



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE GOIÁS
CÂMPUS ANÁPOLIS DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS –
HENRIQUE SANTILLO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM CIÊNCIAS
MOLECULARES

THIAGO JOSÉ CORRÊA

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE ELETRODOS
MODIFICADOS COM PSEUDOCAULE DE BANANEIRA (*Musa sp*)
PARA DETECÇÃO DE ÍONS CHUMBO II**

Anápolis - GO
2018

THIAGO JOSÉ CORRÊA

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE
ELETRODOS MODIFICADOS COM
PSEUDOCAULE DE BANANEIRA (*Musa sp*)
PARA DETECÇÃO DE ÍONS CHUMBO II**

Projeto apresentado ao Programa de Pós-Graduação *Stricto sensu* em Ciências Moleculares como parte dos requisitos para aprovação no exame de qualificação.

Área de concentração: Química.

Orientadora: Prof(a). Dra. Viviane Gomes Bonifacio.

Co-orientadora: Prof(a). Dra. Cleide Sandra Tavares Araújo

Anápolis - GO
2018

THIAGO JOSÉ CORRÊA

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE ELETRODOS
MODIFICADOS COM PSEUDOCAULE DE BANANEIRA (*Musa sp*)
PARA DETECÇÃO DE ÍONS CHUMBO II**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Ciências Moleculares do Câmpus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo, da Universidade Estadual de Goiás, apresentada como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências Moleculares.

Aprovada em ____/____/____

Prof. Dra. Geórgia Ribeiro Silveira de Santana

Prof. Dra. Marilene Silva Oliveira

Prof. Dra. Viviane Gomes Bonifacio

RESUMO

O desenvolvimento de métodos baratos e versáteis aplicados para detecção e quantificação de espécies químicas, como íons de metais pesados presentes em rejeitos, atualmente é de grande relevância no meio acadêmico. Baseando nisso o projeto propõe modificar eletrodos a base de pó de grafite com a biomassa do pseudocaule da bananeira (*Musa sp*) que são geralmente descartados após a colheita dos frutos, aproveitando sua propriedade bioissorvente, para detecção e quantificação de íons chumbo (II) através da técnica Voltametria Adsorviva de Redissolução (ADSV). Para isso, foi necessário caracterizar a composição da biomassa e estudar os parâmetros eletroanalíticos como o tempo de adsorção, o potencial de redução, o pH do eletrólito de suporte, a velocidade de varredura e as proporções ideais para a formação do composto do eletrodo de trabalho para otimizar a resposta eletroanalítica. Testes de repetibilidade e reprodutibilidade do eletrodo modificado foram realizados para verificar se os resultados obtidos são confiáveis para que possa ser utilizado para a determinação da espécie de interesse. A técnica de voltametria utilizando como eletrodo de trabalho o eletrodo modificado foi aplicada em meios efluentes contendo íons chumbo (Pb^{2+}) para detecção, e com base na equação da curva de calibração pode-se quantificar a concentração no meio. Esses valores foram confrontados com o máximo permitido de chumbo segundo Resolução nº 357/2005, 430/2011 do CONAMA e a Portaria nº 518 do Ministério da Saúde (MS). Os resultados obtidos neste trabalho corroboraram para a área de eletroanalítica, mostrando que a técnica de modificação de eletrodos e a voltametria são eficientes e válidas para aplicação na identificação e quantificação da espécie química, alcançando uma faixa de detecção de $1,0 \times 10^{-9}$ mol. L⁻¹.

Palavras-chave: Eletrodos quimicamente modificados; Bioissorventes, Voltametria.

ABSTRACT

The development of cheap and versatile methods for detection and quantification of chemical species, such as heavy metal ions present in tailings, is currently of great relevance in the academic world. Based on this, the project proposes to modify electrodes based on graphite powder with the biomass of the banana pseudocaulis (*Musa sp*), which are generally discarded after harvesting the fruits, taking advantage of its biosorbent property, for the detection and quantification of lead ions (II) through of the Adsorptive Redissolution Voltammetry (ADSV) technique. For this, it was necessary to characterize the composition of the biomass and to study the electroanalytical parameters such as the adsorption time, the reduction potential, the electrolyte pH, the scanning speed and the ideal proportions for the formation of the working electrode composite to optimize the electroanalytical response. Repeatability and reproducibility tests of the modified electrode were performed to verify if the results obtained are reliable and can be used to determine a species of interest. The technique of voltammetry using the working electrode was applied in effluent media containing lead ions (Pb^{2+}) for detection and based on the equation of the calibration curve, the concentration in the medium can be quantified. These values were confronted with the maximum allowed lead according to Resolution n°. 357/2005, 430/2011 of CONAMA and Ordinance n°. 518 of the Ministry of Health (MS). The results obtained in this work corroborated to the electroanalytical area, showing that the technique of electrode modification and the voltammetry is efficient is valid for application in different tests of identification and quantification of studied chemical species, reaching a detection range of 1.0×10^{-9} mol. L^{-1} .

Keywords: Chemically modified electrodes; Biosorbents, Voltammetry.

In Memoriam do meu pai André Corrêa que
onde quer que esteja torce por mim.

AGRADECIMENTOS

A Deus que me proporcionou saúde e equilíbrio para chegar até ao fim de mais uma etapa da minha vida.

A minha mãe Neilma que mesmo distante em Minas Gerais está presente torcendo pelas minhas vitórias.

A minha família (irmã, sobrinhas e cunhado), que apesar da distância buscam me incentivar.

A madrinha Mercedes que sempre me mostrou que a única maneira de mudar e alcançar o sucesso é através da educação

A professora Viviane Bonifacio, que durante esse período compartilhou conhecimentos e amizade. Obrigado pelo carinho, dedicação e esforço, por acima de tudo acreditar na realização desse trabalho.

Aos meus queridos alunos Iago, Davy, Walisson, Andréa, Juan e Bruno que me ajudaram e apoiaram em diversos momentos. Obrigado pela dedicação.

Ao SENAI por ter permitido a realização de muitos experimentos nos seus laboratórios.

À banca, por aceitarem o convite de serem membros e por contribuírem para o aprimoramento do trabalho.

E a todos que não foram citados que contribuíram de alguma forma, obrigado!

“Você está vivo. Esse é o seu espetáculo. Só quem se mostra se encontra. Por mais que se perca no caminho.”

Cazuza

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Configuração de uma célula eletroquímica envolvendo três eletrodos	18
Figura 2 – Variação do potencial em função do tempo (A). Representação esquemática da voltametria com varredura linear (B).....	19
Figura 3 - Sinal de excitação de um experimento voltamétrico cíclico – (Potencial x tempo)	20
Figura 4 – Voltamograma cíclico para um processo redox reversível	21
Figura 5 – Pulsos de amplitudes aplicados na técnica de voltametria de pulso diferencial.....	22
Figura 6 – Voltamograma resultante da técnica de voltametria de pulso diferencial ..	22
Figura 7 – Esquema de onda aplicada na técnica de voltametria de onda quadrada com seu respectivo voltamograma.....	23
Figura 8 - Estrutura de conformação da celulose	28
Figura 9 - Pseudocaule da bananeira (<i>Musa sp</i>).....	35
Figura 10 – Fluxograma do processo de obtenção da biomassa in natura	35
Figura 11 - Fluxograma da preparação da pasta de carbono modificada	36
Figura 12 - Eletrodo modificado.....	37
Figura 13 - Fluxograma para realização das medidas eletroanalíticas aplicando a técnica de Voltametria Adsorviva de Redissolução (ADSV)	38

Figura 14 - Micrografia eletrônica de varredura da fibra de bananeira (*Musa sp*) "in natura". Com ampliações de 300x (A) e de 1000x (B)..... 44

Figura 15 – Espectro de infravermelho das fibras da bananeira (*Musa sp*)..... 45

Figura 16 - Voltamogramas das proporções dos eletrodos modificados (Corrente/ μA x Potencial/V): Solução de Nitrato de chumbo 1.10^{-4} mol. L^{-1} . Massa do eletrodo: 200 mg. **A:** Eletrodo 1 (75%:0%:25%) – **B:** Eletrodo 2 (70%:5%:25%) – **C:** Eletrodo 3 (65%:10%:25%) – **D:** Eletrodo 4 (60%:15%:25%) – **E:** Eletrodo 5 (55%:20%:25%) – **F:** Eletrodo 6 (50%:25%:25%).....46

Figura 17 – Mecanismo proposto de interação entre os íons de chumbo (II) e os sítios ativos.....47

Figura 18 - Voltamogramas das proporções dos eletrodos modificados (Corrente/ μA x Potencial/V): Solução de Nitrato de chumbo 1.10^{-4} mol. L^{-1} . Massa do eletrodo: 200 mg. **A:** Eletrodo 1 (C.75%:B.0%:O.25%) – **B:** Eletrodo 2 (C.70%:B.5%:O.25%) – **C:** Eletrodo 3 (C.65%:B.10%:O.25%) – **D:** Eletrodo 4 (C.60%:B.15%:O.25%) – **E:** Eletrodo 5 (C.55%:B.20%:O.25%) – **F:** Eletrodo 6 (C.50%:B.25%:O.25%)..... 48

Figura 19 - Voltamogramas da sensibilidade de detecção dos eletrodos modificados (Corrente/ μA x Potencial/V) - **Eletrodo 3** (65% de grafite, 10 % de biomassa e 25% de óleo mineral (m/m)). **A:** 1.10^{-5} mol. L^{-1} – **B:** 1.10^{-6} mol. L^{-1} – **C:** 1.10^{-7} mol. L^{-1} – **D:** 1.10^{-8} mol. L^{-1} – **E:** 1.10^{-9} mol. L^{-1} – **F:** 1.10^{-10} mol. L^{-1} 50

Figura 20 - Comparação das concentrações de detecção de íons Pb (II) (Corrente/ μA x Potencial/V).....51

Figura 21 - Determinação do potencial de redução (Corrente (I) / μA x Potencial (E) / V): Solução tampão acetado pH 5,0. Parâmetros: $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ de velocidade de varredura, intervalo de potencial de -1,0 V a -0,0 V, tempo de redução de 60 s - A:

Voltamograma; B: Gráfico da corrente em função do potencial aplicado (-0,8 V; -1,0 V; -1,2 V; -1,4 V).....52

Figura 22 - Determinação do tempo de redução (Corrente (I) / μA x Potencial (E^0) / V): Solução tampão acetado pH 5,0. Parâmetros: 25 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ de velocidade de varredura, intervalo de potencial de -1,0 V a -0,0 V, potencial de redução de -1,0 V - **A:** Voltamograma; **B:** Gráfico da Corrente (I) / μA em função Tempo / (40, 60, 80, 100, 120, 140 e 160 s).53

Figura 23 - Determinação velocidade de varredura (Corrente/ μA x Velocidade de varredura / $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$): Solução tampão acetado pH 5,0. Parâmetros – Tempo de redução 60 s, intervalo de potencial de -1,0 V a -0,0 V, potencial de redução de -1,0 V . **A:** Voltamograma; **B:** Gráfico da Corrente (I) / μA em função da velocidade de varredura / (5; 10; 25; 50; 100; 150 e 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$).....53

Figura 24 - Determinação do pH (Corrente/ μA x pH): Solução tampão acetado (pH 4, pH 4,5, pH 5, pH 5,5 e pH 6). Parâmetros – Tempo de redução 60 s, intervalo de potencial de -1,0 V a -0,0 V, potencial de redução de -1,0 V e velocidade de varredura de 60 s.55

Figura 25 - Voltamograma da Repetibilidade (Corrente/ μA x Potencial/V): Solução de Nitrato de chumbo $1\cdot 10^{-5}$ mol. L⁻¹. Tampão acetato 0,1 mol.L⁻¹, pH 5, tempo de pré-concentração de 20 min, tempo de redução de 100 s, potencial de redução de -1,2 V e velocidade de varredura de 150 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 57

Figura 26 - Variação de corrente de pico anódica para Pb(II) $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ obtidas por Voltametria Adsorptiva de Redissolução (ADSV) em dias alternados - (4 eletrodos).....57

Figura 27 - Curva analítica. Soluções de nitrato de chumbo com concentrações de $1,0 \times 10^{-6}$ mol. L⁻¹, $1,0 \times 10^{-7}$ mol. L⁻¹, $1,0 \times 10^{-8}$ mol. L⁻¹ e $1,0 \times 10^{-9}$ mol. L⁻¹. Tampão acetato 0,1 mol.L⁻¹, pH 5, tempo de

pré-concentração de 20 min, tempo de redução de 100 s, potencial de redução de -1,2 V e velocidade de varredura de 150 mV.s⁻¹.....58

Figura 28 - Voltamograma da determinação da concentração desconhecida da amostra de efluentes. A: Amostra 1 - 05/07/2018 / B: Amostra 2 - 10/07/2018 (Corrente/ μA x Potencial/V). Tampão acetato 0,1 mol.L⁻¹, pH 5, tempo de pré-concentração de 20 min, tempo de redução de 100 s, potencial de redução de -1,2 V e velocidade de varredura de 150 mV.s⁻¹.....59

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	15
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1 MÉTODOS ELETROANALÍTICOS	17
2.2 VOLTAMETRIA	17
2.2.1 Voltametria de Varredura Linear	19
2.2.2 Voltametria Cíclica	20
2.2.3 Voltametria de pulso diferencial	21
2.2.4 Voltametria de onda quadrada	23
2.2.5 Voltametria de redissolução anódica / catódica	24
2.2.6 Voltametria Adsorviva de Redissolução	25
2.3 ELETRODOS MODIFICADOS	25
2.4 BIORSORVENTES	27
2.4.1 Biossorção	29
2.4.2 Fatores que influenciam na biossorção	30
2.5 METAIS PESADOS	31
2.5.1 Chumbo (Pb)	32
3. OBJETIVOS	34
3.1 OBJETIVO GERAL	34
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	34
4. METODOLOGIA	35
4.1 OBTENÇÃO DA BIOMASSA DO PSEUDOCAULE DA BANANEIRA (Musa sp) IN NATURA	35
4.2 MODIFICAÇÃO DO ELETRODO	36
4.3 CONSTRUÇÃO DOS ELETRODOS	36
4.4 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMOSSA	37
4.4.1 Medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV)	37
4.4.2 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)	37
4.5 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE MEDIDAS ELETROANALÍTICAS	37
4.5.1 Estudos do tempo de adsorção	39
4.5.2 Estudos das proporções dos eletrodos modificados	39
4.5.3 Estudos do intervalo de concentração de detecção	40
4.5.4 Estudos do potencial de redução	41

4.5.5 Estudos do tempo de redução	41
4.5.6 Estudos da velocidade de varredura	41
4.5.7 Estudos do efeito do pH do eletrólito de suporte.....	41
4.6 ESTUDOS DE REPETIBILIDADE.....	42
4.7 ESTUDOS DE REPRODUTIBILIDADE	42
4.8 ESTUDOS DOS LIMITES DE DETECÇÃO	42
4.9 ANÁLISE DE AMOSTRA REAL.....	42
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMOSSA	44
5.1.1 Medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	44
5.1.2 Espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	44
5.2 ESTUDO DO TEMPO DE ADSORÇÃO DO CHUMBO (II) NA SUPERFÍCIE DOS ELETRODOS	46
5.3 DETERMINAÇÃO DA PROPORÇÃO DOS ELETRODOS MODIFICADOS ...	48
5.4 FAIXA DE CONCENTRAÇÃO DE TRABALHO	50
5.5 DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE REDUÇÃO.....	52
5.6 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE REDUÇÃO	53
5.7 DETERMINAÇÃO DA VELOCIDADE DE VARREDURA.....	53
5.8 DETERMINAÇÃO DO pH DA SOLUÇÃO TAMPÃO.....	54
5.9 PARÂMETROS ANALÍTICOS DEFINIDOS	55
5.10 REPETIBILIDADE E REPRODUTIBILIDADE	56
5.11 CURVA DE CALIBRAÇÃO.....	58
5.12 ANÁLISE DE AMOSTRA REAL.....	59
6. CONCLUSÃO	62
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

INTRODUÇÃO

Uma área que tem apresentado grande desenvolvimento de pesquisas em eletroquímica são os eletrodos quimicamente modificados (SKOOG, 2009). De acordo com Souza (1996), o termo eletrodo quimicamente modificado (EQM) foi introduzido no jargão eletroquímico por Royce W. Murray em 1975, para designar eletrodos com espécies quimicamente ativas.

Em suas pesquisas Royce W. Murray (1975) imobilizava nas superfícies dos eletrodos substâncias com características específicas, objetivando manipular a natureza físico-química da interface do eletrodo com a solução a ser analisada. Com essa modificação da superfície do eletrodo pode-se controlar a reatividade e/ou a seletividade de determinadas substâncias de interesse, possibilitando o desenvolvimento de eletrodos para diversas aplicações (SOUZA, 1996, apud MURRY, 1975).

Pesquisas com eletrodos quimicamente modificados apresentam crescente desenvolvimento, sendo descritos diversos métodos para preparação, porém os mais comuns empregados para as modificações baseiam-se em técnicas de formação de um compósito, de adsorção, de formação de ligações covalentes e o recobrimento dos mesmos com membranas poliméricas. (SOUZA, 1996).

A construção do eletrodo modificado desse trabalho, aplicará a técnica de formação de compósitos que é a combinação de duas ou mais substâncias, utilizando pasta de carbono e substratos orgânicos biossorventes. Segundo Volesky (2010), materiais biossorventes são derivados de micro-organismos, algas ou mesmo alguma biomassa de plantas que podem ser quimicamente tratados ou adequados para o melhor desempenho.

Trabalhos envolvendo o desenvolvimento de eletrodos quimicamente modificados com biomassa já estão presentes no meio científico. OLIVEIRA et al, (2014) modificou um eletrodo de pasta de carbono usando íons de mercúrio (Hg^{2+}) impregnado numa superfície de biocarvão (biomassa + carvão vegetal), originado a partir da queima da biomassa, como madeira ou folhas, para determinação de íons de zinco, chamando atenção por ser um material ricamente funcionalizado, podendo ser utilizado em diversas aplicações.

Outros materiais naturais abundantes, principalmente de celulose, têm sido sugeridos como potenciais biossorventes para metais pesados, vindo de encontro

com a proposta do projeto que visa a utilização da biomassa do pseudocaule da bananeira (*Musa sp*), como material biossorvente para modificação do eletrodo. (VOLESKY, 2010).

Pesquisas recentes mostram a aplicação da celulose na área de tratamento de efluentes para remoção de metais pesados utilizando técnicas de biossorção. Em setembro de 2016 o *Journal of Environmental Chemical Engineering*, publicou o artigo de SATHVIKA et al, (2016) sobre adsorção de cromo (Cr) com vários estudos de modelação em coluna através da influência sinérgica de *Aspergillus* (espécie de fungo) e celulose, mostrando a eficiência do biossorvente para remover cromo (Cr) hexavalente (VI) que é genotóxico e carcinogênico.

Dependendo do tipo de processo industrial os rejeitos serão altamente tóxicos possuindo um alto potencial de contaminação ao meio ambiente, podendo conter por exemplo íons de Cromo (III) oriundos de curtumes e chumbo (II) de metalúrgicas, mineração e reciclagem de baterias (PACHECO, 2005).

Os resíduos de laboratórios industriais e didáticos também apresentam uma fonte de rejeitos perigosos, pois envolvem uma complexidade de compostos químicos devido à variação das análises laboratoriais e aulas. Nesses laboratórios, se os resíduos não forem destinados de forma específica, podem apresentar riscos de impactos negativos no meio ambiente. (PENATTI, 2011).

Visto ao problema, o projeto tem como objetivo principal a construção de eletrodos de pasta de carbono modificados com material que possui propriedades biossorventes de íons metálicos de chumbo (II), avaliando os parâmetros eletroanalíticos para aplicação da técnica de Voltametria Adsorviva de Redissolução (ADSV), bem como sua eficiência.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 MÉTODOS ELETROANALÍTICOS

Os métodos eletroanalíticos utilizam propriedades elétricas mensuráveis como por exemplo a corrente elétrica e diferença de potencial, que a partir de fenômenos redox (oxirredução), uma espécie química interage física ou quimicamente com os demais componentes do sistema ou mesmo com as interfaces (GIL, 2010). Essas interações originam medidas chamadas de sinais eletroanalíticos que podem ser relacionadas com algum parâmetro químico intrínseco da espécie observada. (PACHECO et al, 2013 apud WANG, 2000)

Com base nesse princípio uma grande variedade de técnicas eletroanalíticas têm sido desenvolvidas nas últimas três décadas a partir de contribuições de outras áreas como a engenharia de materiais e a eletrônica. A partir da instrumentação moderna e o desenvolvimento de novas teorias, se obtém componentes robustos e versáteis, com baixo custo que transformam sistemas complexos em equipamentos portáteis de fácil uso como por exemplo o potenciostato. (FERNANDES et al, 2015; PACHECO et al, 2013)

Os potenciostatos são equipamentos capazes de medir eventos que ocorram apenas no eletrodo de trabalho, que são empregados em várias aplicações, entre elas o controle de qualidade de produtos, controle de processos industriais e análises biomédicas. (FERNANDES et al, 2015; PACHECO et al, 2013)

2.2 VOLTAMETRIA

A voltametria compreende um grupo de métodos eletroanalíticos nos quais as informações a respeito do analito são obtidas através da medida de corrente em função de um potencial aplicado sob condições que promovem a polarização de um eletrodo indicador ou eletrodo de trabalho onde o registro da corrente em função do potencial é expresso por uma curva denominada voltamograma (SKOOG, 2009)

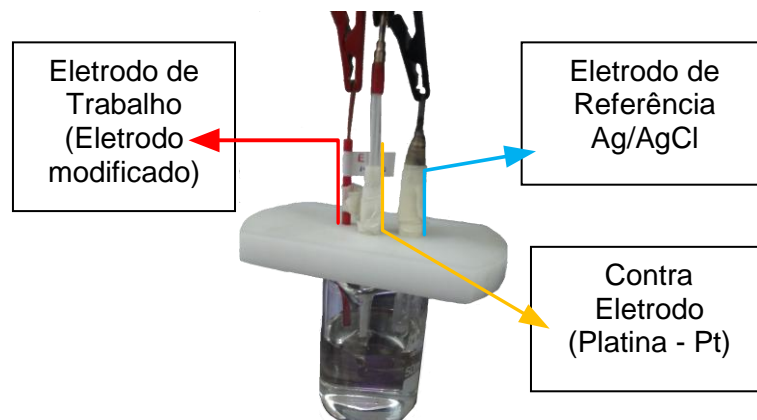
Na voltametria são utilizadas células eletroquímicas que podem ser compostas por dois, três ou mesmo quatro eletrodos (GIL, 2010). Segundo Pacheco et al (2013) nas células eletroquímicas que utilizam dois eletrodos (eletrodo de trabalho e referência), apresentam limitações que prejudicam a aplicação da técnica. Dentre

elas a corrente resultante da varredura que percorre o eletrodo de referência e a resistência da célula, que em meios não aquosos pode aumentar a corrente que passará através dos eletrodos, provocando distorções nos voltamogramas.

Frente ao problema, utilizam nas células eletroquímicas um terceiro eletrodo conhecido como contra eletrodo, constituído geralmente de platina, ouro ou carbono vítreo (GIL, 2010). Sua função é assegurar uma situação potencioestática ideal quando for aplicado a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, fazendo com que a resistência do eletrodo de referência aumente e a do eletrodo de contra eletrodo diminua. Assim, a corrente passará entre os eletrodos, evitando que ocorram distúrbios no eletrodo de referência. (PACHECO et al 2013)

A figura 1 a seguir mostra a configuração de uma célula eletroquímica com três eletrodos empregada nas técnicas de voltametria.

Figura 1 - Configuração de uma célula eletroquímica envolvendo três eletrodos empregada nas técnicas de voltametria.



De acordo com Aleixo (2003) outra limitação da voltametria clássica é em relação à sensibilidade, prejudicada pela chamada corrente capacitiva (que é a corrente necessária para carregar a dupla camada elétrica existente na interface eletrodo/solução), que é uma das principais componentes da corrente de fundo, que constitui a corrente residual. (PACHECO et al. 2013)

Resumidamente Aleixo (2003) atribui o limite de detecção ao fato de que a corrente faradaica (relativa à reação de oxiredução da espécie em estudo no eletrodo) fica da mesma ordem ou menor do que a corrente capacitiva quando a concentração atinge valores da ordem de 10^{-4} a 10^{-5} mol. L⁻¹, não sendo mais possível distingui-la da corrente de fundo.

Devido a essa situação, muitas pesquisas científicas busca uma maneira de reduzir essa corrente, possibilitando discrimina-las melhorando a sensibilidade da técnica (ALEIXO, 2003). Desse modo, foi desenvolvido técnicas de voltametrias que melhoraram as respostas analíticas.

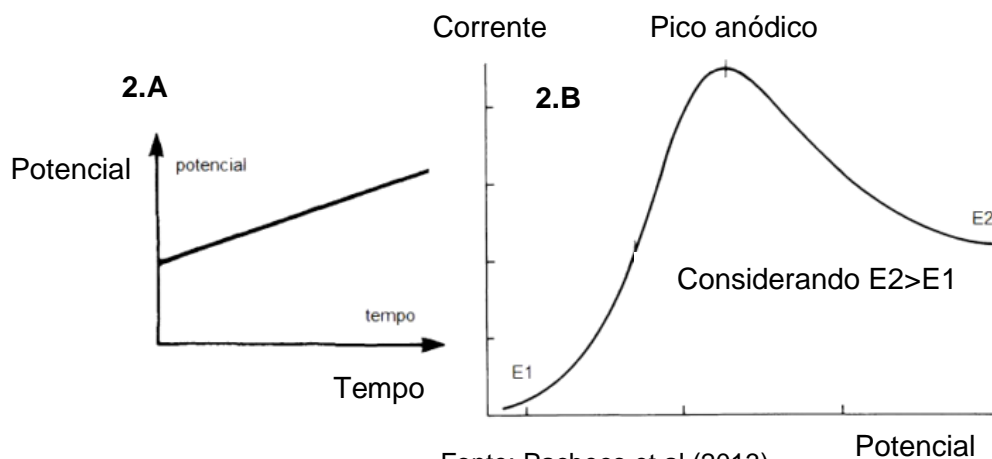
As principais técnicas de voltametria desenvolvidas foram de varredura linear, cíclica, de pulso diferencial, de onda quadrada, redissolução anódica/catódica e adsortiva de redissolução. (ADSV) (PACHECO et al, 2013)

Para Fernandes et al (2015) as técnicas eletroanalíticas de um modo geral se baseiam em análises da resposta do sistema ante a aplicação de uma perturbação no mesmo, podendo ser saltos de potencial, ou um potencial variável com o tempo, como uma rampa linear ou pulso, revelando assim natureza do sinal analítico.

2.2.1 Voltametria de Varredura Linear

Na voltametria de varredura linear segundo Pacheco et al (2013), o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho irá variar linearmente com o tempo (Figura 2.A), tendo como outra característica a possibilidade de aplicação de velocidades de varredura relativamente altas (até $1000 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), porém de acordo com Pacheco et al (2013) a técnica não é muito sensível, atingindo limites de detecção nas estimativas mais otimistas na ordem de $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Figura 2 – Variação do potencial em função do tempo (A). Representação esquemática da voltametria com varredura linear (B).



Fonte: Pacheco et al (2013).

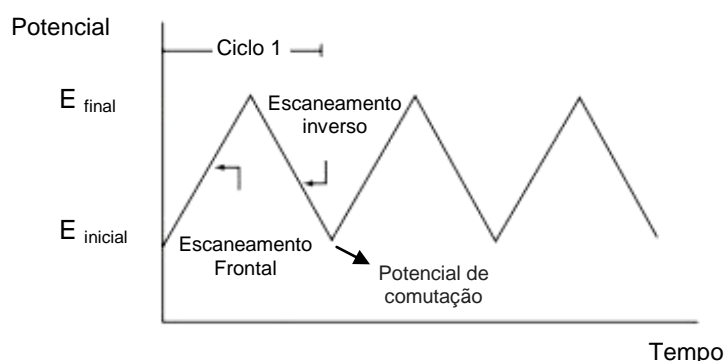
A figura 2.B acima representa o voltamograma da voltametria com varredura linear, onde a corrente é medida de forma direta em função do potencial aplicado, assim a corrente total medida possui contribuições tanto da corrente faradáica (desejável) quanto da corrente capacitiva (ruído), que prejudica muito a aplicação da técnica para aplicações quantitativas. (PACHECO et al, 2013)

2.2.2 Voltametria Cíclica

De acordo com Pacheco, et al (2013) apud Wang (2006), a voltametria cíclica é a técnica mais utilizada para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos, pois pode fornecer rapidamente informações sobre a termodinâmica de processos redox, a cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre reações químicas acopladas a processos adsorptivos. (WANG, 2006)

Experimentalmente a voltametria cíclica consiste em escanear linearmente o potencial de um eletrodo de trabalho (WANG, 2006), onde o potencial é varrido para frente e para trás entre dois limites de potencial, enquanto a corrente que circula através do circuito é registrada. (FERNANDES apud CLIMENT e FELIU, 2015). Nessa varredura um potencial triangular em forma de onda é utilizado (Figura 3).

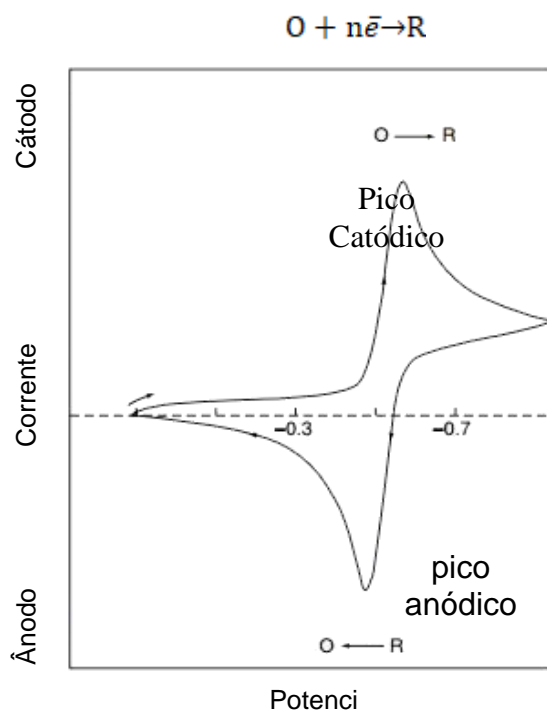
Figura 3 - Sinal de excitação de um experimento voltamétrico cíclico – (Potencial x tempo).



Fonte: Wang (2006).

Dependendo da informação procurada, ciclos únicos ou múltiplos podem ser usados sendo registrados em um voltamograma (Figura 4). (WANG, 2006)

Figura 4 – Voltamograma cíclico para um processo redox reversível.



Fonte: Wang (2006).

De acordo com Wang (2006) o voltamograma cíclico apresentado na figura 4 demonstra um processo redox onde a medida que se aplicada um potencial, uma corrente catódica começa a aumentar até atingir um pico. Depois de ultrapassar a região do potencial em que ocorre o processo de redução (R), a direção da varredura do potencial é invertida e as moléculas geradas no meio do ciclo acumuladas perto da superfície são reoxidadas (O), resultando um pico anódico. (GIL, 2010)

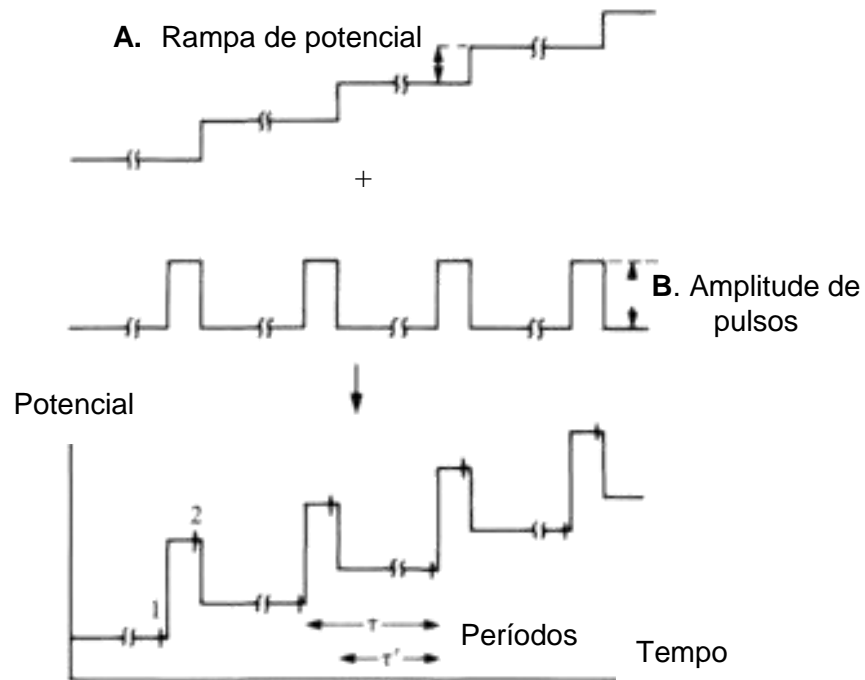
Para Wang (2006) essa técnica oferece uma localização rápida dos potenciais redox das espécies eletroativas (espécie química que oxida ou reduz em uma região de potencial aplicado) e uma avaliação conveniente do efeito de mídia no processo redox, apresentando um limite de detecção de aproximadamente $5 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

2.2.3 Voltametria de pulso diferencial

Segundo Wang (2006), a voltametria do pulso diferencial é uma técnica extremamente útil para medir e rastrear níveis de espécies orgânicas e inorgânicas. Na figura 5 mostra o princípio da técnica, onde pulsos de amplitude fixos (B) são

sobrepostos a uma rampa de potencial crescente (A) e aplicados ao eletrodo de trabalho. (PACHECO et al, 2013); (GIL, 2010)

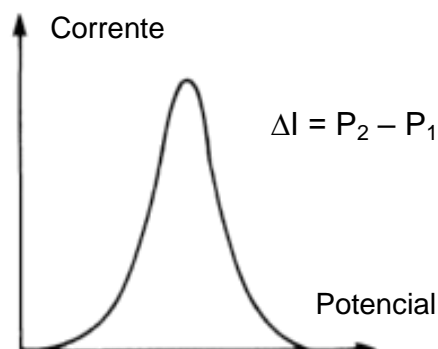
Figura 5 – Pulsos de amplitudes aplicados na técnica de voltametria de pulso diferencial.



Fonte: Pacheco et al, 2013.

A corrente nesse sistema será medida duas vezes, uma antes da aplicação do pulso (P1) e outra ao final do pulso (P2). A primeira corrente é instrumentalmente subtraída da segunda, e a diferença das correntes é plotada versus o potencial aplicado, resultando um voltamograma que consiste de picos de corrente de forma gaussiana, cuja área deste pico é diretamente proporcional à concentração do analito (Figura 6). (PACHECO et al, 2013); (WANG, 2006)

Figura 6 – Voltamograma resultante da técnica de voltametria de pulso diferencial.



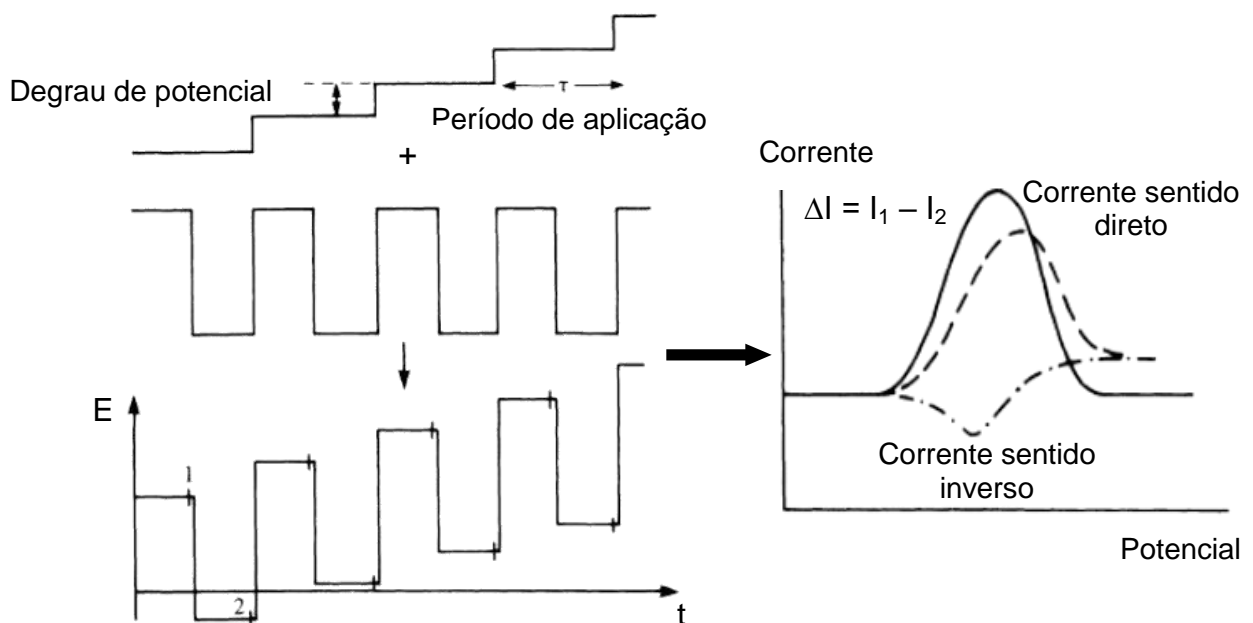
Fonte: Pacheco et al, 2013.

A vantagem de trabalhar com a diferença entre as correntes (faradáica/capacitiva) é a correção da corrente capacitiva. (PACHECO et al. 2013) De acordo com Wang (2006), a possibilidade de corrigir as correntes faradáica e capacitiva graças ao pulso diferencial, permite obter limites de detecção da ordem de 10^{-7} a 10^{-8} mol.L⁻¹, caracterizando um técnica com boa sensibilidade.

2.2.4 Voltametria de onda quadrada

A voltametria de onda quadrada segundo Wang (2006) é uma técnica diferencial de grande amplitude, formada de uma onda composta por uma onda quadrada simétrica, sobreposta a uma rampa de potencial em forma de escada que é aplicada ao eletrodo de trabalho originando no seu respectivo voltamograma (Figura 7). (PACHECO et al, 2013); (GIL, 2010)

Figura 7 – Esquema de onda aplicada na técnica de voltametria de onda quadrada com seu respectivo voltamograma.



Fonte: Pacheco et al, 2013.

Semelhante a voltametria de pulso diferencial, a voltametria de onda quadrada, realiza uma dupla amostragem da corrente para garantir a minimização

da contribuição da corrente capacitiva sobre a corrente a corrente total, tendo como vantagem a velocidade de aquisição dos dados (GIL, 2010). De acordo com Pacheco et al (2013) a técnica obtem frequências de 1 a 100 ciclos de onda quadrada por segundo permitindo o uso de velocidades de varredura de potenciais extremamente rápidas, que variam de 100 a 1000 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, enquanto a voltametria de pulso diferencial varia de 1 a 10 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

A minimização da corrente capacitiva contribui para o aumento da sensibilidade de detecção da técnica permitindo chegar a determinações analíticas da ordem $10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, comparado-se a voltametria de pulso diferencial. (PACHECO et al, 2013)

2.2.5 Voltametria de redissolução anódica / catódica

Na voltametria de redissolução anódica/catódica segundo Pacheco et al (2013), uma reação eletroquímica entre o analito e o eletrodo de trabalho deve ocorrer antes da varredura iniciar. Para que essa reação ocorra é necessário pré-concentrar (depositar) no eletrodo de trabalho a espécie a ser analisada, geralmente a partir de uma solução sob agitação. (PACHECO, 2013; SKOOG, 2009)

Terminada a etapa de deposição, a agitação da solução é encerrada, e segundo Aleixo (2003) durante alguns segundos deixa-se a solução em repouso, para que a concentração do metal depositado homogeneíze, entrando em equilíbrio na superfície do eletrodo.

O potencial é então varrido anodicamente, de forma linear ou pulsada. Já durante a segunda etapa, o analito é redissolvido a partir da superfície do eletrodo de trabalho sendo reoxidado para sua forma original. (PACHECO, 2013)

De um modo geral, a técnica de redissolução quando for anódica, o eletrodo de trabalho se comportará como um cátodo durante a etapa de deposição (os cátions são atraídos pelo cátodo e sofrerão redução) e como um ânodo durante a etapa de redissolução (Os ânions serão atraídos pelo ânodo e sofrerão oxidação). (SKOOG, 2009)

A redissolução quando for catódica, o eletrodo de trabalho se comportará como um ânodo, ou seja, sofrerá oxidação durante a etapa de deposição e na etapa de redissolução como um cátodo, sendo reduzido. (SKOOG, 2009)

SKOOG (2009) destaca que a etapa de pré-concentração empregada no método confere a técnica o mais baixo limite de detecção de todos os processos voltamétricos, alcançando até a faixa nanomolar ideal para verificar a presença de espécies químicas prejudiciais ao meio ambiente como os íons de chumbo (II) e cádmio (II).

2.2.6 Voltametria Adsorptiva de Redissolução

A voltametria adsorptiva de redissolução é empregada quando o analito não reage eletroliticamente com o material constituinte do eletrodo, baseando-se na capacidade que alguns compostos orgânicos e inorgânicos possuem de adsorverem na superfície do material do eletrodo. Esse fenômeno pode ser espontâneo ou fazer uso da modificação de eletrodos para conseguir adsorver o composto de interesse.(PACHECO et al., 2013)

Na voltametria adsorptiva diferente da redissolução anódica/catódica, a pré-concentração é feita pela adsorção da espécie eletroativa na superfície do eletrodo modificado (ALEIXO, 2003). Quanto a sensibilidade, o limite de detecção segundo Aleixo (2003), pode chegar a valores ao redor de 100 vezes menor dos que os observados na voltametria de redissolução anódica. Quando usados eletrodos de mercúrio obtém-se limites de detecção de até 10^{-11} a 10^{-12} mol.L⁻¹ e eletrodos sólidos (principalmente na região anódica) atinge limites de detecção da ordem de 10^{-8} a 10^{-10} mol L⁻¹. (ALEIXO, 2003)

2.3 ELETRODOS MODIFICADOS

Como já supracitado no projeto, o termo eletrodo quimicamente modificado foi introduzido em 1975 por Royce W. Murray, para designar os eletrodos com espécies quimicamente ativas, deliberadamente imobilizadas em suas superfícies, com o objetivo de pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução. (SOUZA, 1996, apud MURRY, 1975)

O controle da sua reatividade e/ou seletividade pode ser utilizada com vários propósitos e aplicações, podendo ser preparado através de diversas técnicas, dentre elas a adsorção, para a modificação do eletrodo, formação de ligações covalentes,

recobrimento com membranas poliméricas e a formação de um compósito, que será empregado no projeto. (SOUZA, 1996, apud MURRY, 1975)

Segundo Souza (1996), a formação de um compósito é a mistura de componentes modificadores com o substrato do eletrodo (material de constituição do eletrodo base). Entre os materiais mais utilizados como substrato estão o ouro, a platina, o carbono vítreo, mercúrio na forma de filme e pasta de carbono, sendo que a técnica é empregada principalmente em eletrodos a base de carbono em pó.

Diversos trabalhos publicados modificaram eletrodos com alguma substância para estudar espécies químicas de interesse. Alguns desses eletrodos são apresentados na Tabela 1 a seguir:

Tabela 1- Alguns Eletrodos Modificados descritos na literatura.

Substrato	Componentes Modificadores	Espécie estuda	Autor
Pasta de carbono	Cisteína	Se ⁴⁺	LIU et al., 2017
Pasta de carbono	Polímero de impressão molecular	Ácido úrico	DARMOKOESOEMO et al., 2017
Pasta de carbono	Nanopartículas de clinoptilolito (Cu (II) - NCLdopadas em Cu (II))	Amoxicilina	NOSUHI; NEZAMZADEH-EJHIEH, 2017
Grafite de lápis	Oxido de poli (pyrrole-3-carboxílico)	Dopamina	ÖZCAN, et al (2017)
Pasta de carbono	Nanopartículas ferrimagnéticas	Hormônio estriol	SILVEIRA, et al (2017)
Haste descartável de fibra de carbono	Filme de Bismuto (Bi)	Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺	WANG, et al (2017)
Haste de grafite	Filme de poli Zincon (PZF) C ₂₀ H ₁₆ N ₄ O ₆ S	Pb ²⁺	VASANTHI; DEVENDIRAN; NARAYANAN, 2017
Eletrodo de carbono vítreo	Nanocompósitos de grafeno ZIF-8	Dopamina	ZHENG et al., 2017
Pasta de carbono	Filme de poli (azul de metileno)	Catequina	MANASA et al., 2017
Eletrodo de carbono vítreo	Attapulгите (Al ₂ H ₂₉ Mg ₂ O ₁₅ Si ₄ ⁻) funcionalizada com amino	Pb ²⁺	JIOKENG et al., 2017
Eletrodo de carbono vítreo	Attapulгите (Al ₂ H ₂₉ Mg ₂ O ₁₅ Si ₄ ⁻)	Trinitrotolueno	WU et al., 2016
Pasta de carbono	Biomassa (carvão vegetal)	Cu ²⁺	OLIVEIRA, et al (2015)
Pasta de carbono	Biomassa (carvão	Zn ²⁺	OLIVEIRA, et al

	vegetal)		(2015)
Eletrodo de carbono vítreo	Nanopartículas de ouro	Se ⁴⁺	SEGURA, et al (2015)
Pasta de carbono	Biochar (carvão a partir de biomassa)	Pb ²⁺ , Cd ²⁺	BERGAMINI, et al (2013)
Pasta de carbono	Dióxido de manganês (MnO ₂)	Li ¹⁺	RAYMUNDO-PEREIRA, et al. (2010)
Pasta de carbono	Quitosana	Cu ²⁺	JANEGITZ, et al (2007)
Pasta de carbono	Hexacianoferrato (III) de cobre (II) – (Cu ₃ [Fe(CN) ₆] ₂)	Isoprenalina	BONIFÁCIO, et al (2004)

Como pode ser observado na tabela 1, o substrato mais utilizado no eletrodo de trabalho são compostos constituídos de carbono, mais conhecido como pasta de carbono. Os componentes modificadores no entanto, são utilizados os mais diversos materiais de acordo com afinidade da espécie estudada, empregando desde compostos de origem orgânica como quitosana a nanopartículas.

Os objetos de estudo apresentados são os mais diversos, destacando os íons de metais pesados e compostos orgânicos como princípios ativos de indústrias farmacêuticas.

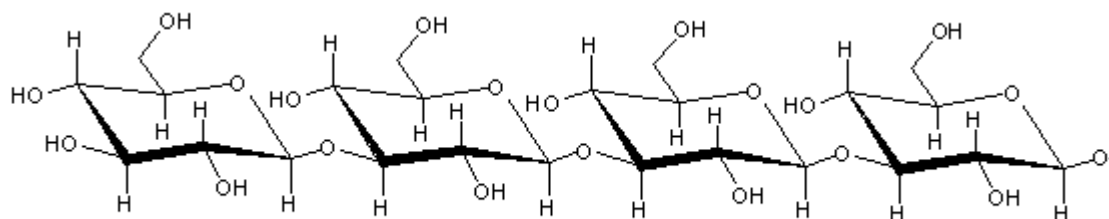
2.4 BIOSSORVENTES

Os bioissorventes são materiais derivados de microrganismos, algas ou mesmo biomassa de plantas que podem ser quimicamente tratadas ou adequadas para o melhor desempenho nas aplicações em processos de tratamento de efluentes, sendo capazes de realizar sorção de metais diretamente de espécies iônicas de soluções aquosas devido aos vários grupos funcionais que formam sítios ativos que podem atrair e sequestrar os metais na superfície da biomassa. (VOLESKY, 2010).

Dentre os vários grupos funcionais considerados responsáveis pela bioissorção estão por exemplo as carboxilas, hidroxilas, aminas e agrupamentos fenólicos que apresentam grande afinidade com íons metálicos para formação de complexos. (VOLESKY, 2010).

No caso do pseudocaule da bananeira (*Musa sp*), a interação ocorre em grande parte, devido à presença de grupos funcionais como carboxila e hidroxila nas células vegetais, apresentados por exemplo na estrutura da conformação da celulose, como pode ser visto na figura 8. (LIMA, 2013).

Figura 8 - Estrutura de conformação da celulose.



Fonte: Disponível em < <http://homepage.ufp.pt/pedros/bq/carb.htm> > 02 de novembro de 16.

Na Tabela 2 são apresentas pesquisas que utilizaram como fontes alternativas de adsorventes reaproveitados.

Tabela 2 - Materiais utilizados como bioissorvente.

Bioissorvente	Espécie adsorvida	Autor
Biomassa de plantas hidrolisadas (salgueiro, paulownia, palha de trigo e talos de milho)	Ag ¹⁺	VASSILEVA et al., 2016
Serragem de Pinus (<i>Pinus elliottii</i>)	Pb ²⁺ e Cd ²⁺	TEKIN et al., 2016
Casca de arroz	Cu ²⁺ , Al ³⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺	COSTA; SILVA; SCHULTZ, 2009
Pequi (<i>Caryocar brasiliense</i>)	Pb ²⁺	AMORIM; ALMEIDA, 2016
Lignocelulose	Ca ²⁺ , Mg ²⁺	KRISHNANI, 2016
Acilação de Celulose por 3-pyridinoyl chloride hydrochloride	Pb ²⁺	BOUHDADI et al., 2011
Celulose funcionalizada com grupos de amônio quaternário.	Cr ⁶⁺	VINÍCIUS et al., 2009
Imobilização assistida por micro-ondas de levedura em biopolímero de celulose.	Cr ⁶⁺	(SATHVIKA; RAJESH; RAJESH, 2015)
Gênero <i>Aspergillus</i> e celulose	Cr ⁶⁺	SATHVIKA; RAJESH; RAJESH, 2016
Casca de abacaxi	Pb ²⁺	BARROS, T. et al., 2002
Casca de coco verde (<i>Cocos</i>	Cr ³⁺	ALEJANDRA; PINO,

<i>nucifera</i>)		2005
Pseudocaule da bananeira (<i>Musa sp</i>)	Cr ³⁺	LIMA, 2013
Bagaço de cana-de-açúcar	U ⁶⁺	YAMAMURA; YAMAURA, 2005
Resíduos florestais	Cr ³⁺	ABREU et al., 2013
Bagaço de cana-de-açúcar	Pb ²⁺	SANTOS et al., 2010
Resíduos de castanha	Cu ²⁺	YAO; QI; WANG, 2010
Casca de banana e laranja	Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺	ANNADURAI; JUANG; LEE, 2003
Casca de amendoim	Hg ²⁺ , Cd ²⁺	LIU; SUN; LI, 2010
Casca de laranja	Cu ²⁺	FENG; GUO; LIANG, 2009
Casca de arroz	Cu ²⁺ , Al ³⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ .	MIMURA et al., 2010
Bagaço de cana-de-açúcar	Ca ²⁺ , Mg ²⁺	KARNITZ JÚNIOR et al., 2010
Casca de laranja	Cr ³⁺	VALDIR et al., 2012

Na tabela 2 pode-se observar que as pesquisas empregaram os mais diversos materiais orgânicos, dentre eles a maioria são *in natura*, sendo poucos modificados quimicamente para aumentar sua capacidade bioSORVENTE. As espécies estudadas são todos metais pesados, com destaque para o cromo e chumbo que foram apresentados na maior parte dos trabalhos.

2.4.1 BioSORÇÃO

Segundo Da Silva (2014) a bioSORÇÃO envolve uma fase sólida (adsorvente) e uma fase líquida (adsorvato), onde encontram as espécies dissolvidas que serão adsorvidas pelo material adsorvente (bioSORVENTE), devido a grande afinidade pela espécie estudada.

A atração do adsorvato pelo adsorvente (bioSORVENTE) pode ocorrer por diferentes mecanismos. De acordo com Da Silva (2014), os mecanismos envolvidos no processo de bioSORÇÃO podem diferenciar quantitativamente e qualitativamente

de acordo com a origem da biomassa e seu processamento, devido aos grupos funcionais químicos existentes em sua estrutura. Ainda de acordo com Da Silva (2014) apud Pietrobelli (2007) tais mecanismos podem ser a complexação, coordenação, quelação, troca iônica, adsorção e por precipitação inorgânica.

2.4.2 Fatores que influenciam na biossorção

A eficiência da adsorção de um metal por meio de um biossorvente depende de vários fatores que podem influenciar no fenômeno. Dentre eles segundo Da Silva (2014) podem ser a presença de outros íons que não são objetos de estudo, que podem competir pelos sítios ativos, a área superficial, as propriedades do adsorvente (fase sólida) e do adsorvato (fase líquida), temperatura do sistema, o pH e a concentração do metal.

A área superficial de acordo com Da Silva (2014) apud Sekar (2004) é proporcional a intensidade de adsorção, uma vez que o fenômeno é de superfície, partículas maiores apresentam resistência a difusão, indisponibilizando grande parte interna da superfície do material biossorvente para adsorção.

As propriedades do adsorvente para Da Silva (2014) apud Barros (2001) e Domingues (2005) é um fator determinante, uma vez que a capacidade da velocidade de adsorção depende dependem da área superficial específica, porosidade do material, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros e dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente.

Já as propriedades do adsorvato (fase líquida), a característica que mais influência é a polaridade, uma vez que o soluto (adsorvente) polar terá mais afinidade para o solvente ou adsorvente, conforme sua polaridade. (Da Silva (2014) apud Domingues (2005).

Segundo Da Silva (2014) a faixa de temperatura para a biossorção é relativamente estreita, normalmente situada entre 10 e 70 °C em função do tipo de biossorvente, estudos realizados demonstrado que na faixa de 5 a 35 °C a temperatura exerce pouco efeito sobre a biossorção em meio aquoso. (Da Silva (2014) apud Tsezos (1981).

Em processos de adsorção, o efeito da temperatura sobre o sistema, afeta principalmente a constante de velocidade de adsorção, a solubilidade e o potencial químico do adsorvato. (Da Silva (2014) apud Khattri (2000).

O pH é um dos fatores que mais afeta a adsorção de metais pesados pois podem mudar o estado dos sítios ativos e em valores extremos de pH danificam a estrutura do material biossorvente. O pH também afeta a especificidade do íon metálico na solução, uma vez que ocorre um decréscimo de solubilidade dos complexos metálicos com o aumento do pH. (Da Silva (2014) apud Schiewer (1995).

Da Silva (2014) apud Al-Degs (2000) e Appel (2003) relata um índice conveniente da tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH. Esta mudança ocorre de acordo com valor de pH requerido para que a carga do adsorvente seja nula, chamado ponto de carga zero (pH_{zpc}).

Valores de pH inferiores ao ponto de carga zero (pH_{zpc}), a carga superficial do material adsorvente é positiva e a adsorção de ânions é favorecida e para valores de pH superiores ao ponto de carga zero (pH_{zpc}) a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida. (Da SILVA, 2014, apud AL-DEGS, 2000, e APPEL, 2003).

A concentração do metal pesado segundo Da Silva (2014) apud Barros (2001) e Sandau (1996) é um dos fatores mais importantes na remoção metálica. Com o aumento da concentração de equilíbrio, a capacidade de biossorção (mg de metal por grama de biomassa) aumenta e a eficiência de biossorção diminui e para baixas concentrações do metal, são necessárias pequenas concentrações de biomassa para atingir a capacidade máxima de remoção através da adsorção..

2.5 METAIS PESADOS

A poluição por metais pesados é um fator que afeta a qualidade do meio ambiente representando um risco eminente para todos seres vivos. Esses metais são provenientes principalmente de atividades antrópicas, como a atividade mineradora e processos industriais que empregam metais pesados em seu processo de produção. (MUNIZ, 2006).

Segundo BAIRD e CANN (2011), o cromo (Cr), chumbo (Pb), Cádmiio (Cd), mercúrio (Hg) e o arsênio (As), são os cinco principais metais que representam os mais perigosos no meio ambiente por seu uso intensivo, toxicidade e sua larga distribuição. Na tabela 3 a seguir mostra os valores máximos permitidos de alguns metais, dentre eles o chumbo (Pb) objeto de estudo do projeto, segundo a

Resolução nº 357/2005 e 430/2011 do CONAMA e a Portaria nº 518 do Ministério da Saúde.

Tabela 3 - Resolução nº 357/2005 e 430/2011 do CONAMA e Portaria nº 518 do MS referente aos valores máximos permitidos (VMP) de Cd, Pb, Cr, Zn e Cu.

Metais	CONAMA nº 357 (2005) (mg L ⁻¹) Águas Doces	Portaria nº 518 M.S. (2004) (mg L ⁻¹) Padrão de Potabilidade	CONAMA nº 430 (2011) (mg L ⁻¹) Padrões de lançamentos de efluentes
Cd	0,01	0,005	0,2
Pb	0,033	0,01	0,5
Cr	0,05	0,05	*
Zn	5,0	5,0	5,0
Cu	0,005	2,0	1,0

Fonte: Resolução nº 357/2005 e 430/2011 do CONAMA e Portaria nº 518 do MS.

Valores acima do permitido causariam sérios problemas ambientais comprometendo todas as espécies de seres vivos, uma vez que tais metais podem ser genotóxicos e carcinogênicos como por exemplo o cromo (VI) hexavalente.

2.5.1 Chumbo (Pb)

O elemento químico chumbo, em latim *plumbum*, possui símbolo Pb, número atômico 82 (sendo 82 prótons e 82 elétrons), massa atômica igual a 207,2 u, massa molar 209,9 g/mol e pertence ao grupo 14 ou família IVA da tabela periódica. (CRUZ, 2012).

É um metal pesado encontrado em abundância na crosta terrestre e é o poluente de maior ameaça em escala global, já que o material químico é o principal componente para a criação de baterias de carro, sendo que $\frac{3}{4}$ de sua produção anual é destinada à indústria automotiva. Frequentemente é liberado no meio ambiente através de processos de reciclagem informais, sem controle de segurança ambiental, e também pelas atividades de mineração. (CRUZ, 2012).

O chumbo elementar segundo BAIRD e CANN (2011), não representa um problema ambiental para muitas formas de vidas, porém ele torna-se uma preocupação quando dissolve-se originando à forma iônica Pb²⁺.

Quando presente na água ele pode ser completamente absorvido pelo corpo, ocasionando vários efeitos adversos à saúde humana como por exemplo a deposição de chumbo nos ossos onde substitui o cálcio, uma vez que os íons Pb^{2+} e Ca^{2+} são similares em tamanho. Permanecendo nos ossos humanos por décadas e com a idade, doenças como osteoartrite, resultam na remobilização do mesmo para o fluxo sanguíneo, onde o composto pode produzir efeitos tóxicos. (BAIRD, 2011), podendo também prejudicar o sistema nervoso, os rins e interferir nos processos genéticos ou cromossômicos. (CRUZ, 2012).

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Construir e modificar eletrodos a base de carbono com material bioissorvente para detecção de íons chumbo (Pb^{2+}) em meios efluentes oriundos de rejeitos de laboratórios, aplicando-se a técnica de Voltametria Adsorviva de Redissolução (ADSV).

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver eletrodos de pasta de carbono modificados com pseudocaule de bananeira (*Musa sp*).
- Caracterizar o material bioissorvente utilizando espectroscopia infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Avaliar variáveis como pH e concentração do material bioissorvente para adsorção dos íons metálicos.
- Otimizar os parâmetros de medidas eletroanalíticas.
- Conhecer o limite mínimo de detecção a partir de soluções padrões com diferentes concentrações.
- Analisar a repetibilidade e reprodutibilidade do eletrodo modificado.
- Detectar em meios efluentes a presença de íons de chumbo (Pb^{2+}) através de técnicas de Voltametria Adsorviva de Redissolução (ADSV).

4. METODOLOGIA

A metodologia aplicada para o desenvolvimento e aplicação do eletrodo modificado foi baseada inicialmente nas pesquisas de Janegitz, (2007), Oliveira, (2015) e Agustini (2014).

O material utilizado como bioissorvente para modificar o eletrodo de trabalho foi o pseudocaule da bananeira (*Musa sp*) (Figura 9), obtido nas plantações da fazenda Barreiro, localizada na BR 153 na cidade de Anápolis, Goiás.

Figura 9 - Pseudocaule da bananeira (*Musa sp*).



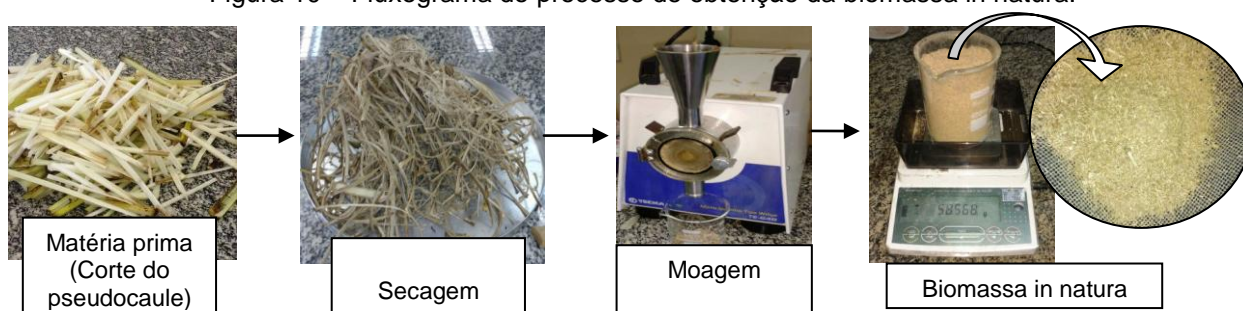
Fonte: Autor, 2016.

4.1 OBTENÇÃO DA BIOMASSA DO PSEUDOCAULE DA BANANEIRA (*Musa sp*) IN NATURA

Para a obtenção da biomassa in natura utilizou-se 600 g do pseudocaule da bananeira (*Musa sp*) que foi cortado em tiras longitudinais e colocadas para secar. O processo de secagem empregado foi o natural, ficando exposto ao sol por um período de 8 horas.

Após este período o material foi triturado com o auxílio de um moinho de rolos de bancada e padronizado o tamanho das partículas em uma tamis de malha 500 μm . O total de biomassa in natura obtido foi de 58,568 g. (Figura 10).

Figura 10 – Fluxograma do processo de obtenção da biomassa in natura.



4.2 MODIFICAÇÃO DO ELETRODO

Para a modificação do eletrodo foram pesadas as proporções de 50 a 75 % de pó de grafite PA (Aldrich), 25% de óleo mineral PA (Aldrich) e de 0 a 25% da biomassa in natura do pseudocaule da bananeira (*Musa sp*) de um total de 200 mg (Tabela 4). Essas variações foram empregadas para verificar a capacidade adsorvente dos compostos, uma vez que a variação na quantidade da biomassa adicionada na pasta de carbono influencia na capacidade de incorporação dos íons (AGUSTINI, 2014).

Tabela 4 - Composição dos eletrodos.

Componentes	Eletrodo 1	Eletrodo 2	Eletrodo 3	Eletrodo 4	Eletrodo 5	Eletrodo 6
Pó de grafite PA (Aldrich)	75%	70%	65%	60%	55%	50%
Biomassa	-	5%	10%	15%	20%	25%
Óleo mineral PA (Aldrich)	25 %	25%	25%	25%	25%	25%

Homogeneizou-se cada mistura com 20 mL hexano PA (Neon), ficando sob agitação por 30 min. Secado o solvente obteve-se a pasta de carbono modificada (Figura 11), armazenando a mesma em eppendorf.

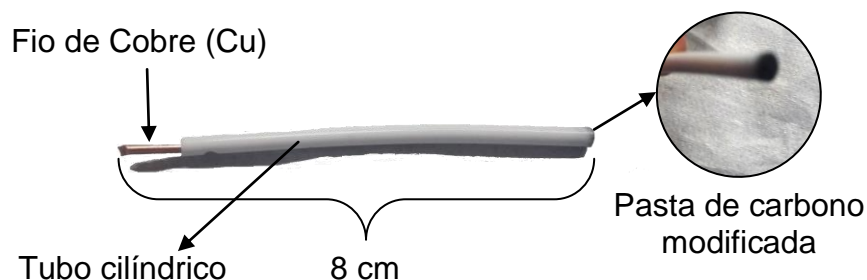
Figura 11 - Fluxograma da preparação da pasta de carbono modificada.



4.3 CONSTRUÇÃO DOS ELETRODOS

A construção dos eletrodos foi realizada empregando-se como suporte um tubo cilíndrico rígido de plástico no qual acondicionou-se a pasta de carbono modificada e um fio de cobre de 1,5 mm de espessura, como contato (Figura 12).

Figura 12 - Eletrodo modificado.



4.4 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMOSSA

4.4.1 Medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas na Universidade Estadual de Goiás utilizando o equipamento de modelo TM3030 PLUS HITACHI.

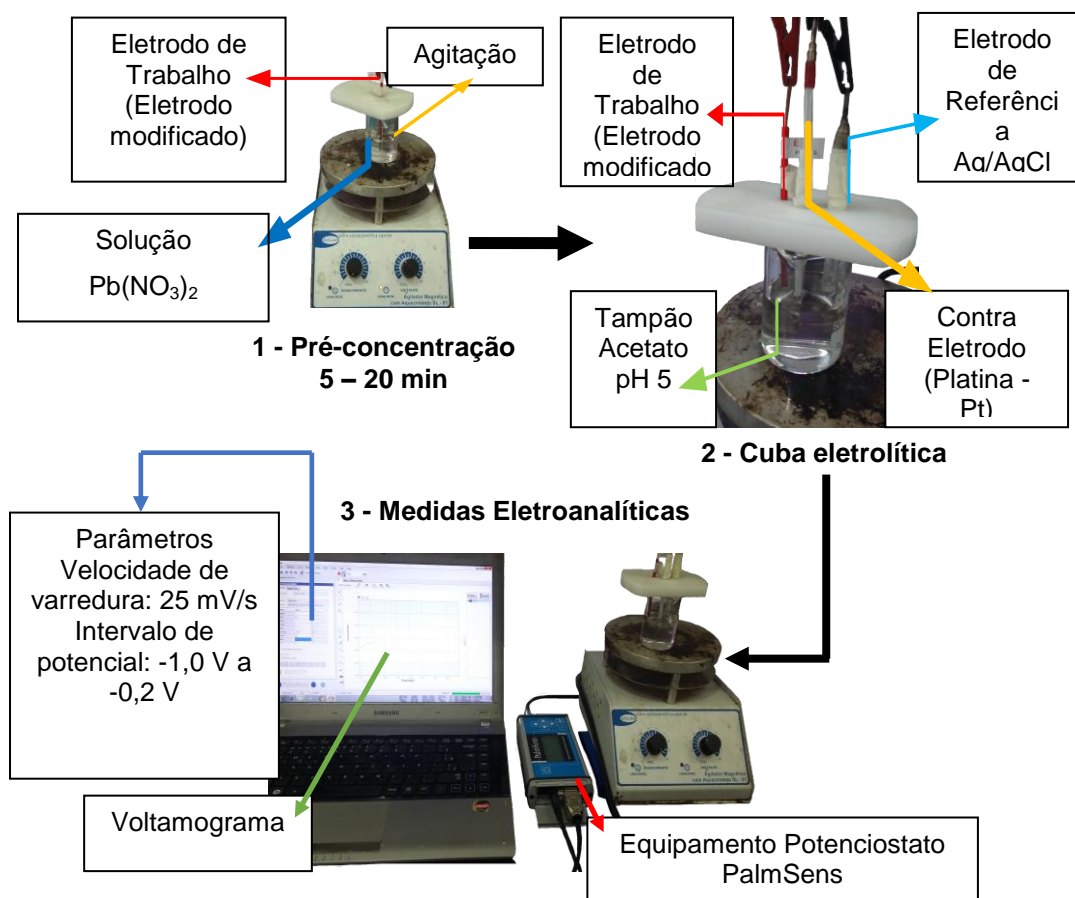
4.4.2 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

A Espectroscopia no infravermelho (FTIR) foi realizada na Universidade Estadual de Goiás utilizando o equipamento de modelo FT-IR *Spectrometer Frontier* – PerkinElmer, com partida de 400 – 4000 cm^{-1} – pastilha de KBr.

4.5 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE MEDIDAS ELETROANALÍTICAS

Para os testes eletroanalíticos, empregou-se o equipamento Potenciostato PalmSens com célula eletroquímica de três eletrodos, sendo um de trabalho (eletrodo modificado), um de referência (prata-cloreto-de-prata) e um contra eletrodo (platina), aplicando-se a técnica de Voltametria Adsorbtiva de Redissolução (ADSV), repetido todos os testes em triplicata, conforme a Figura 13 a seguir.

Figura 13 - Fluxograma para realização das medidas eletroanalíticas aplicando a técnica de Voltametria Adsorção de Redissolução (ADSV).



A Tabela 5 apresenta os parâmetros analíticos estudados para o emprego do eletrodo de pasta carbono modificado com biomassa in natura (EPCMB) na determinação voltamétrica de íons $Pb(II)$.

Tabela 5 - Parâmetros eletroanalíticos estudados.

Parâmetros analíticos	Intervalos estudados
Tempo de adsorção	5 a 20 min
Proporção dos constituintes do eletrodo modificado	0 a 25% da biomassa in natura
Intervalo de concentração de detecção	$1,0 \times 10^{-5}$ mol. L^{-1} ; $1,0 \times 10^{-6}$ mol. L^{-1} ; $1,0 \times 10^{-7}$ mol. L^{-1} ; $1,0 \times 10^{-8}$ mol. L^{-1} ; $1,0 \times 10^{-9}$ mol. L^{-1} e $1,0 \times 10^{-10}$ mol. L^{-1}
Potencial de redução	0,8; -1,0; -1,2 e -1,4 V
Tempo de redução	20, 40, 60, 80, 100, 120, 140 e 160 s
velocidade de varredura	5; 10; 25; 50; 100; 150 e 200 mV.s-1
Efeito do pH da solução tampão	pH 4,00; pH 4,50; pH 5,00; pH 5,50 e pH 6,00.

Estes estudos visam a otimização dos parâmetros analíticos para o emprego do eletrodo modificado na aplicação da técnica de voltametria definida. (AGUSTINI, 2014).

4.5.1 Estudos do tempo de adsorção

Como já mencionado, na técnica de Voltametria Adsorviva de Redissolução é necessária uma pré-concentração antes de iniciar a leitura no equipamento. Como na literatura não há um tempo estabelecido para que o material modificador adsorva os íons de chumbo (II) nem uma abordagem que garanta que o mesmo irá atuar como adsorvente, fez-se necessário um estudo do material quanto ao tempo de adsorção.

Colocou-se em um béquer a solução de nitrato de chumbo com concentração de $0,1 \text{ mol. L}^{-1}$ e deixou-se imerso os eletrodos sob agitação, variando o tempo de 5 a 20 min, a fim de verificar se o material modificador adsorveria os íons metálicos e qual o melhor tempo caso ocorra esse fenômeno.

Para obtenção dos voltamogramas nos respectivos tempos, preparou-se uma cuba eletrolítica adicionando 25 mL de eletrólito de suporte, solução tampão acetado pH 5,0, indicada pelas literaturas. As análises foram realizadas utilizando o equipamento Potenciostato PalmSens, com os parâmetros de 25 mV.s^{-1} de velocidade de varredura, intervalo de potencial de -1,0 V a -0,2 V, tempo de redução de 60 s, potencial de redução de -1,0 V e varreduras lineares.

Esse procedimento foi repetido para cada proporção do eletrodo modificado com biomassa in natura e sem modificação (Tabela 4, item 4.2).

4.5.2 Estudos das proporções dos eletrodos modificados

Após verificar a capacidade de adsorção do material modificador na superfície do eletrodo, e o tempo que esse fenômeno ocorre, diminuiu-se a concentração da solução de nitrato de chumbo de $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$ para $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$. Nessa concentração pode-se perceber qual proporção apresenta maior capacidade de adsorção em concentrações menores e sua sensibilidade para detecção.

Colocou-se em um béquer a solução de nitrato de chumbo com concentração de $1,0 \times 10^{-4}$ mol. L⁻¹ e deixou-se imerso os eletrodos modificados sob agitação empregando o tempo 20 min.

Para obtenção dos voltamogramas, preparou-se uma cuba eletrolítica adicionando 25 mL do eletrólito de suporte, solução tampão acetado pH 5,00 indicada pelas literaturas. As análises foram realizadas utilizando o equipamento Potenciostato PalmSens, com os parâmetros de 25 mV/s de velocidade de varredura, intervalo de potencial de -1,0 V a 0,0 V, tempo de redução de 60 s, potencial de redução de -1,0 V e varreduras lineares.

Após cada leitura, renovou-se a superfície do eletrodo polindo mecanicamente em papel A4 branco (gramatura de 75 g/m²) para remoção do analito pré-concentrado.

4.5.3 Estudos do intervalo de concentração de detecção.

Definida a proporção ideal dos eletrodos modificados, verificou-se o intervalo de concentração de detecção do mesmo. Preparou-se soluções de nitrato de chumbo com concentrações de $1,0 \times 10^{-5}$ mol. L⁻¹, $1,0 \times 10^{-6}$ mol. L⁻¹, $1,0 \times 10^{-7}$ mol. L⁻¹, $1,0 \times 10^{-8}$ mol. L⁻¹, $1,0 \times 10^{-9}$ mol. L⁻¹ e $1,0 \times 10^{-10}$ mol. L⁻¹.

Para a pré-concentração do analito, transferiu-se a solução de nitrato de chumbo com sua respectiva concentração para um béquer e deixou-se imerso o eletrodo modificado sob agitação por 20 min.

Para obtenção dos voltamogramas, preparou-se uma cuba eletrolítica adicionando 25 mL do eletrólito de suporte, solução tampão acetado pH 5 indicada pelas literaturas. As análises foram realizadas utilizando o equipamento Potenciostato PalmSens, com os parâmetros de 25 mV/s de velocidade de varredura, intervalo de potencial de -1,0 V a 0,0 V, tempo de redução de 60 s, potencial de redução de -1,0 V e varreduras lineares.

Após cada leitura, renovou-se a superfície do eletrodo polindo mecanicamente em papel A4 branco (gramatura de 75 g/m²) para remoção do analito pré-concentrado.

4.5.4 Estudos do potencial de redução

Para determinação do potencial de redução foram avaliados os potenciais de -0,8; -1,0; -1,2 e -1,4 V. Para a fase de pré-concentração optou-se pela solução de nitrato de chumbo $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$, a qual foi transferida para um béquer e deixou-se imerso o eletrodo modificado sob agitação por um tempo 20 min.

A obtenção dos voltamogramas foi realizada conforme já descrito anteriormente aplicando os potenciais de redução mencionados acima.

4.5.5 Estudos do tempo de redução

Para o estudo do tempo de redução, avaliou-se os tempos de redução de 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140 e 160 s. Na fase de pré-concentração, transferiu-se a solução de nitrato de chumbo $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ para um béquer e deixou-se imerso o eletrodo modificado sob agitação empregando o tempo 20 min.

Os voltamogramas foram obtidos conforme descrito anteriormente aplicando os tempos de redução mencionados acima. Esse procedimento foi repetido em triplica para cada tempo de redução estudado.

4.5.6 Estudos da velocidade de varredura

Para determinar a velocidade de varredura foram avaliadas as velocidades de 5; 10; 25; 50; 100; 150 e 200 mV.s^{-1}

A pré-concentração, foi realizada como no item anterior e os voltamogramas foram obtidos conforme já descrito aplicando as velocidades de varreduras mencionadas (mV.s^{-1}).

4.5.7 Estudos do efeito do pH do eletrólito de suporte

Para o estudo do eletrólito, foram testados diferentes pHs do tampão acetato $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 4,00; pH 4,50; pH 5,00; pH 5,50 e pH 6,00.

A fase de pré-concentração, foi realizada como descrita anteriormente. Para obtenção dos voltamogramas, preparou-se cubas eletrolíticas com 25 mL das soluções do tampão acetado $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ com pH variado.

4.6 ESTUDOS DE REPETIBILIDADE

Para o estudo de repetibilidade, foi realizado o ensaio cinco vezes utilizando o Eletrodo 3 (65% de grafite, 10 % de biomassa e 25% de óleo mineral (m/m)), empregando os valores das variáveis obtidos da otimização dos parâmetros de medidas eletroanalíticas. Tampão acetato 0,1 mol.L⁻¹, pH 5,00, tempo de pré-concentração de 20 min, tempo de redução de 100 s, potencial de redução de -1,2 V e velocidade de varredura de 150 mV.s⁻¹

4.7 ESTUDOS DE REPRODUTIBILIDADE

Para o estudo de reprodutibilidade, os ensaios eletroanalíticos foram realizados em dias alternados, com eletrodos diferentes construídos de forma idêntica, os eletrodos foram construídos com as proporções 65% de grafite, 10 % de biomassa e 25% de óleo mineral (m/m)). Os valores dos parâmetros de medidas eletroanalíticas utilizados foram o tampão acetato 0,1 mol.L⁻¹, pH 5, tempo de pré-concentração de 20 min, tempo de redução de 100 s, potencial de redução de -1,2 V e velocidade de varredura de 150 mV.s⁻¹

4.8 ESTUDOS DOS LIMITES DE DETECÇÃO

Para o estudo do limite de detecção, preparou-se soluções de nitrato de chumbo com concentrações de 1,0 x 10⁻⁶ mol. L⁻¹, 1,0 x 10⁻⁷ mol. L⁻¹, 1,0 x 10⁻⁸ mol. L⁻¹, 1,0 x 10⁻⁹ mol. L⁻¹ e 1,0 x 10⁻¹⁰ mol. L⁻¹.

Para a pré-concentração do analito, transferiu-se a solução de nitrato de chumbo com sua respectiva concentração para um béquer e deixou-se imerso o eletrodo modificado com proporções 65% de grafite, 10 % de biomassa e 25% de óleo mineral (m/m) sob agitação por 20 min.

Os parâmetros de medidas eletroanalíticas utilizados foram o tampão acetato 0,1 mol.L⁻¹, pH 5,00, tempo de pré-concentração de 20 min, tempo de redução de 100 s, potencial de redução de -1,2 V e velocidade de varredura de 150 mV.s⁻¹

4.9 ANÁLISE DE AMOSTRA REAL

Para a determinação da concentração desconhecida de efluente, transferiu-se 20 mL do efluente oriundo uma ETE para a cuba eletroanalítica para a pré-concentração e deixou-se imerso o eletrodo modificado nas condições anteriormente descritas.

Os parâmetros de medidas eletroanalíticas utilizados foram o tampão acetato $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 5, tempo de pré-concentração de 20 min, tempo de redução de 100 s, potencial de redução de $-1,2 \text{ V}$ e velocidade de varredura de 150 mV.s^{-1}

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA BIOMOSSA

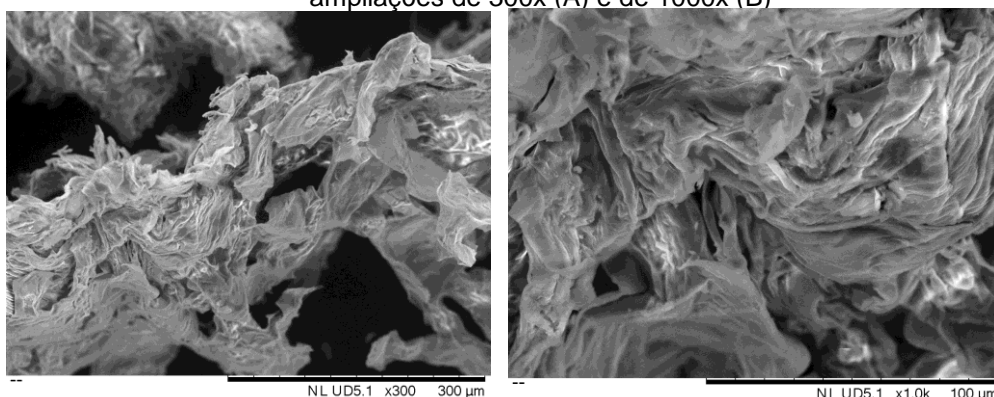
5.1.1 Medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para caracterizar morfologicamente a fibra *in natura* da bananeira (*Musa sp*), através de um microscópio eletrônico de varredura (TM3030 PLUS HITACHI). Ao analisar os resultados obtidos por MEV relacionado a fibra de bananeira (*Musa sp*), foi possível observar pelas figuras 14 A e B em diferentes valores de ampliação vários macrocomponentes envolvendo as fibras de celulose apresentando uma matriz com distribuição heterogênea relativamente rugosa, essas características são vistas quando se trata de um material fibroso totalizando uma grande diversidade de componentes que constituem a biomassa em estudo. (CASQUEIRA, 2016)

É possível visualizar a presença de algumas deformações na superfície do composto analisado, contendo espaços disponíveis que corroboram para as características desejáveis de adsorção de íons metálicos.

Essas deformidades apresentadas possibilitam sugerir que o biossorbente utilizado para a elaboração do eletrodo possui condições favoráveis para adsorção de íons de chumbo.

Figura 14 - Micrografia eletrônica de varredura da fibra de bananeira (*Musa sp*) "*in natura*". Com ampliações de 300x (A) e de 1000x (B)



5.1.2 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

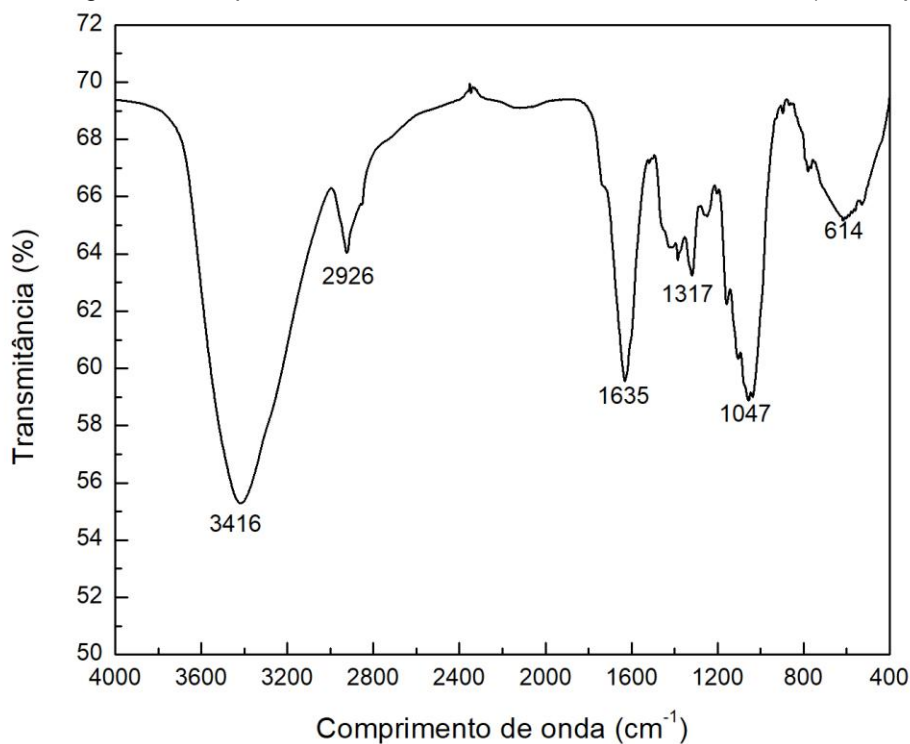
A análise de FTIR foi realizada para caracterizar os principais componentes químicos encontrados nas fibras de bananeira (*Musa sp*). De acordo com Fowler

(2006), os principais componentes presentes nessa fibra são celulose, hemicelulose e lignina. A celulose apresenta em sua estrutura o grupo funcional hidroxila (OH), este grupamento pode ser observado pela banda de absorção intensa na região de 3500 a 3000 cm^{-1} , apresentando um pico em 3416 cm^{-1} (Figura 15).

A presença dos compostos lignocelulósicos (hemicelulose e lignina) é confirmada pelo sinal em 2926 cm^{-1} na banda de absorção de 3000 a 2900 cm^{-1} , referente ao estiramento C-H dos grupos metílicos comuns nessas estruturas. (RODRIGUES, 2011).

A banda em torno de 1635 cm^{-1} indicam ligações C=C, das fibras contendo lignina, a de 1317 cm^{-1} indica a existências de grupos C-O, O-H e CH aromático. Em 1045 cm^{-1} , é apontado os grupos C-O-H e C-O-C, e em 614 cm^{-1} , a existência de alcenos. (BILBA, 2007)

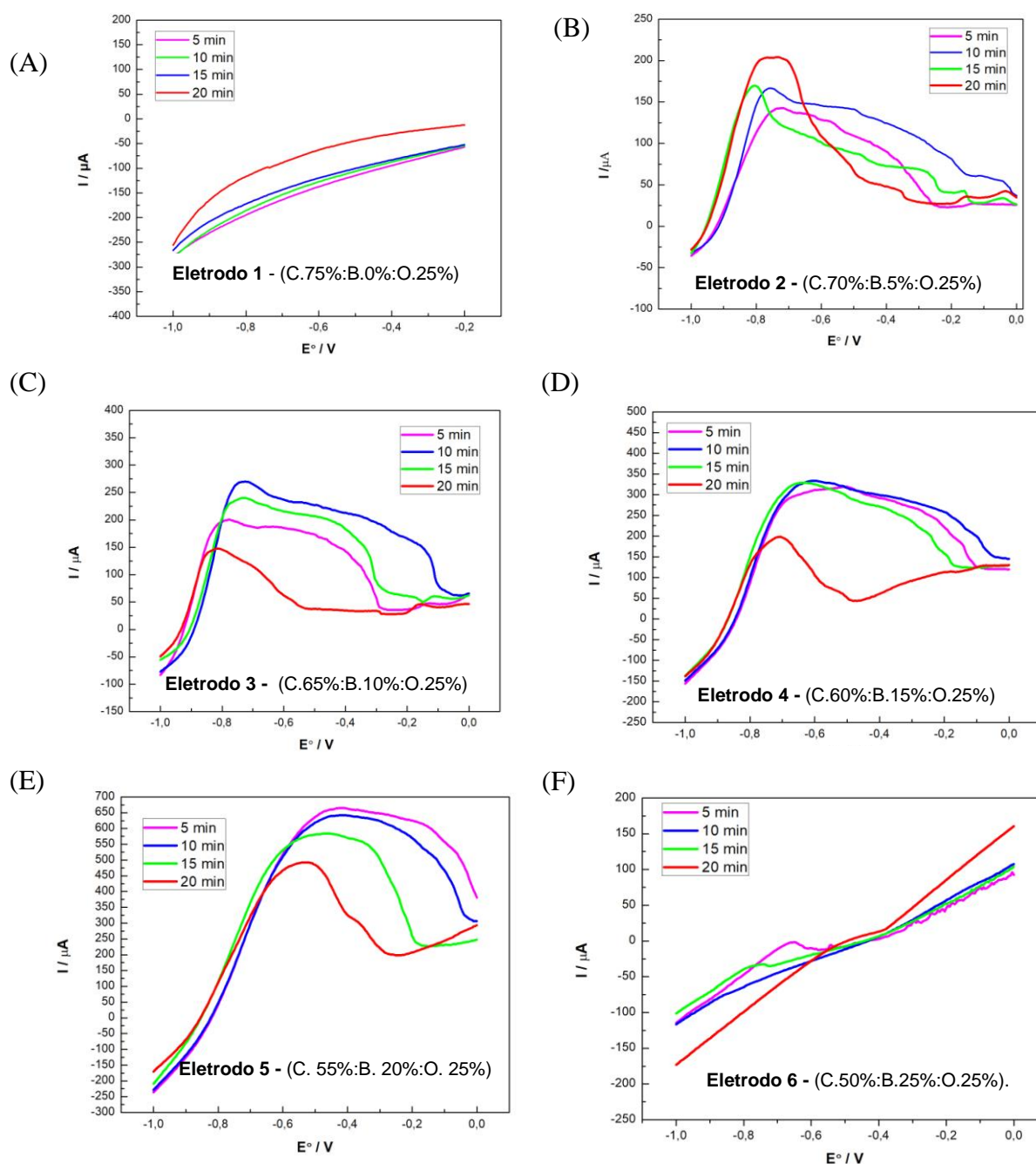
Figura 15 – Espectro de infravermelho das fibras da bananeira (*Musa sp*).



5.2 ESTUDO DO TEMPO DE ADSORÇÃO DO CHUMBO (II) NA SUPERFÍCIE DOS ELETRODOS

A figura 16 apresenta os voltamogramas obtidos a partir dos estudos da capacidade de adsorção do material modificador conforme as proporções apresentadas na Tabela 3 do item 3.2.

Figura 16 - Voltamogramas do tempo de adsorção (Corrente/ μA x Potencial/V): Solução de Nitrato de chumbo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Massa do eletrodo: 200 mg. **A:** Eletrodo 1 (C.75%:B.0%:O.25%) – **B:** – **C:** Eletrodo 3 (C.65%:B.10%:O.25%) – **D:** Eletrodo 4 (C.60%:B.15%:O.25%) – **E:** Eletrodo 5 (C. 55%:B. 20%:O. 25%) – **F:** Eletrodo 6 (C.50%:B.25%:O.25%).



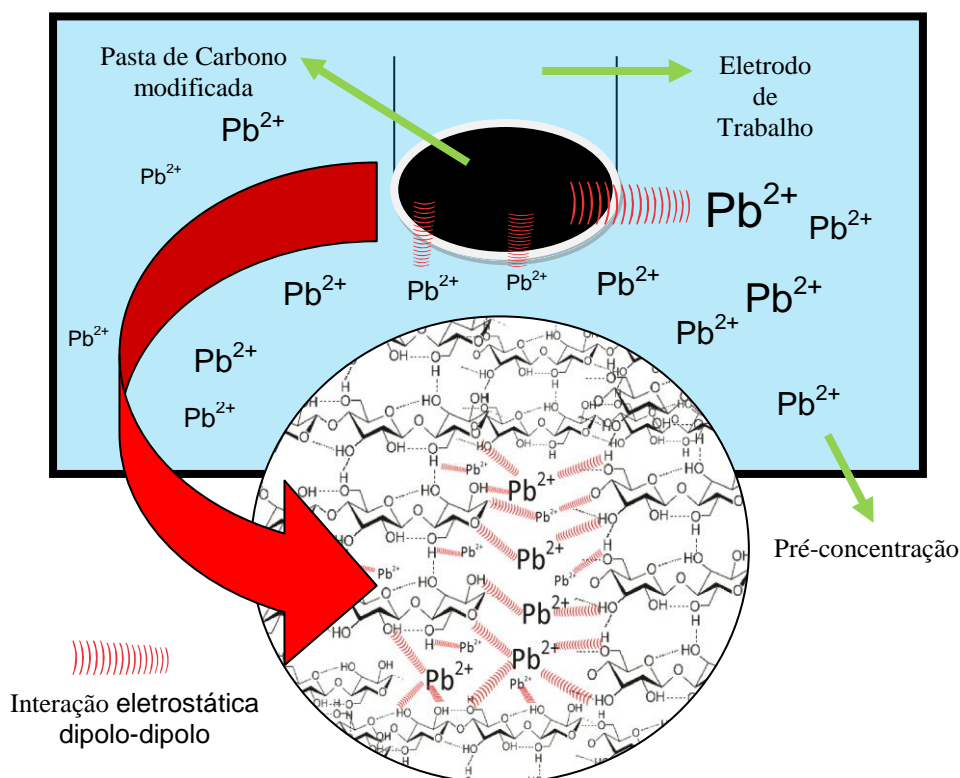
Legenda – C: Pó de grafite / B: Biomassa / O: Óleo mineral PA.

Pode-se observar que o eletrodo 1 (A) sem modificação não apresentou nenhum pico referente a oxidação do íon chumbo (Pb^{2+}), mesmo com o aumento do tempo de adsorção na fase de pré-concentração.

A não incorporação dos íons Pb^{2+} na superfície do eletrodo 1 (A) pode estar relacionado com o fato de não existir sítios ativos como grupos funcionais na constituição do mesmo (AGUSTINI, 2014).

Já os eletrodos 2 (B), 3 (C), 4 (D) e 5 (E), apresentaram estabilização nas intensidades dos picos no tempo de 20 minutos, tempo esse que possivelmente houve o equilíbrio entre íons em solução e os sítios ativos na superfície dos eletrodos, conforme o mecanismo de interação proposto na Figura 17.

Figura 17 – Mecanismo proposto de interação entre os íons chumbo (II) e os sítios ativos.



O mecanismo proposto na figura é referente a interação eletrostática entre os grupos funcionais livres como carboxila e hidroxila nas células vegetais do pseudocaule da bananeira (*Musa sp*) com os íons chumbo (II) presentes no meio, que contribuem para a adsorção espontânea, sem modificação do meio para pré-concentração. (LIMA, 2013)

Analisando os demais perfis dos voltamogramas, nota-se que os demais tempos (5, 10, 15 min), apresentaram resistibilidade para formação do pico, uma vez que a quantidade de analito pré-concentrado possivelmente foi menor do que no tempo de 20 min.

O eletrodo 6 (F) de proporção 50% de grafite, 25 % de biomassa e 25% de óleo mineral (m/m) não apresentou resolução de picos em nenhum tempo. Comparando com as demais proporções dos eletrodos, nota-se que essa proporção não será ideal para aplicação da técnica estudada.

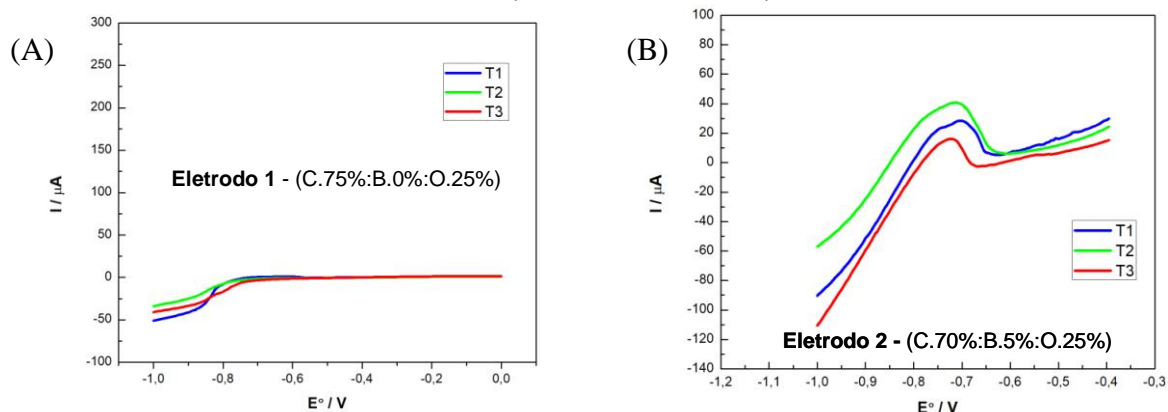
Comparando todos os eletrodos, nota-se que o melhor tempo de pré-concentração do analito é de 20 min, o qual obteve a melhor resposta do eletrodo, empregado na demais análises.

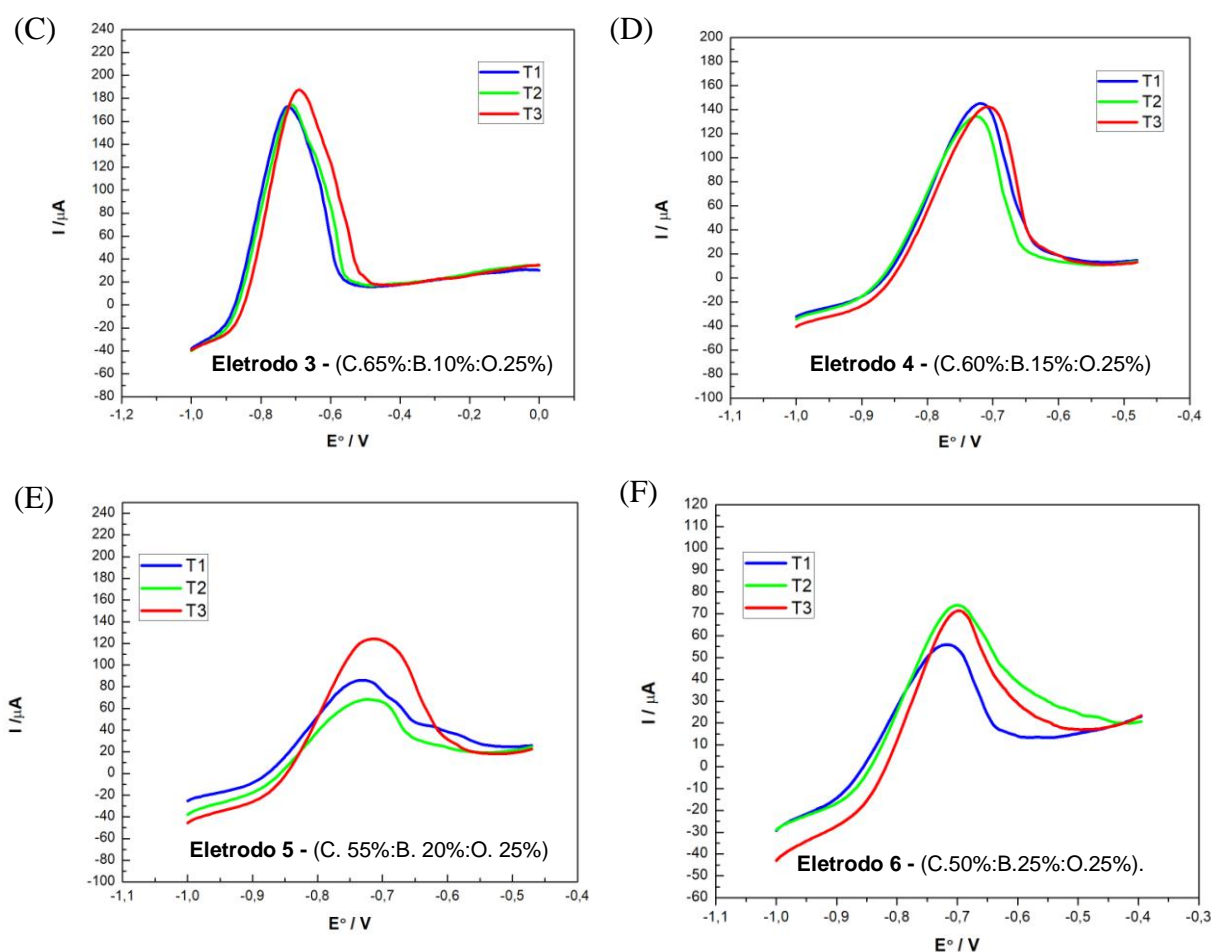
5.3 DETERMINAÇÃO DA PROPORÇÃO DOS ELETRODOS MODIFICADOS

A biomassa in natura do pseudocaule da bananeira (*Musa sp*) é o modificador que confere ao eletrodo a capacidade de incorporação do íon Pb (II). Assim, a variação na quantidade da biomassa adicionada na pasta de carbono influencia na capacidade de incorporação e conseqüentemente na resposta do eletrodo quanto aos íons estudados (AGUSTINI, 2014).

Portanto, com o intuito de avaliar a melhor proporção grafite:biomassa:nujol (Tabela 3), foram analisadas as proporções preparadas das pastas de carbono contendo entre 0 e 25% (m/m) de biomassa in natura. (Figura 18).

Figura 18 - Voltamogramas das proporções dos eletrodos modificados (Corrente/ μA x Potencial/V): Solução de Nitrato de chumbo 1.10^{-4} mol. L^{-1} . Massa do eletrodo: 200 mg. **A:** Eletrodo 1 (C.75%:B.0%:O.25%) – **B:** Eletrodo 2 (C.70%:B.5%:C.25%) – **C:** Eletrodo 3 (C.65%:B.10%:C.25%) – **D:** Eletrodo 4 (C.60%:B.15%:O.25%) – **E:** Eletrodo 5 (C.55%:B.20%:C.25%) – **F:** Eletrodo 6 (C.50%:B.25%:O.25%).





Legenda – C: Pó de grafite / B: Biomassa / O: Óleo mineral PA.

Pode-se observar nos voltamogramas do eletrodo 1 (A) de proporção 75 % de grafite e 25% de óleo mineral (m/m) sem modificação que o mesmo não apresentou novamente nenhum pico referente a oxidação do íon chumbo (II). A não incorporação dos íons Pb(II) pode estar relacionado com o fato de não existir sítios ativos como grupos funcionais na constituição do mesmo (AGUSTINI, 2014).

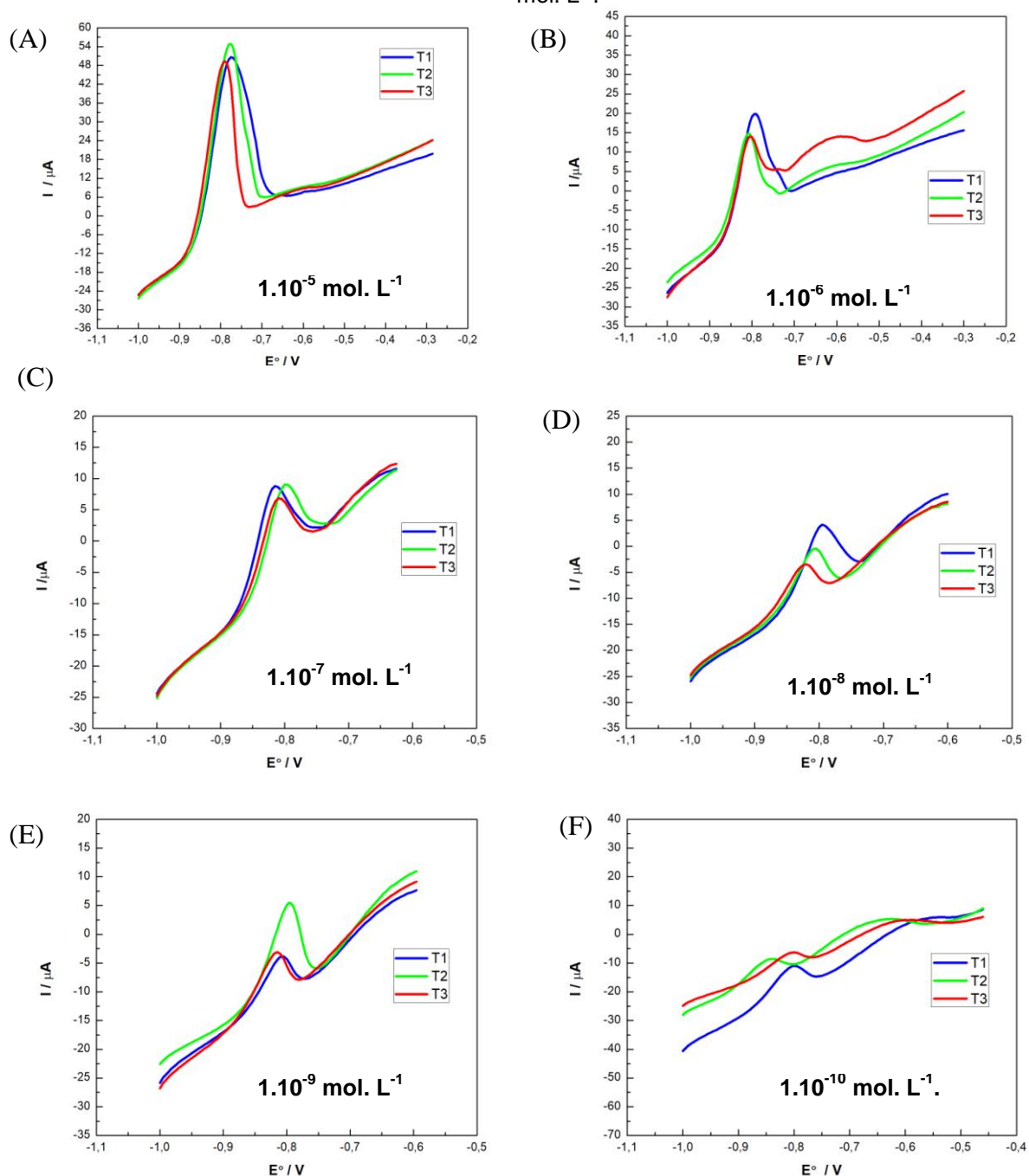
Comparando os voltamogramas do eletrodo 6 (F) de proporção 50% de grafite, 25 % de biomassa e 25% de óleo mineral (m/m) , conclui-se que essa proporção não é indicada para concentrações maiores conforme utilizada no item 5.2 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) mas apresenta capacidade de adsorção em concentrações menores ($1,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) utilizada para o teste.

Analisando os demais eletrodos, nota-se que todos apresentaram o pico de oxidação do íon chumbo (II) nos intervalos de potencias de -0,8 e -0,6 V, porém o eletrodo 3 (C) de proporção 65% de grafite, 10 % de biomassa e 25% de óleo mineral (m/m), apresenta a melhor resolução do voltamograma, optando-se por sua utilização para a sequência dos estudos.

5.4 FAIXA DE CONCENTRAÇÃO DE TRABALHO

Os voltamogramas referentes à faixa de concentração de trabalho para a detecção de íons Pb (II) por voltametria adsortiva de redissolução são apresentados na Figura 19 abaixo:

Figura 19 - Voltamogramas da faixa de concentração para os eletrodos modificados (Corrente / μA x Potencial / V) - **Eletrodo 3** (65% de pó de grafite, 10% de biomassa e 25% de óleo mineral (m/m)).
A: $1 \cdot 10^{-5}$ mol. L $^{-1}$ – **B:** $1 \cdot 10^{-6}$ mol. L $^{-1}$ – **C:** $1 \cdot 10^{-7}$ mol. L $^{-1}$ – **D:** $1 \cdot 10^{-8}$ mol. L $^{-1}$ – **E:** $1 \cdot 10^{-9}$ mol. L $^{-1}$ – **F:** $1 \cdot 10^{-10}$ mol. L $^{-1}$.

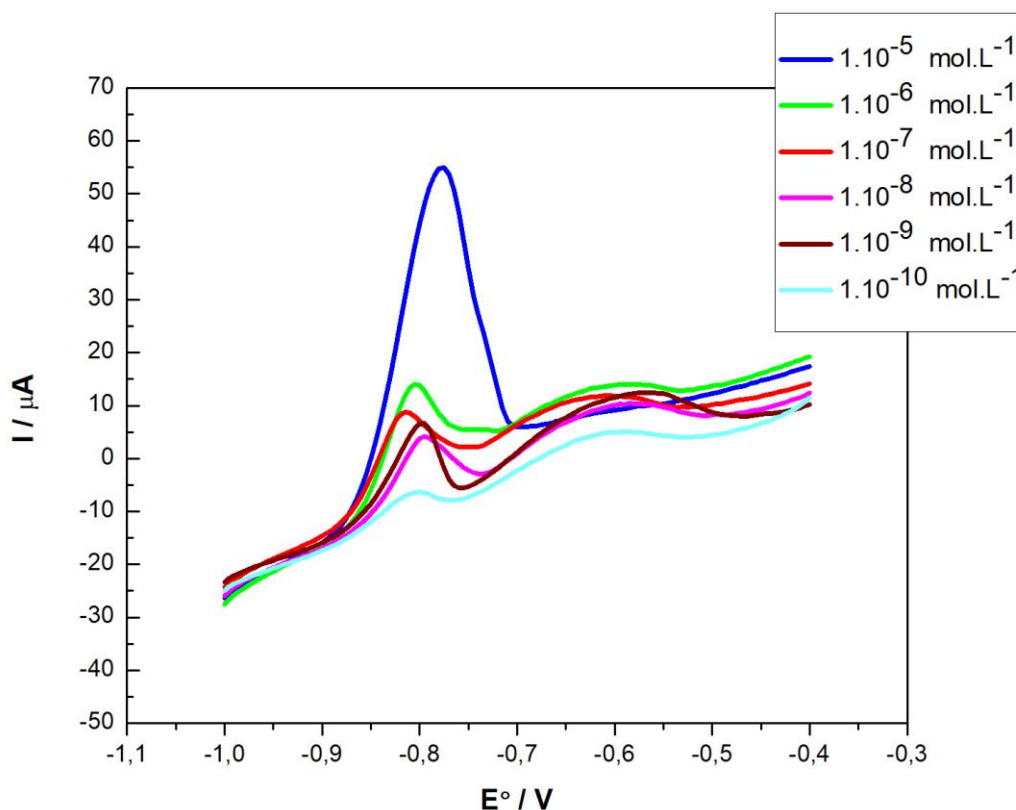


Comparando os voltamogramas nota-se que o eletrodo 3 com proporção de 65% de grafite, 10 % de biomassa e 25% de óleo mineral (m/m) apresenta boa resposta analítica quanto as concentrações $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ (A), $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$ (B), $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol. L}^{-1}$ (C), $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol. L}^{-1}$ (D) e $1,0 \times 10^{-9} \text{ mol. L}^{-1}$ (E), apresentando picos na região do potencial -0,8 V referentes ao íon chumbo (II).

Já o voltamograma (F) referente a concentração de $1,0 \times 10^{-10} \text{ mol. L}^{-1}$, não apresenta picos na região do potencial -0,8 V semelhantes aos demais voltamogramas, levando a considerar que nessa concentração não apresenta boa sensibilidade de detecção.

Baseado na faixa de concentração de detecção obtidos (Figura 20), conclui-se que o eletrodo modificado com biomassa in natura do pseudocaule de bananeira (*Musa sp*) é um material que atende a exigência da técnica de voltametria adsortiva de redissolução, uma vez que os limites de detecção da mesma, na literatura, é da ordem de 10^{-8} a $10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$. (ALEIXO, 2003).

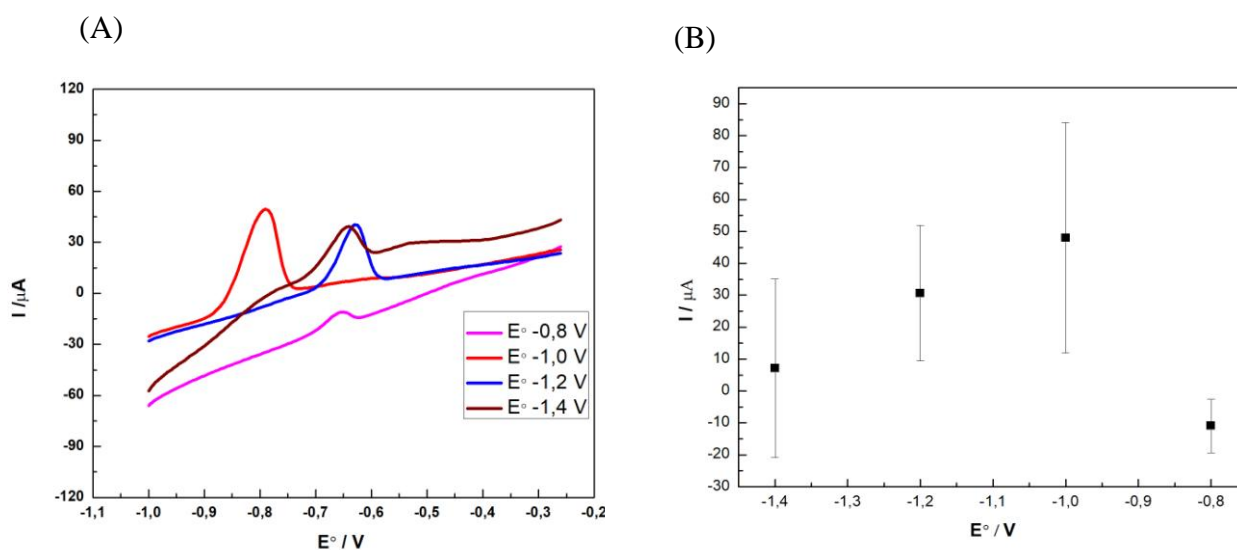
Figura 20 - Comparação das concentrações de detecção de íons Pb (II) (Corrente/ μA x Potencial/V).



5.5 DETERMINAÇÃO DO POTENCIAL DE REDUÇÃO

Foi realizado um estudo para verificar qual o melhor valor de potencial para a redução dos íons Pb (II). A Figura 21 apresenta os resultados obtidos a partir da determinação do potencial de redução em função da corrente.

Figura 21 - Determinação do potencial de redução (Corrente (I) / μA x Potencial (E) / V): Solução tampão acetado pH 5,0. Parâmetros: $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ de velocidade de varredura, intervalo de potencial de -1,0 V a -0,0 V, tempo de redução de 60 s - **A**: Voltamograma; **B**: Gráfico da corrente em função do potencial aplicado (-0,8 V; -1,0 V; -1,2 V; -1,4 V).



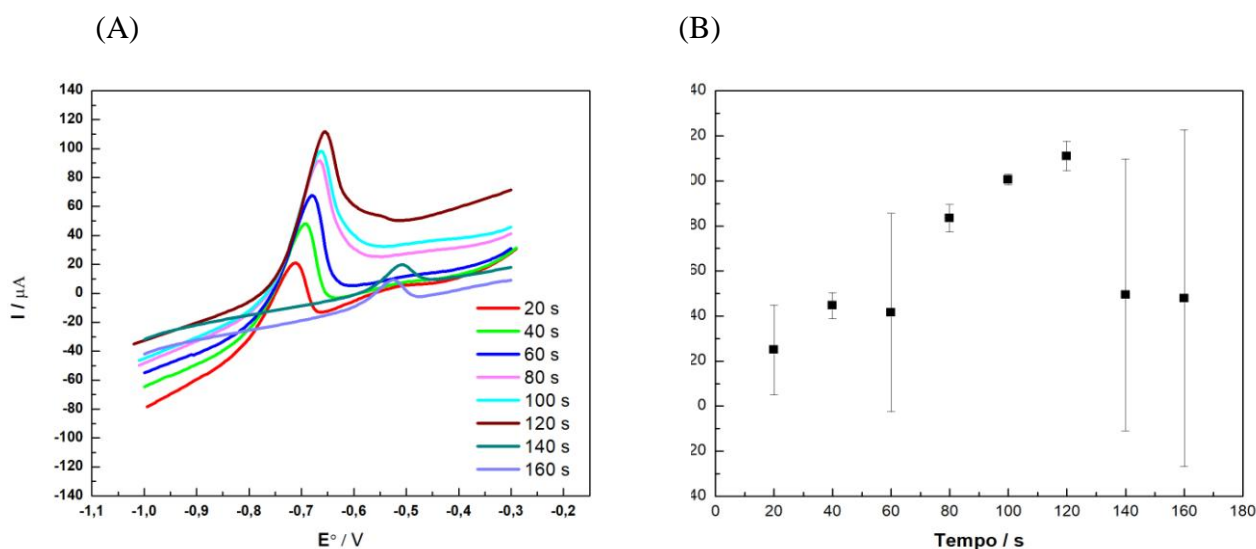
Na Figura 21 (B) pode-se observar que com o aumento nos valores de potencial de -0,8 até -1,0 V, ocorre um aumento linear nos valores de corrente anódica obtidas para o Pb (II), após o potencial -1,0 V os valores começam a decair. Verifica-se que o desvio padrão apresenta uma grande variação, portanto, como os potenciais de -1,0 e -1,2 V apresentaram voltamogramas com melhor definição, e o potencial -1,2 V o voltamograma possui um menor desvio padrão, optou-se então pelo potencial -1,2 V para os demais estudos.

Como os dados da literatura de Agustini (2014) mostram que o melhor potencial para redução do Pb (II) é de -1,0 V, foi realizado um teste com o eletrodo de referência para verificar se o mesmo estava funcionando corretamente. Este teste mostrou que o valor de potencial do eletrodo de referência está deslocado em -0,2 V, o que justifica então a escolha do melhor potencial para redução de Pb (II) ser o -1,2 V.

5.6 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE REDUÇÃO

A Figura 22 apresenta os resultados obtidos a partir da determinação do tempo de redução.

Figura 22 - Determinação do tempo de redução (Corrente (I) / μA x Potencial (E°) / V): Solução tampão acetado pH 5,0. Parâmetros: $25 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ de velocidade de varredura, intervalo de potencial de -1,0 V a -0,0 V, potencial de redução de -1,0 V - **A**: Voltamograma **A**: Voltamogramas; **B**: Gráfico da Corrente (I) / μA em função Tempo / (40, 60, 80, 100, 120, 140 e 160 s).

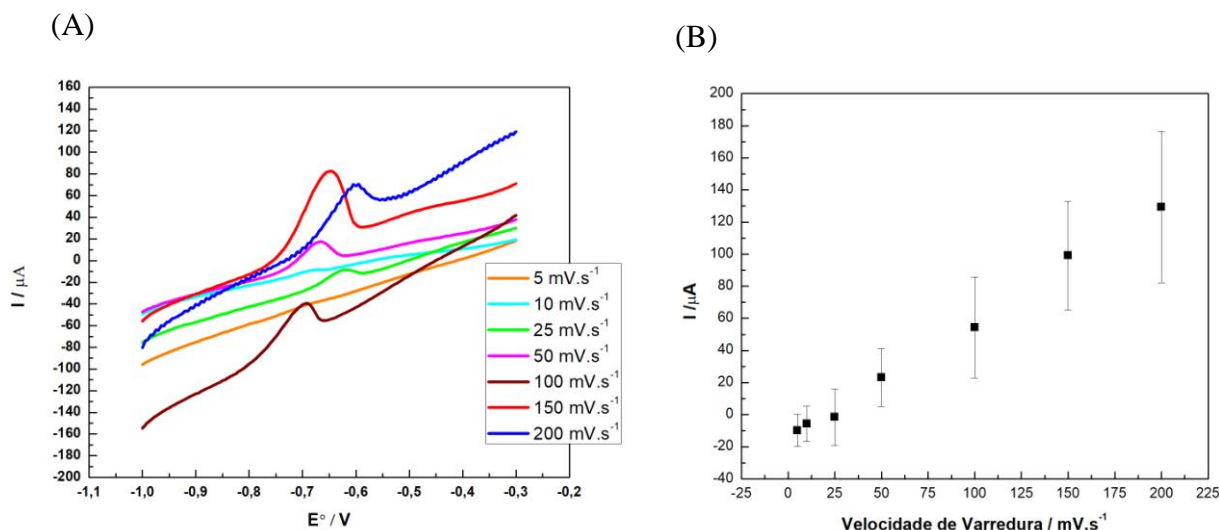


Na Figura 22 (B) observa que a medida que o tempo de redução é aumentado de 20 para 120 s, o crescimento nas magnitudes das correntes, porém após 120 s a magnitude da corrente diminui consideravelmente, indicando possivelmente um tempo de redução de 120 s como sendo o ideal para a redução do Pb^{2+} a Pb° . Porém, nota-se que o desvio padrão é menor no tempo de 100 s. Portanto adotou-se então 100 s para os demais estudos.

5.7 DETERMINAÇÃO DA VELOCIDADE DE VARREDURA

A Figura 23 apresenta os resultados obtidos dos estudos da determinação velocidade de varredura.

Figura 23 - Determinação velocidade de varredura (Corrente/ μA x Velocidade de varredura / $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$): Solução tampão acetado pH 5,0. Parâmetros – Tempo de redução 60 s, intervalo de potencial de -1,0 V a -0,0 V, potencial de redução de -1,0 V . **A**: Voltamograma; **B**: Gráfico da Corrente (I) / μA em função da velocidade de varredura / (5; 10; 25; 50; 100; 150 e 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$).



Analisando os valores de corrente na Figuras 25 (B) é possível verificar que ocorre um aumento linear da corrente de pico com o aumento da velocidade de varredura. Esse comportamento de acordo com Agustini (2014) sugere que o controle do processo anódico é adsorptivo, ou seja, depende da “adsorção” do chumbo na superfície eletródica.

Para determinar a velocidade de varredura utilizou-se os voltamogramas (Figura 20 (A)), onde pode-se observar que na velocidade de 150 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ apresentou-se uma melhor definição do voltamograma, comparando com as demais velocidades de varreduras.

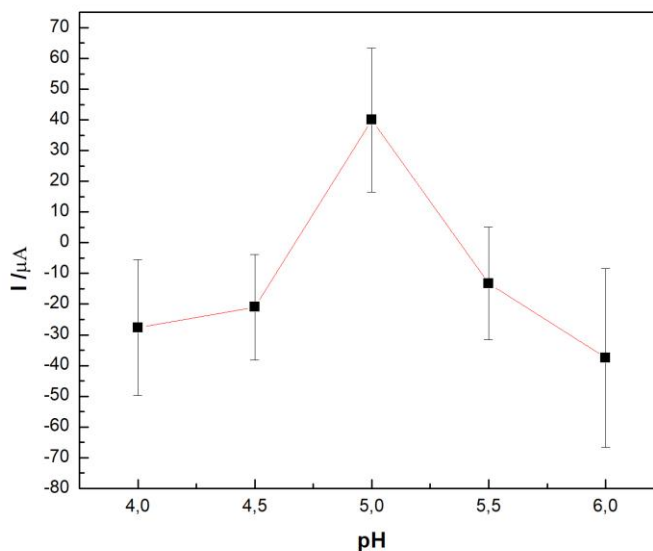
Apesar de que em altas velocidades de varredura segundo Agustini (2014), a contribuição capacitiva é maior, optou-se por uma velocidade de 150 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ para os próximos estudos baseado na resolução do voltamograma, uma vez que não houve diferença significativa na corrente capacitiva dos voltamogramas entre 50 e 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

5.8 DETERMINAÇÃO DO pH DA SOLUÇÃO TAMPÃO

Segundo Agustini (2014) a concentração de H^+ presente no meio influencia na estabilidade da interação entre o analito e a superfície do eletrodo, o que reflete diretamente na resposta eletroquímica do analito.

A Figura 24 apresenta os resultados obtidos dos estudos do efeito do pH do eletrólito de suporte para determinação do pH ideal para a solução tampão acetato 0,1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ utilizada na determinação voltamétrica de Pb(II) .

Figura 24 - Determinação do pH (Corrente/ μA x pH): Solução tampão acetado (pH 4, pH 4,5, pH 5, pH 5,5 e pH 6). Parâmetros – Tempo de redução 60 s, intervalo de potencial de -1,0 V a -0,0 V, potencial de redução de -1,0 V e velocidade de varredura de 60 s.



Na Figura 24, pode-se verificar que à medida que os valores de pH aumentam a partir de 4,00 a corrente anódica obtida para o Pb(II) cresce, alcançando um valor máximo em pH 5,00. Em valores de pH superiores a 5,00, a resposta voltamétrica para o Pb(II) decresce progressivamente. Este comportamento provavelmente se deve as interações eletrostáticas entre os íons Pb(II) e a superfície do biomassa do pseudocaule da bananeira (*Musa sp*). (AGUSTINI, 2014)

Os valores de pH da solução de leitura de acordo com Agustini (2014) tem efeito nas etapas de redução eletroquímica e redissolução anódica. Esse efeito está relacionado com os íons H^+ que são requeridos durante as etapas de redução de chumbo e a redissolução que são favorecidas com a presença de H^+ na solução do eletrólito de suporte. (AGUSTINI, 2014)

Optou-se pelo pH 5,00 para continuar os estudos, por apresentar o maior valor de corrente.

5.9 PARÂMETROS ANALÍTICOS DEFINIDOS

Terminado os estudos pode-se observar na tabela 6 os parâmetros analíticos definidos para aplicação da técnica de Voltametria Adsorviva de Redissolução (ADSV).

Tabela 6 – Definição dos Parâmetros eletroanalíticos.

Parâmetros analíticos estudados	Intervalos estudados	Parâmetros analíticos Definidos
Tempo de adsorção	5 a 20 min	20 min
Proporção dos constituintes do eletrodo modificado	0 a 25% da biomassa in natura	65% de pó de grafite, 10 % de biomassa e 25% de óleo mineral (m/m)
Intervalo de concentração de detecção	$1,0 \times 10^{-5}$ mol. L ⁻¹ ; $1,0 \times 10^{-6}$ mol. L ⁻¹ ; $1,0 \times 10^{-7}$ mol. L ⁻¹ ; $1,0 \times 10^{-8}$ mol. L ⁻¹ ; $1,0 \times 10^{-9}$ mol. L ⁻¹ e $1,0 \times 10^{-10}$ mol. L ⁻¹	$1,0 \times 10^{-5}$ mol. L ⁻¹
Potencial de redução	0,8; -1,0; -1,2 e -1,4 V	-1,2 V
Tempo de redução	20, 40, 60, 80, 100, 120, 140 e 160 s	100 s
velocidade de varredura	5; 10; 25; 50; 100; 150 e 200 mV.s ⁻¹	150 mV.s ⁻¹
Efeito do pH da solução tampão	pH 4,00; pH 4,50; pH 5,00; pH 5,50 e pH 6,00.	pH 5,00

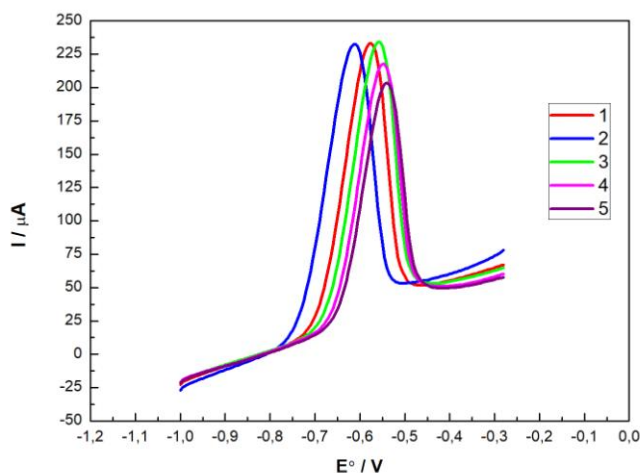
Com base nos parâmetros apresentados na tabela 6, pode-se otimizar a resposta analítica do eletrodo modificado frente a presença dos íons chumbo (Pb²⁺) em amostras contendo o íon do metal pesado.

5.10 REPETIBILIDADE E REPRODUTIBILIDADE

A repetibilidade e reprodutibilidade das medidas feitas por eletrodos é fundamental para que este possa ser utilizado em análises voltamétricas, fazendo com que os resultados obtidos sejam confiáveis e possam ser utilizados para a determinação de uma espécie de interesse. (AGUSTINI, 2014)

No estudo da repetibilidade foram realizados cinco medições consecutivas utilizando o Eletrodo 3 (65% de grafite, 10 % de biomassa e 25% de óleo mineral (m/m)), empregando os parâmetros eletroanalíticos tampão acetato 0,1 mol.L⁻¹, pH 5, tempo de pré-concentração de 20 min, tempo de redução de 100 s, potencial de redução de -1,2 V e velocidade de varredura de 150 mV.s⁻¹. O Voltamograma desse estudo pode ser apresentado na figura 25.

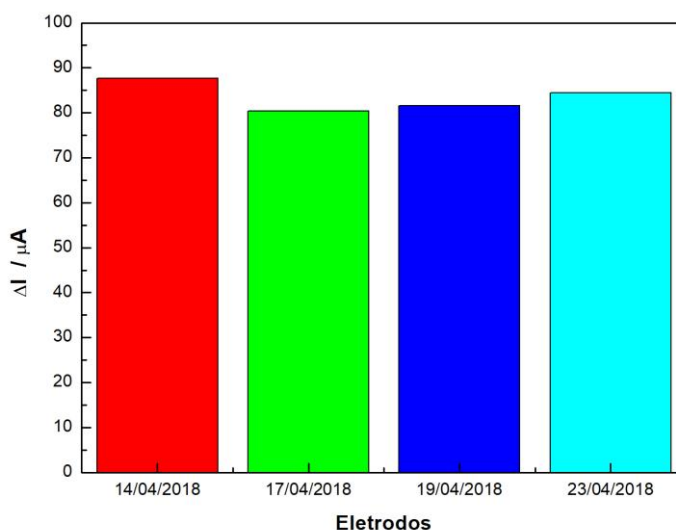
Figura 25 - Voltamograma da Repetibilidade (Corrente/ μA x Potencial/V): Solução de Nitrato de chumbo 1.10^{-5} mol. L^{-1} . Tampão acetato $0,1$ mol. L^{-1} , pH 5, tempo de pré-concentração de 20 min, tempo de redução de 100 s, potencial de redução de $-1,2$ V e velocidade de varredura de 150 mV. s^{-1} .



Observando o voltamograma, nota-se que houve uma variabilidade entre os cinco ensaios realizados nas mesmas condições dos parâmetros analíticos. Assim calculou-se o desvio padrão baseado na diferença da corrente de pico anódica, verificando um valor de 7,45% para o estudo de repetibilidade.

Para o estudo da reprodutibilidade, foram realizados ensaios em quatro dias alternados com eletrodos construídos no respectivo dia. Com os resultados obtidos do teste plotou-se o gráfico no qual representa a variação de corrente de pico anódica para cada eletrodo (Figura 26).

Figura 26 - Variação de corrente de pico anódica para Pb(II) $1,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} obtidas por Voltametria Adsorviva de Redissolução (ADSV) em dias alternados - (4 eletrodos).



De acordo com Figura 26 é possível perceber que não houve uma diferença significativa entre as respostas apresentadas pelos 4 eletrodos construídos. Essa

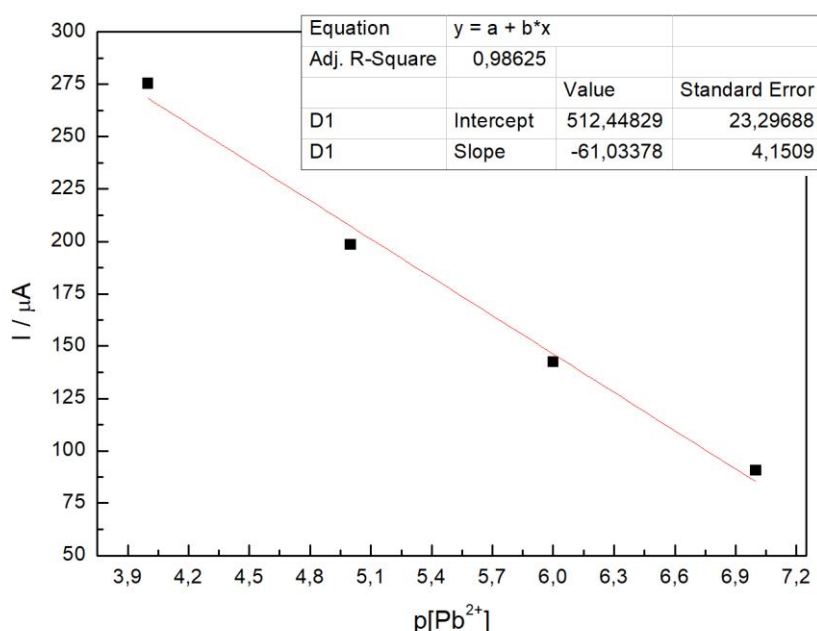
representação gráfica utilizou os dados das variações da corrente de pico anódico, calculou-se o desvio padrão, obtendo um valor de 2,83%. Assim, estes resultados mostram uma boa reprodutibilidade dos eletrodos modificados com o pseudocaulo de bananeira (*Musa sp*).

Segundo Agustini (2014), materiais modificadores de origem natural como o pseudocaulo de bananeira (*Musa sp*), pode apresentar alguma variação e com isso interferir na resposta analítica. Outros fatores que pode influenciar os testes de repetibilidade e reprodutibilidade além dos materiais modificadores, são os procedimentos de análises, pois a técnica apresenta algumas etapas como pré-concentração, redissolução anódica e renovação da superfície do eletrodo. Portanto o procedimento deve ser realizado com extremo rigor para que não sejam observadas oscilações nos resultados.

5.11 CURVA DE CALIBRAÇÃO

Com os parâmetros instrumentais investigados e selecionados para Voltametria Adsorviva de Redissolução (ADSV), foi construída a equação de regressão linear, com o objetivo de comparar a faixa de resposta linear, a os limites de detecção e quantificação de concentração de amostras desconhecidas, conforme a Figura 27.

Figura 27 - Curva analítica. Soluções de nitrato de chumbo com concentrações de $1,0 \times 10^{-6}$ mol. L⁻¹, $1,0 \times 10^{-7}$ mol. L⁻¹, $1,0 \times 10^{-8}$ mol. L⁻¹ e $1,0 \times 10^{-9}$ mol. L⁻¹. Tampão acetato 0,1 mol.L⁻¹, pH 5, tempo de pré-concentração de 20 min, tempo de redução de 100 s, potencial de redução de -1,2 V e velocidade de varredura de 150 mV.s⁻¹.



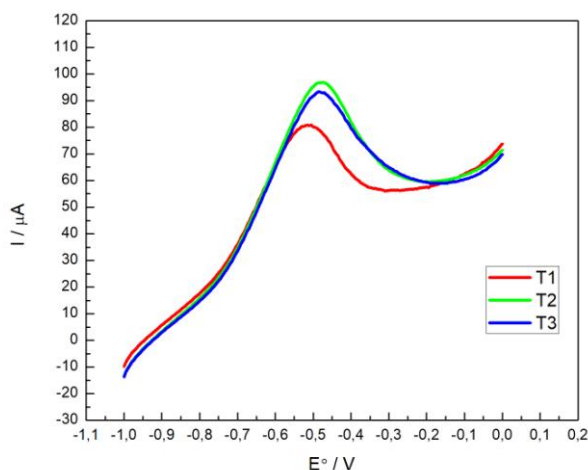
De acordo com a figura 27, a equação obtida é: $y = 512,45 - 61,034.x$, adaptando, $I = 512,45 - 61,034.C_{Pb(II)}$. Onde I corresponde a corrente de pico em μA e $C_{Pb(II)}$ é a concentração de $Pb(II)$ em $mol.L^{-1}$.

5.12 ANÁLISE DE AMOSTRA REAL

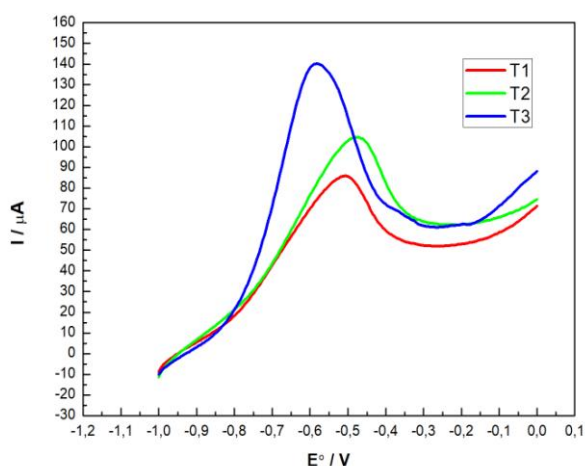
O efluente analisado foi coletado na lagoa de rejeitos de uma universidade da cidade de Anápolis, Goiás. A presença de chumbo em efluentes na forma iônica é perigosa devido a possibilidade de contaminação de afluentes, uma vez que o tratamento utilizado não contempla metais pesados. Assim, duas amostras foram analisadas aplicando a Voltametria Adsorviva de Redissolução (ADSV), com o objetivo de identificar e quantificar a presença de chumbo (Figura 28).

Figura 28 - Voltamograma da determinação da concentração desconhecida da amostra de efluentes. **A: Amostra 1 - 05/07/2018 / B: Amostra 2 - 10/07/2018** (Corrente/ μA x Potencial/V). Tampão acetato $0,1 mol.L^{-1}$, pH 5, tempo de pré-concentração de 20 min, tempo de redução de 100 s, potencial de redução de $-1,2 V$ e velocidade de varredura de $150 mV.s^{-1}$.

A. Amostra 1 - 05/07/2018



B. Amostra 2 - 10/07/2018



Os voltamogramas A e B da figura apresentam os picos de oxidação do íon chumbo (II) nos intervalos de potências de -0,6 e -0,4 V, com apenas um pico fora da faixa na voltamograma B. Verificando assim que há íons de chumbo na amostra dos efluentes.

Para determinar a concentração de chumbo nos efluentes, aplicou-se a equação obtida no item 5.10, onde substituiu o valor da corrente de pico (I) em μA obtidos da análise de voltametria e calculou-se as concentrações. Na tabela 7 apresenta os resultados encontrados para cada amostra.

Tabela 7 - Determinação da concentração de chumbo nas amostras de efluentes.

Equação: $I = 512,45 - 61,034 \cdot C_{\text{Pb(II)}}$

Efluente	Data	Corrente (I) μA	Concentração mol.L^{-1}
Amostra 1	05/07/2018	90,054	$1,20 \times 10^{-7}$
Amostra 2	10/07/2018	109,852	$2,54 \times 10^{-7}$

Analisando os resultados obtidos nota-se que concentração de chumbo presente no meio efluente é baixo, chegando a ordem de $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, porém a quantidade lançada é oscilante. Na tabela 8, pode-se comparar os resultados obtidos dos efluentes em mg.L^{-1} com os valores máximos permitidos de chumbo segundo a Resolução nº 357/2005 e 430/2011 do CONAMA e a Portaria nº 518 do Ministério da Saúde (MS).

Tabela 8 - Comparação com os valores máximos permitidos segundo a Resolução nº 357/2005, 430/2011 do CONAMA e Portaria nº 518 do MS.

	CONAMA nº 357 (2005) (mg L^{-1})	Portaria nº 518 M.S. (2004) (mg L^{-1})	CONAMA nº 430 (2011) (mg.L^{-1})	Amostra 1 (mg.L^{-1})	Amostra 2 (mg.L^{-1})
Metais	Águas Doces (Classe 3)	Padrão de Potabilidade	Padrões de lançamentos de efluentes	Análises	Análises
Pb ²⁺	0,033	0,01	0,5	0,0249	0,0526

Fonte: Resolução nº 357/2005 e 430/2011 do CONAMA e Portaria nº 518 do MS.

Analisando a tabela 8, verifica-se que a concentração em mg.L^{-1} de chumbo lançado no efluente varia diariamente, não ultrapassando o máximo permitido na resolução CONAMA nº 430 (2011) de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ para lançamentos desse metal.

Porém a lagoa de efluentes não foi projetada para tratar metais pesados, logo esse rejeito irá para os afluentes, poluindo o meio ambiente. Segundo o CONAMA nº 357 (2005) o máximo permitido em águas doces é de $0,033 \text{ mg.L}^{-1}$ e pela tabela, nota-se que há dias que a concentração presente no meio é de $0,0526 \text{ mg.L}^{-1}$, superior ao valor estipulado.

6. CONCLUSÃO

A construção e modificação do eletrodo de pasta de carbono com biomassa de pseudocaule de bananeira (*Musa sp*) mostrou-se eficiente, pois apresentou uma alta capacidade de pré-concentração de Pb(II) devido a adição da biomassa, que possui uma grande concentração de grupos funcionais que possibilitam a adsorção dos íons Pb(II) em sua superfície, conforme as análises de Espectroscopia no infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Testes de repetibilidade e reprodutibilidade mostraram que o eletrodo apesar dos fatores que influenciam sua resposta analítica, apresentam baixo desvio padrão, não havendo diferenças significativas de um eletrodo construído em um determinado dia de outro construído posteriormente.

A otimização dos parâmetros experimentais inerentes ao procedimento voltamétrico, permitiu conhecer as variáveis necessárias para as análises eletroanalíticas, proporcionou alcançar resultados confiáveis e coerentes aos objetivos propostos.

A resposta eletroquímica do eletrodo modificado para determinação voltamétrica dos íons Pb(II) apresentou uma significativa relevância, uma vez que o mesmo identificou os íons em uma faixa de concentração de $1 \cdot 10^{-9}$ mol. L⁻¹. Essa resposta possibilitou aplicar a técnica em efluentes obtendo valores da concentração em mol. L⁻¹ e mg.L⁻¹ do chumbo presente no meio.

Os resultados obtidos neste trabalho corroboraram para a área de eletroanalítica, mostrando que a técnica de modificação de eletrodos e a voltametria é eficiente e válida para aplicação em diferentes testes de identificação e quantificação de espécies químicas estudadas.

Neste sentido, estudos futuros da aplicação do eletrodo de pasta de carbono modificado com biomassa de pseudocaule de bananeira (*Musa sp*) para diferentes tipos de amostras contendo chumbo podem ser realizadas devido a ótima afinidade pelos íons.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, F. et al. **Desempenho e conformidade de biossorventes produzidos a partir de resíduos florestais**. Porto Alegre Porto Alegre Agosto , 2013. 2013.

ALEIXO, L. M.; **Voltametria: Conceitos e técnicas**, Wiley: *Chemkey*. Disponível em: <<http://chemkeys.com/br/2003/03/25/voltametria-conceitos-e-tecnicas/>> Acesso: 05 de novembro de 2017.

ALEJANDRA, G.; PINO, H. A-PDF Merger DEMO: **Purchase from www.A-PDF.com to remove the watermark Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (Cocos nucifera) Biossorção de Metais Pesados Utilizando Pó da Casca de Coco Verde (Cocos nucifera)** . 2005.

AMORIM, D. J.; ALMEIDA, I. L. S. **Characterization of Pequi** (. v. 27, n. 3, p. 616–623, 2016.

ANNADURAI, A.; JUANG, R. S.; LEE, D. J. **Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels**. *Water Science and Technology*, Oxford, v. 47, p. 185–190, 2003. Disponível em> <http://wst.iwaponline.com/content/47/1/185.abstract>> Acesso em: 30 de outubro de 2016.

AGUSTINI, D. **Nanoestruturas de bismuto suportadas em biochar para determinação de íons chumbo por voltametria de redissolução adsortiva**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná – Curitiba, 2014.

BAIRD, C.; CANN, M., **Química Ambiental**. 4º Ed. Porto Alegre: Brookman, 2011. 683 – 734 p.

BARROS, T. R. B. et al. **Estudo de adsorção do chumbo ii de efluentes utilizando casca de abacaxi como biomassa adsorvente**. Dissertação. Universidade Estadual da Paraíba – Campina Grande, PB, 2014.

BERGAMINI, M, et al. **An electroanalytical approach for evaluation of biochar adsorption characteristics and its application for Lead and Cadmium determination**. *Bioresource Technology* 143 (2013) 40–45. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852413008754>.

BILBA, K.; ARSENE, A. M.; OUENSANGA, A. **Study of banana and coconut fibers: Botanical composition, thermal degradation and textural observation**. *Bioresource technology*, v 98. p 58-68. 2007.

BONIFÁCIO, G. V. et al. **Voltammetric determination of isoprenaline in pharmaceutical preparations using a copper(II) hexacyanoferrate(III) modified carbon paste electrode**. *Microchemical Journal*. Volume 78, Issue 1, September 2004, Pages 55-59. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2004.03.010>

BOUHDADI, R. et al. **Acylation de la cellulose par le chlorhydrate de chlorure de 3-pyridinoyl: application dans l'adsorption du plomb Pb²⁺**. *Comptes Rendus Chimie*, v. 14, n. 6, p. 539–547, 2011.

CASQUEIRA, R. de G. **Avaliação da remoção de Cr(III) empregando o pseudocaule da bananeira (*Musa paradisiaca*) como biossorvente.** ENGEVISTA, V. 18, n. 1, p. 174-188, Julho 2016.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA, **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005.** Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>> Acesso em: 30 de setembro de 2016.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA, **Resolução no 430, de 13 de maio de 2011.** Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>> Acesso em: 30 de setembro de 2016.

COSTA, E. P.; SILVA, H. A. S.; SCHULTZ, M. S. **Uso da casca de arroz como adsorvente na remoção do the application of rice husk as adsorvent in removing the textile dye red remazol.** 5R. 2009.

CRUZ, N. R. da,. **Exposição Ambiental ao Chumbo: Um Problema de Áreas Contaminadas Próximas a Fábricas de Baterias.** Monografia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP, 2012. Disponível em <http://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/118807/cruz_nr_tcc_bauru.pdf?squence=1> Acesso em: 30 de outubro de 2016.

DARMOKOESOEMO, H. et al. **Development of Carbon Paste Electrodes Modified by Molecularly Imprinted Polymer as Potentiometry Sensor of Uric Acid.** Results in Physics, 2017.

DA SILVA, JLBC, Pequeno OTBL, Rocha LKS, Araújo ECO, Maciel TAR, Barros AJM. **Biossorção de metais pesados: uma revisão.** REVISTA SAÚDE E CIÊNCIA On line, 2014; 3(3): 137-149, set-dez, 2014

FENG, N.; GUO, X.; LIANG, S. **Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel.** *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 164, p. 1286–1292, 2009. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408013770>> Acesso em: 30 de outubro de 2016

FERNANDES, K. H. **Considerações técnicas quanto ao uso da voltametria de varredura escalonada.** Química Nova, Vol. 38, No. 3, , 431-435. 2015.

Fowler, P. A.; Hughes, J. M. & Elias, R. M. - J. **Biocomposites: technology, environmental credentials and market forces.** Sci. Food Agr., 86, p. 1781 (2006). <http://dx.doi.org/10.1002/jsfa.2558>

GIL, E. S. **Controle Físico-Químico de Qualidade de Medicamentos.** Pharmabooks. São Paulo, 2010.

JANEGITZ, B. C.; MARCOLINO, L.H; FATIBELLO, O, **Determinação voltamétrica por redissolução anódica de Cu(II) em águas residuárias empregando um eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana.** Química Nova. Vol.20.

Vol. 30, N°. 7, 1673-1676 p, 2007. Disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=1802> Acesso em: 30 de outubro de 2016.

JIOKENG, S. L. Z. et al. **Sensitive stripping voltammetry detection of Pb(II) at a glassy carbon electrode modified with an amino-functionalized attapulgite.** *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 242, n. li, p. 1027–1034, 2017.

KARNITZ, J. O.; GURGEL, L. V. A.; GIL, L. F. **Removal of Ca(II) and Mg(II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse grafted with EDTA dianhydride (EDTAD).** *Carbohydrate Polymers, Barking*, v. 79, p. 184–191, 2010. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014486170900410X>> Acesso em: 30 de outubro de 2016.

KRISHNANI, K. K. **Lignocellulosic Wheat Straw-Derived Ion-Exchange Adsorbent for Heavy Metals Removal.** *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 178, n. 4, p. 670–686, 2016.

LIMA, A. C., **Avaliação da remoção de Cr(III) empregando o pseudocaule da bananeira (*Musa paradisiaca*) como biossorvente.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - Instituto de tecnologia, Departamento de Engenharia Química, 2013.

LIU, L. et al. **Sensitive determination of Se(IV) and t Se in rice and water samples using L -cysteine modified carbon paste electrode-based electrolytic hydride generation and atomic fluorescence spectrometry analysis.** *Talanta*, v. 171, n. April, p. 90–100, 2017.

LIU, Y.; SUN, X.; LI, B. **Adsorption of Hg²⁺ and Cd²⁺ by ethylenediamine modified peanut shells.** *Carbohydrate Polymers, Barking*, v. 81, pág. 335-339, 2010. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861710001128>> Acesso em: 30 de outubro de 2016.

MANASA, G. et al. **Facile preparation of poly(methylene blue) modified carbon paste electrode for the detection and quantification of catechin.** *Materials Science and Engineering C*, v. 73, p. 552–561, 2017.

MINISTÉRIO DA SAÚDE, **Portaria n.º 518, de 25 de março de 2004.** Disponível em <<http://www.programaaguaazul.rn.gov.br/pdf/518.pdf>> Acesso em: 30 de setembro de 2016.

MIMURA, A. M. S, et al. **Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu²⁺, Al³⁺, Ni²⁺, Zn²⁺.** *Química Nova*, São Paulo, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, 2010. Disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol33No6_1279_11-AR09606.pdf> Acesso em: 30 de outubro de 2016.

MUNIZ, D. H. de F.; FILHO, E.C.O, **Metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente.** *Universitas: Ciências da Saúde*, v. 4, n. 1 / 2, p. 83-100, 2006. Disponível em <http://publicacoes.uniceub.br>

/index.php/cienciasaude/article/download/24/40.> Acesso em: 08 de outubro de 2016.

NOSUHI, M.; NEZAMZADEH-EJHIEH, A. **Comprehensive study on the electrocatalytic effect of copper – doped nano-clinoptilolite towards amoxicillin at the modified carbon paste electrode – solution interface.** [s.l: s.n.]. v. 497

OLIVEIRA, P. R. et al, **Mercury nanodroplets supported at biochar for electrochemical determination of zinc ions using a carbon paste electrode.** Food Chemistry. 171. (2015). 426 – 431 p. <Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001346861402252X>> Acesso em: 08 de outubro de 2016.

OZCAN, A. **Development of a disposable and low-cost electrochemical sensor for dopamine detection based on poly(pyrrole-3-carboxylic acid)-modified electrochemically over-oxidized pencil graphite electrode.** Talanta 165 (2017) 489–495 <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2017.01.007>.

PACHECO, W. F., et al. **Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos.** Revista Virtual de Química. Vol 5. Nº. 4. 2013. 516-537p. Disponível em <<http://rvq.s bq.org.br/index.php/rvq/article/viewArticle/380>> Acesso: 29 de outubro de 2016.

PACHECO, J. W. F., **Curtumes (Série P + L).** CETESB - 21.ed. Esp. - São Paulo - 2005. 76 p. Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/49/2013/12/guiaP+L-curtumes-2-ed-CA-couros.pdf>> Acesso em: 08 de outubro de 2016.

PENATTI, F. E. **Avaliação dos riscos e problemas ambientais causados pela disposição incorreta de resíduos de laboratórios.** Geografia Ensino & Pesquisa, v. 15, n.1, jan./abr. 2011

RAYMUNDO-PEREIRA, Paulo A., C. S. **Electrochemical evaluation of the a carbon-paste electrode modified with spinel manganese(IV) oxide under flow conditions for amperometric determination of lithium.** Electrochimica Acta journal. 2010.

SEGURA, R. **Development of electrochemical sensors for the determination of selenium using gold nanoparticles modified electrodes.** Sensors and Actuators B 220 (2015) 263–269. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.05.016>

SATHVIKA, T.; RAJESH, V.; RAJESH, N. **Microwave assisted immobilization of yeast in cellulose biopolymer as a green adsorbent for the sequestration of chromium.** Chemical engineering journal, v. 279, p. 38–46, 2015.

SATHVIKA, T.; RAJESH, V.; RAJESH, N. **Adsorption of chromium supported with various column modelling studies through the synergistic influence of Aspergillus and cellulose.** Biochemical Pharmacology, 2016.

SANTOS, V. C. G.; SOUZA, J. V. T. M.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. **Assessment of chemically modified sugarcane bagasse for lead adsorption from aqueous medium.** *Water Science and Technology, Oxford*, v. 62, n. 2, p. 457-465, 2010. Disponível em <<http://wst.iwaponline.com/content/62/2/457.abstract>> Acesso: 29 de outubro de 2016.

SILVEIRA, J.P. et al. **Carbon paste electrode modified with ferrimagnetic nanoparticles for voltammetric detection of the hormone estriol.** *Microchemical Journal* (2017). <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.03.010>

SKOOG, Douglas A., CROUCH, Stanley R. R., HOLLER, F. James, **Princípios de Química Instrumental.** Tradução Celio Pasquini [coordenação]; Jarbas José R. