

## UTILIZAÇÃO DE ELETRODOS SÓLIDOS DE AMÁLGAMA PARA A DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS E INORGÂNICOS

Djenaine de Souza\*, Luisa Célia Melo, Adriana Nunes Correia e Pedro de Lima-Neto

Departamento de Química Analítica e Físico Química, Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, Bl. 940, Campus do Pici, 60455-970 Fortaleza - CE, Brasil

Orlando Fatibello-Filho e Lucia Helena Mascaro

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 13560-970 São Carlos - SP, Brasil

Recebido em 17/4/10; aceito em 28/9/10; publicado na web em 26/1/11

UTILIZATION OF THE SOLID AMALGAM ELECTRODES IN THE ANALYTICAL DETERMINATION OF ORGANIC AND INORGANIC COMPOUNDS. This review reports the use of solid amalgam electrodes in the electroanalytical determination of organic and inorganic compounds. The different types of amalgam electrodes are presented, and attention is paid to solid amalgam electrode, and here is presented details about the pre-treatment for activation and renovation and also possible modifications in its surface. The wide potential range, higher signal-to-noise ratio, mechanical stability enabling their application in flowing systems, and principally their resistance toward passivation, indicate that the solid amalgam electrodes are environmentally friendly alternatives to mercury electrodes, without loss in the sensitivity and reproducibility in voltammetric responses.

Keywords: solid amalgam electrodes; mercury; environmentally friendly sensor.

### CONSIDERAÇÕES GERAIS

O emprego de quaisquer técnicas voltamétricas possibilita que informações sobre a concentração e a identidade de compostos orgânicos e inorgânicos possam ser obtidas a partir da variação sistemática do potencial elétrico do eletrodo de trabalho, que promove o surgimento de uma resposta de corrente em função do potencial aplicado.<sup>1</sup> Além disto, os métodos voltamétricos podem ser utilizados em estudos fundamentais de processos de oxidação e redução em vários eletrólitos e solventes, na determinação de constantes de equilíbrio, constantes de formação de complexos, constantes cinéticas de processos redox e, também, na determinação de processos de adsorção na superfície de eletrodos.<sup>2</sup>

Historicamente, o desenvolvimento das técnicas voltamétricas deve-se, principalmente, aos estudos de Jaroslav Heyrovský que, em 1922, desenvolveu a polarografia, o que lhe rendeu em 1959 o Prêmio Nobel de Química.<sup>3</sup> Nos últimos 15 anos, a utilização de técnicas voltamétricas tem aumentado intensamente, principalmente em função dos avanços tecnológicos que propiciaram o desenvolvimento de diferentes técnicas envolvendo a aplicação de pulsos de potencial, as quais são poderosas ferramentas para determinações analíticas e estudos de reações de transferência de carga na interface eletrodo-solução.

Considerando-se o uso de parâmetros experimentais e voltamétricos previamente otimizados, as técnicas voltamétricas modernas, tais como, a voltametria de pulso diferencial,<sup>4</sup> a voltametria de onda quadrada<sup>5,6</sup> e a voltametria de ondas quadradas múltiplas,<sup>7</sup> são capazes de fornecer sensibilidade analítica similar e, algumas vezes, até melhor do que aquela obtida com o emprego das técnicas cromatográficas de separação e detecção ou das técnicas espectroscópicas. As técnicas voltamétricas ainda apresentam a vantagem de minimização do tempo e dos custos das análises e a possibilidade de especificação química.

Contudo, o sucesso no emprego de técnicas voltamétricas modernas não está relacionado apenas à escolha da forma de aplicação dos pulsos de potenciais, que caracteriza a técnica empregada, mas principalmente à escolha adequada do eletrodo de trabalho, isto porque as respostas de corrente obtidas são sempre relacionadas às reações redox que ocorrem na superfície do eletrodo ou na interface eletrodo-solução.<sup>8</sup>

A escolha do eletrodo de trabalho deve ser baseada na obtenção de respostas de corrente com elevada razão sinal-ruído e boa reprodutibilidade. Além disto, deve levar em consideração a extensão do intervalo de potencial de estabilidade eletroquímica do eletrodo e do eletrólito, o comportamento redox do analito de interesse sobre a superfície escolhida, as correntes de fundo na região de trabalho a ser avaliada, a condutividade elétrica, custos, disponibilidade e a toxicidade do material empregado. Além disto, o eletrodo ideal necessita apresentar uma boa estabilidade mecânica, para possíveis aplicações em análises em fluxo, elevada resistência a processos de passivação da superfície e, principalmente, a superfície eletródica deve ser facilmente regenerada.<sup>9</sup>

Na prática, é quase impossível que uma superfície eletródica apresente todas estas características simultaneamente. Assim, existem diferentes materiais disponíveis comercialmente e a escolha adequada depende da aplicabilidade de interesse.

### ELETRODOS DE TRABALHO

Os eletrodos de trabalho são aqueles nos quais o processo redox de interesse (oxidação e/ou redução) ocorre e uma ampla variedade de materiais pode ser empregada para a sua construção. No intervalo de potenciais positivos, os mais utilizados são os eletrodos sólidos construídos com metais nobres e com carbono nas suas diferentes formas. Na região negativa de potenciais os eletrodos de mercúrio são os mais empregados, tanto em solução aquosa quanto em meio aprótico.

\*e-mail: djenaine@gmail.com

Os eletrodos de mercúrio são empregados desde 1922, e a renovação da gota de mercúrio a cada 3-5 s, a reprodutibilidade no tamanho da gota formada e o elevado sobrepotencial da reação de desprendimento de hidrogênio são as principais vantagens no uso destes eletrodos. Entretanto, seu uso é limitado para o intervalo de potenciais positivos, o que exclui sua utilização no monitoramento de compostos oxidáveis; além disto, o mercúrio apresenta elevada toxicidade, levando à proibição de uso em muitos países europeus, o que restringe sua aplicabilidade para muitas determinações analíticas.<sup>10,11</sup>

Os eletrodos sólidos podem ser preparados utilizando-se platina, ouro, carbono, irídio, bismuto, ródio, paládio, níquel, ferro, cobre, prata e tungstênio. A principal vantagem do uso de sólidos é a possibilidade de varreduras em intervalos positivos de potenciais, possibilitando a determinação de compostos oxidáveis. Entretanto, estes eletrodos apresentam duas grandes desvantagens: passivação de superfície em função da adsorção de reagentes e/ou de produtos, os quais podem reduzir ou aumentar o sinal analítico dificultando, assim, a reprodutibilidades nas medidas voltamétricas e, superfície heterogênea que pode dificultar a reprodutibilidade das análises voltamétricas.

O uso de eletrodos quimicamente modificados representa uma alternativa à substituição de eletrodos de mercúrio e de metais, pois possibilitam a obtenção de resultados com um alto grau de seletividade, o desenvolvimento de sensores de fácil manipulação e construção, baixo custo, potencial de miniaturização e detecções rápidas.<sup>8</sup> Em geral, a modificação na superfície eletródica ocorre pela imobilização de grupos funcionais,<sup>12</sup> incorporação de catalisadores inorgânicos<sup>13</sup> e biológicos (enzimas e anticorpos),<sup>14,15</sup> deposição de filmes poliméricos,<sup>16</sup> modificação com sílica<sup>17</sup> e deposição de membranas biológicas.<sup>18</sup> Os eletrodos quimicamente modificados apresentam alta sensibilidade e seletividade; porém, dependendo da modificação realizada podem ocorrer problemas de estabilidade e reprodutibilidade nas respostas voltamétricas, principalmente em meios não aquosos ou em valores de potenciais próximos às reações de eletrólise da água.

Microeletrodos podem ser construídos com microfios de platina, irídio, ródio, paládio, ouro, níquel, cobalto, ferro, tungstênio, fibra de carbono, dentre outros, e sua utilização pode promover um aumento intenso na qualidade dos dados experimentais, tais como, aumento da resolução e na densidade de corrente e diminuição nos efeitos da resistência elétrica da solução. Além disso, microeletrodos podem ser utilizados em uma ampla variedade de experimentos para investigar diversos sistemas, tais como análises *in vivo*.<sup>19</sup> Alguns microeletrodos podem ser modificados pela deposição eletroquímica de mercúrio, pela formação de filmes finos de polímeros, ou ainda com vários tipos de enzimas.<sup>20</sup>

## ELETRODOS DE AMÁLGAMA

O desenvolvimento de novos materiais para a construção de eletrodos, caracterizados por um amplo intervalo de potencial, elevada razão sinal-ruído, estabilidade mecânica que possibilite o emprego em análises de sistemas em fluxo e, principalmente, resistência a processos de passivação da superfície eletródica, tem sido um dos grandes desafios dos eletroquímicos e eletroanalíticos em todo o mundo.

