

## VOLTAMETRIA: CERTEZAS E INCERTEZAS

Antonio Carneiro Barbosa  
Departamento de Química - Universidade de Brasília

Results of some research with voltammetric techniques, developed in our laboratory are discussed. At the same time as the evolution of the employed equipment is showed, the scope and the limitation of the method are presented.

Nestes vinte anos em que trabalhamos com a Voltametria em diversos projetos de pesquisa, tivemos ocasião de sentir no dia a dia do laboratório, acompanhando a evolução tecnológica dos equipamentos, as vantagens e desvantagens, certezas e incertezas desta técnica analítica.

Em nosso primeiro trabalho<sup>1</sup> propuzemos um método para a determinação contínua do fenol em soluções aquosas, usando um eletrodo estacionário de platina, semi-esférico. A superfície do eletrodo é renovada continuamente por meio do fluxo da solução, numa célula especialmente construída, contendo areia de rio de dimensões previamente estabelecidas. O método foi desenvolvido com o polarógrafo tcheco LP-60, com apenas dois eletrodos, apresentando resultados reprodutivos, porém limitando-se sua aplicação à concentração de fenol na faixa de  $10^{-5}$  a  $10^{-3}$ M.

Posteriormente, em nossa tese de doutorado, para assegurar condições rigorosamente anódicas, construímos uma montagem inédita para polarografia "a vácuo". Reagentes, eletrólito suporte e solvente são conduzidos aos respectivos compartimentos dos eletrodos de trabalho, auxiliar e referência, após serem purificados a vácuo. Garante-se ainda mais a condição anódica, revestindo-se as paredes da célula polarográfica com um filme de sódio metálico. Ficou claro neste trabalho que a voltametria associada a outras técnicas como a espectroscopia ESR, condutimetria e coulometria, se presta para o esclarecimento de mecanismos complexos, como a influência da água na fixação do nítrógeno pelo titanoceno, em presença de redutor enérgico em meio THF<sup>2-4</sup>. A desvantagem óbvia é a dificuldade de manipulação, sendo necessário um dia inteiro para o traçado de uma única curva iXE no polarógrafo com três eletrodos Tacussel PRT 30-0.1.

Na primeira dissertação de mestrado que orientamos<sup>5</sup>, foi feito o estudo de alguns aspectos da oxidação direta do etileno catalisada por cloreto de Paládio. Com o apoio da potenciometria e voltametria cíclica esclareceu-se a estequiometria de formação de acetaldeído, de liberação de  $H^+$  e  $Cl^-$ , bem como a reoxidação, pelo cloreto cúprico em meio  $O_2/HCl$ , do paládio metálico formado durante a reação. Os polarogramas foram traçados com o Polarógrafo Radiometer PO4 e os voltamogramas cíclicos com o sistema modular MPI. A desvantagem, na época, ficou por conta da limitação conhecida de polarógrafos apenas com dois eletrodos.

Foi possível elaborar um método rápido para determinação de sílica em presença de molibdênio, em meio ácido, usando polarografia de corrente alternada ( $AC_1T$ ). Conseguiu-se acompanhar a transformação da forma alfa do ácido molíbdico-silícico (MSA) em beta, a  $100^\circ C$ , uma vez que em pH 2,5 e tampão citrato os picos das duas formas estão bem diferenciados a 0,14V e 0,20V respectivamente, com referência a  $Ag/AgCl/KCl_{sat}$ <sup>6,8</sup>. Com técnicas espectrofotométricas não se tem este recurso da voltametria, pois as formas alfa e beta do MSA absorvem praticamente no mesmo comprimento de onda. Este trabalho realizado com o Metrohm E 506 identificou como inconveniente a instabilidade do

MSA em meio citrato. As análises por regressão linear das curvas de calibração nas faixas de concentração de 0,6 a 3,5 e 2,0 a 20,0  $ug.mL^{-1}$  de sílica, forneceram incertezas das inclinações de 3,8% e 0,85% respectivamente, com probabilidade de 95%. Para duas amostras de sílica de concentração certificadas de 0,6 e 2,0  $ug.mL^{-1}$ , foram obtidos valores de  $0,62 \pm 0,08$  e  $1,90 \pm 0,10$   $ug.mL^{-1}$  respectivamente.

Propondo a fusão alcalina como alternativa para digestão de amostras de solo e lama de tratamento de esgoto para determinação de metais pesados por voltametria de redissolução anódica (ASV), constatamos a interferência da matéria orgânica para o Cobre, na segunda matriz. Para os outros metais na amostra de lama e para Zn, Cd, Pb, Cu, Ni e Mn na amostra de solo, os resultados obtidos com o Analisador Polarográfico-Voltâmetro de Redissolução da PAR modelo 264, com três adições padrões, foram compatíveis com os da AFNOR, obtidos através de 15 determinações feitas por cinco laboratórios franceses<sup>7</sup>.

Para eliminar a interferência da matéria orgânica na determinação de metais por voltametria, em águas do Lago Paranoá de Brasília, principalmente Zn e Cu, mostramos que o borbulhamento de Ozônio, com fluxo de 0,6l/min por 30 min., em tampão acetato a pH 4,2 é mais rápido e eficiente que as digestões ácidas ou exposição à irradiação UV em presença de  $H_2O_2$ <sup>9,10</sup>. Foi usado o polarógrafo PAR 174 com o módulo automático PAR 315.

Na determinação de Mn em solos<sup>11</sup> e Cr em águas do Lago Paranoá<sup>12</sup>, ficou clara a limitação no emprego da ASV, uma vez que estes dois metais possuem baixa solubilidade em mercúrio. Assim, utilizamos a técnica de polarografia de pulso diferencial. Identificamos a interferência do Zinco e Cádmio no pico do cromo e a interferência do cromato nos picos de Zinco, Cádmio e Chumbo.

Procuramos unir as contribuições das técnicas voltamétricas e espectrofotométricas para a determinação de Zn, Cd, Pb e Cu no Lago Paranoá-DF. Os metais foram determinados em água por ASV, devido aos baixos níveis de concentração e em sedimentos e peixes por EAA. Comparação com padrões de referência para água EPA US CONC 1 WP 284 atesta a validade da digestão usada com  $HNO_3/H_2O_2$  (10:1) e do método de análise. A técnica usada foi ASV com o equipamento PAR 175<sup>13</sup>. Com o Polarógrafo mais moderno da Metrohm, 646 VA Processor e eletrodo de mercúrio 647VA STAND, estão sendo determinados Zn, Cd, Pb e Cu em com posto obtido do processamento do lixo do Distrito Federal<sup>14</sup>.

### REFERÊNCIAS

1. Vondrak, D., Barbosa, A.C., Scientific Papers (1972), **HB**, 73
2. Barbosa, A.C., Thèse de Doctorat, Paris VI, France (1973).
3. Marchon, J.C., Barbosa, A.C., Anal. Let. (1972), **5(12)**, 897.
4. Marchon, J.C., Barbosa, A.C., C.R. Acad. Sciences de Paris, (1972), **274-C.16**, 1438.
5. Machado, C., Tese de Mestrado, UnB, Brasília, (1978).
6. Barbosa, A.C., Tourinho F.A., Anal.Let. (1984), **17(A10)**, 957
7. Barbosa, A.C., Combes, R.L., Química Nova, (1985), **8.4**, 281.
8. Barbosa, A.C., Tourinho F.A., Anal.Let. (1984), **17(A19)**, 2159.
9. Barbosa, A.C., Souza J.R., in anais VI SIBEE, USP, (1988), 396.
10. Barbosa, A.C., Souza J.R., IX Congresso Iberoamericano de Electroquímica, La Laguna, Espanha, (1990), 363.
11. Barbosa, A.C., Combes R.L., III ENQA, Unicamp (1985), 80.
12. Barbosa, A.C., Cotta, T.A.P.G., Port.Elect. Acta, (1987), **5**, 343.
13. Barbosa, A.C., Ornelas, R.B., SBQ, 13ª Reunião, (1990), **QA-80**.
14. Costa, I.M., Ponce, G.A.E., Barbosa, A.C., SBQ, 14ª Reunião, Caxambu M.G., (1991), **QA-132**.