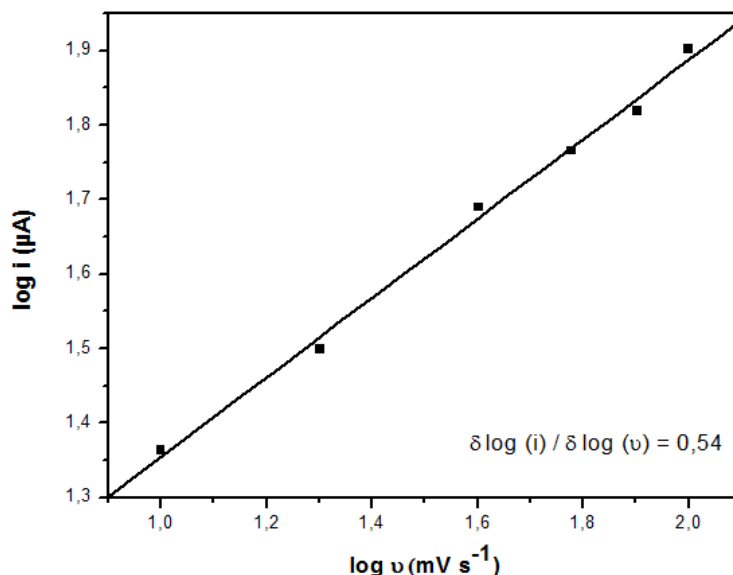


Fig. 6. Variação de $\log i$ com $\log v$ para 2,4-DNP ($1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$).

Na Fig. 6 observa-se que o gráfico de $\log i$ em função de $\log v$ apresentou comportamento linear. Um comportamento linear com $\delta \log (i) / \delta \log (v) = 0,5$ indica um processo de transporte de massa controlado por difusão e $\delta \log (i) / \delta \log (v) = 1,0$ indica um processo controlado por adsorção [35]. Considerando que $\delta \log (i) / \delta \log (v) = 0,54$, pode-se afirmar que o

processo de transporte de massa é controlado difusionalmente. Este resultado está de acordo com o estudo realizado por Smyth et al., 2004 [36].

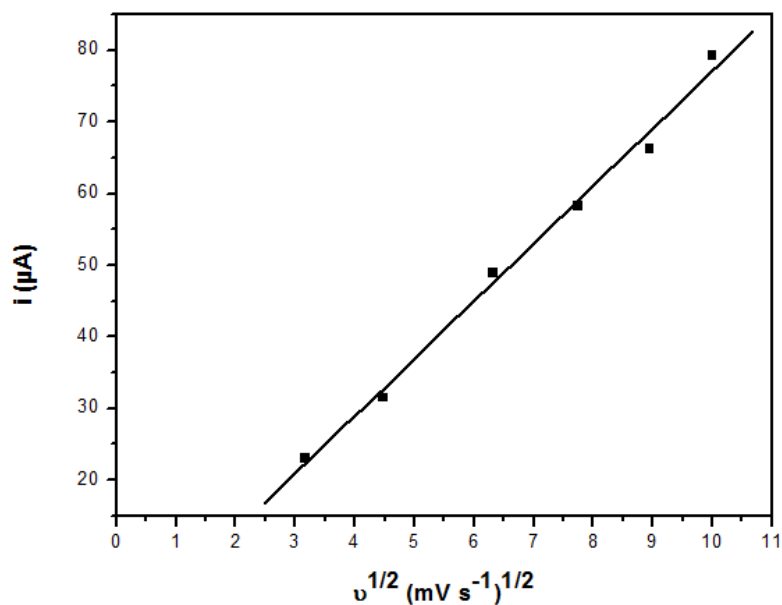


Fig. 7. Variação de i com $v^{1/2}$ para 2,4-DNP ($1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$).

Em sistemas reversíveis ou irreversíveis, i varia linearmente com $v^{1/2}$, passando pela origem. Na Fig. 7 observa-se que o gráfico i em função de $v^{1/2}$ apresentou um comportamento linear, mas não passou pela origem. Isto evidencia que a reação eletrodica é controlada por difusão, mas há reações químicas acopladas à transferência de carga [37].

