

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODO
MODIFICADO COM NANOTUBOS DE
CARBONO E ÁCIDO ASCÓRBICO PARA
DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE COBRE
E CHUMBO EM CACHAÇA**

ELISÂNGELA DE FÁTIMA LISBOA TAVARES

2010

ELISÂNGELA DE FÁTIMA LISBOA TAVARES

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODO MODIFICADO COM
NANOTUBOS DE CARBONO E ÁCIDO ASCÓRBICO PARA
DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE COBRE E CHUMBO EM
CACHAÇA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de “Mestre”.

Orientadora

Profª. Dra. Adelir Aparecida Saczk

LAVRAS
MINAS GERAIS-BRASIL
2010

**Ficha Catalográfica Preparada pela Divisão de Processos Técnicos da
Biblioteca Central da UFLA**

Tavares, Elisângela de Fátima Lisboa.

Desenvolvimento de eletrodo modificado com nanotubos de carbono e ácido ascórbico para determinação simultânea de cobre e chumbo em cachaça / Elisângela de Fátima Lisboa Tavares. – Lavras : UFLA, 2010.

72 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2010.

Orientador: Adelir Aparecida Saczk.

Bibliografia.

1. Eletrodo de pasta de carbono. 2. Métodos eletroanalíticos. 3. Voltametria de onda quadrada. 4. Aguardente. 5. Metais pesados. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 663.53

ELISÂNGELA DE FÁTIMA LISBOA TAVARES

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODO MODIFICADO COM
NANOTUBOS DE CARBONO E ÁCIDO ASCÓRBICO PARA
DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE COBRE E CHUMBO EM
CACHAÇA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de “Mestre”.

APROVADA em 25 de fevereiro de 2010

Prof. Leonardo Luiz Okumura UFV

Profª. Maria das Graças Cardoso UFLA

Profª. Dra. Adelir Aparecida Saczk
UFLA
(Orientadora)

LAVRAS
MINAS GERAIS-BRASIL

A Deus, pelo seu infinito amor

*Ao meu esposo Bruno,
por todo carinho, compreensão, incentivo e apoio.*

*Aos meus pais, Furtunato e Maria das Graças,
pelo apoio e confiança depositada em mim.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida.

Ao meu querido esposo, Bruno, pelo incentivo e carinho.

Aos meus queridos pais, Furtunato e Maria das Graças, aos meus irmãos, as minhas cunhadas e meus cunhados, a minha sogra e a todos os familiares, pelo apoio.

À professora Adelir Aparecida Saczk, pela oportunidade oferecida, pela orientação, convivência, confiança e amizade.

Ao professor Leonardo Luiz Okumura (UFV), pelo acolhimento em seu laboratório e por toda a ajuda para a realização deste trabalho.

À professora Maria das Graças Cardoso, pela disponibilidade e amizade.

Aos colegas do LAFQA/UFLA, em especial ao Jeancarlo, por toda a colaboração a este trabalho.

Ao professor Eduardo Alves, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Aos técnicos do Laboratório Análise Foliar, pelas análises realizadas e aos demais servidores técnicos da Universidade Federal de Lavras, por todo apoio e amizade.

Aos colegas do grupo Geap/UFV, Ana, Rosana, Paulo e Larissa, pela ajuda na realização deste trabalho, pelos momentos de alegria e descontração.

Aos colegas do laboratório, Meiry, Paulo, Sara e o pessoal do tratamento de resíduos, pela convivência e amizade.

Aos colegas do mestrado, pela amizade e convivência.

A todos os professores, em especial a Zuy, que comigo compartilharam uma parcela dos seus conhecimentos.

À Universidade Federal de Lavras e ao Departamento de Química, pela oportunidade da realização do mestrado.

À Fapemig, pelo suporte financeiro.

A todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho, a minha eterna gratidão.

Um cientista em seu laboratório não é um mero técnico: é também uma criança que confronta os fenômenos naturais que o impressionam como faziam os contos de fada.

Marie Curie

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	vii
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	viii
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	viii
RESUMO.....	x
ABSTRACT	xi
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
2.1 Objetivos específicos	3
3 REFERENCIAL TEÓRICO	4
3.1 História e composição da cachaça	4
3.2 Metais em cachaça	8
3.3 Métodos Analíticos para determinação de metais.....	10
3.4 Métodos eletroanalíticos para a determinação de metais em cachaça	13
3.5 Utilização de eletrodo quimicamente modificado	15
3.6 Eletrodo de nanotubos de carbono	17
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	20
4.1 Reagentes e soluções	20
4.2 Preparo dos eletrodos de pasta de carbono modificados com ácido ascórbico e nanotubos de carbono.....	20
4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	22
4.4 Experimentos eletroquímicos	22
4.5 Determinação simultânea de cobre e chumbo	23
4.6 Análises empregando a técnica de FAAS	24
4.7 Amostras de cachaças de cana	24

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	25
5.2 Estudo voltamétrico do eletrodo de pasta de carbono.....	26
5.3 Voltametria de onda quadrada.....	29
5.4 Composição da pasta de carbono.....	33
5.5 Efeito memória.....	36
5.6 Otimização das condições experimentais de análise.....	38
5.6.1 Potencial de depósito.....	38
5.6.2 Tempo de depósito.....	40
5.6.3 Estudo da amplitude.....	42
5.6.4 Influência da frequência.....	44
5.6.5 Efeito do incremento de varredura.....	47
5.6.6 Determinação simultânea de cobre e chumbo em cachaça.....	49
5.6.7 Curva analítica.....	50
5.6.8 Estudo dos interferentes.....	54
5.6.9 Aplicação do método em amostras reais.....	57
6 CONCLUSÕES.....	63
7 RECOMENDAÇÕES FUTURAS.....	64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1 A) SWCNT e B) MWCNT.....	17
FIGURA 2 Esquema da preparação da pasta de carbono.....	21
FIGURA 3 Esquema do eletrodo de pasta de carbono.....	22
FIGURA 4 Microscopia eletrônica de varredura de diferentes eletrodos de pasta de carbono: (a) Grafite, (b) grafite + óleo mineral, (c) grafite + óleo mineral + ácido ascórbico e (d) grafite + óleo mineral + ácido ascórbico + MWCNT.....	26
FIGURA 5 Voltamogramas cíclicos obtido para o eletrodo compósito em solução de Cu^{2+} 1,16 mmol L ⁻¹ e 0,36 mmol L ⁻¹ Pb^{2+} em HCl 1 mol L ⁻¹ , $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$	27
FIGURA 6 Voltamograma cíclico obtido para o eletrodo compósito 10% MWCNT/55% grafite/22% Ac ascórbico/23% óleo (m/m) em solução de Cu^{2+} 1,16 mmol L ⁻¹ e 0,36 mmol L ⁻¹ Pb^{2+} em HCl 1 mol L ⁻¹ , $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$	28
FIGURA 7 Representação esquemática da voltametria de onda quadrada, onde: 1) potencial na forma de onda; 2) escada de potencial; 3) forma de aplicação do potencial na SWV; 4) forma da onda da corrente; 5) sinal da corrente; 6) corrente diferencial e 7) corrente total (SOUZA et al, 2003).....	30
FIGURA 8 Voltamograma de onda quadrada registrado em HCl 1mol L ⁻¹ com $f = 60 \text{ Hz}$ e $A = 20 \text{ mV}$, obtido após as etapas de pré-concentração e redução eletroquímica de	

	Cu ²⁺ e Pb ²⁺ . Pré-concentração: solução 200 mgL ⁻¹ de Cu ²⁺ e Pb ²⁺ , t _{pc} = 300 s, em Eca. Redução: E _{red} = -0,6 V vs. Ag/AgCl _{sat} , t _{red} = 30 s.....	31
FIGURA 9	Voltamograma de onda quadrada registrado em HCl 1 mol L ⁻¹ de solução alcoólica de Cu ²⁺ e Pb ²⁺ 20 mgL ⁻¹ após etapa de depósito com E _d = -0,6 V por 300 s usando f = 60 Hz e A = 20 mV.....	32
FIGURA 10	Voltamogramas de onda quadrada registrados em HCl 1 mol L ⁻¹ após etapa de pré-concentração em circuito aberto (B) de 200 mgL ⁻¹ de cobre e chumbo; e após etapa de depósito (A) de 20 mgL ⁻¹ . Frequência de 60 Hz e amplitude de 20 mV.....	33
FIGURA 11	Voltamogramas de onda quadrada registrados em HCl 1 mol L ⁻¹ na presença de MWCNT (____) e na ausência de MWCNT (.....). Com E _d = - 0,6 V por 300 s e f = 60 Hz.....	34
FIGURA 12	Voltamogramas de onda quadrada registrados em HCl 1 mol L ⁻¹ de 20 mgL ⁻¹ de solução alcoólica de cobre e chumbo. E _d = - 0,6 V por 300 s e f = 60 Hz, A = 20 mV..	35
FIGURA 13	Voltamogramas de onda quadrada registrados com eletrodo em HCl 1 mol L ⁻¹ . (A) após condicionamento (-0,8 V durante 30 s) e depósito (-0,8 V durante 180 s). (B) após nova etapa de condicionamento (-0,8 V durante 30 s) sem etapa de depósito dos íons Cu ²⁺ e Pb ²⁺ . (C) após etapas de condicionamento, depósito e redissolução nas mesmas condições anteriores, seguido de regeneração eletroquímica (+0,3 V durante 30 s) em HCl 1,0 mol L ⁻¹ . Condições: f = 60 Hz, A = 20 mV e ΔE _s = 2 mV.....	37

FIGURA 14	Voltamogramas de onda quadrada, em função da variação do potencial de depósito. $f = 50 \text{ Hz}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ em solução de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$. Cu^{2+} e Pb^{2+} estão na concentração de 50 mgL^{-1}	39
FIGURA 15	Variação de i_p em função do E_d . Correntes de pico obtidas a partir de voltamogramas de onda quadrada, registrados em $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$, com $f = 60 \text{ Hz}$ e $A = 20 \text{ mV}$, após a etapa de depósito a de Cu^{2+} e Pb^{2+} depositados sobre a superfície do eletrodo. $t_d = 60$ segundos em etanol 50% contendo 50 mgL^{-1} de Cu^{2+} e Pb^{2+}	40
FIGURA 16	Voltamogramas de onda quadrada em função da variação do tempo de depósito. $f = 50 \text{ Hz}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ em solução de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$. Cu^{2+} e Pb^{2+} estão na concentração de 50 mgL^{-1}	41
FIGURA 17	Variação de i_p em função do t_d em etanol 50% de 50 mgL^{-1} de Cu^{2+} e Pb^{2+} . $t_{red} = 30 \text{ s}$, $E_{red} = -0,8\text{V}$. Correntes obtidas a partir de voltamogramas de onda quadrada registrados em $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ com $f = 60 \text{ Hz}$, $A = 20 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$	42
FIGURA 18	Voltamogramas de onda quadrada em função da variação da amplitude. $f = 60 \text{ Hz}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ em solução de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$. O Cu^{2+} e Pb^{2+} estão na concentração de 50 mgL^{-1}	43
FIGURA 19	Dependência da intensidade da corrente de pico com a variação de amplitude da SWV, ($f = 60 \text{ Hz}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ em solução de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$. O Cu^{2+} e Pb^{2+} estão na concentração de 50 mgL^{-1}	44

FIGURA 20	Voltamogramas de onda quadrada em função da variação da frequência. $A = 100 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ em solução de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$. O Cu^{2+} e Pb^{2+} estão na concentração de 50 mgL^{-1}	45
FIGURA 21	Dependência da intensidade da corrente de pico com a variação da frequência da SWV, ($A = 100 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ em solução de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$). O Cu^{2+} e Pb^{2+} estão na concentração de 50 mgL^{-1}	46
FIGURA 22	Dependência da frequência de pulso em relação a largura de pico a meia altura para a Cu^{2+} e Pb^{2+}	47
FIGURA 23	Voltamogramas de influência do incremento de varredura da SWV para o Cu^{2+} e Pb^{2+} , 50 mgL^{-1} . ($f = 50 \text{ Hz}$, $A = 100 \text{ mV}$ em solução de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$).....	48
FIGURA 24	Efeito do incremento de varredura sobre as correntes de pico para Cu^{2+} e Pb^{2+} 50 mgL^{-1} em solução de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ com: $A = 100 \text{ mV}$, $f = 50 \text{ Hz}$	48
FIGURA 25	Voltamogramas de onda quadrada na ausência (----) e na presença (—) de 5 mgL^{-1} de cobre e chumbo. Condições: $f = 50 \text{ Hz}$, $A = 100 \text{ mV}$, em $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$.	50
FIGURA 26	Voltamogramas de onda quadrada registrados com o eletrodo em $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$, após depósitos de diferentes concentrações de Cu^{2+} e Pb^{2+} em etanol 50%. $f = 50 \text{ Hz}$, $A = 100 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 9 \text{ mV}$. $T_d = 180 \text{ s}$, $E_{red} = -0,8 \text{ V}$. Regeneração eletroquímica entre as medidas com $E_c = +0,3 \text{ V}$ durante 30 s	51
FIGURA 27	Curva analítica obtida para os íons chumbo em etanol 50%. Valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 20.....	52

FIGURA 28	Curva analítica obtida para os íons cobre em etanol 50%. Valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 20.....	52
FIGURA 29	Variação do sinal relativo obtido em uma solução 5 mgL ⁻¹ de Pb ²⁺ em função da concentração de interferente. Sinais relativos obtidos a partir de voltamogramas de onda quadrada registrados com o CPE-AaCNT em HCl 1 mol L ⁻¹ , $E_d = -0,8$ V e $t_d = 180$ s. Condições voltamétricas: $A = 100$ mV e $f = 50$ Hz.....	55
FIGURA 30	Variação do sinal relativo obtido em uma solução 5 mgL ⁻¹ de Cu ²⁺ em função da concentração de interferente. Sinais relativos obtidos a partir de voltamogramas de onda quadrada registrados com o CPE-AaCNT em HCl 1 mol L ⁻¹ , $E_d = -0,8$ V e $t_d = 180$ s. Condições voltamétricas: $A = 100$ mV e $f = 50$ Hz.....	55
FIGURA 31	Curva de adição de padrão obtida para a determinação de Pb ²⁺ em etanol 50% contendo 1,5 mgL ⁻¹ de Pb ²⁺ e Cu ²⁺ e com a mesma concentração de cada íon interferente. Condições: $E_d = -0,8$ V, $t_d = 180$ s. Valores de i_p obtidos de voltamogramas de onda quadrada registrados com $A = 100$ mV, $f = 50$ Hz. Adições de 50 μ L de uma solução 140 mg L ⁻¹ de Pb ²⁺ e Cu ²⁺ em etanol 50 % a 10 mL da solução.....	56
FIGURA 32	Curva de adição de padrão obtida para a determinação de Cu ²⁺ em etanol 50% contendo 1,5 mgL ⁻¹ de Pb ²⁺ e Cu ²⁺ e com a mesma concentração de cada íon interferente. Condições: $E_d = -0,8$ V, $t_d = 180$ s. Valores de i_p obtidos de voltamogramas de onda quadrada	

	registrados com $A = 100 \text{ mV}$, $f = 50 \text{ Hz}$. Adições de $50 \mu\text{L}$ de uma solução 140 mg L^{-1} de Pb^{2+} e Cu^{2+} em etanol 50% a 10 mL da solução.....	57
FIGURA 33	Voltamograma de onda quadrada registrado com o CPE-AaCNT em $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ após exposição do eletrodo a uma amostra real de cachaça de cana. $E_d = -0,8 \text{ V}$, $t_d = 180 \text{ s}$, $f = 50 \text{ Hz}$	58
FIGURA 34	Voltamogramas de onda quadrada registrados $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ após exposição do eletrodo a amostra comercial de cachaça de cana (—) e após sucessivas adições de padrão (—). Adições de $50 \mu\text{L}$ de uma solução 140 mgL^{-1} de Pb^{2+} e Cu^{2+} a 10 mL da solução. $A = 100 \text{ mV}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $t_d = 180 \text{ s}$, $E_d = -0,8 \text{ V}$	59
FIGURA 35	Curva de adição de padrão obtida para a determinação de Pb^{2+} na amostra de cachaça de cana comercial (amostra E1). Valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 30.....	59
FIGURA 36	Curva de adição de padrão obtida para a determinação de Cu^{2+} na amostra de cachaça de cana comercial (amostra E1). Valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 30.....	60

LISTA DE TABELAS

		Página
TABELA 1	Exemplos de bebidas conhecidas no mundo.....	04
TABELA 2	Composição Típica da aguardente pela legislação brasileira.....	08
TABELA 3	Limites máximos para contaminantes inorgânicos.....	10
TABELA 4	Otimização de parâmetros para determinação simultânea de cobre e chumbo em solução de etanol 50%.....	49
TABELA 5	Resultados experimentais da regressão linear e testes analíticos da curva analítica utilizando a técnica SWV	53
TABELA 6	Determinação de cobre em aguardentes de cana pelo método proposto e por FAAS.....	61
TABELA 7	Determinação de chumbo pelo método proposto.....	62

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AAS	Espectrofotometria de absorção atômica
AaCNT	Ácido ascórbico com nanotubos de carbono
ABRABE	Associação Brasileira de Bebidas
APEX	Agência de Promoção de Exportadores
CPE	Eletrodo de pasta de carbono
CPE – AaCNT	Eletrodo de pasta de carbono modificado com ácido ascórbico e nanotubos de carbono
FAAS	Espectrofotometria de absorção atômica com chama
FENACA	Federação Nacional dos Produtores de Cachaça de Alambique
GEAP	Grupo de Eletroanalítica Aplicada
GFAAS	Espectrofotometria de absorção atômica com atomizador por forno de grafite
LAQFA	Laboratório de Análises Físico-Químicas de Aguardente
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MAPA	Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MWCNT	Nanotubos de carbono de múltiplas faces
RSD	Desvio padrão relativo
SWV	Voltametria de onda quadrada
SWCNT	Nanotubos de carbono de face única
WHO	World health organization

SÍMBOLOS

- E_d – Potencial de depósito
 i_p – Corrente de pico
 t_d – Tempo de depósito
 A – Amplitude
 E_p – Potencial de pico
 n – Número de repetições
 ΔE_s – Potencial de incremento de varredura
 f – Frequência
 $W_{1/2}$ – Largura do pico a meia altura

RESUMO

TAVARES, Elisângela de Fátima Lisboa. **Desenvolvimento de eletrodo modificado com nanotubos de carbono e ácido ascórbico para determinação simultânea de cobre e chumbo em cachaça**. 2010. 72 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG.*

Neste trabalho foi desenvolvido um método eletroanalítico para determinação simultânea de íons cobre e chumbo em aguardentes de cana, empregando um eletrodo de pasta de carbono modificada com ácido ascórbico e nanotubos de carbono (CPE-AaCNT), utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada com redissolução anódica. Foram otimizados os seguintes parâmetros: frequência (50 Hz), amplitude (100 mV) e incremento de varredura (9 mV). As curvas analíticas apresentaram intervalo linear de 0,03 a 6 mgL⁻¹ para o chumbo e de 0,03 a 8,7 mgL⁻¹ para o cobre. Os limites de detecção (LD) foram de 43,5 µgL⁻¹ e 38,5 µgL⁻¹, para o chumbo e o cobre, respectivamente. O método desenvolvido foi aplicado para determinação simultânea de chumbo e cobre em cinco amostras comerciais de aguardentes de cana, sendo os resultados concordantes com os obtidos por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que os CPE-AaCNT podem ser empregados em êxito para a quantificação de cobre e chumbo em amostras comerciais de aguardentes de cana.

* Comitê orientador: Profa. Dra. Adelar Aparecida Saczk – UFLA (Orientadora) e Profa. Dra. Maria das Graças Cardoso – UFLA

ABSTRACT

TAVARES, Elisângela de Fátima Lisboa. **Development of an electrode modified with carbon nanotubes ascorbic acid for simultaneous determination of copper and lead in sugar cane spirits.** 2010. 72 p. Dissertation (Master's in Agrochemistry) – Federal University of Lavras, Lavras, MG.*

An electroanalytical methods for copper and lead simultaneous determination in sugar cane spirit, using an electrode of carbon paste modified with ascorbic acid and carbon nanotubes (CPE - AaCNT) has been developed in this work. The square wave voltammetry with anodic stripping were employed. It was optimized the following parameters: frequency (50 Hz), amplitude (100 mV) and scan increment (9 mV). The analytical curves were linear range from 0.03 to 6 mgL⁻¹ for lead and 0.03 to 8.7 mgL⁻¹ for copper. The limits of detection (LOD) were 43,5 µgL⁻¹ and 38,5 µgL⁻¹ for lead and copper respectively. The developed method was applied to copper and lead simultaneous determination in five commercial sugar cane spirit samples. The obtained results were in good agreement with those obtained by FAAS. The results obtained in this work have shown that CPE-AaCNT can be successfully employed to simultaneous determination of copper and lead in sugar cane spirit samples.

* Orientation committee: Profa. Dra. Adelir Aparecida Saczk – UFLA (Advisor) and Profa. Dra. Maria das Graças Cardoso – UFLA

1 INTRODUÇÃO

A aguardente é a terceira bebida destilada mais consumida no mundo. No Brasil é a primeira e seu consumo é estimado em 1,2 bilhão de litros por ano, gerando 600 mil empregos diretos e indiretos (Agência Nacional de Promoção de Exportadores e Investimentos, APEX Brasil, 2008). Segundo o Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas, SEBRAE - MG (2005), Minas Gerais é o maior produtor de aguardente artesanal do Brasil, respondendo por 44% da produção nacional.

São fabricados 230 milhões de litros de cachaça de alambique anualmente em Minas Gerais, dos quais 100 milhões são produzidos por alambiques informais, que correspondem a 95% dos estabelecimentos mineiros (Conselho Estadual de Política Agrícola, CEPA, 2008).

Há cerca de 5.000 marcas de aguardente disponíveis no mercado. Para fins de comercialização e consumo humano, aspectos toxicológicos e a avaliação dos teores de aditivos incidentais ou acidentais em bebidas devem ser levados em consideração. A demanda por análises químicas de bebidas tem sido crescente nos últimos anos, principalmente pela necessidade de aprimorar o padrão de qualidade e o controle industrial. Somente com um controle de qualidade rigoroso é possível gerenciar a produção e o acompanhamento dos contaminantes, desde a matéria-prima até o produto final (Oshita et al., 2003).

Para se ter um controle de qualidade da cachaça é importante a quantificação de metais com diversas finalidades. A mais importante é a verificação da presença de espécies metálicas (metais pesados) em níveis tóxicos, atendendo às especificações exigidas pela legislação.

Metais pesados são elementos químicos que têm número atômico maior que 20 e peso específico superior a 5 g.cm^{-3} . No entanto, o termo metais

pesados é utilizado para elementos que contaminam o meio ambiente, causando diferentes danos à biota, sendo metais ou ametais, como arsênio ou selênio (Malavolta, 1994). Os principais elementos químicos que se enquadram neste conceito são: alumínio, antimônio, arsênio, cádmio, chumbo, cobre, cobalto, cromo, ferro, manganês, mercúrio, molibdênio, níquel, selênio e zinco (Bremm, 2005).

O chumbo é um metal que não apresenta qualquer benefício ao organismo humano. Ele é altamente reativo e bioacumulativo, sendo, então, um metal perigoso na sua forma catiônica se ligado a cadeias curtas de átomos de carbono (Baird, 2003).

Apesar de apresentar baixa toxicidade, quando o cobre é absorvido em grandes quantidades pode causar vários problemas para a saúde humana, como câibras, vômitos, necrose hepática, anemia hemolítica, inflamações, destruição da vitamina C, doença de Wilson e doenças na artéria coronária (Pinto et al., 2005).

Metais em bebidas alcoólicas são, muitas vezes, determinados pela técnica de absorção atômica ou técnicas de emissão (Pyrzynska, 2007). Porém, o alto custo dos instrumentos envolvidos e o longo tempo necessário para a preparação da amostra, muitas vezes, impede o seu uso generalizado. Métodos eletroanalíticos representam uma opção valiosa para essas análises, pois apresentam resultados compatíveis em termos de precisão, seletividade e praticidade com as técnicas tradicionais de análise (Ibanez et al., 2008).

Atualmente, há vários estudos para tornarem os métodos eletroanalíticos mais acessíveis e de fácil automação. Para isso, tem-se procurado miniaturizar o sistema analítico, produzindo sensores. Os nanotubos de carbono têm se tornado importante ferramenta para a construção de sensores eletroquímicos, pois possuem alta área superficial, estabilidade química e boa condutividade elétrica (Agüí et al., 2008; Balasubramanian & Burghard, 2008). Estes

dispositivos têm características peculiares que os distinguem de métodos instrumentais de largo porte, os quais, por sua vez, são cada vez mais precisos, sensíveis e seletivos (Lowinsohn & Bertotti, 2006).

2 OBJETIVOS

Desenvolver uma metodologia para a determinação simultânea de cobre e chumbo em cachaças de diferentes regiões de Minas Gerais, utilizando um sensor voltamétrico à base de um eletrodo de carbono com nanotubos de carbono e ácido ascórbico.

2.1 Objetivos específicos

- I. Construir um sensor voltamétrico de carbono com nanotubos de carbono capaz de determinar o teor de cobre e chumbo em cachaça de cana, utilizando ácido ascórbico como modificador.
- II. Implantação e validação de um procedimento analítico para a determinação simultânea de Cu (II) e Pb (II), empregando voltametria de redissolução com as técnicas voltamétricas na modalidade de varredura onda quadrada.
- III. Avaliar o potencial eletrocatalítico do eletrodo voltamétrico de nanotubo de carbono.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 História e composição da cachaça

Os primeiros dados históricos sobre bebidas alcoólicas não são precisos. Mas, há relatos, no antigo Egito, de bebidas fermentadas aromatizadas, utilizadas como instrumentos de cura de diversos males e os primeiros a destilar uma bebida foram os alquimistas chineses. No entanto, as descrições mais precisas provêm de autores árabes, que foram os primeiros a fabricar instrumentos para destilação de bebidas. O produto que os árabes obtiveram deste instrumento era uma cachaça denominada *arack* (Montenegro, 2009).

Na Europa, as primeiras menções sobre o álcool datam do século XII (Lima, 2001) e, então, passou-se a transformar a maior parte dos cereais e frutas em destilado, originando em diversas bebidas conhecidas atualmente (Tabela 1) (Montenegro, 2009).

TABELA 1 Exemplos de bebidas conhecidas no mundo

País	Bebida	Produto
Portugal	Bagaceira	Casca de uva
Rússia	Vodka	Centeio
Itália	Grappa	Bagaço de uva
Alemanha	Kirsh	Cereja
Escócia	Uísque	Cevada maltada
Japão	Saquê	Arroz
Brasil	Cachaça	Cana-de-açúcar

A história da cachaça está intimamente ligada à história do Brasil, pois a cana-de-açúcar, que teve origem na Ásia e na Oceania, foi trazida pelos portugueses em meados do século XVI. A aguardente foi produzida como bebida alcoólica a partir da fermentação do melão da cana, antes chamado de garapa azeda (Lima, 2001; Malta, 2006).

Segundo Andrade (2006), a cana utilizada atualmente é fruto do aperfeiçoamento genético, sendo, então, bem diferente das espécies primitivas. A espécie cultivada hoje é originada da espécie *Saccharum Officinarum*, que tem origem na Índia. Mas, há registros de que as primeiras espécies de cana cultivadas na Índia são *S. Sinense* e *S. Baberi*.

De acordo com Bueno (2004), Martin Afonso de Souza foi quem trouxe as primeiras mudas de cana-de-açúcar para o Brasil, numa expedição de 1530-1533. Ele foi o primeiro proprietário de engenho no país, que se chamava Engenho do Governador, situada na Capitania de São Vicente.

O ciclo do Ouro em Minas Gerais atraiu uma grande população, principalmente para a serra do Espinhaço, conhecida pelas temperaturas baixas. O açúcar fazia parte da dieta dos mineiros, na forma de rapadura e cachaça, esta consumida, muitas vezes, para amenizar o frio. Os escravos consumiam a cachaça como suprimento energético, para enfrentar os trabalhos extrativos ou como lenitivo, diante da realidade marcada pela exploração violenta de seu trabalho e pelas condições subumanas de existência (Silva et al., 2007).

Na Semana de Arte Moderna, em 1922, houve um resgate da brasilidade e, então, a cachaça voltou a ser símbolo da cultura brasileira. A partir de então, a cachaça vem trilhando um caminho de crescente importância social, econômica e cultural no cenário agrícola nacional, consolidando-se cada vez mais como um dos principais símbolos do país (Silva et al., 2007).

Segundo os dados da Associação Brasileira de Bebidas, ABRABE (2010), a cachaça é uma bebida tipicamente brasileira sendo produzida em todo

o país. Esta bebida destilada é a primeira mais consumida no Brasil e a terceira mais consumida no mundo.

A legislação brasileira estabelecida pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) define aguardente de Cana como a bebida com graduação alcoólica de 38% a 54% v/v, obtida do destilado alcoólico simples de cana-de-açúcar, podendo ser adicionada de 6 gL⁻¹ de açúcares expressos em sacarose. Atualmente, cachaça é a denominação típica e exclusiva da aguardente de cana produzida no Brasil, com graduação alcoólica de 38% a 48% v/v, à temperatura de 20°C, obtida pela destilação do mosto fermentado do caldo de cana-de-açúcar com características sensoriais peculiares, podendo ser adicionada de açúcares até 6 gL⁻¹, expressos em sacarose (Brasil, 2005).

Feijó & Maciel (2004) classificam a cachaça, de acordo com seu processo de fabricação, como artesanal e industrial. A **cachaça artesanal** é produzida em alambiques e em bateladas, ou seja, enche-se o equipamento com o mosto, destila-se e depois o esvazia completamente. Produzem-se, neste caso, pequenos volumes de cada vez. Já a **cachaça industrial** é produzida em colunas e o fluxo é constante: entra por um lado o mosto fermentado e do outro lado sai a cachaça já destilada, acelerando a produção da bebida. Neste caso, é produzida uma grande quantidade de bebida.

A principal diferença entre a cachaça artesanal e a industrial é o aroma, enquanto a padronização passa a ser uma característica positiva da cachaça industrial em relação à artesanal, requisito básico para uma bebida de exportação (Feijó & Maciel, 2004). Mas, no mercado internacional, a cachaça artesanal tem maior valor agregado. Segundo a Federação Nacional das Associações de Produtores de cachaça de Alambique FENACA, enquanto a cachaça é vendida a US\$0,60/litro, a artesanal tem preço de US\$3,50/litro, significando uma agregação de valor próxima de 480% (Verdi, 2006).

O Brasil exporta em torno de 15 milhões de litros de cachaça por ano, com crescimento anual de 10%, fechando a década com um volume previsto de 42 milhões de litros. Este número é pequeno em comparação com o que é produzido, mas com enorme potencial a ser explorado, considerando-se as tendências e o já comprovado sucesso da bebida no mundo (ABRABE, 2010).

É importante o controle de qualidade da aguardente e, para isso, é necessária uma análise físico-química, pois é preciso conhecer a composição tanto inorgânica (metais, e outros) quanto orgânica (componentes secundários) da mesma (Azevedo et al., 2003).

Para que o Brasil possa competir no mercado internacional com outras bebidas alcoólicas, é necessário que haja um padrão para a composição da aguardente. Para tal, o MAPA estabeleceu o teor limite máximo que deve ser obedecido de diversos compostos orgânicos e inorgânico que fazem parte da composição típica da cachaça. Esses compostos estão listados na Tabela 2.

Há vários compostos inorgânicos provenientes de diversas fontes que podem contaminar a cachaça, tais como cobre, arsênio e chumbo. Diante disso, é necessária a determinação dos teores dessas espécies, para atender às especificações do MAPA.

TABELA 2 Composição típica da cachaça pela legislação brasileira

Composto	Limite máximo
Teor alcoólico	38 a 48 % etanol v/v
Ésteres em acetato de etila	200 mg/100mL de álcool anidro
Acidez volátil em ácido acético	150 mg/100mL de álcool anidro
Aldeídos em aldeído acético	30 mg/100mL de álcool anidro
Furfural e hidroximetilfurfural	5 mg/100mL de álcool anidro
Soma dos álcoois isobutílico (2-metil propanol), isoamílicos (2-metil -1- butanol +3 metil-1-butanol) e n-propílico (1- propanol)	360mg/100mL de álcool anidro
Cobre	5 mg L ⁻¹
Chumbo	200 µg L ⁻¹
Arsênio	100 µg L ⁻¹

Fonte: Brasil, 2005

3.2 Metais em cachaça

Alguns metais, como potássio, cálcio, ferro, sódio, magnésio, zinco, manganês, molibdênio e cobalto, ocorrem naturalmente no caldo de cana. Já outros, como o cobre, acabam entrando em contato com o caldo quando ocorre a fermentação (Bezerra et al., 1999). O emprego de alambiques de cobre é ainda muito difundido na produção de destilados. As razões para seu uso são muito controvertidas e alguns autores atribuem ao cobre o papel de catalisador durante o processo de destilação da cachaça.

O cobre é um elemento essencial ao ser humano, participando de uma variedade de processos metabólicos (Silva, 2007). Várias atividades proteicas são catalisadas por este metal e o excesso dele no organismo pode levar a doenças, como Wilson, Menkes (Cerpa et al., 2005), esclerose, Alzheimer

(Waggoner et al., 1999), epilepsia, melanona e artrite reumática (Sargentelli et al., 1996).

Quando a cachaça é fermentada e destilada em recipientes que não têm cobre em sua constituição, como recipientes de vidro ou inox, o produto final contém compostos sulfurados e a bebida resultante é de baixa qualidade organoléptica. Durante o processo de destilação, forma-se o carbamato básico de cobre conhecido como “azinhavre” $[\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2]$, nas paredes internas dos alambiques de cobre. Este composto é solubilizado pelos vapores alcoólicos ácidos produzidos durante a destilação e por arraste, levando à contaminação da bebida (Lima Neto et al., 1994).

Alguns contaminantes inorgânicos já são controlados pela legislação brasileira. A Portaria SVS/MS nº 685, de 27 de agosto de 1998, fixa limites máximos de tolerância para As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Sb, Se, Sn e Zn, em diversas classes de alimentos e bebidas. Neste cenário sócio-econômico, o monitoramento de metais em cachaças é de grande relevância e o desenvolvimento de métodos analíticos mostra-se bastante promissor (Oshita et al., 2003).

Diante disso, é necessário que a dosagem de espécies tóxicas em produtos de consumo seja feita com diversos objetivos. A composição inorgânica é necessária quando se busca uma possível correlação entre essa composição da bebida e do solo, a composição e o tipo de processamento ou entre a composição da bebida e suas respectivas regiões produtoras (Bezerra et al., 1999).

Os limites máximos para contaminantes inorgânicos estabelecidos pelo Regulamento Técnico estão listados na Tabela 3 (Brasil, 2005).

TABELA 3 Limites máximos para contaminantes inorgânicos

Contaminantes inorgânicos	Limite máximo
Cobre (Cu)	5 mg/L
Chumbo (Pb)	200 µg/L
Arsênio (As)	100 µg/L

Fonte: Brasil, 2005

Apenas o cobre, que é proveniente, principalmente, do material constituído dos alambiques, tem uma legislação que determina os limites especificados que devem ser obedecidos (Brasil, 2005; Cardoso, 2006). As outras espécies, chumbo e arsênio, têm limites sugeridos, mas, em breve, farão parte dos limites especificados que deverão ser obedecidos.

3.3 Métodos Analíticos para determinação de metais

O método oficialmente aceito no Brasil para a determinação de cobre em cachaça é a quantificação espectrofotométrica com dietilditiocarbamato em álcool amílico (Instituto Adolfo Lutz, 1976). Nos Estados Unidos, a Association of Official Analytical Chemists, AOAC (1990) recomenda a espectrometria de absorção atômica em chama (EAA), com os padrões preparados numa mistura 50% v/v de etanol/água.

Azevedo et al. (2003) determinaram cobre em cachaças provenientes de vários lugares do estado de Minas Gerais por meio de um espectrofotômetro na região do visível, em comprimento de onda de 546 nm. Os autores analisaram 45 amostras de cachaças e 6,7% apresentaram teores acima do permitido pelo MAPA.

Para a determinação de Cu e Zn em cachaça, Pinto et al. (2005) utilizaram a espectrometria de absorção atômica com chama, utilizando a

metodologia de adição de padrão. Para os metais estudados, as curvas analíticas apresentaram coeficientes de correlação linear maiores que 0,999. A metodologia apresentou boa exatidão com resultados de recuperação de 86,2% a 126,3%, para Cu e de 87,0% a 96,5%, para Zn. Os limites de detecção para Cu e Zn foram de 0,06 e 0,006 mg L⁻¹, respectivamente. Em todas as amostras analisadas, a concentração foi de 21,83 mgL⁻¹ para Cu e 3,64 mgL⁻¹ para Zn, enquanto os desvios padrão relativos (RSD) variaram de 0,32% a 9,82% e de 0,36% a 4,98%, para Cu e Zn, respectivamente.