Além disto, como mencionado, em muitos países da Europa o emprego de eletrodos de mercúrio tem sido proibido em função da elevada toxicidade deste metal. Desta maneira, existe um grande interesse na busca de materiais alternativos ao mercúrio líquido, mas que apresentem todas as vantagens destes eletrodos juntamente com a possibilidade de monitoramento *on-line* de poluentes orgânicos, e aliados ao conceito de materiais ambientalmente seguros, os quais são compatíveis com a aplicação da Química Verde.

Neste contexto, a construção e aplicação de eletrodos de amálgama tem tido um crescimento intenso, principalmente a partir de 2000.<sup>21</sup> Na prática, eletrodos de amálgama são definidos como eletrodos compostos por uma liga contendo mercúrio e um ou mais metais.

Os metais mais comumente empregados para a preparação de eletrodos de amálgama são cobre, prata, ouro, irídio, platina, cádmio, bismuto, onde a escolha adequada do metal a ser utilizado está diretamente relacionada ao tipo de analito de interesse.<sup>22</sup> Além destes, ainda são comumente empregados os eletrodos de metal amalgamado, onde um filme fino de mercúrio é eletroquimicamente depositado, formando uma amálgama em um suporte metálico, tal como platina,<sup>23</sup> ouro<sup>24</sup> ou irídio.<sup>25</sup>

Dependendo da proporção entre o mercúrio e o metal empregado, o eletrodo formado é composto por uma amálgama na forma líquida, na forma de pasta ou na forma sólida.

### Eletrodos de amálgamas líquidas

Eletrodos de amálgamas líquidas são formados na superfície de eletrodos de mercúrio a partir da gota de mercúrio durante o processo de redução de alguns metais, tais como zinco, cádmio, chumbo, cobre, bismuto etc. Como a concentração do íon metálico acumulado na gota de mercúrio é muito baixa, a amálgama formada é, portanto, uma amálgama diluída, o que faz com que este eletrodo apresente as mesmas características do eletrodo de mercúrio e, conseqüentemente, a mesma toxicidade. A formação de amálgamas líquidas é a base da voltametria de redissolução anódica e da análise potenciométrica por redissolução.<sup>26,27</sup> As amálgamas líquidas são empregadas há várias décadas, desde o desenvolvimento da polarografia,<sup>2</sup> principalmente por promoverem uma melhora significativa na quantificação de diferentes íons metálicos.

### Eletrodos de metais amalgamados

Eletrodos metálicos com superfície metálica recoberta por um filme de mercúrio depositado eletroquimicamente ou sem a aplicação de potenciais representam um intermediário entre uma superfície sólida e o mercúrio puro. Estes eletrodos apresentam elevado sobrepotencial para as reações de desprendimento de hidrogênio, o que torna a janela catódica mais extensa que aquela observada apenas na superfície do metal. Existe um grande número de substratos que podem ser empregados para a eletrodeposição de mercúrio, tais como prata,<sup>28</sup> platina,<sup>23</sup> cobre,<sup>29</sup> irídio,<sup>25</sup> ouro<sup>24</sup> e várias formas de carbono.<sup>30,31</sup>

Entretanto, os eletrodos de metais amalgamados podem apresentar a formação de produtos intermetálicos, um processo de amalgamação gradual do suporte metálico, e ainda dificuldades na reprodutibilidade e formação dos filmes de mercúrio sobre os suportes metálicos.

O uso de eletrodos de amálgamas líquidas ou eletrodos de metais amalgamados não elimina os riscos devido à toxicidade do mercúrio, apresentam dificuldades de reprodutibilidade nas respostas voltamétricas e não produzem eletrodos com estabilidade suficiente para a sua aplicação em sistemas em fluxo. Assim, este tipo de eletrodo apresenta menor aplicabilidade para determinações analíticas.

### Eletrodos de pasta de amálgama

A construção de eletrodos de pasta de amálgama é reportada apenas com o uso de prata como metal,<sup>21,32,33</sup> isto porque o uso de outros metais pode promover a formação de óxidos, tanto com o metal quanto com o mercúrio, os quais dificultam o processo de transferência eletrônica através da interface eletrodo-solução.

Os eletrodos de pasta de amálgama podem ser preparados a partir da dispersão de um fino pó de amálgama em um ligante líquido, ou utilizando-se somente um conteúdo muito baixo de metal juntamente com mercúrio líquido. Estes eletrodos de pasta de amálgama combinam as vantagens do uso de eletrodos de pasta (simples renovação mecânica da superfície eletródica) com todas as vantagens do uso de eletrodos metálicos (transferência eletrônica rápida).

### Eletrodos de pasta de amálgama sem ligante líquido

Os eletrodos de pasta de amálgama de prata preparados sem o uso de ligantes líquidos são obtidos utilizando-se uma baixa proporção de metal e uma grande quantidade de mercúrio líquido, de maneira que a mistura final exiba a consistência de uma pasta, similar aos tradicionais eletrodos de pasta de carbono.

Yosypchuk e Šestáková<sup>32</sup> foram os pioneiros no uso deste tipo de eletrodo para aplicações analíticas. Nesse trabalho, os autores misturaram o mercúrio líquido com cerca de 10 a 12% em massa de um fino pó de prata, o qual foi vigorosamente misturado até a completa formação de uma pasta, que foi prensada em um tubo de Teflon com um pistão móvel, similar àqueles empregados na construção de eletrodos de pasta de carbono. A superfície eletródica era renovada através do pistão móvel e a nova superfície era polida utilizando-se uma lixa, de maneira que a nova superfície fosse completamente lisa.

De acordo com os trabalhos publicados, a composição ideal para o preparo de eletrodos de pasta de amálgama de prata é de cerca de 10 a 12% em massa de um fino pó de prata juntamente com mercúrio líquido, o qual forma uma mistura com consistência de pasta com longa durabilidade. Amálgamas contendo acima de 15% em massa de prata solidificam rapidamente e naquelas contendo composição abaixo de 10% em massa de prata, a amálgama formada é líquida.<sup>21,32</sup>

Os eletrodos de pasta de amálgama de prata possuem superfície eletródica facilmente renovável; apenas um simples processo de

polimento mecânico, utilizando lixa fina, é suficiente para a sua completa renovação. Entretanto, o uso destes eletrodos deve ser cuidadosamente considerado, pois a permanência deste eletrodo na solução de trabalho, por longos períodos de tempo, pode promover a contaminação do eletrodo por difusão da solução para o interior da pasta e, conseqüentemente, a perda da eficiência analítica. Além disto, a quantidade de mercúrio dispensada na lixa utilizada no polimento mecânico, também promove uma considerável geração de resíduos tóxicos.

### Eletrodos de pasta de amálgama com ligante líquido

Eletrodos de pasta de amálgama de prata com ligante líquido são preparados a partir da mistura da amálgama sólida de prata, finamente dividida, com algum ligante líquido, tal como óleo mineral, óleo de silicone ou parafina,<sup>21</sup> similar ao procedimento efetuado na construção de eletrodos de pasta de carbono. Entretanto, no preparo dos eletrodos de pasta de amálgama de prata, a razão entre o pó de amálgama e o ligante líquido é aproximadamente 20:1, enquanto que nos eletrodos de pasta de carbono a relação entre carbono e o ligante é normalmente de 1:1, 2:1 ou 3:1.<sup>8</sup>

A renovação da superfície do eletrodo é similar àquela efetuada para aos eletrodos de pasta de amálgama sem ligante líquido. A proporção de mercúrio nos eletrodos de pasta de amálgama com ligante líquido promove a formação de um eletrodo com as mesmas características que o eletrodo de pasta de amálgama sem ligante líquido. Entretanto, em função da presença do ligante líquido não eletroativo, a velocidade de transferência eletrônica é menor e o intervalo de potencial dos eletrodos é diferente daquele observado na ausência de ligante líquido.

Os intervalos de potenciais de trabalho para os eletrodos de pasta de amálgama de prata, com e sem ligante líquido, são dependentes do meio em que se trabalha e são apresentados na Tabela 1, juntamente com os intervalos de potenciais para os eletrodos sólidos de amálgama.

**Tabela 1.** Intervalo de potenciais para eletrodos metálicos e eletrodos de amálgama em vários eletrólitos suporte\*<sup>11,21,37,51</sup>

Eletrodo	Intervalo de potencial (V)			
	HClO <sub>4</sub> (0,1 mol L <sup>-1</sup> )	Tampão acetato (pH 4,8)	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> (0,05 mol L <sup>-1</sup> )	NaOH (0,1 mol L <sup>-1</sup> )
HMDE	-1,19 a +0,44	-1,70 a +0,31	-1,98 a +0,15	-1,97 a -0,07
AgE	-0,64 a +0,39	-0,99 a +0,36	-1,20 a +0,38	-1,41 a +0,19
p-AgSAE	-1,12 a +0,45	-1,51 a +0,31	-1,88 a +0,16	-1,96 a -0,06
m-AgSAE	-1,11 a +0,44	-1,39 a +0,30	-1,92 a +0,15	-1,99 a -0,06
MF-AgSAE	-1,28 a +0,44	-1,47 a +0,31	-1,82 a +0,15	-2,07 a -0,06
AgSAE pasta (sem ligante)	-1,15 a +0,43	-1,67 a +0,30	-1,85 a +0,15	-1,95 a -0,07
AgSAE pasta (com ligante)	-1,04 a +0,36	-1,15 a +0,38	-1,50 a +0,24	-1,45 a +0,30
AgSAE compósito	-1,09 a +0,45	-1,34 a +0,45	-1,63 a +0,52	-1,85 a +0,17
CuE	-0,95 a +0,02	-0,99 a -0,01	-1,17 a +0,97	-1,34 a -0,19
m-CuSAE	-1,17 a +0,06	-1,44 a -0,03	-1,75 a +0,95	-1,86 a -0,24
p-CuSAE	-1,17 a +0,06	-1,44 a -0,03	-1,75 a +0,95	-1,86 a -0,24
AuE	-0,54 a +1,69	-0,91 a +1,49	-1,39 a +1,15	-1,62 a +0,81
m-AuSAE	-1,12 a +0,45	-1,47 a +0,31	-1,90 a +0,16	1,91 a -0,95
m-IrSAE	-1,01 a +0,43	-1,32 a +0,29	-1,63 a +0,15	-1,72 a -0,06

\*Potenciais observados por experimentos de voltametria de pulso diferencial a 20 mV s<sup>-1</sup>, utilizando-se o eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência e em solução completamente desaezada.

## ELETRODOS SÓLIDOS DE AMÁLGAMA

O uso de eletrodos sólidos de amálgama, *solid amalgam electrodes* (SAE), em eletroquímica e eletroanalítica teve um crescimento intenso a partir de 2000, graças aos trabalhos desenvolvidos por dois grupos independentes de pesquisa, um na República Tcheca<sup>35</sup> e outro na Noruega.<sup>36</sup> Em geral, os SAE podem ser representados pela sigla MeSAE, onde Me é o metal, que pode ser prata, cobre, ouro, platina ou irídio.

Os SAE desenvolvidos por estes dois grupos de pesquisa apresentam propriedades eletroquímicas desejáveis e com reprodutibilidade em um nível aceitável para aplicações analíticas. Enquanto o grupo norueguês<sup>34,35</sup> desenvolve SAE baseados em amálgamas dentárias para aplicações na análise de metais, o grupo tcheco<sup>21,36,37</sup> se dedica ao desenvolvimento de SAE utilizando uma grande variedade de metais (prata, cobre, ouro e tálio) e a modificação destes SAE com filme ou menisco de mercúrio.

Na prática, os SAE não contêm nenhum mercúrio líquido, mas exibem propriedades eletroquímicas similares aos tradicionais eletrodos de mercúrio, entretanto, sua superfície é completamente sólida. Quando não há interação entre o analito e o metal da amálgama, os potenciais de pico apresentam valores similares àqueles observados no eletrodo de mercúrio. Os valores de potenciais para os SAE também são fortemente dependentes do meio, similar aos eletrodos de mercúrio convencionais.

Uma das principais vantagens dos SAE é a estabilidade mecânica, que possibilita seu emprego em sistemas de monitoramento contínuo de poluentes ambientais<sup>38</sup> e em análises de injeção em fluxo<sup>37</sup> e, também, como eletrodos de trabalho em sistemas de cromatografia líquida de alta eficiência com detecção eletroquímica.<sup>39</sup>

A Tabela 1 apresenta os intervalos de potenciais para os SAE, utilizando-se diferentes soluções de eletrólitos suporte. Esta tabela foi elaborada levando-se em consideração os dados publicados, onde a janela de potencial foi avaliada por experimentos de voltametria de pulso diferencial a 20 mV s<sup>-1</sup>, utilizando-se o eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência e experimentos realizados em solução completamente desaeurada.<sup>21</sup>

### Construção

Os SAE podem ser preparados utilizando-se um metal que seja menos eletroquimicamente ativo que o mercúrio (prata, ouro e irídio) e, após a amalgamação, os eletrodos obtidos apresentam propriedades eletroquímicas similares às de eletrodos de mercúrio. Além disto, os SAE podem ser preparados com metais mais ativos (cobre, bismuto ou cádmio) e podem ser empregados para usos específicos onde o analito de interesse interage com o metal empregado.

Os SAE podem também ser preparados a partir de misturas comerciais empregadas em procedimentos odontológicos, onde os principais componentes são prata e mercúrio, porém algumas misturas comerciais também contêm cobre, zinco e estanho. Estes eletrodos são comumente chamados de eletrodos de amálgamas dentárias e são preparados utilizando-se o mesmo equipamento empregado nas clínicas odontológicas, nos quais a mistura é mecanicamente homogeneizada até formação de uma massa com características de massa plástica. Após o processo de homogeneização, a massa final é inserida e compactada num capilar de vidro ou tubo de cerâmica.<sup>35,36</sup> O contato elétrico deste eletrodo pode ser feito com fio de cobre. A preparação dos SAE pode ser realizada por dois métodos diferentes:

#### *Amalgamação natural*

Neste procedimento, o pó metálico de interesse (cobre, prata, ouro etc.), com granulometria abaixo de 50 µm, é inserido e compactado

numa cavidade de diâmetro apropriado, que pode ser de um tubo de vidro, plástico ou cerâmica. A extremidade desta cavidade é imersa em um recipiente contendo mercúrio líquido e deixada em repouso por um determinado tempo, durante o qual o mercúrio penetra entre as partículas metálicas formando uma fase sólida e compacta.<sup>40</sup> O tempo necessário para a completa amalgamação depende do metal empregado, podendo levar alguns minutos, quando a prata é empregada e, alguns meses, quando o metal é o cobre.

A superfície resultante pode ser polida, utilizando-se os procedimentos tradicionais para o tratamento de superfícies eletródicas, resultando numa superfície completamente livre de mercúrio líquido. Além disto, a superfície sólida e compacta obtida pode ser empregada para a modificação com um filme de mercúrio depositado eletroquimicamente, ou com um menisco de mercúrio formado pelo simples contato do SAE com o mercúrio líquido.<sup>36-40</sup>

A amalgamação natural é o procedimento preferível para a construção de eletrodos sólidos de amálgama de cobre (CuSAE), pois minimiza a formação de óxidos, que podem promover uma passivação da amálgama formada, prejudicando a sensibilidade analítica e a reprodutibilidade nas medidas voltamétricas.

A amalgamação natural possibilita a formação de CuSAE na forma sólida, bem compactos, homogêneos e não permeáveis a fluidos e gases, e que podem ser facilmente cortados e polidos.

De Souza *et al.*<sup>41,42</sup> avaliaram, por energia dispersiva de raios-X (EDX), a composição química de um CuSAE preparado por amalgamação natural e observaram que após aproximadamente 90 dias de amalgamação as proporções atômicas obtidas foram 66,78 e 33,22% para cobre e mercúrio, respectivamente, considerando-se a quantidade de matéria de cada um dos componentes, confirmando a presença dos dois metais, com maior intensidade para o cobre.

Entretanto, para a construção de eletrodos sólidos de amálgama de prata (AgSAE) a amalgamação natural forma um eletrodo com a presença de poros em sua estrutura, em função da pouca compactação obtida com o pó de prata.<sup>21</sup>

#### *Amalgamação mecânica*

Este processo de amalgamação é baseado no procedimento empregado em clínicas odontológicas, onde uma determinada massa do pó metálico é cuidadosamente pesada e misturada com uma massa pré-definida de mercúrio líquido. A homogeneização é realizada mecanicamente utilizando-se gral e pistilo (de ágata ou vidro temperado, a fim de prevenir possíveis perdas de material pela inclusão deste nos poros do material cerâmico). Imediatamente após a mistura, a pasta formada é inserida e compactada em um capilar de vidro com diâmetro adequado. O contato elétrico pode ser feito utilizando-se um fio de platina ou cobre e cola de prata.<sup>43</sup>

Alguns metais como cobre, bismuto e platina são usualmente cobertos por uma camada de óxido, que pode inibir o processo de amalgamação.<sup>21</sup> Nestes casos é necessário remover a camada de óxido utilizando uma solução ácida, ou usar o procedimento de amalgamação natural, em recipiente fechado, na ausência de oxigênio.

Os SAE produzidos por amalgamação mecânica são robustos e compactos e o polimento mecânico da superfície não destrói esta estrutura. A principal vantagem em se preparar um SAE utilizando a amalgamação mecânica é a ausência total de mercúrio líquido, tornando o SAE completamente não tóxico. Além disto, a amalgamação mecânica possibilita o controle das proporções entre metal e mercúrio e a produção de SAE com propriedades mecânicas e eletroquímicas que não mudam no decorrer de até 2 anos de uso diário.<sup>32,44</sup>

De Souza *et al.*<sup>43</sup> avaliaram a morfologia e a composição de AgSAE preparados por amalgamação mecânica utilizando microscopia eletrônica de varredura e difração de Raios-X. Os resultados obtidos mostraram a presença de uma estrutura globular, formada por inúmeros

glóbulos individuais, que se mantiveram intactos após o polimento mecânico. Além disso, as linhas de difração observadas foram comparadas com banco de dados cristalográficos, indicando que a fase dominante é dependente da proporção empregada entre prata e mercúrio. Para o AgSAE com proporção em massa de 30/70 (prata/mercúrio) as linhas dominantes são as correspondentes à fase  $\text{Ag}_2\text{Hg}_3$ . Os dados obtidos foram similares aos resultados reportados por Fadrná,<sup>44</sup> que também indicou a fase  $\text{Ag}_2\text{Hg}_3$  como fase predominante no AgSAE.

### Classificação

Os SAE podem ser classificados de acordo com o estado de sua superfície, como descritos a seguir.

#### *Eletrodos sólidos de amálgama polida (p-MeSAE)*

São eletrodos nos quais a superfície eletródica é mecanicamente polida e completamente livre de mercúrio líquido. O polimento mecânico, utilizando lixas finas e/ou alumina, remove camadas de óxidos que eventualmente possam ser formados na superfície eletródica e produz uma superfície extremamente lisa, compacta e robusta, podendo, assim, serem empregados em sistemas em fluxo e monitoramento *on line*.<sup>34,38</sup>

Além disso, o intervalo de potencial para estes eletrodos, dependendo do eletrólito suporte empregado, pode apresentar valores mais negativos que aqueles observados sobre eletrodos de mercúrio, como verificado na Tabela 2.

#### *Eletrodos sólidos de amálgama com filme de mercúrio (MF-MeSAE)*

São eletrodos polidos, nos quais um fino filme de mercúrio é eletroquimicamente depositado. As condições para a deposição de filmes de mercúrio sobre MeSAE são descritas por Yosypchuk e Fójta.<sup>45</sup> A espessura do filme formado depende do tempo de deposição e da área do eletrodo. As condições da superfície do MeSAE, da solução, os potenciais e os tempos de deposição precisam ser rigorosamente controlados, afim de se manter a reprodutibilidade da formação dos filmes de mercúrio.

A eletrodeposição do filme de mercúrio deve levar em consideração os cuidados necessários à prevenção de riscos ambientais em função do uso de solução contendo mercúrio.

#### *Eletrodos sólidos de amálgama modificados com menisco de mercúrio (m-MeSAE)*

Estes são eletrodos polidos e naturalmente modificados com filme

**Tabela 2.** Uso de eletrodos sólidos de amálgama para a determinação eletroanalítica de metais e ânions inorgânicos

Composto	Eletrodo	Técnica voltamétrica	LD ( $\text{mol L}^{-1}$ )	Ref.
$\text{Cu}^{2+}$ $\text{Pb}^{2+}$ $\text{Cd}^{2+}$	AgSAE pasta (sem ligante)	AdS -DPV	LD = 16 $\mu\text{g L}^{-1}$ LD = 8,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ LD = 22 $\mu\text{g L}^{-1}$	32
$\text{Cu}^{2+}$ $\text{Pb}^{2+}$ $\text{Cd}^{2+}$	AgSAE compósito	AdS -DPV	LD = 120 $\mu\text{g L}^{-1}$ LD = 17 $\mu\text{g L}^{-1}$ LD = 15 $\mu\text{g L}^{-1}$	46
$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$	m-AgSAE	AdS -DPV	NR	40
$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Tl}^{+}$ ou $3^{+}$	m-AgSAE	CA	LD $\approx$ 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	57
$\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Ag}^{+}$ , $\text{Hg}^{2+}$	p-AgSAE	DPASV	NR	58
$\text{Zn}^{2+}$ $\text{Pb}^{2+}$	DAE	PSA	LD = 3,0x10 <sup>-7</sup> LD = 1,5x10 <sup>-8</sup>	59
$\text{As}^{3+}$	HCADE	AdS -DPV	LD = 3,3x10 <sup>-8</sup>	60
$\text{Se}^{4+}$	HCADE	AdS -DPV	LD = 2,5x10 <sup>-8</sup>	61
$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$	DAE	AdS -DPV	LD = 3,0x10 <sup>-8</sup>	62
$\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ ,	DAE	AdS -DPV	LD < 5,0x10 <sup>-8</sup>	63
$\text{Mn}^{2+}$	p-AgSAE (rotatório)	AdS -DPV	LD < 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	47
$\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$	DAE	AdS -DPV	NR	53
$\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Co}^{3+}$ , $\text{Co}^{2+}$	DAE	AdS -DPV	NR	64
$\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Co}^{3+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$	DAE	AdS -DPV	NR	65
$\text{Pb}^{2+}$ $\text{Cd}^{2+}$ $\text{Mn}^{2+}$	p-CuSAE	AdS -DPV	LD = 1,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ LD = 1,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ LD = 27 $\mu\text{g L}^{-1}$	53
$\text{IO}_3^-$	AgSAE compósito	DPV	LD = 15 $\mu\text{g L}^{-1}$	46
$\text{IO}_3^-$	AgSAE pasta (sem ligante)	DPV	LD = 33 $\mu\text{g L}^{-1}$	32
$\text{IO}_3^-$	p-AgSAE m-AgSAE	DPV	LD = 0,34 $\text{mg L}^{-1}$ LD = 0,14 $\text{mg L}^{-1}$	66
$\text{NO}_3^-$ $\text{SCN}^-$	p-AgSAE	DPV	LD = 3,19 $\text{mg L}^{-1}$ LD = 0,52 $\mu\text{g L}^{-1}$	44

LD = limite de detecção; NR = não reportado; AdS-DPV = voltametria adsorviva de redissolução por pulso diferencial; CA = cronoamperometria; DPV = voltametria de pulso diferencial; PSA = potenciometria de redissolução anódica; DPASV = voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial

de mercúrio. A simples imersão do MeSAE em mercúrio líquido promove a formação do menisco, que é um filme de mercúrio fortemente aderido à superfície, que se mantém estável por vários meses. O mercúrio líquido apresenta uma forte adsorção à superfície do MeSAE e forma um filme liso e homogêneo, com alta estabilidade. A renovação da superfície do menisco ocorre por um simples tratamento eletroquímico, que será descrito posteriormente.

Entretanto, recomenda-se que semanalmente o menisco seja completamente removido e um novo menisco seja formado, a fim de se prevenir eventuais problemas de contaminação ou passivação do menisco antigo e, também, a perda da reprodutibilidade e sensibilidade nas respostas voltamétricas.<sup>21</sup>

Na ausência de interações específicas entre o analito e o metal da amálgama sólida, os picos voltamétricos obtidos sobre MF-MeSAE m-MeSAE são similares àqueles observados sobre a superfície de eletrodos de mercúrio,<sup>21-40</sup> como mostrado na Tabela 1.

A deposição natural ou eletroquímica de mercúrio sobre uma superfície de SAE é preferível à deposição sobre um suporte metálico, pois o filme de mercúrio formado sobre o SAE apresenta maior estabilidade e melhor reprodutibilidade que os filmes depositados sobre outros suportes metálicos.

#### *Eletrodos de composto de amálgama*

Um eletrodo composto consiste de uma fase condutora e de uma fase isolante. Como as amálgamas sólidas podem ser facilmente trituradas e pulverizadas, o pó resultante pode ser empregado na construção de um composto, o qual, se finamente dividido, pode ser utilizado como fase condutora e a resina epóxi, ou outro isolante, pode ser utilizado como fase isolante.<sup>21</sup> A mistura é prensada em um tudo de vidro e um fio de cobre é utilizado como contato elétrico. Após a solidificação, o eletrodo final é polido e sua superfície pode ser empregada para modificação com filme ou menisco de mercúrio.

Yosypchuk<sup>46</sup> e colaboradores observaram que os SAE compostos construídos com proporções abaixo de 70% em massa de pó de amálgama (o restante da composição era de resina epóxi) exibiram condutividade baixa, resultando em baixa sensibilidade. Entretanto, os eletrodos preparados com 80% em massa de pó de amálgama e 20% em massa de resina epóxi apresentaram boa reprodutibilidade, com uma boa dispersão das partículas metálicas. Os autores também avaliaram as modificações com filme de mercúrio e observaram que o filme eletrodepositado não apresentou reprodutibilidade, em função da não homogeneidade no tamanho das partículas da amálgama.