3.7. Limpeza do eletrodo

Após as otimizações um estudo sobre a limpeza do eletrodo foi realizado. A Fig. 8 exibe os resultados obtidos. O teste foi feito com a formação do filme otimizado: -500 mV e 120 segundos. Redução do 2,4-DNP em tampão BR 0,04 M, pH 3. Taxa de varredura 40 mV s^{-1} , incremento de varredura de 2 mV, potencial inicial e final de -250 mV, potencial de varredura reversa de -1,1 V. A fortificação foi de $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

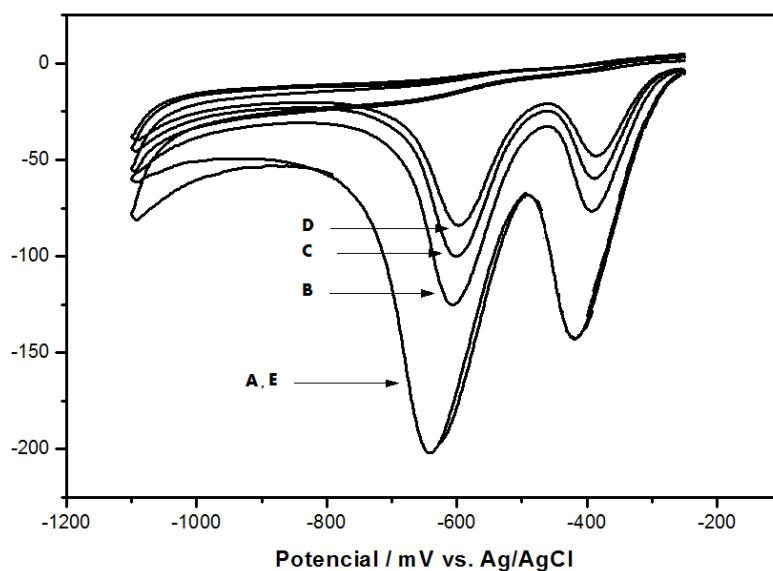


Fig. 8. Voltamogramas cíclicos do estudo da limpeza do eletrodo. (A) corrida 1, (B), (C) e (D) corrida 2, 3 e 4, respectivamente, sem a limpeza do eletrodo. (E) corrida após a agitação da solução por 300 RPM por 20 seg.

Cinco corridas foram realizadas. Após a primeira, designada como (A), outras 3 foram realizadas sem limpar o eletrodo, designadas como (B), (C) e (D). Nota-se na Fig. 8 que há uma certa atividade de adsorção na superfície do eletrodo de CV que leva a uma redução na intensidade da corrente de pico. Quando a solução é agitada a 300 RPM por 20 segundos, a intensidade da corrente lida (designada como (E)) é praticamente a mesma da corrida feita em (A). Este resultado sugere que a simples agitação da solução faz voltar ao estado inicial da

superfície do filme de bismuto. Para demais estudos, um único filme foi formado para cada otimização dos parâmetros de onda quadrada após a agitação da solução por 20 segundos a 300 RPM.

3.8. Parâmetros da voltametria de onda quadrada

Foi realizado o estudo dos parâmetros da VOQ, como frequência (f), altura de pulso (ΔH ; $a = \Delta H/2$) e incremento de varredura de potencial (ΔE_s), buscando o maior sinal analítico do eletrodo modificado com filme de bismuto.

3.8.1. Efeito do incremento de varredura de potencial

O efeito do incremento de varredura de potencial (ΔE_s) foi estudado no intervalo de 1 a 6 mV em solução de tampão BR 0,04 M, pH 3, ΔH de 25 mV, frequência de 40 Hz e $1,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de 2,4-DNP. Os resultados obtidos estão mostrados na Fig. 9.

Observa-se na Fig. 9 que com o aumento do incremento, tem-se um aumento na resposta analítica. Entretanto, a resolução do pico também é afetada. As curvas representadas por (A) e (B) representam as curvas de 1 mV e 2 mV; estas duas curvas não tiveram sua resolução afetada para o primeiro pico, mas para o segundo pico (mais negativo), um incremento de 2 mV já apresenta muito ruído. As curvas representadas por (C) e (D) representam as curvas de 4 mV e 6 mV. Estas duas curvas foram fortemente afetadas na resolução tanto do primeiro pico quanto do segundo. Conclui-se que um incremento de 2 mV é a melhor escolha para os seguintes experimentos.

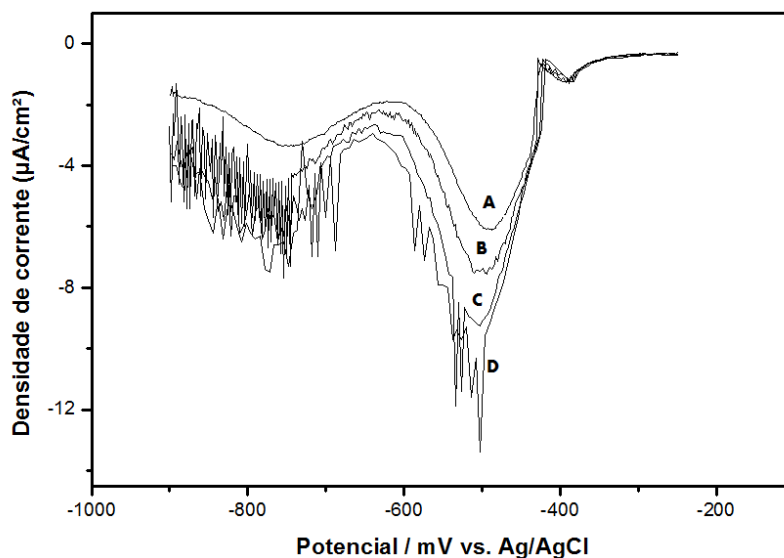


Fig. 9. Efeito do incremento de varredura na densidade de corrente da redução de $1,5 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} de 2,4-DNP. Frequência de 40 Hz e altura de pulso de 25 mV. Onde curva (A) é igual a 1 mV; (B) 2 mV; (C) 4 mV, (D) 6 mV.

3.8.2. Efeito da altura de pulso

O efeito da altura de pulso (ΔH) foi estudado no intervalo de 5 a 70 mV. Os resultados obtidos estão mostrados na Fig. 10.

Na Fig. 10, nota-se que com o aumento da altura de pulso há um aumento da resposta analítica. Entretanto, a escolha da altura é um compromisso entre o aumento da sensibilidade e a perda de resolução. As curvas designadas como (A), (B), (C), (D), (E) e (F) representam altura de pulso de 5, 10, 25, 40, 55 e 70 mV, respectivamente. Observa-se também que uma altura de pulso acima de 55 mV reduz a resolução dos dois picos de redução do 2,4-DNP. O melhor resultado obtido para esta variável foi uma altura de pulso de 40 mV.

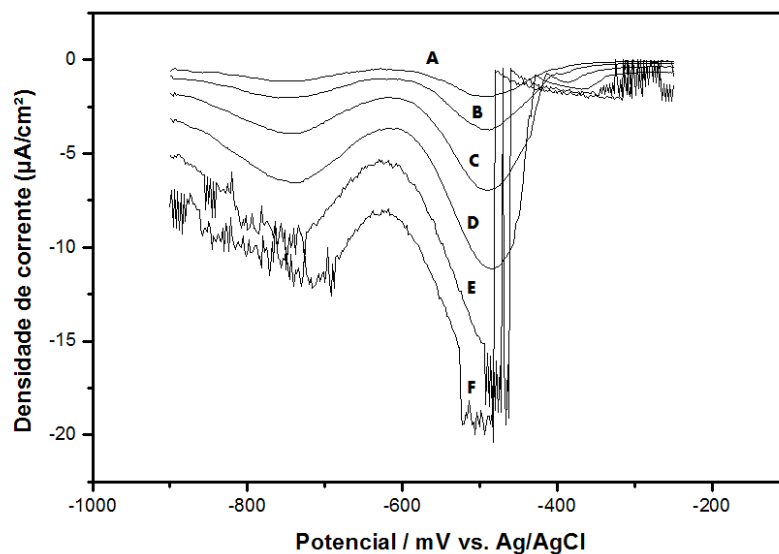


Fig. 10. Efeito da altura de pulso na densidade de corrente da redução de $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de 2,4-DNP. Frequência de 40 Hz e incremento de 2 mV.

3.8.3. Efeito da frequência

A frequência da onda quadrada é uma dos parâmetros mais importantes a ser analisado, pois determina a intensidade dos sinais, o que conseqüentemente, reflete diretamente na sensibilidade do método [38].

O efeito da frequência foi estudado no intervalo de 10 a 100 mV em solução de tampão BR 0,04 M, pH 3, altura de pulso de 40 mV e incremento de 2 mV, $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de 2,4-DNP. Os resultados obtidos estão mostrados na Fig. 11.

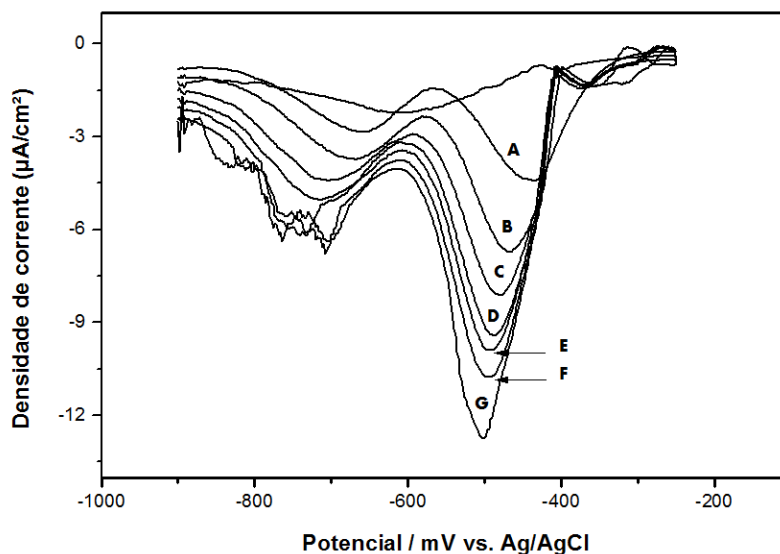


Fig. 11. Efeito da frequência na densidade de corrente da redução de $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de 2,4-DNP. Altura de pulso de 40 mV e incremento de 2 mV. Onde (A), (B), (C), (D), (E), (F) e (G) representam a frequência de 10; 25; 40; 55; 70; 85 e 100 Hz, respectivamente.

O aumento da frequência até 100 Hz não prejudicou a resolução do primeiro pico. Para o segundo pico uma frequência acima de 55 Hz prejudica a resolução do sinal analítico. A frequência de 100 Hz foi selecionada.

A Tabela 1 abaixo resume a otimização dos parâmetros da voltametria de onda quadrada para o pico 1 (potencial mais positivo).

Tabela 1. Otimização dos parâmetros da voltametria de onda quadrada para o pico 1.

Parâmetro	Faixa	Maior resposta
Incremento (mV)	1 - 6	2
Altura de pulso (mV)	5 - 70	40
Frequência (Hz)	10 - 100	100

3.9. Figuras analíticas de mérito

A otimização da voltametria de onda quadrada foi voltada ao pico 1 pela melhor resolução alcançada. Após as otimizações as figuras analíticas de mérito foram obtidas através da curva de calibração realizada em água destilada. Os resultados estão apresentados na Tabela 2. O limite de detecção foi calculado como sendo 3 vezes a estimativa do desvio do coeficiente linear dividido pela inclinação da curva de calibração.

Tabela 2. Figuras analíticas de mérito obtidas na metodologia.

Faixa linear (mol L ⁻¹)	3,2 x 10 ⁻⁷ – 4,6 x 10 ⁻⁶
Coefficiente de correlação	0,996
Limite de detecção (mol L ⁻¹)	1,2 x 10 ⁻⁷
Desvio padrão relativo (%), n = 6	17,5 ^a ; 11,7 ^b ; 6,4 ^c

^afortificação de 1,3 x 10⁻⁶ mol L⁻¹, ^b2,5 x 10⁻⁶ mol L⁻¹, ^c4,5 x 10⁻⁶ mol L⁻¹.

Considerando a ausência de uma etapa de pré-concentração, ótimo limite de detecção de 1,3 x 10⁻⁷ mol L⁻¹ foi obtido para a metodologia, valor bem abaixo do valor máximo admissível de 2,4-DNP em rios que a Comunidade Européia permite. Fischer et al., 2007 encontraram um limite de detecção duas vezes vezes mais alto para o 2,4-DNP em água potável utilizando eletrodo de mercúrio modificado com amálgama sólida de prata [39]. Satisfatórias precisões foram obtidas, calculadas como desvio padrão relativo de seis medidas sequenciais a 1,3 x 10⁻⁶ mol L⁻¹; 2,5 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ e 4,5 x 10⁻⁶ mol L⁻¹.

Um estudo de recuperação também foi realizado para verificar a exatidão da metodologia proposta. Para isso, a solução tampão BR 0,04 M foi preparada com as amostras de chuva coletadas e fortificadas com $2,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e $4,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. A Tabela 3 exibe os resultados obtidos.

Tabela 3. Valores de recuperação para as 5 amostras de água de chuva.

Amostras	^a Recuperação %, n = 3	^b Recuperação %, n = 3
Amostra 1	107 \pm 9,5	113 \pm 6,3
Amostra 2	89 \pm 8,4	96 \pm 4,4
Amostra 3	112 \pm 8,4	108 \pm 3,8
Amostra 4	84 \pm 9,2	89 \pm 4,6
Amostra 5	102 \pm 7,2	109 \pm 4,9

^a fortificado com $2,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, ^b fortificado com $4,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

Onde a amostra 1 é água de chuva aos arredores de indústria de celulose (Lages). Amostra 2 é água de chuva de um bairro distante de parque industrial (Lages). Amostra 3 é a coleta de um bairro de Criciúma. Amostra 4 é a coleta de um bairro de Joaçaba. Amostra 5 é a coleta de um bairro de Florianópolis. Isso representa amostras de quatro regiões diferentes do estado de Santa Catarina.

4. Conclusões

A metodologia proposta envolvendo modificação do eletrodo de carbono vítreo com filme de bismuto e determinação por voltametria de onda quadrada mostrou ser rápida, simples e com satisfatória sensibilidade, obtendo limite de detecção a nível traço. Todas as otimizações foram realizadas com sucesso, obtendo-se o aumento de sensibilidade desejado. Uma grande vantagem da metodologia foi a limpeza do eletrodo apenas por agitação, sendo assim, poupando o tempo que seria necessário para a formação de um filme novo. Um vasto campo de aplicações do filme de bismuto ainda deverá ser explorado, já que se trata de uma tecnologia recente com apenas uma década de existência.

Agradecimentos

Ao Laboratório de Grupo de Estudos Eletroquímicos e Eletroanalíticos.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- [1] Y. Ni, L. Wang, S. Kokot. *Anal. Chim. Acta* 431 (2001) 101.
- [2] L. E. Hallas, M. Alexander. *Appl. Environ. Microbiol* 45 (1983) 1234.
- [3] M. J. Christophersen, T. J. Cardwell. *Anal. Chim. Acta* 323 (1996) 39.
- [4] X. Lu, S. Yuan, M. Tian, Y. J. Cui. *J. Hazard. Mater.* 137 (2006) 573.
- [5] S. Lacorte, I. Guiffard, D. Fraiss, D. Barceló. *Anal. Chem.* 72 (2000) 1430.
- [6] 4-Nitrophenol, Health and Environmental Effects Profile No. 135, U.S. Environmental Protection Agency (EPA), U.S. Government Printing Office, Washington, DC, 1980.
- [7] L. Sarabia, M. E. Rueda, A. Herreto, M. C. A. Ortiz. *Anal. Chim. Acta* 446 (2001) 267.