Oshita et al. (2003) estudaram a determinação direta e simultânea dos elementos Al, Fe, Mn, Ni e As em cachaça, utilizando a técnica espectrometria de absorção atômica em forno de grafite, tendo como modificador o tungstênio com coinjeção de Pd(NO₃)₂ e Mg(NO₃)₂. Para que não houvesse acúmulo de paládio, foi utilizado Mg(NO₃)₂ e o recobrimento à base de tungstênio aumentou a vida útil do tubo de grafite, proporcionando uma redução significativa nos custos analíticos. Os limites de detecção para os teores de As e Ni em amostras de cachaças foram muito aquém dos teores máximos permitidos pela legislação (ANVISA), que são de 0,1 mg L⁻¹ para o As e de 3,0 mg L⁻¹ para o Ni. Os demais elementos não fazem parte da legislação vigente, no entanto, há certo interesse no controle de Fe, pois ele pode alterar as propriedades organolépticas da bebida e do Al, por ser um elemento prejudicial à saúde humana.

O espectrômetro de emissão atômica baseado em plasma indutivamente carregado (ICP-AES) foi utilizado, por Silva et al. (2004), para determinar metais (Ni, Cu, Pb, Cd, Fe, Zn, Cr), S e As em amostras de rejeito do beneficiamento de minério de ouro proveniente de uma jazida de Minas Gerais. O rejeito apresentou altos teores de arsênio, no entanto, este valor pode ser maior devido à perda de resultantes da volatilização. Este método de extração foi desenvolvido para solos agrícolas e, então, adaptado para rejeitos de mineração.

Portanto, é necessário cuidado na interpretação dos resultados. Mesmo assim, este trabalho é um referencial importante nesta caracterização.

Para a determinação de cobre em cachaças produzidas em Minas Gerais, Labanca et al. (2006) utilizaram um espectrômetro de absorção atômica. Foram analisadas 71 amostras de diversas regiões e os teores de cobre encontrados variaram de 0,05 a 8,1 mgL⁻¹. Os autores observaram que 7% das amostras analisadas não atenderam à legislação brasileira (máximo 5mgL⁻¹ de cobre). No entanto, 49,3% das amostras não atendem à legislação internacional (máximo 2 mgL⁻¹ de cobre).

Caldas et al. (2009) estudaram o efeito dos modificadores nitrato de paládio e magnésio na determinação simultânea de As, Cu e Pb por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. As curvas analíticas foram construídas nos seguintes intervalos: de 0 a 30 µgL⁻¹, para o As, de 0 a 1,5 mgL⁻¹, para o Cu e de 0 a 60 µgL⁻¹, para o Pb, sendo todos os coeficientes de correlação linear superior a 0,999. Os limites de detecção foram 1,3 µgL⁻¹, 140 µgL⁻¹ e 0,9 µgL⁻¹, para o As, Cu e Pb, respectivamente. Recuperações das amostras fortificadas variaram de 96%-106% (As), de 97%-112% (Cu) e de 92%-108% (Pb).

Peña et al. (2004) determinaram chumbo em cachaças de cana produzidas na Venezuela, com base em um sistema de fluxo contínuo, levando à formação de um quelato neutro entre chumbo e pirrolidina ditiocarbamato de amônio e adsorção em uma minicoluna contendo zeólita sódica sintética do tipo Y e posterior eluição com metil isobutilcetona e determinação por espectrometria de absorção atômica. O limite de detecção encontrado foi de 1,4 a 3,5 µgL⁻¹, dependendo da composição da matriz. O teor de chumbo encontrado em 28 amostras analisadas variou de 12,6 a 370 µgL⁻¹.

Na determinação de Cu e Fe em cachaças, Catarino et al. (2003) usaram um espectrofotômetro de absorção atômica sem a eliminação prévia do álcool.

Os limites de detecção encontrados pelos autores foram de $0,04 \text{ mgL}^{-1}$, para o Cu, com coeficiente de correlação linear de 0,9994 e de $0,16 \text{ mgL}^{-1}$, para o Fé, com coeficiente de correlação linear de 0,9998. As taxas de recuperação foram de 91% a 99% para o cobre e de 95% a 120% para o ferro. O método proposto mostrou-se eficiente para a determinação do cobre em cachaça, mas, para o ferro, mostrou-se inadequado, pois não permitiu quantificação inferior a $0,48 \text{ mgL}^{-1}$. Os autores sugerem que a eliminação do álcool pode ser a solução.

Os métodos convencionais, como espectroscopia de absorção atômica, fornecem informações importantes sobre cobre e chumbo. As técnicas eletroquímicas desenvolvidas apresentam vantagens em relação a estes métodos, por serem relativamente simples e baratos, com ótima sensibilidade (He et al., 2004).

3.4 Métodos eletroanalíticos para a determinação de metais em cachaça

Embora o uso de técnicas espectroanalíticas como UV-visível e absorção atômica estejam sendo empregadas para a determinação de cobre em cachaça, um grande número de trabalhos tem relatado o uso das técnicas eletroquímicas para a análise de metais em bebidas alcoólicas (Barbeira & Stradiotto, 1999).

Segundo Silva et al. (2009), as técnicas eletroquímicas são mais rápidas e baratas quando comparadas com técnicas instrumentais, como espectrometria de absorção atômica e plasma indutivamente acoplado na determinação de íons metálicos. Dentre as técnicas eletroquímicas, a voltametria é considerada uma metodologia versátil, permitindo determinações simultâneas de vários metais.

Barbeira & Stradiotto (1998) determinaram traços, simultaneamente, de zinco, chumbo e cobre em amostras de uísque utilizando a técnica de voltametria de redissolução anódica com eletrodo gotejante de mercúrio. A escolha da técnica de redissolução anódica minimizou a influência de teores orgânicos

presentes na matriz e garantiu boa reprodutibilidade nas medidas. A confiabilidade do método foi testada comparando-se com a espectroscopia de absorção atômica com diferença apenas de 10%. O método permitiu a determinação simultânea de íons metálicos, na ordem de concentração de $\mu\text{g L}^{-1}$.

Carreon-Alvarez et al. (2008) determinaram o teor de cobre em tequila por voltametria de redissolução anódica, utilizando como eletrodo de trabalho o eletrodo de platina. A curva analítica foi construída num intervalo de 2 a 8 ppm de Cu, com coeficiente de correlação de 0,9999. O intervalo de recuperação obtido das amostras foi de 91,54% a 119,56%.

Para a determinação de traços de zinco, chumbo e cobre em cachaça a partir de diferentes fontes, comerciais, artesanais e bebidas envelhecidas, Barbeira et al. (1995) usaram a técnica de voltametria de redissolução anódica com eletrodo gotejante de mercúrio. As medidas foram realizadas diretamente, sem prévio tratamento de amostra e ausência de eletrólito de suporte. O procedimento permitiu determinação de íons metálicos na ordem de concentração de $\mu\text{g L}^{-1}$ e o método foi comparado com a técnica de espectroscopia de absorção atômica.

Küchler & Silva (1999) determinaram cobre em amostras de cachaça pelo método de titulação potenciométrica com EDTA, utilizando um eletrodo seletivo de cobre de membrana. O limite de detecção encontrado foi de $0,03 \text{ mgL}^{-1}$, para uma faixa de linearidade que variou de 10^{-6} a $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados obtidos apresentaram-se de acordo com aqueles encontrados pela FAAS.

Apesar de toda a versatilidade dos métodos eletroquímicos para a determinação de metais, nestes existem algumas desvantagens em relação aos métodos espectroscópicos. A perda e a não reprodução das medidas ocasionadas pela interação do eletrodo com a amostra estão entre os principais problemas desta técnica (Lowinsohn & Bertotti, 2006). Diante disso, tem crescido cada vez

mais a busca por construção de sensores que tenham estabilidade, seletividade e também alta sensibilidade (Freire et al., 2003).

3.5 Utilização de eletrodo quimicamente modificado

Os eletrodos quimicamente modificados (EQM) são ferramentas analíticas úteis que oferecem elevadas sensibilidade e seletividade. Os polímeros que têm sido utilizados como modificadores são resinas epóxi, silicone, poliéster, poliuretano e teflon[®] (Khan & Khoo, 1996; Pereira et al., 2002; Freire et al., 2003).

Anand & Srivastava (1997) fizeram um estudo para melhorar as propriedades térmicas e químicas de resina de epóxi, usando como modificador o acrilato de arsênio (AsA₃). Estes autores verificaram que as resinas são estáveis até a temperatura de 258°C; já as resinas modificadas sofrem decomposição rápida de 300° a 400°C, apresentando perda de massa inicial (0,3%-5%), nas temperaturas de 130° a 258°C.

Khan & Khoo (1996) construíram um sensor, utilizando uma mistura de pó de grafite com o epóxi, para a determinação de mercúrio por voltametria de redissolução. Nesse estudo, o modificador usado foi o 2-mercaptobenzothiazole. Os resultados obtidos mostraram que o eletrodo apresentou boa estabilidade e vida útil prolongada. Verificou-se que os resultados obtidos (5,1 µg L⁻¹, o RDS 3,71%, n = 6) para o Hg (II) estavam de acordo com o valor certificado (5,0 µg L⁻¹).

Freire et al. (2003) sugeriram o emprego de monocamadas auto-organizadas (SAMs) para a construção de sensores eletroquímicos. Esse tipo de modificação emprega camadas monomoleculares que exibem alta organização e são formadas espontaneamente, como consequência da imersão de uma superfície sólida em solução constituída de moléculas anfóteras. Esta técnica pode ser empregada na confecção de eletrodos seletivos e sensíveis.

Takeuchi et al. (2007) determinaram o teor cobre em etanol combustível, utilizando um eletrodo de pasta de carbono à base de parafina sólida modificada com sílica 2-aminotiazol organofuncionalizada. Neste trabalho, verificou-se que a parafina tornou a pasta de carbono mais rígida e estável ao etanol, permitindo a determinação de Cu^{2+} em amostras etanólicas. A modificação usando 2-aminotiazol mostrou-se eficiente na pré-concentração de Cu^{2+} , desde que acompanhada pelo método de adição de padrão para minimizar a interferência de outros íons. Verificou-se que os resultados obtidos foram bons e estão de acordo com aqueles obtidos com FAAS, mostrando que o eletrodo pode ser utilizado para a determinação de Cu^{2+} em amostras de etanol combustível comercial.

Janegitz et al. (2007) determinaram o teor cobre em águas residuais empregando um eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana utilizando a técnica voltametria de redissolução anódica. O eletrodo escolhido apresentava a seguinte composição: 60% de pó de grafite, 25% de quitosana e 15% de óleo mineral. O intervalo de concentração estudado foi de 2×10^{-7} a $7,4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, com limite de detecção igual a $8,3 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e coeficiente de correlação linear 0,994.

Para determinar simultaneamente cobre, chumbo e mercúrio em amostras de águas naturais e cachaça, Cesarino et al. (2008) utilizaram um eletrodo de pasta de carbono modificada com sílica organofuncionalizada SBA-15, por voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial. Neste caso, os metais são complexados com 2-benzotiazoltiol e pré-concentrados na superfície do eletrodo, em um potencial de -0,8V. Os limites de detecção encontrados pelos autores foram $4,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ (Pb^{2+}), $2,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (Cu^{2+}) e $4,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (Hg^{2+}). Os resultados indicam que este eletrodo é sensível e eficaz para a determinação simultânea de Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} , nas amostras analisadas.

3.6 Eletrodo de nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono podem ser divididos em dois grupos: de camada única (*single-walled carbon nanotubes* ou SWCNTs) e múltiplas camadas (*multi-walled carbon nanotubes* MWCNTs) (Figuras 1A e 1B, respectivamente). Os MWCNTs apresentam comprimento superior a 10 micrômetros e diâmetros que variam de 10 a 50 nm e são constituídos de 2 a 40 camadas de grafenos concêntricos que se distanciam entre si por 0,34 nm. Os SWCNTs são mais finos e apresentam diâmetro variando entre 1 e 5 nm, sendo formados por uma única folha de grafeno (Zarbin, 2007).

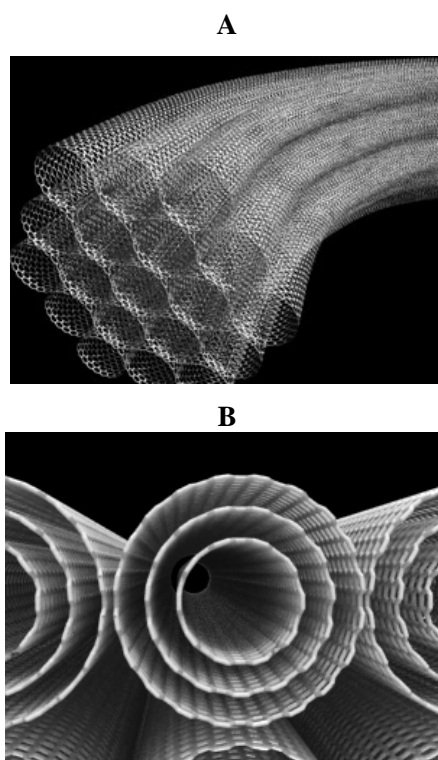


FIGURA 1 A) SWCNT e B) MWCNT

Segundo Romero et al. (2001), existem vários métodos de produção de nanotubos de carbono de parede simples (NCPS), dos quais os principais são descarga por arco elétrico e ablação por laser, ambos numa atmosfera de hélio a baixa pressão para atingir melhores rendimentos de produção. Neste trabalho, foram produzidos feixes de NCPS num reator baseado no arco de descarga numa atmosfera de hélio a baixa pressão, em corrente de 120 A e à pressão de 400 torr. Foram realizados dois experimentos, utilizando como catalisadores os compostos Zr (Fe_{0,5} Ni_{0,5})₂ e Zr (Co_{0,5} Ni_{0,5})₂. As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão. Com isso, o reator utilizado permitiu produzir feixes de NCPS contendo 6 a 8 nanotubos com diâmetro de 1,4 nm, tal como confirmado por espectroscopia Raman.

Compósitos de nanotubos de carbono (NTC) poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) P(EPI-co-EO) foram caracterizados por Amaral et al. (2006) para utilização em dispositivos supercapacitores. Medidas de condutividade iônica do eletrólito sólido polimérico (ESP) mostraram um aumento acentuado de energia de ativação a partir de 6% m/m LiClO₄ e condutividade máxima de $\sigma = 1,2 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ para 10% m/m LiClO₄.

Na construção de eletrodos, os nanotubos de carbono, tanto de parede simples quanto de paredes múltiplas, podem substituir o pó de grafite, sendo misturados diretamente ao aglutinante (parafina, silicone, óleo mineral, epóxi). Podem ser utilizados também como componentes adicionais (modificador) ou, ainda, misturados com outras substâncias, com o objetivo de aumentar seu efeito electrocatalítico (Svancara et al., 2009).

Os CNTs têm sido empregados na modificação da superfície de eletrodos de trabalho, como de carbono vítreo (Trojanowicz, 2006) ou construindo um eletrodo de pasta (Britto et al., 1996).

Yu et al. (2008) fabricaram um eletrodo modificado com nanotubos de carbono-ouro para a determinação de ácido mefenâmico. Para a obtenção de um filme mais estável, adicionou-se fosfato ácido de dihexadecil (DHP) e este apresentou uma estrutura em rede e boa transferência de elétrons. O ácido mefenâmico apresentou um pico anódico irreversível muito maior que para o eletrodo de carbono vítreo. Isso ocorreu devido à oxidação do ácido mefenâmico. No intervalo de $1,0 \times 10^{-7}$ a $2,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, a corrente de pico anódica foi linear à concentração do ácido. O limite de detecção foi estimado em 1×10^{-8} mol L⁻¹, após 120 segundos de pré-concentração.

Para a determinação de traços de metais (chumbo, cádmio e zinco) por voltametria de redissolução anódica, Hwang et al. (2008) utilizaram um eletrodo de nanotubos de carbono modificado com filme de bismuto. Para as análises, foi utilizado um tampão de acetato 0,1 M em pH 4,5 e foram estudados os seguintes parâmetros: potencial de pré-concentração (-1,6 a -0,8 V), concentração de bismuto (0,1 a 2,5 mgL⁻¹), rotação (0 a 1.400 rpm) e tempo de pré-concentração (120 a 300 segundos). A determinação simultânea de chumbo, cádmio e zinco foi realizada por voltametria de onda quadrada. O pico de resposta aumentou linearmente com a concentração do metal no intervalo de 2-100 µgL⁻¹ para o chumbo, 0,7 µgL⁻¹ para o cádmio e 12 µgL⁻¹ para o zinco.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes e soluções

Todos os produtos e reagentes químicos utilizados foram de qualidade analítica, sem nenhuma purificação adicional. As soluções aquosas foram preparadas com água purificada por um sistema Milli-Q. Nos experimentos eletroquímicos, foram utilizadas soluções estoque recém-preparadas dos íons metálicos.

Uma solução de HCl 1 mol L⁻¹ foi preparada como eletrólito de suporte para a determinação de Cu e Pb. As soluções estoque de Cu(II) e Pb(II) foram preparadas, inicialmente, à concentração de 1.000 mgL⁻¹, a partir de nitratos de cobre (Synth), chumbo (Vetec), ferro (Synth) e cloreto de zinco (Synth), sendo a dissolução realizada em água ultrapura ou solução 50% de etanol PA (Qhemis).

As soluções estoque, com padrões de Cu(II), Pb(II), Fe(III) e Zn(II), serviram de base para as futuras diluições que foram empregadas no decorrer do experimento.

4.2 Preparo dos eletrodos de pasta de carbono modificados com ácido ascórbico e nanotubos de carbono

Os eletrodos de trabalho foram construídos a partir de uma adaptação de Takeuchi (2007). Para o preparo destes, foi utilizado, como aglutinante, o óleo mineral (Vetec) e as seguintes composições.

- **eletrodo 1:** 60% pó de carbono (Synth), 25% ácido ascórbico (Sigma-Aldrich) e 15% óleo mineral (Vetec);
- **eletrodo 2:** 50% pó de carbono, 10% MWCNT (Nanolab), 25% ácido ascórbico e 15% óleo mineral;
- **eletrodo 3:** 45% pó de carbono, 10% MWCNT, 23% ácido ascórbico e 22% óleo mineral.

O pó de grafite, o ácido ascórbico e os MWCNT foram homogeneizados em um béquer, utilizando-se um bastão de vidro. Posteriormente, foi adicionado, gota a gota, o óleo mineral. Adicionaram-se à mistura aproximadamente 10 mL de hexano, deixando-a sob agitação constante até a total evaporação do solvente Figura 2.

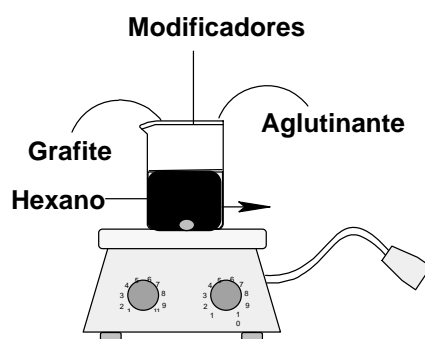


FIGURA 2 Esquema da preparação da pasta de carbono

A pasta obtida por esse procedimento foi introduzida em um tubo de vidro, como mostrado na Figura 3 e o contato elétrico foi feito por meio de um fio de cobre.

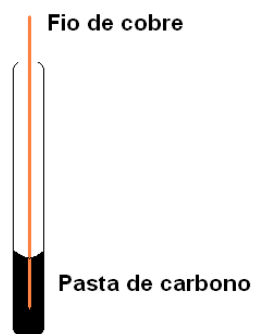


FIGURA 3 Esquema do eletrodo de pasta de carbono.

4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As pastas foram analisadas por MEV para análise da estrutura e área superficial. Para a obtenção das micrografias, as pastas foram montadas em suporte de alumínio (*stubs*), com uma fita de carbono dupla face sobre uma película de papel alumínio e observadas em microscópio eletrônico de varredura Leo Evo 40XVP, utilizando a tensão de 25 kV.

4.4 Experimentos eletroquímicos

As técnicas eletroquímicas nas modalidades de voltametria cíclica e onda quadrada foram empregadas nos estudos realizados e na identificação de cobre e chumbo, simultaneamente. A metodologia eletroanalítica proposta visa informar a presença desses contaminantes presentes nas amostras comerciais, bem como a quantificação dessas substâncias.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato microautolab III acoplado a um microcomputador e gerenciado pelo software GPES 4.9. Foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de 3 eletrodos, com capacidade de 20 mL. O eletrodo de referência

empregado foi um eletrodo de Ag/AgCl sat e, como eletrodo auxiliar, utilizou-se um eletrodo de platina. Como eletrodo de trabalho foram utilizados os CPE-AaCNT.

4.5 Determinação simultânea de cobre e chumbo

O método eletroanalítico desenvolvido para a determinação simultânea de cobre e chumbo consiste de três etapas: depósito, redissolução anódica e renovação da superfície eletródica. Os parâmetros otimizados foram: potencial de depósito (-0,45 a 0,9 V), tempo de depósito (30 a 360 segundos), amplitude (10 a 100 mV), frequência (10 a 100 Hz) e incremento de varredura (1 a 10 mV). Estudou-se, ainda, a eficiência da pré-concentração e do depósito.

Realizou-se a etapa de pré-concentração segundo o seguinte procedimento:

- o eletrodo de trabalho foi imerso em uma solução etanólica 50% contendo Cu^{2+} e Pb^{2+} ou em uma amostra comercial de cachaça, por um determinado intervalo de tempo. A pré-concentração foi realizada em potencial de circuito aberto (E_{ca}) e sob agitação constante;
- após a pré-concentração, o eletrodo foi lavado com água ultrapura e transferido para uma célula eletroquímica e foi então realizada a detecção voltamétrica simultânea do Cu^{2+} e Pb^{2+} , por meio do monitoramento dos picos de redissolução anódica.

O depósito foi estudado de acordo com o seguinte procedimento:

- o eletrodo de trabalho foi imerso em uma solução etanólica 50% contendo Cu^{2+} e Pb^{2+} ou em uma amostra comercial de cachaça e, então, aplicou-se um potencial por um determinado intervalo de tempo;
- após a etapa de depósito, realizou-se a detecção voltamétrica simultânea do Cu^{2+} e Pb^{2+} , por meio do monitoramento dos picos de redissolução anódica.

4.6 Análises empregando a técnica de FAAS

Como método comparativo, aplicou-se a técnica de FAAS aos métodos desenvolvidos para a determinação de cobre e chumbo, respectivamente. Nesses experimentos, foi empregado um espectrofotômetro de absorção atômica Carl Zeiss Jena AAS 4.

Para análise das amostras comerciais de cachaça de cana seguiu-se o seguinte procedimento: uma amostra de 50 mL teve o seu volume reduzido a 10 mL, em banho-maria e, após o seu resfriamento, teve o seu volume completado para 50 mL com água ultrapura.

4.7 Amostras de cachaças de cana

As amostras de cachaças foram cedidas pelo Laboratório de Análises Físico-Química de Aguardente, no Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras (LAFQA/DQI/UFLA) e armazenadas sem nenhum tratamento prévio.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para o estudo do efeito da presença dos nanotubos na pasta de carbono, realizou-se o estudo, por microscopia eletrônica de varredura, no Departamento de Fitopatologia da Universidade Federal de Lavras, das seguintes composições de pastas de carbono (Figura 4):

- grafite
- grafite + óleo mineral
- grafite + óleo mineral + ácido ascórbico
- grafite + óleo mineral + ácido ascórbico + MWCNT

Observa-se, na Figura 4, que, ao adicionar óleo mineral ao grafite, há uma organização das partículas, formando aglomerados. Quando são acrescentados o ácido ascórbico e o MWCNT, esses aglomerados apresentam-se em forma de partículas esféricas de tamanhos irregulares. Verifica-se, ainda, que há um aumento da área superficial do eletrodo.

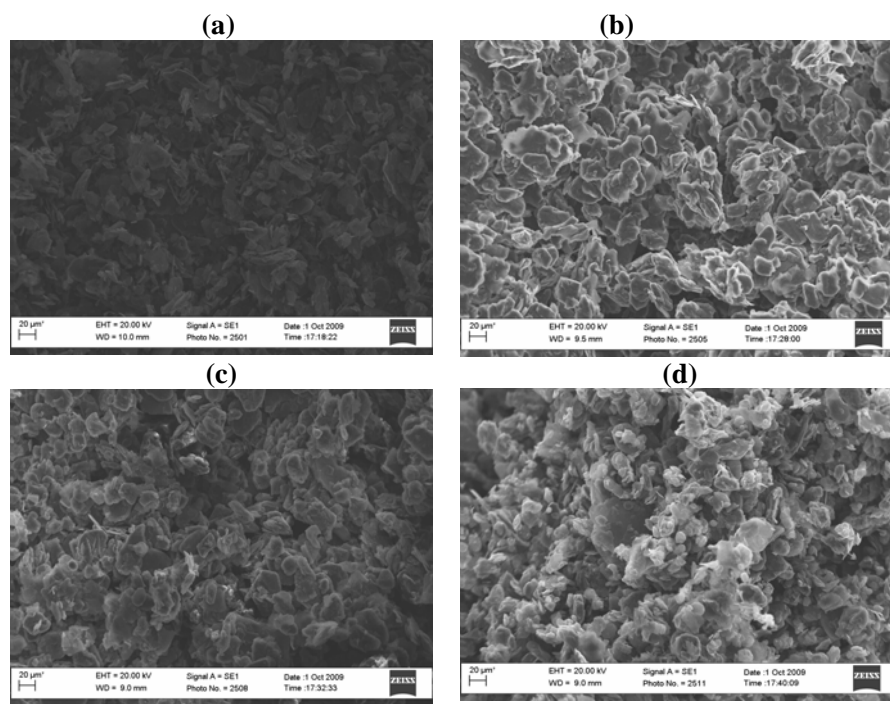


FIGURA 4 Microscopia eletrônica de varredura de diferentes eletrodos de pasta de carbono: (a) grafite, (b) grafite + óleo mineral, (c) grafite + óleo mineral + ácido ascórbico e (d) grafite + óleo mineral + ácido ascórbico + MWCNT

5.2 Estudo voltamétrico do eletrodo de pasta de carbono

Para estabelecer os potenciais redox do cobre e do chumbo, foi realizado um estudo cíclico voltamétrico do CPE-AaCNT, utilizando a composição do eletrodo composto por 55% de grafite, 10% de MWCNT, 22% de ácido ascórbico e 23% de óleo mineral, a fim de verificar se haveria resposta dos eletrodos para esses metais. Foram registrados voltamogramas cíclicos contendo 74 mgL^{-1} ($1,16 \text{ mmol L}^{-1}$) de Cu (II) e 74 mgL^{-1} ($0,36 \text{ mmol L}^{-1}$) de Pb (II) em HCl 1 mol L^{-1} (Figura 5).

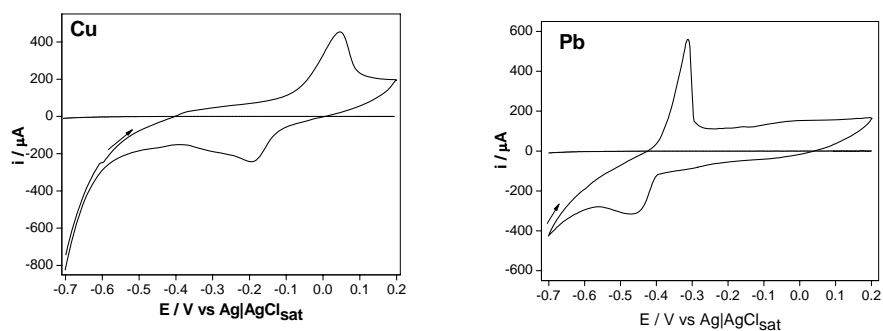


FIGURA 5 Voltamogramas cíclicos obtido para o eletrodo composto em solução de Cu^{2+} 1,16 mmol L⁻¹ e 0,36 mmol L⁻¹ Pb^{2+} em HCl 1 mol L⁻¹, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

Os voltamogramas cíclicos mostrados na Figura 5 apresentam, para o cobre, um pico catódico em -0,19 V, que está associado à redução de Cu^{2+} a Cu^0 , e um pico anódico em 0,045 V, que pode ser atribuído à oxidação do cobre previamente reduzido na superfície do eletrodo, durante a varredura catódica. Apresenta também, para o chumbo, um pico catódico em -0,46 V, que pode ser atribuído à redução do Pb^{2+} a Pb^0 e um pico anódico em -0,31 V, que pode ser atribuído à oxidação do chumbo previamente reduzido na superfície do eletrodo, durante a varredura catódica.

No intuito de utilizar os CPE-AaCNT na determinação simultânea de cobre e chumbo em cachaça, registrou-se voltamograma cíclico com ambos os metais em solução (Figura 6).

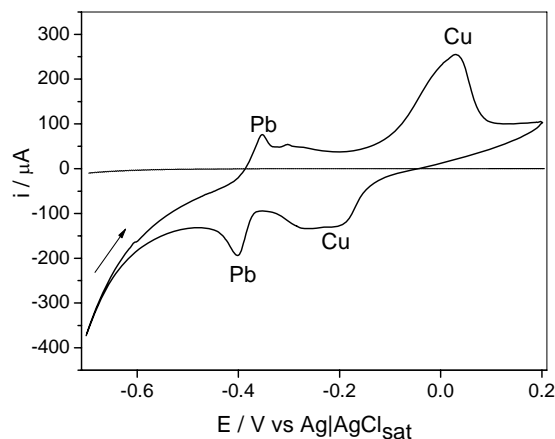


FIGURA 6 Voltamograma cíclico obtido para o eletrodo composto 10% MWCNT/55% grafite/22% Ac ascórbico/23% óleo (m/m) em solução de Cu^{2+} 1,16 mmol L⁻¹ e 0,36 mmol L⁻¹ Pb^{2+} em HCl 1 mol L⁻¹, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

No voltamograma apresentado na Figura 6 verifica-se que os metais cobre e chumbo podem ser determinados simultaneamente pelo eletrodo proposto. Observa-se, ainda, que há grande variação nos potenciais redox dos metais.

Depois de verificada a possibilidade de determinação simultânea de cobre e chumbo, foram registrados voltamogramas de redissolução anódica na modalidade onda quadrada, após uma etapa de deposição ou pré-concentração. Com base nos voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 6, o potencial inicialmente escolhido para a redução dos íons cobre e chumbo foi de -0,6 V, pois este potencial é mais negativo que os potenciais de redução destes metais, garantindo, assim, a completa redução dos metais em solução na superfície do eletrodo para posterior análise.

5.3 Voltametria de onda quadrada

A voltametria de onda quadrada, ou SWV, do inglês *square wave voltammetry*, é uma das técnicas voltamétricas de pulso mais rápidas e sensíveis. Os limites de detecção podem ser comparados aos das técnicas cromatográficas e espectroscópicas (Souza et al., 2003).

A voltametria de onda quadrada envolve uma variação de potencial na forma de escada (*staircase*). Segundo Silva (2006), neste caso, aplicam-se pulsos de potenciais de altura A (amplitude) constante em uma escada de potenciais com largura ΔE_s (incremento de varredura) e duração τ , como mostrado na Figura 7. A corrente é medida duas vezes, uma ao final do pulso direto, quando a direção do pulso é a mesma da varredura, e outro ao final do pulso reverso, onde a direção do pulso é contrária à direção da varredura. O voltamograma resultante consiste da diferença entre essas duas correntes versus a rampa de potencial aplicado.

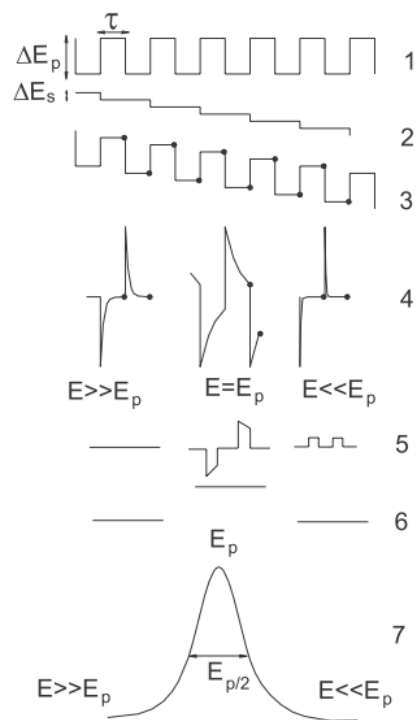


FIGURA 7 Representação esquemática da voltametria de onda quadrada, em que: 1) potencial na forma de onda; 2) escada de potencial; 3) forma de aplicação do potencial na SWV; 4) forma da onda da corrente; 5) sinal da corrente; 6) corrente diferencial e 7) corrente total (Souza et al., 2003).

Para o estudo da resposta do eletrodo CPE-AaCNT usando a técnica da onda quadrada, foram testados dois métodos, descritos a seguir.

- **Pré-concentração dos metais**

Para avaliar a resposta dos CPE-AaCNT após a pré-concentração de Cu^{2+} e Pb^{2+} , foi utilizada a técnica de voltametria de onda quadrada em HCl 1 mol L^{-1} , com frequência (f) igual a 60 Hz e amplitude (A) igual a 20 mV . A pré-

concentração foi realizada em uma solução alcoólica de Cu^{2+} e Pb^{2+} 200 mgL^{-1} , em potencial de circuito aberto (Eca) por 300 s e sob agitação constante. A redução eletroquímica dos íons na superfície do eletrodo foi realizada aplicando-se $-0,6 \text{ V}$ por 30 segundos. Após esta etapa, registrou-se o voltamograma de redissolução anódica mostrado na Figura 8.

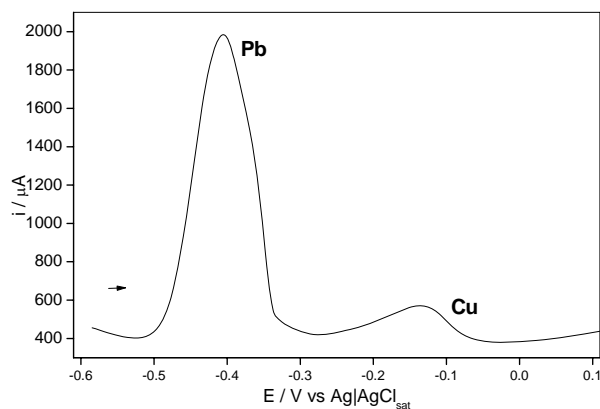


FIGURA 8 Voltamograma de onda quadrada registrado em $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ com $f = 60 \text{ Hz}$ e $A = 20 \text{ mV}$, obtido após as etapas de pré-concentração e redução eletroquímica de Cu^{2+} e Pb^{2+} . Pré-concentração: solução 200 mgL^{-1} de Cu^{2+} e Pb^{2+} , $t_{\text{pc}} = 300 \text{ s}$, em Eca. Redução: $E_{\text{red}} = -0,6 \text{ V vs. Ag/AgCl}_{\text{sat}}$, $t_{\text{red}} = 30 \text{ segundos}$.

No voltamograma da Figura 8 foi observado que o eletrodo proposto possui capacidade de pré-concentrar os metais em circuito aberto, sem a necessidade do uso de um eletrólito de suporte que estava contido em outra célula eletroquímica.

- **Depósito dos metais no eletrodo**

Para avaliar a resposta do eletrodo CPE-AaCNT após uma etapa de depósito de Cu^{2+} e Pb^{2+} , foi utilizada a técnica de voltametria de onda quadrada em $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$, com $f = 60$ e $A = 20 \text{ mV}$. O potencial de depósito aplicado foi $-0,6 \text{ V}$ por 300 segundos. O voltamograma de redissolução anódica após a etapa de depósito é mostrado na Figura 9.

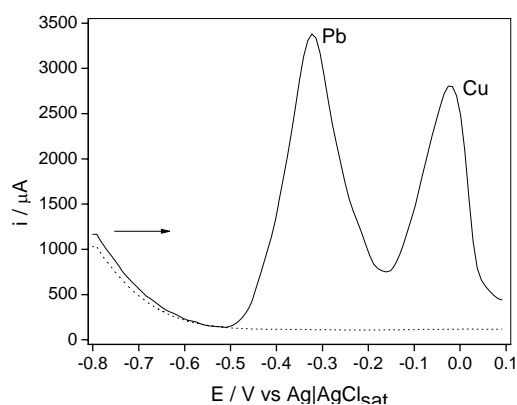


FIGURA 9 Voltamograma de onda quadrada registrado em $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ de solução alcoólica de Cu^{2+} e $\text{Pb}^{2+} 20 \text{ mgL}^{-1}$, após etapa de depósito com $E_d = -0,6 \text{ V}$ por 300 segundos, usando $f = 60 \text{ Hz}$ e $A = 20 \text{ mV}$.

Ao utilizar uma etapa de depósito, verifica-se que o eletrodo proposto também pode ser utilizado para determinar os metais simultaneamente, com a vantagem de favorecer os dois metais durante a determinação. Isso mostra que há uma diminuição da interferência de um metal no outro, durante a determinação.

Uma comparação entre a etapa de pré-concentração em circuito aberto com a etapa de depósito pode ser vista na Figura 10.

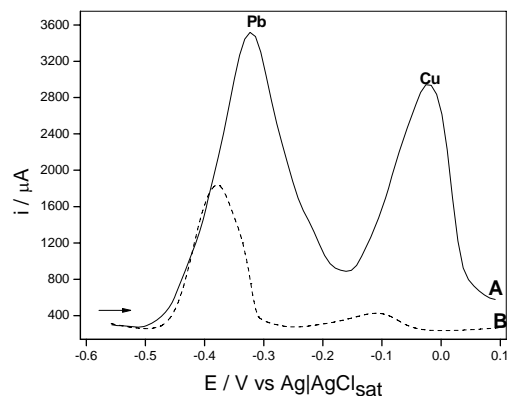


FIGURA 10 Voltamogramas de onda quadrada registrados em HCl 1mol L⁻¹ após etapa de pré-concentração em circuito aberto (B) de 200 mgL⁻¹ de cobre e chumbo e após etapa de depósito (A) de 20 mgL⁻¹. Frequência de 60 Hz e amplitude de 20 mV.

Observa-se, na Figura 10, que, quando é feita a varredura após etapa de depósito, a intensidade de corrente de pico (i_p) aumenta significativamente em relação a uma etapa de pré-concentração. Outro fato importante a ser ressaltado é a concentração que, para a etapa de depósito, é 10 vezes menor que para a etapa de pré-concentração. Isso significa que, mesmo em concentrações mais baixas, o processo de depósito é eficiente. Assim, foi escolhida a etapa de depósito para as próximas medidas.

5.4 Composição da pasta de carbono

Para avaliar a resposta do CPE-AaCNT frente ao depósito de cobre e chumbo, foi utilizada a técnica de voltametria de onda quadrada em HCl 1 mol L⁻¹ com $f = 60$ Hz. O depósito foi realizado em uma solução alcoólica de Cu²⁺ e Pb²⁺ 20 mgL⁻¹ com $E_d = -0,6$ V por 300 segundos. Os voltamogramas de

redissolução anódica foram registrados na presença e na ausência de MWCNT e são apresentados na Figura 11.

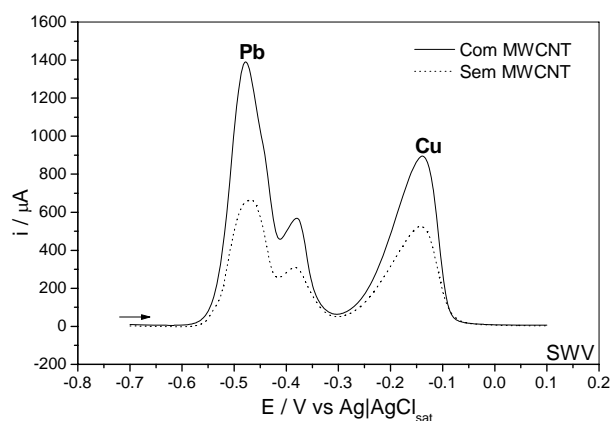


FIGURA 11 Voltamogramas de onda quadrada registrados em HCl 1 mol L⁻¹, na presença de MWCNT (—) e na ausência de MWCNT (.....). Com $E_d = -0,6$ V por 300 segundos e $f = 60$ Hz.

Observa-se, na Figura 11, que a i_p referente à oxidação do Cu^{2+} e Pb^{2+} aumenta com a presença do MWCNT. Diante disso, confirmou-se que os MWCNT melhoram a resposta do eletrodo.

Foram testadas as seguintes composições de pastas de carbono contendo MWCNT (Figura 12):

- **eletrodo 1:** 45% de pó de carbono, 10% de MWCNT, 23% de ácido ascórbico e 22% de óleo mineral;
- **eletrodo 2:** 50% de pó de carbono, 10% de MWCNT, 25% de ácido ascórbico e 15% de óleo mineral.

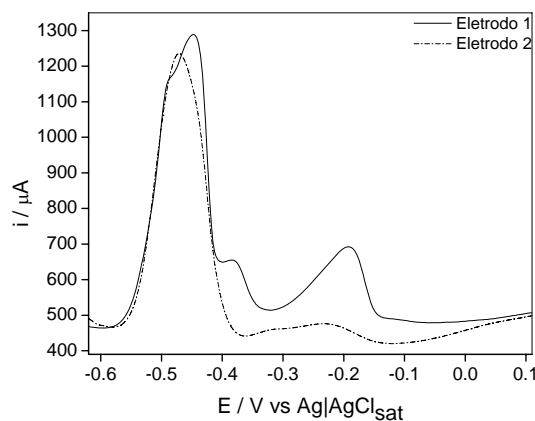
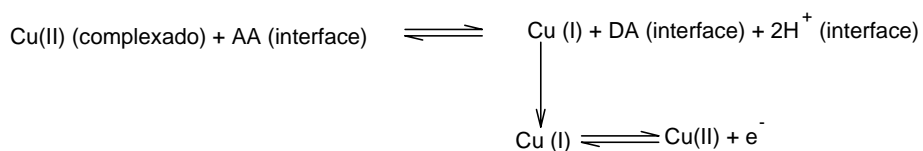


FIGURA 12 Voltamogramas de onda quadrada registrados em HCl 1 mol L⁻¹ de 20 mgL⁻¹ de solução alcoólica de cobre e chumbo. Ed = -0,6 V por 300 segundos e f = 60 Hz, A = 20 mV.

Na Figura 12 observa-se que o eletrodo 1 apresentou maior i_p e melhor definição do pico do cobre. Assim, este foi escolhido para as demais medidas.

O ácido ascórbico presente na pasta é importante para garantir que todo cobre presente esteja livre (Esquema 1), mas, sem prejudicar a detecção do chumbo.



ESQUEMA 1 Mecanismo de oxidação do cobre mediado por um eletrodo modificado com ácido ascórbico (Teixeira et al., 2003).

Segundo Fornaro & Coichev (1998), a reação do cobre com o ácido ascórbico pode ser explicada pelas seguintes etapas:

- a) formação de um complexo ascorbato-Cu(II);
- b) transferência de carga a partir do ligante (ascorbato) para o metal produzindo a espécie Cu(I) e
- c) rápida reoxidação do cobre (I) em C(II).

5.5 Efeito memória

O estudo do efeito memória é importante para avaliar a eficiência da regeneração eletroquímica. Este estudo foi realizado utilizando-se uma concentração de 20 mgL^{-1} de Cu^{2+} e Pb^{2+} em etanol 50%, de acordo com os seguintes procedimentos: 1) etapa de condicionamento (-0,8V durante 30 segundos), 2) depósito (-0,8V durante 180 segundos) e 3) posterior redissolução anódica em HCl 1 mol L^{-1} . Os voltamogramas de onda quadrada registrados, mostrados na Figura 10, foram:

- após as etapas de condicionamento e depósito dos íons Cu^{2+} e Pb^{2+} ;
- após nova etapa de condicionamento, sem a etapa de depósito dos íons Cu^{2+} e Pb^{2+} ,
- após as etapas de condicionamento, depósito, redissolução e regeneração eletroquímica.

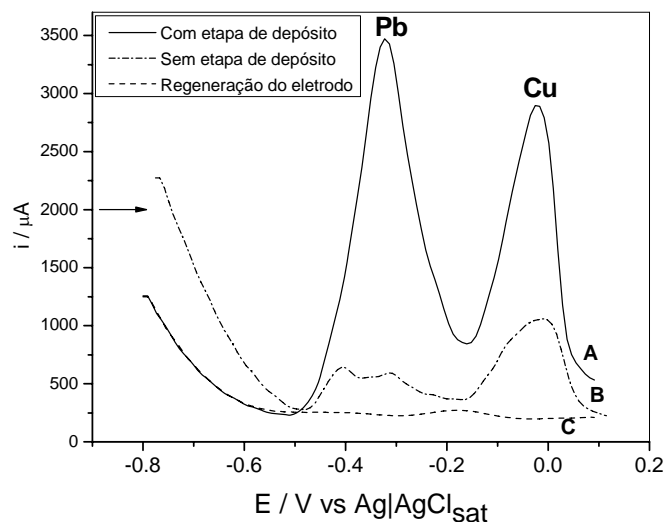


FIGURA 13 Voltamogramas de onda quadrada registrados com eletrodo em HCl 1 mol L⁻¹. (A) Após condicionamento (-0,8 V durante 30 segundos) e depósito (-0,8 V durante 180 segundos); (B) após nova etapa de condicionamento (-0,8 V durante 30 segundos), sem etapa de depósito dos íons Cu²⁺ e Pb²⁺; (C) após etapas de condicionamento, depósito e redissolução nas mesmas condições anteriores, seguidas de regeneração eletroquímica (+0,3 V, durante 30 segundos) em HCl 1,0 mol L⁻¹. Condições: $f = 60$ Hz, $A = 20$ mV e $\Delta E_s = 2$ mV.

Pela Figura 13 observa-se que, posteriormente à etapa de redissolução, se o eletrodo for submetido a uma nova etapa de condicionamento (sem etapa de depósito de cobre e chumbo), um novo pico de redissolução de menor intensidade é observado. Esse comportamento mostra que nem todo cobre e chumbo oxidados na etapa de redissolução anódica deixam a superfície do eletrodo; uma parte permanece depositada. Diante disso, é importante a etapa de regeneração eletroquímica, pois ela promove a remoção completa dos metais da superfície do eletrodo, auxiliando, assim, na manutenção da repetibilidade dos resultados. Adicionalmente, verifica-se, ainda, a eficiência da etapa de

regeneração eletroquímica. Quando o eletrodo é submetido a um ciclo completo de análise (condicionamento, depósito e redissolução), seguido da etapa de regeneração eletroquímica (+0,3 V durante 30 segundos) e, posteriormente, submetido à etapa de condicionamento (sem depósito), não é observado pico de redissolução anódica (curva (C)).

Verifica-se, na Figura 13, que todas as medidas podem ser feitas utilizando um único eletrodo, sem a renovação da superfície, obtendo-se assim uma melhor repetitividade. Com isso, os estudos de otimização de parâmetros experimentais foram realizados utilizando um único eletrodo com a mesma superfície, ressaltando que esta foi submetida a uma etapa de regeneração eletroquímica a cada ciclo de medida.

5.6 Otimização das condições experimentais de análise

5.6.1 Potencial de depósito

O E_d aplicado sobre o eletrodo foi avaliado com relação ao i_p obtido na redissolução anódica de cobre e chumbo. Foram utilizados diferentes potenciais, durante 60 segundos, para a redução do cobre e chumbo sobre a superfície do eletrodo, como apresentado na Figura 14.

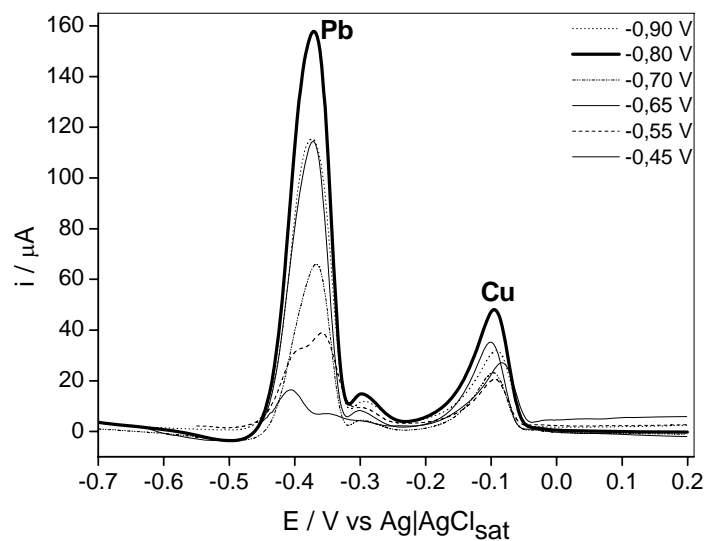


FIGURA 14 Voltamogramas de onda quadrada, em função da variação do potencial de depósito. $f = 50 \text{ Hz}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ em solução de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$. Cu^{2+} e Pb^{2+} estão na concentração de 50 mgL^{-1} .

Os resultados para cada potencial são apresentados na Figura 15, na qual se observa um aumento da i_p do cobre e chumbo conforme o E_d se torna mais negativo até o potencial de $-0,8 \text{ V}$. Sendo assim, o potencial de $-0,8 \text{ V}$ foi utilizado nos demais experimentos, pois este potencial foi o menos negativo que proporcionou maior i_p , de forma que é o que proporciona maior sensibilidade para o método analítico.

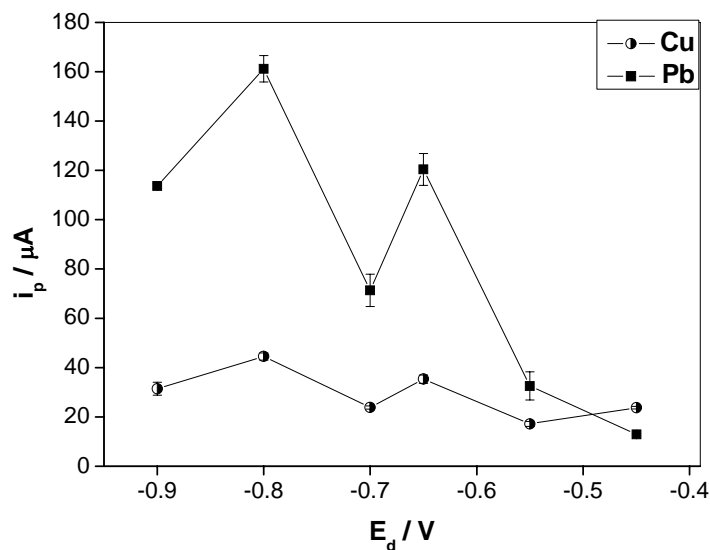


FIGURA 15 Variação de i_p em função do E_d . Correntes de pico obtidas a partir de voltamogramas de onda quadrada, registrados em HCl 1 mol L⁻¹, com $f = 60$ Hz e $A = 20$ mV, após a etapa de depósito a de Cu²⁺ e Pb²⁺ depositados sobre a superfície do eletrodo. $t_d = 60$ segundos em etanol 50% contendo 50 mgL⁻¹ de Cu²⁺ e Pb²⁺.

5.6.2 Tempo de depósito

O t_d sobre a resposta voltamétrica foi avaliado entre 30 e 360 segundos. As medidas foram realizadas em duplicatas e os resultados obtidos são mostrados na Figura 16.

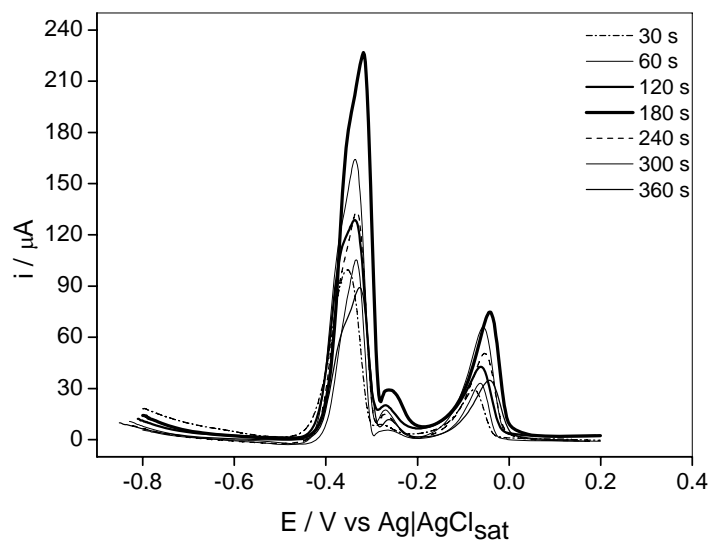


FIGURA 16 Voltamogramas de onda quadrada em função da variação do tempo de depósito. $f = 50 \text{ Hz}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ em solução de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$. Cu^{2+} e Pb^{2+} estão na concentração de 50 mgL^{-1} .

Na Figura 17 é apresentada a relação de i_p em função do tempo de depósito. Esta mostra que i_p aumenta com o aumento do t_d , até o tempo de 180 segundos, indicando um aumento da concentração de Cu^{2+} e Pb^{2+} na superfície do eletrodo. Os valores de i_p aumentam até 180 segundos, sendo esse aumento mais acentuado para o chumbo. Para tempos maiores que 180 segundos, houve uma dispersão da corrente de pico para o Pb^{2+} , o que pode ser atribuído a uma saturação da superfície do eletrodo por esses metais. Dessa maneira, o t_d de 180 segundos foi escolhido para os demais experimentos.

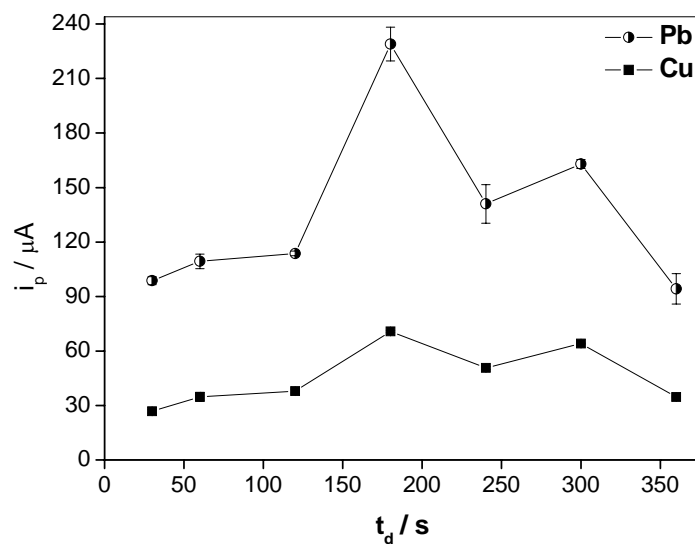


FIGURA 17 Variação de i_p em função do t_d em etanol 50% de 50 mgL⁻¹ de Cu²⁺ e Pb²⁺. $t_{red} = 30$ segundos, $E_{red} = -0,8$ V. Correntes obtidas a partir de voltamogramas de onda quadrada registrados em HCl 1 mol L⁻¹ com $f = 60$ Hz, $A = 20$ mV e $\Delta E_s = 2$ mV.

5.6.3 Estudo da amplitude

A amplitude de pulso é um dos parâmetros a serem otimizados na utilização da voltametria de onda quadrada. Ao aumentar o valor da amplitude de 10 até 100 mV, observam-se um aumento nas intensidades das correntes de pico de redução do Cu²⁺ e Pb²⁺ e um deslocamento dos respectivos potenciais de pico para valores mais negativos, como mostrado na Figura 18.

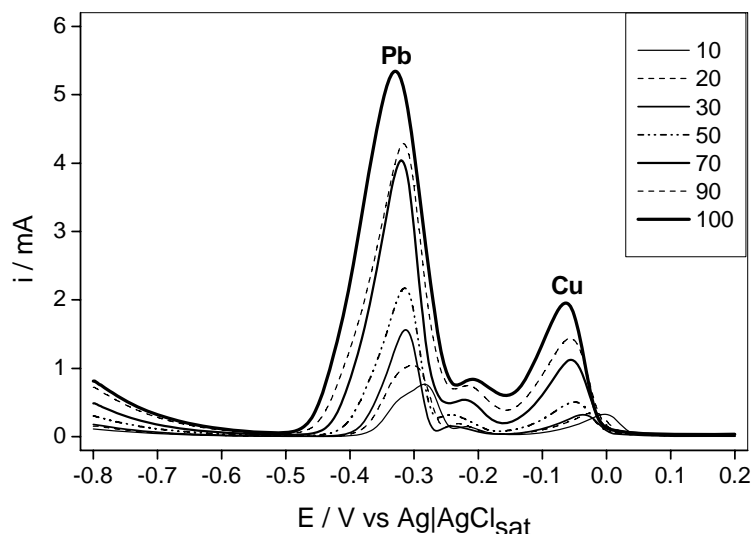


FIGURA 18 Voltamogramas de onda quadrada em função da variação da amplitude. $f = 60 \text{ Hz}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ em solução de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$. O Cu^{2+} e Pb^{2+} estão na concentração de 50 mgL^{-1} .

Na Figura 19 observa-se o efeito da variação da amplitude na intensidade da corrente de pico para o Cu^{2+} e Pb^{2+} , em função das mudanças na amplitude dos pulsos de potenciais. Nesta, observa-se que a i_p aumenta com o aumento da amplitude. Escolheu-se a amplitude de 100 mV para os demais experimentos, pois esta apresentou maior corrente de pico.

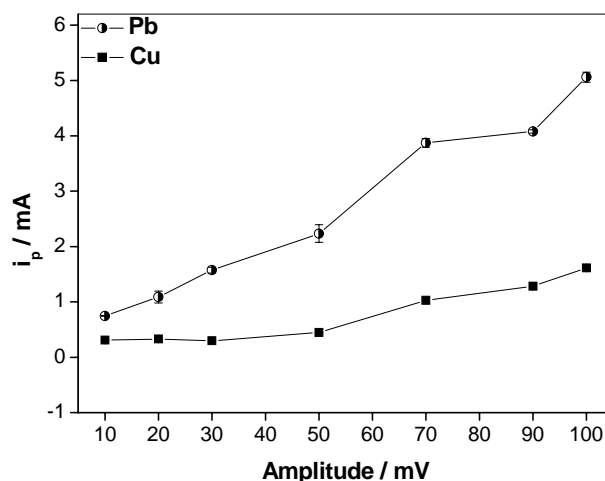


FIGURA 19 Dependência da intensidade da corrente de pico com a variação de amplitude da SWV, ($f = 60$ Hz, $\Delta E_s = 2$ mV em solução de HCl 1 mol L⁻¹. Cu²⁺ e Pb²⁺ estão na concentração de 50 mgL⁻¹).

5.6.4 Influência da frequência

A frequência da SWV é uma das mais importantes variáveis porque, mantendo-se constante a concentração, é a frequência que determina a intensidade dos sinais e, conseqüentemente, a sensibilidade do método (Souza et al., 2003). Ao variar a frequência em uma análise, faz-se uma variação na velocidade com que a varredura de potencial é realizada e isso influencia os resultados finais.

Na Figura 20 apresentam-se os voltamogramas de onda quadrada obtidos para o Cu²⁺ e Pb²⁺, em função da variação da frequência. Observou-se que, com o aumento do valor da frequência, não há um aumento proporcional na intensidade de i_p e também um pequeno deslocamento dos E_p para regiões mais negativas.

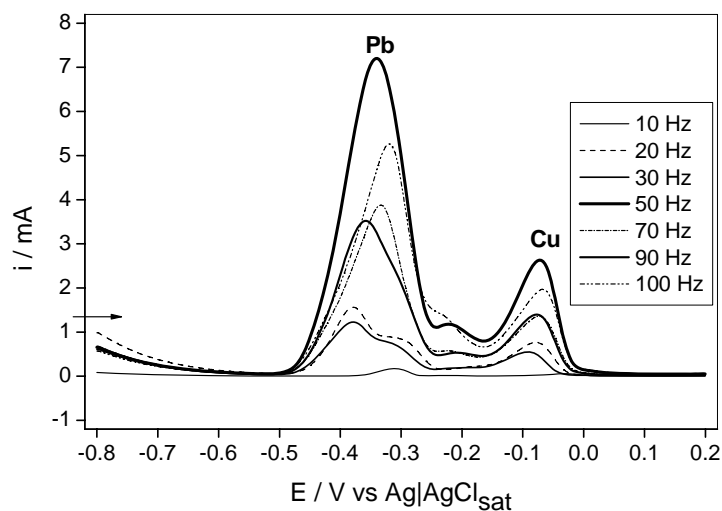


FIGURA 20 Voltamogramas de onda quadrada em função da variação da frequência. $A = 100 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ em solução de HCl 1 mol L⁻¹. O Cu²⁺ e Pb²⁺ estão na concentração de 50 mgL⁻¹.

Escolheu-se a frequência de 50 Hz, em que se obteve um voltamograma bem definido, com maior intensidade de i_p . Segundo Souza et al. (2003), em processos quase-reversíveis, controlados por difusão, a intensidade de i_p não varia linearidade com a frequência.

Na Figura 21 observa-se o comportamento da i_p em função da variação da frequência da onda quadrada para o Cu²⁺ e Pb²⁺. Escolheu-se a frequência de 50 mV para os demais experimentos, pois esta apresentou maior corrente de pico.

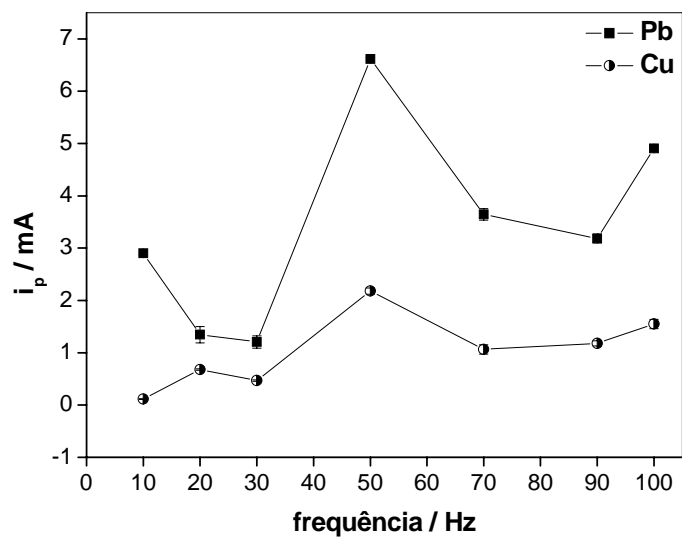


FIGURA 21 Dependência da intensidade da corrente de pico com a variação da frequência da SWV, ($A = 100 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ em solução de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$). Cu^{2+} e Pb^{2+} estão na concentração de 50 mgL^{-1} .

Na Figura 22 é apresentada a relação entre a largura à meia altura do pico ($W_{1/2}$) e da frequência. Observa-se que $W_{1/2}$ em função de f não variou significativamente, indicando que os compostos presentes em solução têm comportamento eletroquímico bem definido e uniforme.

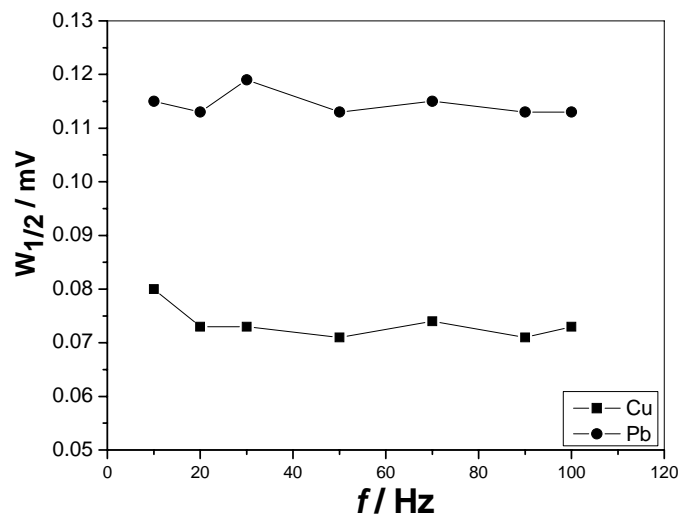


FIGURA 22 Dependência da frequência de pulso em relação à largura de pico à meia altura, para a Cu²⁺ e Pb²⁺.

5.6.5 Efeito do incremento de varredura

O incremento de varredura é importante, pois, juntamente com a frequência, ele determina a velocidade efetiva da voltametria de onda quadrada. Com o aumento do incremento de varredura, deve ocorrer maior intensidade na i_p e, conseqüentemente, melhora na sensibilidade do método (Souza et al., 2003).

Na Figura 23 estão apresentados os voltamogramas da variação do incremento de varredura do Cu²⁺ e Pb²⁺ e na Figura 24 é mostrada a dependência do E_p e da intensidade da i_p , em função da variação do incremento de varredura. Observou-se que houve um deslocamento dos potenciais de pico para valores mais negativos e dispersão nas i_p . A partir dos resultados, optou-se por trabalhar com o valor de $\Delta E_s = 9$ mV, pois este apresentou valor maior para a i_p .

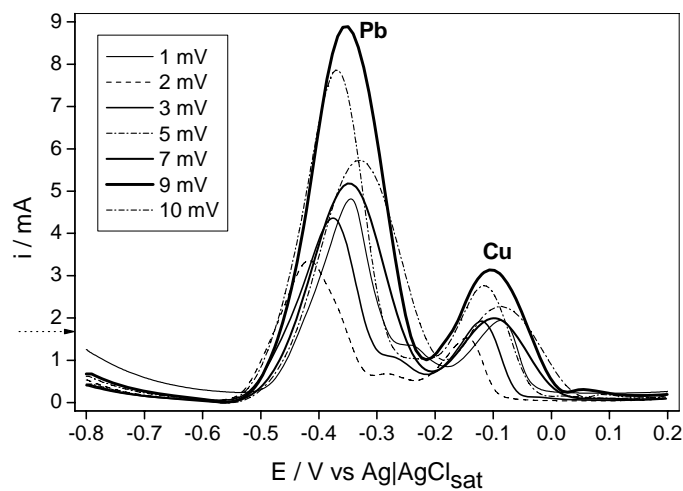


FIGURA 23 Voltamogramas de influência do incremento de varredura da SWV para o Cu^{2+} e Pb^{2+} , 50 mgL^{-1} ($f = 50 \text{ Hz}$, $A = 100 \text{ mV}$ em solução de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$).

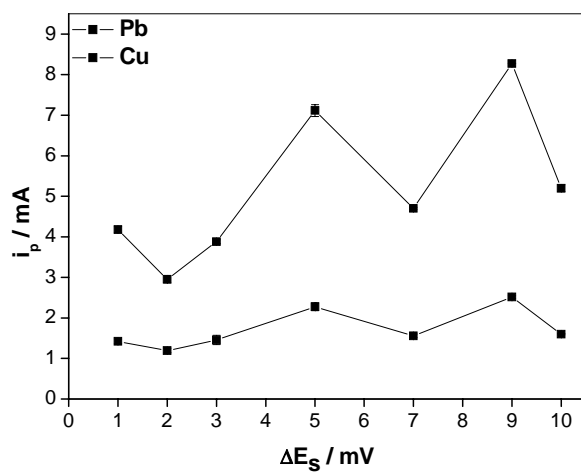


FIGURA 24 Efeito do incremento de varredura sobre as correntes de pico para Cu^{2+} e Pb^{2+} 50 mgL^{-1} em solução de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ com: $A = 100 \text{ mV}$, $f = 50 \text{ Hz}$.

Os parâmetros que influenciam a resposta do eletrodo, E_d , t_d , A , f e ΔE_s , foram otimizados para a determinação simultânea de cobre e chumbo em solução de etanol 50% e são apresentados na Tabela 4.

TABELA 4 Otimização de parâmetros para determinação simultânea de cobre e chumbo em solução de etanol 50%

Parâmetro	Intervalo	Melhor sinal
Ed (mV)	-0,45 a -0,9	- 0,8
td (s)	30 a 360	180
Amplitude (mV)	10 a 100	100
Frequência (Hz)	10 a 100	50
Incremento de varredura (mV)	1 a 10	9

5.6.6 Determinação simultânea de cobre e chumbo em cachaça

A análise simultânea dos metais cobre e chumbo foi avaliada pelo uso da técnica voltamétrica de onda quadrada (SWV). Os melhores resultados quanto à otimização dos diversos parâmetros instrumentais na análise por SWV foram obtidos quando se empregaram $f = 50$ Hz, $A = 100$ mV e $\Delta E_s = 9$ mV em HCl 1 mol L^{-1} . Na Figura 25 observa-se que os compostos apresentam picos anódicos em potenciais bastante distintos e, com isso, sugere a viabilidade analítica na determinação analítica desses compostos em amostras comerciais de cachaça.

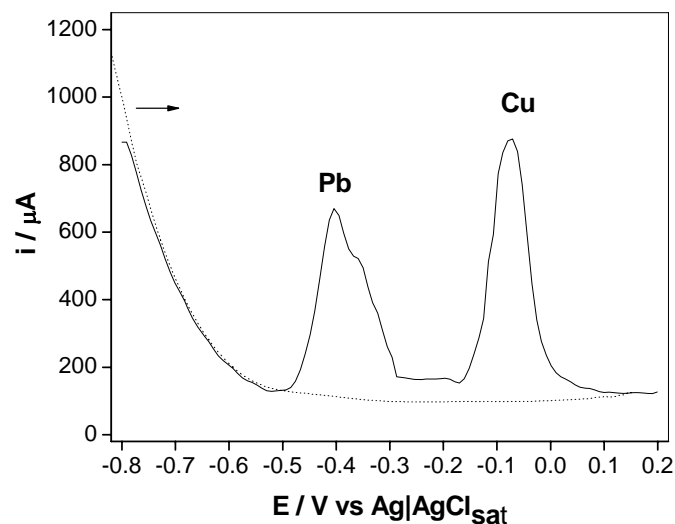


FIGURA 25 Voltamogramas de onda quadrada, na ausência (----) e na presença (—) de 5 mgL⁻¹ de cobre e chumbo. Condições: $f = 50$ Hz, $A = 100$ mV, em HCl 1 mol L⁻¹.

5.6.7 Curva analítica

Após a otimização de todos os parâmetros, foi construída uma curva analítica para o Cu²⁺ e Pb²⁺ em etanol 50%, nas seguintes condições:

- condicionamento eletroquímico: em HCl 1 mol L⁻¹, aplicando um potencial de -0,8 V, por 30 segundos;
- deposição eletroquímica: em HCl 1 mol L⁻¹, aplicando um potencial de -0,8 V, por 30 segundos;
- redissolução anódica: voltametria de onda quadrada, com $f = 50$ Hz, $A = 100$ mV e $\Delta E_s = 9$ mV, em HCl 1 mol L⁻¹, aplicando um potencial de -0,8 V, por 30 segundos.

Na Figura 26, mostram-se os voltamogramas de SWV obtidos para o Cu^{2+} e Pb^{2+} .

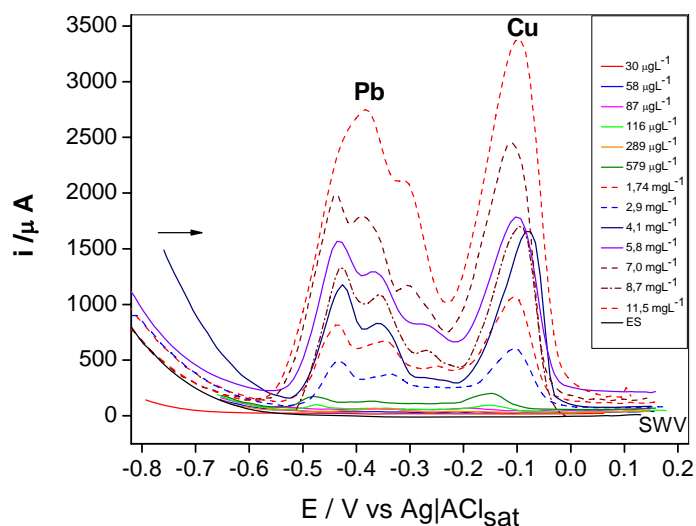


FIGURA 26 Voltamogramas de onda quadrada registrados com o eletrodo em HCl 1 mol L^{-1} , após depósitos de diferentes concentrações de Cu^{2+} e Pb^{2+} em etanol 50%. $f = 50$ Hz, $A = 100$ mV e $\Delta E_s = 9$ mV. $T_d = 180$ s, $E_{red} = -0,8$ V. Regeneração eletroquímica entre as medidas com $E_c = +0,3$ V, durante 30 segundos.

As curvas analíticas construídas simultaneamente para ambos os compostos no intervalo de concentração que variaram de 0,03 a 11,5 mgL^{-1} e estão representadas na Figuras 27 e 28. Os pontos de i_p equivalem à média de três medidas realizadas com um mesmo eletrodo, sem renovação mecânica. Essas relações apresentam linearidade para o cobre no intervalo de 0,03 a 8,7 mgL^{-1} e, para o chumbo, de 0,03 a 6 mgL^{-1} .

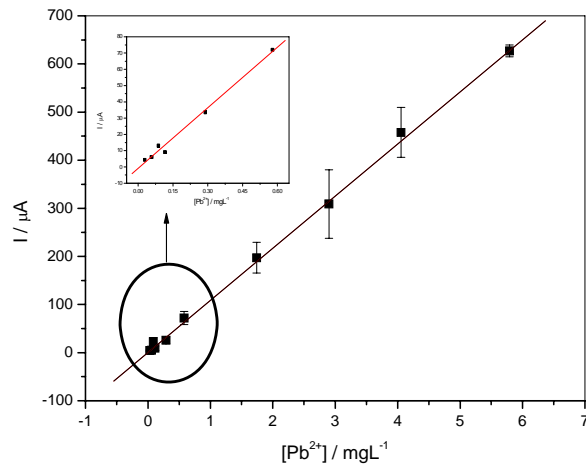


FIGURA 27 Curva analítica obtida para os íons chumbo em etanol 50%. Valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 20.

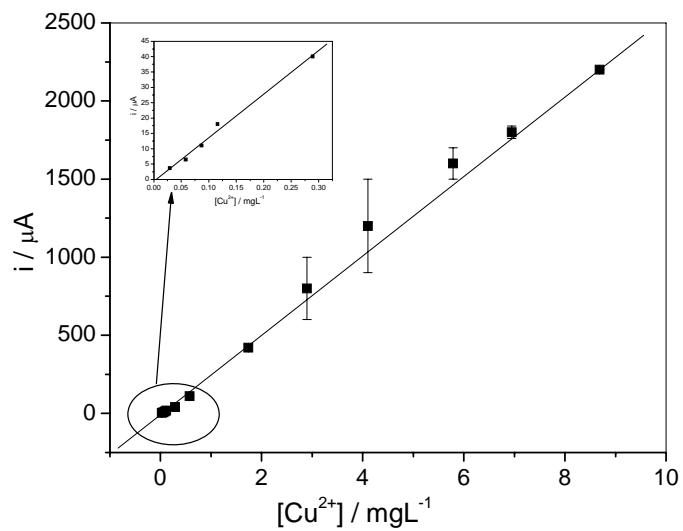


FIGURA 28 Curva analítica obtida para os íons cobre em etanol 50%. Valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 20.

O limite de detecção (LD) é a menor concentração da substância analisada que pode ser detectada e o limite de quantificação (LQ) é a menor concentração da substância analisada que pode ser quantificada. Ambas foram calculadas de acordo com as recomendações da IUPAC (Ribani et al., 2004; Valderrama et al., 2009), utilizando as equações a seguir.

$$\text{LD} = \frac{3,3 \times \text{SD}}{\text{B}} \qquad \text{LQ} = \frac{10 \times \text{SD}}{\text{B}} \qquad (\text{I})$$

em que SD equivale ao desvio padrão da média do sinal de 12 medidas do branco no potencial de pico (Ep) da oxidação do cobre e chumbo e o B, o coeficiente angular da curva analítica.

Na Tabela 5 são apresentados a equação da reta referente à curva analítica, o coeficiente de correlação linear, o limite de detecção e a quantificação para o cobre e o chumbo.

TABELA 5 Resultados experimentais da regressão linear e testes analíticos da curva analítica utilizando a técnica SWV

	Pb²⁺	Cu²⁺
Equação da reta	$i_p (\mu\text{A}) = 1,08 \times 10^{-4} + 2,81 \times 10^{-7} [\text{Pb}^{2+}](\text{mgL}^{-1})$	$i_p (\mu\text{A}) = 1,47 \times 10^{-4} - 8,79 \times 10^{-6} [\text{Cu}^{2+}] (\text{mgL}^{-1})$
R	0,9985	0,9999
LD (μgL^{-1})	43,3	38,5
LQ (μgL^{-1})	144,2	128,3

Os resultados apresentados na Tabela 5 mostram uma curva analítica com maior sensibilidade para o chumbo ($s = - 8,79 \times 10^{-6} \text{ A/ mgL}^{-1}$). Observa-se, ainda, que os limites de detecção e quantificação para o chumbo que são $43,3 \mu\text{gL}^{-1}$ ($4,05 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) e $144,2 \mu\text{gL}^{-1}$ ($1,35 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$), respectivamente e, para o cobre, $38,5 \mu\text{gL}^{-1}$ ($6,06 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) e $128,3 \mu\text{gL}^{-1}$ ($2,02 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$), respectivamente. O LD do chumbo está um pouco acima do relatado na literatura, mas o LD do cobre está de acordo com aqueles encontrados em relatos existentes na literatura (Cesarino et al., 2008). No entanto, os dois LD estão abaixo do permitido pelo MAPA em cachaça de cana e, assim, a técnica analítica proposta se mostra apropriada para a determinação simultânea de cobre e chumbo.

5.6.8 Estudo dos interferentes

Após a otimização de todos os parâmetros envolvidos no procedimento analítico e dos parâmetros analíticos por meio da curva analítica, fez-se o estudo dos interferentes. Os metais escolhidos foram o ferro e o zinco, pois eles podem estar presentes em cachaça e em outras bebidas. Há relatos, na literatura, sobre a presença de Fe^{3+} (karadjova et al., 2002) em amostras de vinho, Zn^{2+} (Barbeira et al., 1995; Barbeira & Strasiotto, 1998) em amostras de cachaça e uísque. Os estudos de interferentes foram realizados por meio da exposição do CPE-AaCNT em uma solução de etanol 50% contendo 5 mgL^{-1} de Cu^{2+} e Pb^{2+} , na presença dos íons interferentes. Os íons interferentes foram adicionados separadamente e juntos nas concentrações de 1, 5 e 10 mgL^{-1} . Os voltamogramas de cobre e chumbo na presença dos interferentes foram registrados e o sinal relativo a uma solução de 5 mgL^{-1} de Cu^{2+} e Pb^{2+} são apresentados nas Figuras 29 e 30.

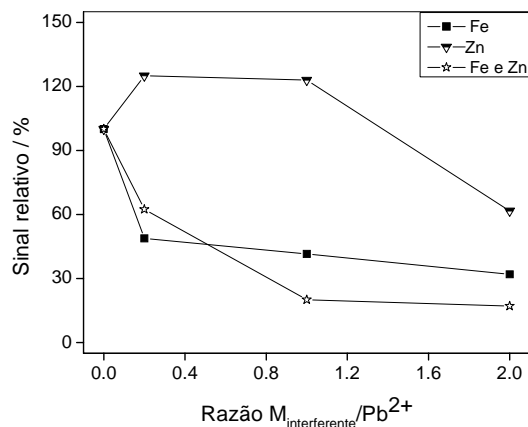


FIGURA 29 Variação do sinal relativo obtido em uma solução 5 mgL-1 de Pb^{2+} , em função da concentração de interferente. Sinais relativos obtidos a partir de voltamogramas de onda quadrada registrados com o CPE-AaCNT em HCl 1 mol L-1, $E_d = -0,8$ V e $t_d = 180$ segundos. Condições voltamétricas: $A = 100$ mV e $f = 50$ Hz.

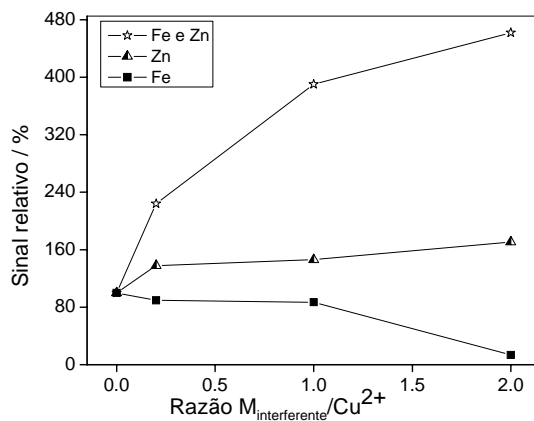


FIGURA 30 Variação do sinal relativo obtido em uma solução 5 mgL-1 de Cu^{2+} , em função da concentração de interferente. Sinais relativos obtidos a partir de voltamogramas de onda quadrada registrados com o CPE-AaCNT em HCl 1 mol L-1, $E_d = -0,8$ V e $t_d = 180$ segundos. Condições voltamétricas: $A = 100$ mV e $f = 50$ Hz.

Nesses voltamogramas observa-se que o Fe e o Zn interferem de forma oposta no sinal relativo do cobre e do chumbo. O Fe diminui o sinal de ambos os metais, enquanto o zinco aumenta esse sinal. Quando o Fe e o Zn são adicionados juntos, o sinal relativo do chumbo diminui, mas o do cobre aumenta. O sinal de redissolução do cobre aumenta devido à formação do intermediário Cu-Zn que redissolve em potenciais próximos do pico de redissolução do cobre, com um proporcional decréscimo no respectivo pico de redissolução de zinco (Zimer, 2005).

Para verificar se a presença de interferentes pode afetar a determinação de cobre e chumbo, fez-se o estudo da adição de padrão e recuperação. Neste estudo usou-se uma solução de etanol 50% contendo $1,5 \text{ mgL}^{-1}$ de cobre e chumbo, na presença da mesma concentração de íon interferente (Figuras 31 e 32).

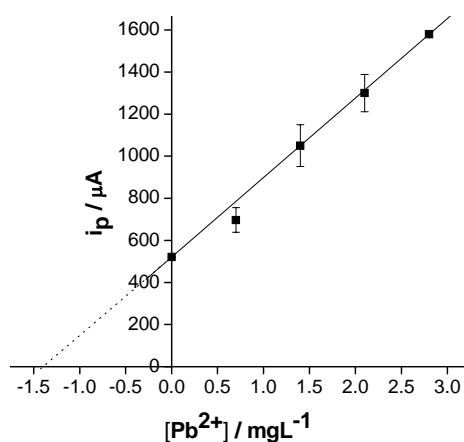


FIGURA 31 Curva de adição de padrão obtida para a determinação de Pb^{2+} em etanol 50% contendo $1,5 \text{ mgL}^{-1}$ de Pb^{2+} e Cu^{2+} e com a mesma concentração de cada íon interferente. Condições: $E_d = -0,8 \text{ V}$, $t_d = 180$ segundos. Valores de i_p obtidos de voltamogramas de onda quadrada registrados com $A = 100 \text{ mV}$, $f = 50 \text{ Hz}$. Adições de 50 µL de uma solução 140 mg L^{-1} de Pb^{2+} e Cu^{2+} em etanol 50% a 10 mL da solução.

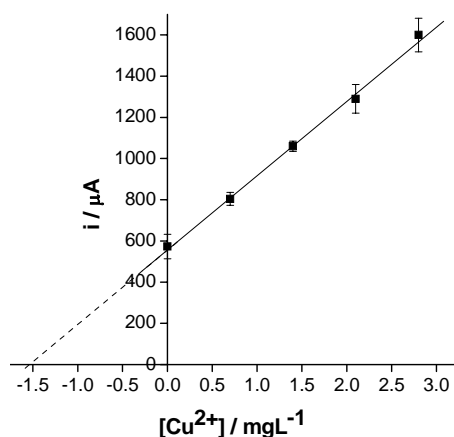


FIGURA 32 Curva de adição de padrão obtida para a determinação de Cu²⁺ em etanol 50% contendo 1,5 mgL⁻¹ de Pb²⁺ e Cu²⁺ e com a mesma concentração de cada íon interferente. Condições: Ed = -0,8 V, td = 180 segundos. Valores de ip obtidos de voltamogramas de onda quadrada registrados com A = 100 mV, f = 50 Hz. Adições de 50 μL de uma solução 140 mg L⁻¹ de Pb²⁺ e Cu²⁺ em etanol 50% a 10 mL da solução.

Observa-se, nas Figuras 31 e 32, que a curva de adição de padrão do chumbo foi linear, de acordo com a equação $i_p = 5,21 \times 10^{-4} + 3,78 \times 10^{-4} [\text{Pb}^{2+}]$ (mgL⁻¹) com coeficiente de correlação linear 0,9998 e recuperação de 91,9%. A equação do cobre foi linear segundo a equação: $i_p = 5,56 \times 10^{-4} + 3,61 \times 10^{-4} [\text{Cu}^{2+}]$ (mgL⁻¹) com coeficiente de correlação linear 0,9988 e recuperação de 102,7%. Os resultados obtidos mostram que a presença dos interferentes não compromete a determinação simultânea de cobre e chumbo pelo método da adição de padrão.

5.6.9 Aplicação do método em amostras reais

Um voltamograma de onda quadrada de uma amostra de cachaça de cana é mostrado na Figura 33.

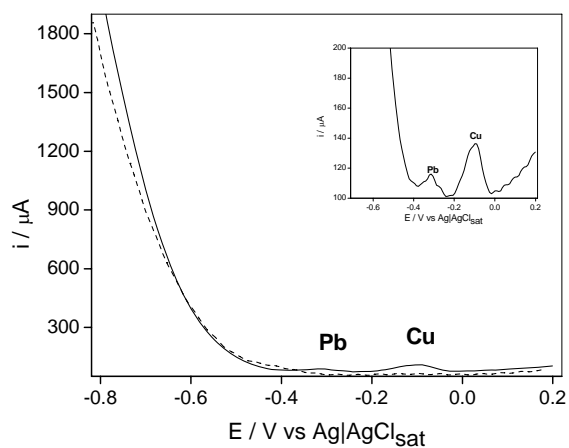


FIGURA 33 Voltamograma de onda quadrada registrado com o CPE-AaCNT em HCl 1 mol L⁻¹, após exposição do eletrodo a uma amostra real de cachaça de cana. Ed = -0,8 V, td = 180 segundos, f = 50 Hz.

Na Figura 33 observam-se um pico referente à oxidação do chumbo e um pico referente à oxidação do cobre, mostrando que o método proposto é aplicável em amostras comerciais de cachaça de cana.

A determinação simultânea de cobre e chumbo em amostras comerciais de cachaça de cana foi realizada pelo método de adição de padrão, pois as análises anteriores mostraram que, neste caso, os interferentes não comprometem os resultados. Na Figura 34 são apresentados os voltamogramas de onda quadrada de uma amostra comercial de cachaça (amostra E1 - Tabelas 4 e 5), após sucessivas adições de padrão de 50 μL de uma solução de 140 mgL⁻¹.

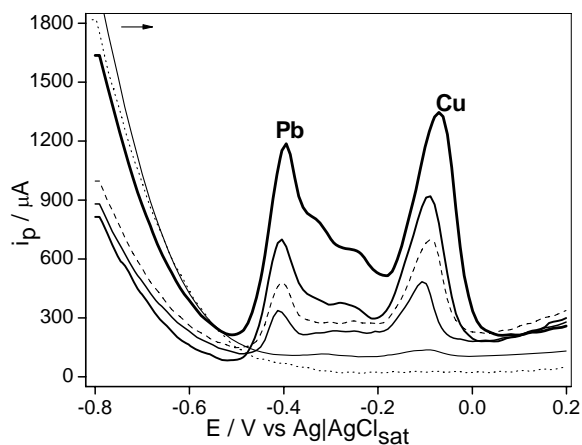


FIGURA 34 Voltamogramas de onda quadrada registrados HCl 1 mol L⁻¹ após exposição do eletrodo à amostra comercial de cachaça de cana (---) e após sucessivas adições de padrão (—). Adições de 50 μL de uma solução 140 mgL⁻¹ de Pb²⁺ e Cu²⁺ a 10 mL da solução. A = 100 mV, f = 50 Hz, t_d = 180 segundos, E_d = -0,8 V.

A partir dos valores de i_p apresentados na Figura 34 construiu-se uma curva de adição de padrão que está apresentada nas Figuras 35 e 36.

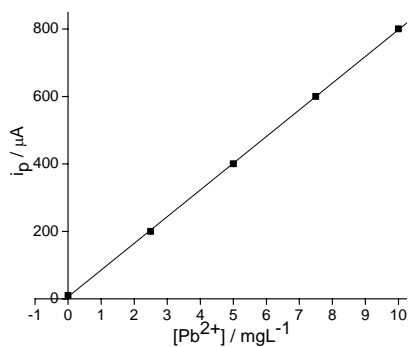


FIGURA 35 Curva de adição de padrão obtida para a determinação de Pb²⁺ na amostra de cachaça de cana comercial (amostra E1). Valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 30.

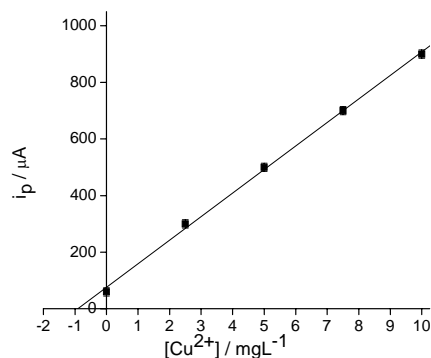


FIGURA 36 Curva de adição de padrão obtida para a determinação de Cu²⁺ na amostra de cachaça de cana comercial (amostra E1). Valores de i_p obtidos a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 30.

A curva de adição de padrão para o chumbo foi linear, segundo a equação $i_p (\mu A) = 6,0 \times 10^{-6} + 7,9 \times 10^{-5} (\text{mgL}^{-1})$, com coeficiente de correlação linear igual a 0,9999 e a curva de adição de padrão para o cobre foi linear segundo a equação $i_p (\mu A) = 7,6 \times 10^{-5} + 8,3 \times 10^{-5}$, com coeficiente de correlação linear igual a 0,9999. Verificou-se que a inclinação da curva de adição de padrão é inferior à da curva analítica, tanto para o cobre como para o chumbo. Essa diferença na inclinação pode estar associada à complexidade da matriz.

A determinação de cobre e chumbo foi realizada em cinco amostras comerciais de cachaças de cana provenientes do estado de Minas Gerais. O teor de cobre foi também determinado por FAAS. As amostras foram preparadas de cachaças de cana foram preparadas no LAFQA/UFLA e as análises em FAAS realizadas no Laboratório de Análise Foliar da UFLA. Na Tabela 6 são apresentados os resultados da determinação de cobre, obtidos com o método proposto e por FAAS.

TABELA 6 Determinação de cobre em aguardentes de cana, pelo método proposto e por FAAS

Amostra comercial	Método proposto^a / mg L⁻¹	FAAS^a / mg L⁻¹	t test^b	F test^c
E1	0,94±0,0424	0,97±0,014	0,95	9,00
E2	0,77±0,064	0,88±0,070	2,53	3,24
E3	1,83±0,085	2,04±0,014	3,45	36,0
E4	0,29±0,014	0,27±0,002	1,83	44,4
E5	1,59±0,099	1,60±0,035	0,07	7,84

^a n = 2; ^b t_{crítico} = 4,303 (P = 0,05, com 2 graus de liberdade); ^c F_{1/1 crítico} = 161,4 (P = 0,05)

Pelos dados da Tabela 6 observa-se que os teores de cobre encontrados pelo método proposto são muito próximos aos obtidos com a técnica de FAAS para as amostras analisadas. Estes teores são próximos aos relatados, para amostras comerciais de cachaça, por Barbeira et al. (1995), Barcelos et al. (2007) e Caldas et al. (2009).

Os resultados obtidos foram submetidos à análise estatística aplicando-se os testes t e F. O teste t é utilizado para verificar se existe diferença estatística entre dois resultados obtidos com diferentes métodos, servindo como uma maneira de verificar a presença de erros sistemáticos em um novo método proposto. Os valores de t obtidos não excederam ao valor de t crítico, indicando que não existe diferença estatística nos teores de cobre e chumbo determinados pelos dois métodos. O teste F compara a precisão de dois métodos por meio de suas variâncias. Pelos dados da Tabela 6 observa-se que os valores de F obtidos não excederam ao valor de F crítico (com grau de confiança de 95%), mostrando que não existe diferença na precisão dos dois métodos empregados para a determinação de cobre e chumbo.

Os teores de chumbo foram determinados apenas pelo método proposto e são apresentados na Tabela 5.

TABELA 7 Determinação de chumbo pelo método proposto

Amostra	Método proposto /mgL⁻¹
E1	0,076
E2	ND
E3	0,094
E4	ND
E5	ND

ND = não detectado

Caldas et al. (2009), pesquisando cobre e chumbo em cachaça, encontraram dados similares aos encontrados neste trabalho.

6 CONCLUSÕES

Os resultados demonstraram que os nanotubos de carbono influenciaram significativamente a resposta do eletrodo frente aos metais em soluções etanólicas.

Os parâmetros otimizados foram: E_d (-0,8 V), t_d (180 segundos), A (100 mV), f (50 Hz) e ΔE_s (9 mV).

Os CPE-AaCNT foram empregados com sucesso no desenvolvimento de um método eletroanalítico, para a determinação simultânea de cobre e chumbo em amostras comerciais de aguardentes de cana baseado na redissolução anódica dos metais. O método desenvolvido apresentou intervalo linear de 0,03 a 8,7 mgL⁻¹ para o cobre e 0,03 a 6 mgL⁻¹ para o chumbo, com LD igual a 43,3 e 38,5 µgL⁻¹, para o chumbo e cobre, respectivamente. No estudo dos interferentes verificou-se que a presença de íons interferentes não compromete a determinação simultânea de cobre e chumbo utilizando os CPE-AaCNT, quando se aplica o método de adição de padrão.

O método proposto foi aplicado em cinco amostras comerciais de aguardentes de cana para a determinação simultânea de cobre e chumbo. Os resultados obtidos para o cobre foram concordantes com os obtidos pela FAAS. O chumbo não pode ser analisado por FAAS nas condições experimentais utilizadas no decorrer deste trabalho.

Todas as amostras analisadas atendem às exigências nacionais estabelecidas pelo MAPA como exigências internacionais.

7 RECOMENDAÇÕES FUTURAS

A partir dos experimentos realizados com o CPE-AaCNT, pode-se:

- testar outras concentrações do eletrólito de suporte HCl;
- testar outros eletrólitos de suporte, como HNO₃ e HClO₄;
- estudar a reversibilidade do processo voltamétrico;
- estudar o tipo de transferência de massa (difusão, adsorção e cinético) e o tipo de caráter redox dos metais com a pasta de carbono.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA DE PROMOÇÃO DE EXPORTADORES E INVESTIMENTOS. **Cachaça**: bom negócio no Brasil e exterior. Brasília, 2008. Disponível em: <<http://www.apexbrasil.com.br/>>. Acesso em: 27 jul. 2009.

AGÚÍ, L.; YÁÑEZ-SEDEÑO, P.; PINGARRÓN, J. M. Role of carbon nanotubos in electroanalytical chemistry: a review. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 622, n. 1/2, p. 11-47, Aug. 2008.

AMARAL, F. A.; SALVIA, N. Ia; NOGUEIRA, A. F.; OVIEDO, M. A. S.; PEDRONI, L. G.; NEVES, S.; FONSECA, C. P. Caracterização estrutural e eletroquímica de compósitos de nanotubo e P(EPI-coEO). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17., 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2006. 1 CD-ROM.

ANAND, M.; SRIVASTAVA, A. K. Synthesis and characterization of epoxy resins containing arsenic acrylate. **Polymer Engineering and Science**, Stanford, v. 37, n. 1, p. 73-80, Jan. 1997.

ANDRADE, L. A. Cultura de cana-de-açúcar. In: _____. **Produção de aguardente de cana**. 2. ed. Lavras: UFLA, 2006. p. 1-67.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE BEBIDAS. **A cachaça**. Disponível em: <<http://www.abrabe.org.br/cachaca.php>>. Acesso em: 05 jan. 2010.

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis**. 15. ed. Arlington, 1990. 1141 p.

AZEVEDO, S. M.; CARDOSO, M. G.; PEREIRA, N. E.; RIBEIRO, C. F. S.; SILVA, V. F.; AGUIAR, F. C. Levantamento da contaminação por cobre nas aguardentes de cana-de-açúcar produzidas em Minas Gerais. **Ciência Agrotecnologia**, Lavras, v. 27, n. 3, p. 618-624, maio/jun. 2003.

BALASUBRAMANIAN, K.; BURGHARD, M. Electrochemically functionalized carbon nanotubes for device applications Kannan Balasubramanian and Marko Burghard. **Journal of Materials Chemistry**, Cambridge, v. 18, n. 26, p. 3071-3083, 2008.

- BAIRD, C. **Química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2003. 622 p.
- BARBEIRA, P. J. S.; MAZZO, L. H.; STRADIOTTO, N. R. Determination of trace amounts of zinc, lead and copper in sugar spirits by anodic stripping analysis. **Analyst**, London, v. 120, n. 6, p. 1647-1650, 1995.
- BARBEIRA, P. J. S.; STRADIOTTO, N. R. Anodic stripping voltametric determination of An, Pb and Cu traces in whisky samples. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, Berlin, v. 361, n. 5, p. 507-509, July 1998.
- BARBEIRA, P. J. S.; STRADIOTTO, N. R. Voltametric stripping analysis of copper in distilled beverages using solid electrodes. **Analytical Letters**, New York, v. 32, n. 10, p. 2071-2080, 1999.
- BARCELOS, L. V. F.; CARDOSO, M. G.; VILELA, F. J.; ANJOS, J. P. Teores de carbamato de etila e outros componentes secundários em diferentes cachaças produzidas em três regiões do estado de Minas Gerais: zona da mata, sul de minas e vale do Jequitinhonha. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 4, p. 1009-1011, jul./ago. 2007.
- BEZERRA, C. W. B.; NASCIMENTO, R. F.; FURUYA, S. M. B.; CHULTZ, M. S.; POLASTRO, L. S.; LIMA NETO, B. S.; FRANCO, D. W. Mineral profile of brasilian cachaças and other international spirits. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 12, n. 2, p. 17-25, Mar. 1999.
- BRASIL. Instrução Normativa nº 13, de 29 de junho de 2005. Aprova o regulamento técnico para fixação dos padrões de identidade e qualidade para aguardente de cana e para aguardente. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, p. 3, 30 jun. 2005, Seção 1. Disponível em: < www.agricultura.gov.br>. Acesso em: 13 fev. 2008.
- BREMM, R. R. R. **Potencial do lodo de esgoto calado como insumo agrícola para a cultura do milho em latossolo vermelho**. 2005. 73 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel.
- BRITTO, P. J.; SANTHANAM, K. S. V.; AJAYAN, P. M. Carbon nanotube electrode for oxidation of dopamine. **Bioelectrochemistry and Bioenergetics**, Lausanne, v. 41, n. 1, p. 121-125, Oct. 1996.
- BUENO, E. **Brasil: uma história**. São Paulo: Ática, 2004. 448 p.

CALDAS, N. M.; RAPOSO JÚNIOR, J. L.; GOMES NETO, J. A.; BARBOSA JÚNIOR, F. Effect of modifiers for As, Cu and Pb determinations in sugar-cane spirits by GF AAS. **Food Chemistry**, London, v. 113, n. 4, p. 1266-1271, Apr. 2009.

CARREON-ALVAREZ, A.; CASILLAS, N.; IBANEZ, J. G.; HERNANDEZ, F.; PRADO-RAMÍREZ, R.; BARCENA-SOTO, M.; SALAZAR, S. G. Determination of Cu in tequila by anodic stripping voltammetry. **Analytical Letters**, New York, v. 41, n. 3, p. 469- 477, 2008.

CARDOSO, M. G. **Produção de aguardente de cana**. 2. ed. Lavras: UFLA, 2006. 444 p.

CATARINO, S.; PINTO, D.; CURVELO-GARCIA, A. S. Validação e comparação de métodos de análise em espectrofotometria de absorção atômica com chama para doseamento de cobre e ferro em vinhos e aguardentes. **Ciência Técnica Vitivinícola**, Quinta da Almoíña, v. 18, n. 2, p. 65-76, 2003.

CERPA, W.; VERELA-NALLAR, L.; REYNER, A. E.; MINNITI, A.N.; INESTROSA, N. C. Is there a role for copper in neurodegenerative diseases? **Molecular Aspects of Medicine**, Elmsford, v. 26, n. 4/5, p. 405-420, Aug./Oct. 2005.

CESARINO, I.; MARINO, G.; MATOS, J. R.; CAVALHEIRO, E. T. G. Evaluation of a carbon paste electrode modified with organofunctionalised SBA-15 nanostructured silica in the simultaneous determination of divalent lead, copper and mercury ions. **Talanta**, London, v. 75, n. 1, p. 15-21, Mar. 2008.

CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AGRÍCOLA. Câmara Técnica de Cachaça de Alambique. **Plano setorial da cachaça de alambique**. Belo Horizonte, 2008. 14 p.

FEIJÓ, A.; MACIEL, E. **Cachaça artesanal do alambique à mesa**. Rio de Janeiro: SENAC Nacional, 2004, 448 p.

FREIRE, R. S.; PESSOA, C. A.; KUBOTA, L. Emprego de monocamadas auto-organizadas no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 3, p. 381-389, maio/jun. 2003.

FORNARO, A.; COICHEV, N. Ácido L-ascóbio: reações de complexação e de óxido-redução com alguns íons metálicos de transição. **Química Nova**, São Paulo, v. 21, n. 5, p. 642-650, set./out. 1998.

HE, Y.; ZHENG, Y.; RAMNARAIN, M.; LOCKE, D. C. Differential pulse cathodic stripping voltammetric speciation of trace level inorganic arsenic compounds in natural water samples. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 511, n. 1, p. 55-61, May 2004.

HWANG, G. H.; HANA, W. K.; PARK, J. S.; KANG, S. G. Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a bismuth-modified carbon nanotube electrode. **Talanta**, London, v. 76, n. 2, p. 301-308, July 2008.

IBANEZ, J. G.; CARREON-ALVAREZ, A.; BARCENA-SOTO, M.; CASILLAS, N. Metals in alcoholic beverages: a review of sources, effects, concentrations, removal, speciation, and analysis. **Journal of Food Composition and Analysis**, San Diego, v. 21, n. 8, p. 672-683, Dec. 2008.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz**. São Paulo, 1976. v. 1, p. 270-271.

JANEGITZ, B. C.; MARCOLINO JÚNIOR, L. H.; FATIBELLO-FILHO, O. Determinação voltamétrica por redissolução anódica de Cu(II) em águas residuais empregando um eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1673-1676, 2007.

KARADJOVA, I.; IZGI, B.; GUCER, S. Fractionation and speciation of Cu, Zn and Fe in wine samples by atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, Oxford, v. 57, n. 3, p. 581-590, Mar. 2002.

KHAN, M. R.; KHOO, S. B. Epoxy-Graphite tube bulk-modified with 2-mercaptopbenzothiazole as a robust electrode for the preconcentration and stripping analysis of Hg(II). **Analytica Chimica**, Amsterdam, v. 68, n. 18, p. 3290-3294, Sept. 1996.

KÜCHLER, I. L.; SILVA, F. A. M. Método potenciométrico para determinação de cobre em cachaça. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n. 3, p. 339-341, maio/jun. 1999.

LABANCA, R. A.; GLÓRIA, M. B. A.; GOUVEIA, V. J. P.; AFONSO, R. J. C.F. determinação dos teores de cobre e grau alcoólico em aguardentes de cana produzidas no estado de Minas Gerais. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 5, p. 1110-1113, set./out. 2006.

LIMA NETO, B. S.; BEZERRA, C. W. B.; POLASTRO, L. R.; CAMPOS, P.; NASCIMENTO, R. F.; FURUYA, S. M. B.; FRANCO, D.W. O cobre em aguardentes brasileiras: quantificação e controle. **Química Nova**, São Paulo, v. 17, n. 3, p. 220-223, maio/jun. 1994.

LIMA, U. A. Aguardentes. In: AQUARONE, E.; LIMA, U. A.; BORZANI, W. (Coord.). **Biotecnologia industrial: alimentos e bebidas produzidos por fermentação**. São Paulo: E. Blücher, 2001. v. 5, p. 145-182.

LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 6, p. 1318-1325, nov./dez. 2006.

MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos**. São Paulo: ProduQuímica, 1994. 153 p.

MALTA, H. L. **Estudos de parâmetros de propagação de fermento (*Ascharyomyces cerevisiae*) para produção de aguardente de alambique**. 2006. 70 p. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

MONTENEGRO, M. **Breve história da cachaça brasileira “Da colônia aos dias atuais”**. São Paulo: Biblioteca 24x7, 2009. 72 p. Disponível em: <www.biblioteca24x7.com.br>. Acesso em: 10 jan. 2010.

OSHITA, D.; OLIVEIRA, A. P.; GOMES NETO, J. A.; MORAES, M. Determinação direta e simultânea de Al, As, Fe, Mn e Ni em aguardente por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. **Eclética Química**, Marília, v. 28, n. 1, p. 91-96, 2003.

PEÑA, Y. P.; PAREDES, B.; RONDÓN, W.; BUEGUERA, M.; BUEGUERA, J. L.; RONDÓN, C.; CARRERO, P.; CAPOTE, T. Continuous flow system for lead determination by faas in spirituous beverages with solid phase extraction and on-line copper removal. **Talanta**, London, v. 64, n. 5, p. 1351-1358, Dec. 2004.

PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. S.; KUBOTA, L. T. Tendência em modificação em eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 6, p. 1012-1021, abr./maio 2002.

PINTO, F. G.; ROCHA, S. S.; CANUTO, M. H.; SIEBALD, H. G. L.; SILVA, J. B. B. Determinação de cobre e zinco em cachaça por espectrometria de absorção atômica com chama usando calibração por ajuste de matriz. **Revista Analytica**, São Paulo, n. 17, p. 48-50, jun./jul. 2005.

PYRZYNSKA, K. Chemical speciation and fractionation of metals in wine. **Chemical Speciation and Bioavailability**, Surrey, v. 19, n. 1, p. 1-8, Apr. 2007.

RIBANI, M.; BOTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIN, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n. 5, p. 771-780, mar./abr. 2004.

ROMERO, J. G. V.; LUENGO, C. A.; HUBER, J. G.; ROSOLEN, J. M. Síntese de nanotubos de carbono de parede simples por sublimação de grafite em atmosfera de hélio. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 1, p. 59-61, jan./fev. 2001.

SARGENTELLI, V.; MAURO, A. E.; MASSABNI, A. C. Aspectos do metabolismo do cobre no homem. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 3, p. 290-293, maio/jun. 1996.

SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS. **Estudo de viabilidade econômica**. Belo Horizonte, 2005.70 p.

SILVA, L. H. A.; ROCHA, L. E. V.; LIMA, I. B.; SANTOS, G. C. **“Cachaça de Minas” e desenvolvimento rural: uma análise do cooperativismo como impulso para o agronegócio**. Quito, 2007. Disponível em: <<http://www.alasru.org/cdaldasru2006/09%20GT%20Leonardo%20Henrique%20de%20Almeida%20e%20Silva;%20Luiz%20Eduardo%20de%20Vasconcelos%20Rocha;%20Ivis%20Bento%20de%20Lima;%20Gilnei%20Costa%20Santos.pdf>>. Acesso em: 28 set. 2009.

SILVA, L. O. C.; REIS, E. L.; FIDÊNCIO, P. H.; REIS, C.; PEREIRA, F. M.; NUNES, L. Aplicação da análise de componentes principais no estudo da voltametria adsorptiva de íons metálicos. **Tecno-Lógica**, Santa Cruz do Sul, v. 13, n. 2, p. 103-108, 2009.

SILVA, L. O. C. **Voltametria adsorptiva com redissolução catódica e pulso diferencial em misturas de íons metálicos: uma análise exploratória**. 2007. 115 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG.

SILVA, M. R. C. **Utilização de metodologia eletroanalítica adsorção de pesticidas triazínicos em amostras de sedimentos do rio Mogi-Guaçu – SP.** 2006. 124 p. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Universidade de São Paulo, São Carlos.

SILVA, S. R.; PROCÓPIO, S. O.; QUEIROZ, T. F. N.; DIAS, L. E.;
Caracterização de rejeito de mineração de ouro para avaliação de solubilização de metais pesados e arsênio e revegetação local. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 28, n. 1, p. 189-196, jan./fev. 2004.

SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada: primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 1, p. 81-89, jan./fev. 2003.

SVANCARA, I.; WALCARIUS, A.; KALCHER, K.; VYTRAS, K. Carbon paste electrodes in the new millennium. **Central European Journal of Chemistry**, Varsóvia, v. 7, n. 4, p. 598-656, Dec. 2009.

TAKEUCHI, R. M. **Desenvolvimento de eletrodos de pasta de carbono modificada com 2-aminotiazol sílica gel para determinação de metais em álcool combustível.** 2007. 163 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista “Júlio Mesquita Filho”, Araraquara.

TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L.; PADILHA, P. M.; STRADIOTTO, N. R. Copper determination in ethanol fuel by differential pulse anodic stripping voltammetry at a solid paraffin-based carbon paste electrode modified with 2-aminothiazole organofunctionalized silica. **Talanta**, London, v. 71, n. 2, p. 771-777, Feb. 2007.

TEIXEIRA, M. F. S. RAMOS, L. A.; FATIBELLO-FILHO, O.;
CAVALHEIRO, E. T. G. Carbon paste electrode modified with copper (II) phosphate immobilized in a polyester resin for voltammetric determination of L-ascorbic acid in pharmaceutical formulations. **Analytical and Bionalytical Chemistry**, Dordrecht, v. 376, n. 2, p. 214-219, May 2003.

TROJANOWICZ, M. Analytical applications of carbon nanotubes: a review. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 25, n. 5, p. 480-489, May 2006.

VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. Estado da arte de figuras de mérito em calibração multivariada. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 5, p. 1278-1287, maio 2009.

VERDI, A. R. Dinâmica e perspectivas do mercado da cachaça. **Informações Econômicas**, São Paulo, v. 36, n. 2, p. 93-98, maio 2006.

YU, J.; LI, J.; ZHAO, F.; ZENG, B. Characterization of carbon nanotubes-gold nanoparticles composite film modified electrode and voltammetric determination of mefenamic acid. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 19, n. 5, p. 849-855, 2008.

WAGGONER, D. J.; BARTNIKAS, T. B.; GITLIN, J. D. The role of copper in neurodegenerative disease. **Neurobiology of Disease**, Washington, v. 6, n. 3, p. 221-230, June 1999.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano) materiais. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, nov./dez. 2007.

ZIMER, A. M. **Desenvolvimento de uma metodologia para determinação de Cu, Cr e As utilizando microeletrodos**. 2005. 119 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.