#### **Características gerais**

Inúmeros trabalhos têm sido desenvolvidos com o objetivo de construir e aplicar eletrodos sólidos em que a janela de potencial de trabalho seja adequada às aplicações de interesse e, principalmente, que minimizem os efeitos de memória associados à adsorção de reagente e/ou produtos à superfície eletródica. Por isto, as vantagens da ativação e regeneração da superfície eletródica por tratamento eletroquímico adequado, juntamente com o alto potencial de desprendimento de hidrogênio, que implica na ampliação da janela de trabalho em regiões catódicas, são os responsáveis pelo intenso crescimento no número de trabalhos relacionados à aplicação de eletrodos sólidos de amálgama.<sup>21</sup> Neste contexto, as principais características dos SAE são:

#### *Ampla janela de potenciais*

Dependendo do eletrólito suporte empregado e da escolha adequada do tipo de SAE, é possível a detecção de compostos com potenciais redox em intervalos que variam de 0,7 a -2,0 V vs eletrodo de calomelano saturado. O alto sobrepotencial para as reações de

desprendimento de hidrogênio possibilita a determinação de compostos com elevados valores catódicos, algumas vezes em um intervalo de potencial mais negativo que aquele alcançado pelos tradicionais eletrodos de mercúrio.

O uso de um p-MeSAE permite o estudo de processos redox em potenciais extremamente negativos, tais como a determinação de íons zinco, manganês e iodato, os quais não podem ser ou apresentam dificuldades se avaliados utilizando eletrodos metálicos.

#### *Fácil construção*

A metodologia para a construção e modificação de SAE é simples e rápida, promovendo uma diminuição na geração de resíduos tóxicos de mercúrio. Tanto o procedimento de amálgamação natural como o de amálgamação mecânica possibilitam que eletrodos de diferentes áreas geométricas e diferentes formas possam ser facilmente construídos, inclusive eletrodos rotatórios.<sup>47</sup>

Além disto, SAE com diferentes composições entre metal e mercúrio podem ser facilmente obtidos para aplicações especiais, tais como em processos redox, onde podem ocorrer interações específicas entre o analito e o metal da amálgama, como as reações que ocorrem com os aminoácidos.<sup>10</sup>

A formação de complexos entre o analito de interesse e o metal do SAE também pode promover uma considerável melhora na seletividade analítica e pode ser facilmente observada, devido à simplicidade na preparação de SAE. A escolha adequada do metal possibilita a formação de espécies provenientes da oxidação do SAE, as quais podem formar complexos com o analito de interesse, promovendo a determinação seletiva com elevada sensibilidade analítica. Além disto, a formação de complexos entre o metal do SAE e o analito pode reduzir o potencial redox para a determinação do analito.

Um exemplo da aplicabilidade de SAE facilitando a determinação analítica é a análise de aminoácidos. Na determinação eletroanalítica de aminoácidos utilizando-se eletrodos de mercúrio, um complexo entre RS-Cu(I) é gerado eletroquimicamente, onde RS- é o grupo básico de um aminoácido, pela adição de uma solução de Cu(II) à solução, que deve ser cuidadosamente avaliado, pois o excesso de Cu(II) promove reações intermediárias que dificultam as medidas analíticas. Entretanto, com o uso de CuSAE, o Cu(I) pode ser gerado eletroquimicamente, pela oxidação do cobre presente na amálgama, com o controle adequado na geração das espécies.<sup>48</sup>

A facilidade no preparo de SAE também permite o preparo de amálgamas sólidas e compactas de diversos metais, sem a necessidade de agentes aglutinantes ou selantes e, principalmente, sem que ocorra a contaminação da solução contendo o analito por mercúrio<sup>21</sup> ou pelo metal componente do SAE.

#### *Pré-tratamento e ativação da superfície*

O rápido pré-tratamento da superfície eletródica permite a obtenção de resultados com elevada sensibilidade. Esta etapa consiste na aplicação de um potencial -2,2 V vs Ag/AgCl (KCl<sub>sat</sub>), em uma solução contendo KCl 0,2 mol L<sup>-1</sup>, no qual a reação de desprendimento de hidrogênio permite a completa remoção de quaisquer camadas de óxidos superficiais ou espécies adsorvidas à superfície.

O pré-tratamento ou ativação do SAE deve ser efetuado após a construção e secagem do SAE, no início de cada dia de experimentos, ou após pausas nas medidas voltamétricas superiores a 1 h. Além disto, para os SAE polidos, esta etapa deve ser realizada após o processo de polimento mecânico e, para os SAE modificados por filme ou menisco de mercúrio, esta etapa deve ser realizada após a etapa de deposição do mercúrio.

De Souza *et al.*<sup>43</sup> avaliaram os efeitos da etapa do pré-tratamento da superfície do p-AgSAE sobre as respostas voltamétricas do 4-nitrofenol. Experimentos de voltametria de onda quadrada e de

espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados antes e após a etapa de pré-tratamento. Os resultados obtidos indicaram que o pré-tratamento promoveu uma diminuição de cerca de 100 vezes na resistência de transferência de carga e, conseqüentemente, uma melhora de aproximadamente 10 vezes no sinal da voltametria de onda quadrada.

#### Fácil renovação da superfície eletródica

A simples aplicação de uma etapa de renovação da superfície através da aplicação de potencial adequado, nas mesmas soluções de trabalho, permite a completa renovação da superfície eletródica e, conseqüentemente, a obtenção de resultados com alta reprodutibilidade. Esta etapa consiste na aplicação de potencial constante com valor 50-100 mV mais positivo que o potencial para a reação de desprendimento de hidrogênio, que é característico para cada condição empregada. A aplicação deste potencial para renovação da superfície é normalmente realizada na mesma solução de trabalho.<sup>21,44</sup>

Além deste, alguns autores reportam que a aplicação de um potencial de aproximadamente -2,2 V vs Ag/AgCl (KCl<sub>sat</sub>), durante um período de 15 a 60 s, antes de cada medida, promove uma melhora considerável na reprodutibilidade do sinal analítico. Neste potencial, a reação de desprendimento de hidrogênio promove a completa remoção de reagente e/ou produtos adsorvidos, promovendo uma reprodutibilidade de 2 a 3% nas respostas voltamétricas.<sup>41,42,49,50</sup>

#### Estabilidade química e mecânica

A estabilidade química dos SAE permite que possam ser emprega-

dos em meios agressivos, tais como meio fortemente ácido ou básico e em solventes orgânicos e, também, em meios onde possam ocorrer reações com formação de gases, pois a superfície sólida e compacta não permite a contaminação ou deterioração da superfície eletródica.

Mikkelsen e colaboradores<sup>51</sup> desenvolveram um sistema automatizado para monitoramento contínuo de traços de metais em águas naturais, de drenagem e residuárias de plantas de tratamento de águas, utilizando eletrodos de amálgamas dentárias. Este trabalho só foi possível graças à elevada estabilidade química do eletrodo empregado, que permitiu que o sistema fosse mantido sem manutenção por semanas (no caso das águas residuárias) e meses para água de rio, sem a necessidade de remoção e reativação do eletrodo.

Os SAE apresentam também excelente estabilidade mecânica, que torna possível o processo de polimento mecânico sem perda da estrutura física. Além disto, esta estabilidade mecânica permite que estes eletrodos possam ser empregados em detectores amperométricos de sistemas em fluxo,<sup>21</sup> ou sistemas cromatográficos.<sup>39</sup>

### APLICAÇÃO DE ELETRODOS SÓLIDOS DE AMÁLGAMA

Nas duas últimas décadas houve um intenso aumento na utilização de SAE para fins analíticos, com uma grande variedade de aplicação de SAE para os mais diversos compostos e em diferentes condições experimentais e voltamétricas. Aqui serão apresentadas algumas das principais aplicações dos SAE na determinação eletroanalítica de compostos orgânicos e inorgânicos. As Tabelas 2, 3 e 4 apresentam alguns exemplos destas aplicações. Nestas tabelas as siglas apresen-

**Tabela 3.** Uso de eletrodos sólidos de amálgama para a determinação eletroanalítica de compostos de interesse biológico

Composto	Eletrodo	Técnica voltamétrica	LD ou LQ (mol L <sup>-1</sup> )	Ref.
Cetoconazol (antimicótico)	p-AgSAE	SWV	LD = 6,6x10 <sup>-8</sup>	55
Ácido maleico	AgSAE pasta (sem ligante)	DPV	LQ = 7,0x10 <sup>-6</sup>	67
Tiamina e citosina (ácidos nucleicos)	p-AgSAE	EIS	NR	68
Cisteína	p-AgSAE p-CuSAE	DPV	LD = 3,4x10 <sup>-9</sup> LD = 1,1x10 <sup>-8</sup>	69
Adenina Guanina	m-AgSAE m-CuSAE	DPV	LD ≈ 1,0x10 <sup>-9</sup>	70
Cisteína Glutaciona	p-AgSAE	DPV	LD = 5,2x10 <sup>-8</sup> LD = 6,4x10 <sup>-8</sup>	71
Polipeptídeos	p-CuSAE	DCV	LD = 2,6x10 <sup>-9</sup>	72
Adenina Guanina	p-AgSAE	DPCSV	LD = 9,5x10 <sup>-8</sup> LD = 1,85x10 <sup>-9</sup>	73
DNA	AgSAE	DPV	NC	74
Adenina Guanina	p-AgSAE	DCV	LD < 1,0x10 <sup>-9</sup>	75
Daunomicin (antibiótico)	p-AgSAE	AdS-DPV	NR	76
Complexos de DNA com ósmio	m-AgSAE	DPCSV	LD = 0,2 ng L <sup>-1</sup>	77
Cisteína-Cu(I)	p-AgSAE	DPV	LD = 6,7x10 <sup>-9</sup>	78
Ácido ascórbico			LD = 1,8x10 <sup>-5</sup>	
3-benzaldeído			LD = 7,3x10 <sup>-6</sup>	
4-benzaldeído			LD = 8,0x10 <sup>-6</sup>	
2,4-dinitrotolueno			LD = 5,5x10 <sup>-8</sup>	
1,3-dinitrobenzeno			LD = 42 µg L <sup>-1</sup>	
Ácido ascórbico	AgSAE pasta (sem ligante)	DPV	LD = 60 µg L <sup>-1</sup>	32
Ácido ascórbico	AgSAE compósito	DPV	LD = 1,3x10 <sup>-6</sup>	46
DNA	p-AgSAE	AdS-DPV	NR	79
Azitomidina (antibiótico)	p-AgSAE	DPV	LQ = 1,0x10 <sup>-7</sup>	80

LD = limite de detecção; LQ = limite de quantificação; NR = não reportado; Ads-DPV = voltametria adsorviva de redissolução por pulso diferencial; DPV = voltametria de pulso diferencial; SWV = voltametria de onda quadrada; EIS = espectroscopia de impedância eletroquímica; DPCSV = voltametria de redissolução catódica de pulso diferencial.

**Tabela 4.** Uso de eletrodos sólidos de amálgama para a determinação eletroanalítica de diferentes tipos de pesticidas

Composto	Eletrodo	Técnica voltamétrica	LD ou LQ (mol L <sup>-1</sup> )	Ref.
5-Nitroquinolinas, 6-Nitroquinolinas (carcinogênicos)	m-AgSAE	DPV	LQ = 3,0x10 <sup>-7</sup> LQ = 3,0x10 <sup>-7</sup>	81
2-Nitrofenol 4-Nitrofenol 2,4-Nitrofenol	p-AgSAE	DPV	LD = 1,0x10 <sup>-6</sup> LD = 2,8x10 <sup>-6</sup> LD = 2,7x10 <sup>-6</sup>	76
2-Metil-4,6-di-nitrofenol	m-AgSAE	DPV	LD = 2,0x10 <sup>-7</sup>	82
2-Nitrofenol 4-Nitrofenol 5-Nitrofenol 2,4-Nitrofenol	p-AgSAE	HPLC-DE	LD = 1,0x10 <sup>-7</sup> LD = 1,0x10 <sup>-7</sup> LD = 1,0x10 <sup>-7</sup> LD = 5,0x10 <sup>-6</sup>	39
4-Nitrofenol	AgSAE pasta (sem ligante)	DPV	LQ = 3,0x10 <sup>-7</sup>	67
Biphenox	m-AgSAE	DPV	LQ = 2,4x10 <sup>-7</sup>	83
Diquat	DAE	SWV	LD = 2,9x10 <sup>-8</sup>	50
Atrazina	p-CuSAE	SWV	LD = 1,4x10 <sup>-8</sup>	41
Atrazina Ametrina	p-CuSAE p-CuSAE	SWV	LD = 1,4x10 <sup>-8</sup> LD = 1,7x10 <sup>-8</sup>	42, 49
2-Nitronaftaleno	m-AgSAE	DPV	LD = 1,0x10 <sup>-8</sup>	84
1,3-Dinitronaftaleno	m-AgSAE		LQ = 2,1x10 <sup>-6</sup>	
1,5-Dinitronaftaleno		DPV	LD = 1,0x10 <sup>-6</sup>	85
1,8-Dinitronaftaleno			LD = 5,0x10 <sup>-7</sup>	
3-Nitrofluoranteno Ostazina Orange (corantes carcinogênicos)	m-AgSAE	AdS-DPV	LD < 1,0x10 <sup>-6</sup> LD = 1,0x10 <sup>-7</sup>	86
3-Nitrofluoranteno Pendimetalina	p-AgSAE	AdS-DPV	LQ = 4,0x10 <sup>-7</sup> LQ = 5,0x10 <sup>-7</sup>	87
N,N-dimetil-4-amino- 2'-carboxi-azobenzeno (corante carcinogênico)	m-AgSAE	DPV	LD = 6,1x10 <sup>-7</sup>	88
Aciflorfen Oxiflorfen Nitrofen	m-AgSAE	DPV	LD ≈ 1,0x10 <sup>-9</sup>	89

LD = limite de detecção; LQ = limite de quantificação; Ads-DPV = voltametria adsorptiva de redissolução por pulso diferencial; DPV = voltametria de pulso diferencial; SWV = voltametria de onda quadrada; HPLC-DE = cromatografia líquida de alta eficiência com detector eletroquímico.

tam os seguintes significados: LD = limite de detecção; LQ = limite de quantificação; Ads-DPV = voltametria adsorptiva de redissolução por pulso diferencial; CA = cronoamperometria; DPV = voltametria de pulso diferencial; PSA = potenciometria de redissolução anódica; SWV = voltametria de onda quadrada; EIS = espectroscopia de impedância eletroquímica; DPASV = voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial; DPSCV = voltametria de redissolução catódica de pulso diferencial; HPLC-DE = cromatografia líquida de alta eficiência com detector eletroquímico.

### Determinação de compostos inorgânicos

Nos últimos anos, a utilização de SAE e, especialmente, CuSAE e AgSAE tanto na forma polida, como modificados por mercúrio, para a determinação de metais e alguns ânions em diferentes amostras, tem apresentado um crescimento exponencial.

Na prática, o que se pode observar na maior parte dos trabalhos relacionados à análise de metais empregando-se SAE é que as respostas voltamétricas obtidas são similares àquelas observadas quando eletrodos de mercúrio são empregados. Entretanto, a alta estabilidade do SAE minimiza a geração de resíduos tóxicos, sem perda na reprodutibilidade e sensibilidade analítica.

Os SAE são eletrodos adequados para utilização da técnica de voltametria de redissolução anódica, entretanto, os tempos de deposição nestes eletrodos são maiores que aquele utilizado quando

são empregados eletrodos de mercúrio, mas com a vantagem de obtenção de melhor sensibilidade analítica. As diferenças relacionadas ao tempo de deposição de metais são devidas principalmente à área ativa dos eletrodos envolvidos. Além disso, o uso do SAE é preferível para a análise de metais que formam compostos intermetálicos com o mercúrio.

Os SAE também são eletrodos adequados para a determinação de ânions, tais como cloreto, brometo, iodeto, tiocianato, nitrato e iodato, que podem ter a análise voltamétrica dificultada, ou pela formação de espécies intermediárias ou por apresentarem potenciais de redução com valores extremamente negativos, os quais podem ser facilmente avaliados, empregando-se principalmente AgSAE.

A Tabela 2 apresenta algumas importantes aplicações de SAE na determinação voltamétrica de alguns metais e ânions inorgânicos.

### Determinação de compostos orgânicos

A intensa utilização de SAE na análise de compostos com aplicações farmacológicas e de moléculas de interesse biológico está intimamente relacionada com a possibilidade de renovação da superfície eletródica pela simples aplicação de potencial adequado, na mesma solução de trabalho. A remoção de produtos da reação redox que ficam adsorvidos à superfície eletródica é fator determinante para obtenção de reprodutibilidade nas medidas voltamétricas e o uso do SAE facilita a renovação da superfície e permite a obtenção de excelentes sensibilidade e reprodutibilidade. A aná-

lise e o estudo voltamétrico de ácidos nucleicos e seus componentes têm sido realizados com sucesso utilizando-se diferentes MeSAE, tanto na forma polida como modificada por mercúrio.<sup>52</sup> A formação de complexos ou de produtos insolúveis de Cu(I) e Cu(II) com aminoácidos e a acumulação destes complexos na superfície eletródica pode melhorar consideravelmente a sensibilidade para a determinação de aminoácidos quando p-CuSAE são empregados.<sup>53</sup>

Os SAE também podem ser empregados para avaliação da clivagem enzimática ou química de DNA.<sup>54</sup> O uso de SAE na determinação de fármacos em formulações comerciais também tem sido reportado.<sup>55</sup> A Tabela 3 apresenta algumas aplicações de SAE na determinação voltamétrica de compostos com aplicações farmacológicas e moléculas de interesse biológico.

### Determinação de pesticidas

O uso de SAE para a determinação de pesticidas de diferentes classes químicas, incluindo aqueles que somente apresentam respostas voltamétricas sobre eletrodos de mercúrio, como as triazinas, é uma das mais importantes aplicações dos SAE, pois possibilita a aquisição de excelente sensibilidade analítica, respostas voltamétricas com alta reprodutibilidade e, principalmente, elimina o uso de mercúrio líquido e a geração de resíduos indesejáveis.

De Souza *et al.*<sup>41,42,49</sup> reportaram o uso de p-CuSAE para a determinação analítica de atrazina e ametrina, dois herbicidas largamente empregados em culturas de cana-de-açúcar, onde as respostas voltamétricas são baseadas na redução de C-Cl na atrazina e C-S na ametrina, ambas com excelentes valores para os limites de detecção.

A determinação eletroanalítica do pesticida ditiocarbamato Tiram utilizando-se m-AgSAE permitiu a aplicação de etapas de pré-concentração e a obtenção de sensibilidade analítica melhor do que a reportada empregando-se o tradicional eletrodo de mercúrio.<sup>56</sup>

Além destes, Melo e colaboradores<sup>50</sup> mostraram a aplicabilidade de eletrodos sólidos de amálgamas dentárias na determinação do herbicida Diquat em amostras de águas naturais e de batata, onde a sensibilidade obtida foi comparável àquela observada com o emprego da cromatografia líquida de alta eficiência com detector de ultravioleta, entretanto, sem a geração de resíduos tóxicos de mercúrio ou de solventes orgânicos utilizados como fase móvel.

A Tabela 4 apresenta algumas aplicações práticas de diferentes SAE para a determinação analítica de alguns pesticidas de diferentes classes químicas e alguns compostos com efeito carcinogênico, tais como os corantes.

### CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Todos os trabalhos apresentados provaram de maneira satisfatória que a reprodutibilidade, seletividade e sensibilidade obtidas com o uso de SAE os tornam uma poderosa ferramenta para análises químicas, principalmente em análises ambientais. A portabilidade dos SAE, sua baixa toxicidade e redução de resíduos tóxicos os tornam potenciais substitutos do eletrodo de mercúrio para uma ampla variedade de substâncias eletroquimicamente reduzíveis.

A estabilidade mecânica permite seu uso com sucesso em sistemas de análise por injeção em fluxo com detecção amperométrica, em cromatografia líquida de alta eficiência ou eletroforese capilar com detecção eletroquímica. O simples pré-tratamento da superfície eletródica promove uma completa renovação da superfície e minimiza os efeitos de passivação em função da adsorção de produtos e/ou reagentes da reação redox e promove uma excelente reprodutibilidade nas medidas voltamétricas.

Entretanto, é necessário lembrar que uma das grandes limitações

dos eletrodos de mercúrio, está relacionada ao intervalo de potencial de trabalho entre +0,3 a -2,2 V, dependendo do eletrólito suporte, onde reduções (processos catódicos) e oxidações (processos anódicos) são observadas nos dois sentidos de varredura de potenciais. O emprego de eletrodos de amálgama amplia em apenas cerca de 150 a 200 mV para potenciais mais positivos do que aqueles potenciais possíveis com os tradicionais eletrodos de mercúrio. Além disto, para alguns processos redox específicos, a necessidade de remoção do oxigênio do meio de análise ainda pode dificultar as análises em sistemas em fluxo.

Embora os SAE não alcancem a mesma qualidade que os tradicionais eletrodos de mercúrio, representam uma possível alternativa ao uso do mercúrio líquido, sendo uma alternativa ambientalmente correta e amiga do meio ambiente, em plena concordância com a aplicação da Química Verde, mas mantendo todas as características desejáveis em eletroanalítica: elevada estabilidade, alta sensibilidade e reprodutibilidade, tanto no processo de fabricação quanto na renovação da superfície eletródica.

Os trabalhos apresentados e discutidos nesta revisão nos permitem concluir que os SAE são e podem ser aplicados na determinação de diversos analitos de interesse em diversas matrizes. Ademais, modificações na composição dos SAE, com a inserção de componentes que promovam atividade catalítica, bem como a possibilidade de miniaturização dos eletrodos despontam como as principais perspectivas para o emprego de SAE.

### AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro do CNPq (Edital Universal 473470/2006-3), CAPES e FAPESP. D. De Souza agradece à FUNCAP pela bolsa de Desenvolvimento Científico e Regional (processo DCR-0039-1.06/09).

### REFERÊNCIAS

1. Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.; *Princípios de Análise Instrumental*, 5ª ed., Bookman Companhia Editora: São Paulo, 2002.
2. Dahmen, E. A. M. F.; *Electroanalysis (Theory and Applications in aqueous and non-aqueous media and in automated chemical control)*, Elsevier Science: Amsterdam, 1986.
3. Galli, A.; De Souza, D.; Garbellini, G. S.; Coutinho, C. F. B.; Mazo, L. H.; Avaca, L. A.; Machado, S. A. S.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 105.
4. Wightman, R. M.; Maloy, J. T.; Faulkner, L. R.; Osteryoung, R. A.; Heineman, W. R.; Anson, F. C.; *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 700.
5. De Souza, D.; Machado, S. A. S.; Avaca, L. A.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 86.
6. Mirceski, V.; Komorsky-Lovric, S.; Lovric, M.; *Square wave voltammetry – Theory and applications*, Springer: Berlin, 2007.
7. De Souza, D.; Galli, A.; Calegari, M. L.; Pires, R. C.; Machado, S. A. S.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 458.
8. Wang, J.; *Analytical Electrochemistry*, VHC Publishers: New York, 1994.
9. Barek, J.; Fisher, J.; Navrátil, T.; Pecková, K.; Yosypchuk, B.; Zima, J.; *Electroanalysis* **2007**, *19*, 2003.
10. Barek, J.; Mejstrik, V.; Muck, A.; Zima, J.; *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2000**, *30*, 37.
11. Barek, J.; Fogg, A. G.; Muck, A.; Zima, J.; *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2001**, *31*, 291.
12. Freire, R. S.; Pessoa, C. A.; Kubota, L. T.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 381.
13. Salazar-Banda, G. R.; Suffredini, H. B.; Avaca, L. A.; *J. Power Sources* **2007**, *171*, 355.
14. Scheller, F.; Kirstein, D.; Kirstein, L.; Schubert, F.; Wollenberger, U.; Olsson, B.; Gorton, L.; Johansson, G.; *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci.* **1987**, *28*, 85.

15. La-Scalea, M. A.; Serrano, S. H. P.; Gutz, I. G. R.; *Quim. Nova* **1999**, *22*, 417.
16. Karyakin, A. A.; *Electroanalysis* **2001**, *13*, 813.
17. Fattakhova-Rohlfing, D.; Warka, M.; Rathousky, J.; *Sens. Actuators, B* **2007**, *20*, 78.
18. Khan, S. U. M.; *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 2541.
19. Wightman, R. M.; Wipf, D. O. Em *Voltammetry at ultramicroelectrodes*; Bard, A. J., ed.; Marcel Dekker: New York, 1984, vol. 14, p. 267-353.
20. Correia, A. N.; Mascaro, L. H.; Machado, S. A. S.; Mazo L. H.; Avaca L. A.; *Quim. Nova* **1995**, *18*, 475.
21. Yosypchuk, B.; Berek, J.; *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2009**, *39*, 189.
22. Mikkelsen, Ø.; Strasunkiene, K.; Skogvold, S. M.; Schröder, K. H.; *Curr. Anal. Chem.* **2008**, *4*, 202.
23. Farias, P. A. M.; Wagener, A. L. R.; Junqueira, A. A.; Castro, A. A.; *Anal. Lett* **2007**, *40*, 2032.
24. Hasoň, S.; Vetterl, V.; *Talanta* **2006**, *69*, 572.
25. Kounaves, S. P.; Deng, W.; *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 375.
26. Wang, J.; *Stripping Analysis*, VHC Publishers: Berlin, 1985.
27. Sholz, F.; *Electroanalytical Methods. Guide to experimental and applications*, Springer: colocar cidade, 2009.
28. Abulkibash, A. M.; Sultan, S. M.; Al-Olyan, A. M.; Al-Ghannam, S. M.; *Talanta* **2003**, *61*, 239.
29. Sladvok, V.; David, F.; Fourest, B.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, *375*, 300.
30. Hasoň, S.; Vetterl, V.; *Bioelectrochemistry* **2004**, *63*, 37.
31. Yoshida, Z.; Kihara, S.; *J. Electroanal. Chem.* **1979**, *95*, 159.
32. Yosypchuk, B.; Šestáková, I.; *Electroanalysis* **2008**, *20*, 426.
33. Niaz, A.; Fisher, J.; Berek, J.; Yosypchuk, B.; Bhangar, M. I.; *Electroanalysis* **2009**, *21*, 1786.
34. Mikkelsen, Ø.; Schröder, K. H.; *Anal. Lett.* **2000**, *33*, 3253.
35. Mikkelsen, Ø.; Schröder, K. H.; *Electroanalysis* **2003**, *15*, 679.
36. Yosypchuk, B.; Berek, J.; *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2002**, *32*, 141.
37. Yosypchuk, B.; Berek, J.; *Electroanalysis* **2002**, *14*, 1733.
38. Mikkelsen, Ø.; Strasunkiene, K.; Skogvold, S.; Schröder, K. H.; Johnson, C. C.; Rydningen, M.; Johsson, P.; Johsson, A.; *Electroanalysis* **2007**, *19*, 2085.
39. Danhel, A.; Shiu, K. K.; Yosypchuk, B.; Berek, J.; Peckova, K.; Vyskocil, V.; *Electroanalysis* **2009**, *21*, 303.
40. Šestáková, P.; Navrátil, T.; Šestáková, I.; Yosypchuk, B.; *Electroanalysis* **2007**, *19*, 161.
41. De Souza, D.; de Toledo, R. A.; Mazo, L. H.; Machado, S. A.; *Electroanalysis* **2005**, *17*, 2090.
42. De Souza, D.; de Toledo, R. A.; Suffredini, H. B.; Mazo, L. H.; Machado, S. A.; *Electroanalysis* **2006**, *18*, 605.
43. De Souza, D.; Mascaro, L. H.; Fatibello-Filho, O.; *J. Solid State Electrochem.*, DOI: 10.1007/s10008-010-1255-3.
44. Fadrná, R.; *Anal. Lett.* **2005**, *37*, 3255.
45. Yosypchuk, B.; Fojta, M.; Berek, J.; *Electroanalysis* **2010**, *22*, 1967.
46. Yosypchuk, B.; Navrátil, T.; Lukina, A. N.; Pecková, K.; Berek, J.; *Chem. Anal.* **2007**, *52*, 897.
47. Lesven, L.; Skogvold, S. M.; Mikkelsen, Ø.; Billon, G.; *Electroanalysis* **2009**, *21*, 274.
48. Jelen, F.; Yosypchuk, B.; Kourilova, A.; Novotný, L.; Paleček, E.; *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 4788.
49. De Souza, D.; de Toledo, R. A.; Galli, A.; Salazar-Banda, G. R.; Silva, M. R. C.; Garbellini, G. S.; Mazo, L. H.; Avaca, L. A.; Machado, S. A. S.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, *387*, 2445.
50. Melo, L. C.; Salazar-Banda, G. R.; Machado, S. A. S.; Lima-Neto, P.; De Souza, D.; Correia, A. N.; *Talanta* **2009**, *79*, 1216.
51. Mikkelsen, Ø.; Schröder, Aarhaug, T. A.; *Collection of Czechoslovak Chemical* **2001**, *66*, 465.
52. Fadrná, R.; Yosypchuk, B.; Fojta, M.; Navrátil, T.; Novotný, L.; *Anal. Lett.* **2004**, *37*, 399.
53. Yosypchuk, B.; Novotný, L.; *Electroanalysis* **2003**, *15*, 121.
54. Fadrná, R.; Cahová-Kuchariková, K.; Havran, L.; Yosypchuk, B.; Fojta, M.; *Electroanalysis* **2005**, *17*, 452.
55. Dantas, A. N. S.; Lima-Neto, P.; De Souza, D.; Correia, A. N.; *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 9083.
56. De Souza, D.; Mascaro, L. H.; Fatibello-Filho, O.; *59<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, Sevilha, Espanha, 2008.
57. Yosypchuk, B.; Novotný, L.; *Chem. Listy* **2002**, *96*, 756.
58. Yosypchuk, B.; Novotný, L.; *Electroanalysis* **2002**, *14*, 1739.
59. Mikkelsen, Ø.; Nordhei, C.; Skogvold, S. M.; Schröder, K. H.; *Anal. Lett.* **2004**, *37*, 2925.
60. Piech, R.; Baš, B.; Niewiara, E.; Kubiak, W. W.; *Talanta* **2007**, *72*, 762.
61. Piech, R.; Kubiak, W. W.; *Electrochim. Acta* **2007**, *53*, 584.
62. Mikkelsen, Ø.; van den Berg, C. M. G.; Schröder, K. H.; *Electroanalysis* **2006**, *18*, 35.
63. Mikkelsen, Ø.; Schröder, K. H.; *Electroanalysis* **2004**, *16*, 386.
64. Mikkelsen, Ø.; Schröder, K. H.; *Anal. Chim. Acta* **2002**, *458*, 249.
65. Mikkelsen, Ø.; Skogvold, S. M.; Schröder, K. H.; Gjerde, M. I.; Aarhaug, T. A.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2003**, *377*, 322.
66. Yosypchuk, B.; Novotný, L.; *Electroanalysis* **2002**, *14*, 1138.
67. Niaz, A.; Fischer, J.; Berek, J.; Yosypchuk, B.; Sirajuddin; Bhangar, I. M.; *Electroanalysis* **2009**, *21*, 1719.
68. Yosypchuk, B.; Heyrovský, M.; Paleček, E.; Novotný, L.; *Electroanalysis* **2002**, *14*, 1488.
69. Yosypchuk, B.; Novotný, L.; *Talanta* **2002**, *56*, 971.
70. Hasoň, S.; Vetterl, V.; Fojta, M.; *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 2818.
71. Šelešová-Fadrná, R.; Fojta, M.; Navrátil, T.; Chýlková, J.; *Anal. Chim. Acta* **2007**, *582*, 344.
72. Yosypchuk, B.; Šestáková, I.; Novotný, L.; *Talanta* **2003**, *59*, 1253.
73. Fadrná, R.; Yosypchuk, B.; Fojta, M.; Navrátil, T.; Novotný, L.; *Anal. Lett.* **2004**, *37*, 399.
74. Juskov, P.; Ostatn, V.; Paleček, E.; Fore, F.; *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 2690.
75. Kuchariková, K.; Novotný, L.; Yosypchuk, B.; *Electroanalysis* **2004**, *16*, 410.
76. Duwensee, H.; Adamovský, M.; Flechsig, G. U.; *Int. J. Electrochem. Sci.* **2007**, *2*, 498.
77. Yosypchuk, B.; Fojta, M.; Havran, L.; Heyrovský, M.; Paleček, E.; *Electroanalysis* **2006**, *18*, 186.
78. Šelešová-Fadrná, R.; Navrátil, T.; Vlček, M.; *Chem. Anal.* **2007**, *52*, 911.
79. Novotný, L.; Havran, L.; Yosypchuk, B.; Fojta, M.; *Electroanalysis* **2000**, *12*, 960.
80. Pecková, K.; Navrátil, T.; Yosypchuk, B.; Moreira, J. C.; Leandro, K. C.; Berek, J.; *Electroanalysis* **2009**, *21*, 1750.
81. Jiranek, I.; Peckova, K.; Kralova, Z.; Moreira, J. C.; Berek, J.; *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 1939.
82. Fischer, J.; Berek, J.; Yosypchuk, B.; Navrátil, T.; *Electroanalysis* **2006**, *18*, 127.
83. Cabalkova, D.; Berek, J.; Fischer, J.; Navrátil, T.; Peckova, K.; Yosypchuk, B.; *Chem. Listy* **2009**, *103*, 236.
84. Pecková, K.; Berek, J.; Navrátil, T.; Yosypchuk, B.; Zima, J.; *Anal. Lett.* **2009**, *42*, 2339.
85. Danhel, A.; Peckova, K.; Cizek, K.; Berek, J.; Zima, J.; Yosypchuk, B.; Navrátil, T.; *Chem. Listy* **2007**, *101*, 144.
86. Berek, J.; Fisher, J.; Navratil, T.; Peckova, K.; Yosypchuk, B.; *Sensors* **2006**, *6*, 445.
87. Vaňková, L.; Maixnerová, L.; Cizek, K.; Fischer, J.; Berek, J.; Navrátil, T.; Yosypchuk, B.; *Chem. Listy* **2006**, *100*, 1105.
88. Berek, J.; Dodova, E.; Navrátil, T.; Yosypchuk, B.; Novotný, L.; Zima, J.; *Electroanalysis* **2003**, *15*, 1778.
89. Novotny, V.; Berek, J.; *Chem. Listy* **2009**, *103*, 217.