- [8] D. Grosjean. *Sci. Total Environ.* 100 (1991) 367.
- [9] W. Schüssler, L. Nischke. *Chemosphere* 42 (2001) 277.
- [10] P. J. Shea, J. B. Weber, M. R. Overcash. *Residue Reviews* 87 (1983) 1.
- [11] M. Natangelo, S. Mangiapan, R. Bagnati, E. Benfenati, R. Fanelli. *Chemosphere* 38 (1999) 1495.
- [12] L. W. Blank. A new type of forest decline in Germany. *Nature* 314 (1985) 311.
- [13] G. E. Howe, L. L. Marking, T. D. Bills, J. J. Rach, F. L. Mayer. *Environ. Toxicol. Chem.* 13 (1994) 51.
- [14] P. Caizares, C. Sez, J. Lobato, M. A. Rodrigo. *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) p. 1944.
- [15] P. A. Realini. *J. Chromatogr. Sci.* 19 (1981) 124.
- [16] E. Pocurrull, R. M. Marcé, F. Borrul, J. L. Bernal, L. Toribio, M. L. Serna. *J. Chromatogr. A* (1996) 755 67.
- [17] M. Zietek. *Mikrochim. Acta* 64 (1975) 463.
- [18] J. Barek, H. Ebertova, V. Mejstrik, J. Zima. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 59 (1994) 1761.
- [19] L. Hernández, P. Hernández, J. Vicente. *Fresenius J. Anal. Chem.* 345 (1993) 712.
- [20] I. N. Rodríguez, J. A. M. Leyva, H. Cisernos, J. L. Hidalgo. *Anal. Chim. Acta* 344 (1997) 167.
- [21] T. McCreedy, P. R. Fielden. *Analyst* 120 (1995) 2343.
- [22] M. Cordero-Rando, M. Zamoro-Barea, J. B. Salvador, I. N. Rodríguez, J. A. Leyva, H. L. H. H. Cisernos. *Mikrochim. Acta* 132 (1999) 7.
- [23] Wang, J.; Lu, J.; Hocevar, S. B.; Farias, P. A. M. *Anal. Chem.* 72 (2000) 3218.
- [24] E. A. Hutton, S. B. Hocevar, L. Mauko, B. Ogorevc. *Anal. Chim. Acta* 580 (2006) 244.
- [25] J. Wang, J. Lu. *Electrochem. Commun.* 2, (2000) 390.
- [26] G. Kefala, A. Economou, A. Voulgaropoulos. *Electroanalysis*, 18 (2006) 223.
- [27] G. Kefala, A. Economou, M. Sofoniou. *Talanta*. 68 (2006) 1013
- [28] A. Krolicka, A. Bobrowski, K. Kalcher, J. Mocak, I. Svancara, K. Vytras. *Electroanalysis*, 15 (2003) 1859.
- [29] A. Krolicka, A. Bobrowski. *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 99.
- [30] O. Mikkelsen, K. H. Schroder. *Anal. Lett.* 33 (2000) 3253.
- [31] G. U. Flechsig, M. Adamovski, H. Duwensee. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2 (2007) 498.

- [32] Z. B. Vendrame. Eletrodos modificados e não modificados na determinação de compostos sulfurados – Um estudo comparativo. Tese de Doutorado em Química Analítica, Universidade Federal de Santa Maria, UFSM, Santa Maria, 2004.
- [33] S. M. L. Agostinho, R. F. V. Villamil, A. Agostinho-Neto, H. Aranha. *Quim. Nova* 27 (2004) 813.
- [34] A. M. O. Brett, M. A. Brett. *Eletroquímica, princípios, métodos e aplicações*, Oxford University Press, 1986, p. 418.
- [35] V. D. Pedrosa, L. Codognoto, L. A. Avaca. *J. Braz. Chem. Soc.* 14 (2003) 530 2003.
- [36] M. R. Smyth, B. Ogorevc, E. A. Hutton. *Electroanalysis*. 16 (2004) 1616.
- [37] C. D. S. Silveira. Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para a determinação de sulfonamidas empregando eletrodo de diamante dopado com boro. Dissertação de mestrado em Química Analítica, Universidade de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, 2008.
- [38] M. F. Cabral, D. Souza, C. R. Alves, S. A. S. Machado. *Eclet. Quim.* 28 (2003) 41.
- [39] J. Fischer, L. Vanourkova, A. Danhel, V. Vysocil, K. Cisek, J. Barek, K. Pechova, B. Yosypchuk, T. Navratil. *Int. Electrom. Sci.* 2 (2007) 226.

Development of analytical methodology based on glassy carbon electrode modified with bismuth film: Application in rainwater samples of regions of Santa Catarina

Abstract

In this study an analytical methodology for determination of 2,4-dinitrofenol (2,4-DNP) in rainwater samples of regions of Santa Catarina was developed using the square wave voltammetry (SWV). The study involved the applicability to use the modified glass carbon electrode with bismuth film. The formation of the bismuth film was optimized by cyclic voltammetry and after that, studies of pH and electrolyte support were investigated for the reduction of 2,4-DNP (*ex situ* form). The analytical parameters that affect the sensitivity of the SWV were optimized. In order, the analytical figures of merit were obtained: linear working range of $3,2 \times 10^{-7} - 4,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; excellent coefficient of correlation of 0,996; RSD% = 17,5 ($1,35 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $n = 6$), 11,7 ($2,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $n = 6$) e 6,4 ($4,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $n = 6$);

limit of detection of $1,2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Recovery studies were performed to evaluate the accuracy of the methodology. The values obtained were between 84 – 112% ($2,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) and 89 – 113% ($4,3 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$).

Keywords: Voltammetry; Bismuth Film; Modified Electrode; 2,4-DNP.