

Utilização de microeletrodos modificados com filme de Bi (III) para determinação de metais em águas marinhas

Ana Paula Ruas de Souza* (PG), Elisabete S. Braga (PQ) e Mauro Bertotti (PQ)

*anapaularuas@usp.br

Instituto de Química, IQ – USP, São Paulo, SP, Brasil/ Instituto Oceanográfico, IO – USP, São Paulo, SP, Brasil

Palavras Chave: metais pesados, “stripping”, efeito da matriz.

Introdução

Devido à alta toxicidade do mercúrio, há crescente utilização de substâncias alternativas em procedimentos envolvendo redissolução anódica (“stripping”) e, entre estas, destaca-se o bismuto. Este possui baixa toxicidade e propriedades semelhantes às do mercúrio, viabilizando determinações eletroanalíticas por “stripping” [1]. Embora o uso de superfícies de bismuto para procedimentos de pré-concentração esteja bastante disseminado, poucos relatos são encontrados na literatura em que o metal é depositado em microeletrodos. A utilização destes dispositivos em técnicas de redissolução possibilita o alcance de limites de detecção ainda menores e com melhoria significativa na precisão, pois a agitação durante a etapa de pré-concentração do analito é desnecessária devido à melhor eficiência no transporte de massa resultante da difusão radial [2]. Desta forma, no presente trabalho apresentam-se resultados sobre o uso de microeletrodo construído com fibra de carbono e modificado com filme de bismuto na determinação de Cd(II) e Zn(II) por “stripping”. Estes íons metálicos, cujo teor em sistemas oceânicos situa-se na faixa de ng L^{-1} [3], têm significativa importância por não serem biodegradáveis e por sofrerem processos de bioacumulação e biomagnificação.

Resultados e Discussão

Os experimentos foram realizados empregando-se um potenciostato portátil da PalmSens (Palmsens BV, Houten, The Netherlands) e célula eletroquímica com sistema de 3 eletrodos: microeletrodo de fibra de carbono (raio = 3 μm), Ag/AgCl (KCl saturado) e platina. A deposição de bismuto foi realizada por procedimento *in-situ*, segundo o qual o filme é formado simultaneamente à deposição dos analitos de interesse. Os parâmetros da voltametria de onda quadrada foram otimizados trabalhando-se com solução contendo Bi(III) 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$, Cd(II) 2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e Zn(II) 2 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Estes foram escolhidos com base nos maiores sinais para os íons Zn (II) e Cd (II): $E_{\text{dep}} = -1,6\text{V}$, $t_{\text{dep}} = 1500\text{ s}$, $E_{\text{fin}} = 0,1\text{V}$, $E_{\text{inicial}} = -1,2\text{V}$, $E_{\text{cond}} = 0,3\text{V}$, $t_{\text{cond}} = 30\text{s}$, frequência = 30 Hz, $E_{\text{step}} = 10\text{ mV}$, $E_{\text{amplitude}} = 25\text{ mV}$. Foi também realizado estudo sobre a concentração de Bi (III) na solução de trabalho, concluindo-se que esta deve ser pelo menos 2,5 vezes maior do que a concentração dos íons

metálicos a serem determinados. A Figura 1 apresenta voltamogramas referentes à deposição *in situ* do Bi (III) e dos íons Zn (II) e Cd (II) nas condições experimentais otimizadas. Percebe-se a obtenção de sinais bastante satisfatórios e significativamente diferentes do branco para concentrações na faixa de nmol L^{-1} , sugerindo que o método proposto é viável para determinar os íons metálicos nas amostras de águas marinhas (salinidade ~ 35).

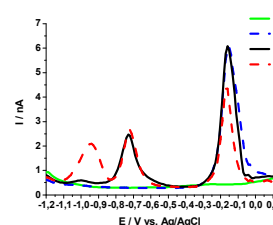


Figura 1: Voltamogramas de redissolução anódica obtidos com microeletrodo de fibra de carbono registrados em solução tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH ~4,5) antes (A) e após adição de soluções de Bi(III), Cd(II) e Zn(II) resultando nas seguintes concentrações: Bi(III) 150 nmol L⁻¹ (B), Bi(III) 150 nmol L⁻¹ + Cd(II) 60 nmol L⁻¹ (C) e Bi(III) 150 nmol L⁻¹ + Cd(II) 60 nmol L⁻¹ + Zn(II) 60 nmol L⁻¹ (D).

Estudos preliminares foram realizados com o objetivo de investigar a influência da matriz nos sinais voltamétricos. Para tanto, trabalhou-se com amostras de água coletadas na Antártica, com salinidade entre 33 e 34,5 e os resultados de recuperação foram bastante satisfatórios, indicando que o método proposto poderá ser aplicado de maneira confiável, sem interferência da matriz, seguindo ajustes de pH necessários.

Conclusões

As vantagens inerentes ao uso de microeletrodos modificados com filmes de bismuto em procedimentos envolvendo redissolução anódica foram confirmadas no presente estudo. Pela análise dos resultados obtidos, pode-se concluir que estes dispositivos consistem em alternativa atraente para a determinação de íons metálicos em amostras de águas marinhas, utilizando pequeno volume de amostra e contribuindo ao baixo impacto ambiental.

Agradecimentos

À FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro.

[1] R.A. Goyer, M.G. Cherian, “Toxicology of Metals – Biochemical Aspects”, Springer-Verlag, 1995.

[2] A.N. Correia e col., *Quim. Nova*, 18 (1995) 475.

[3] E. S. Braga, “Bioquímica marinha e efeitos da poluição nos processos bioquímicos”, 2^o ed, Fundespa, 2002.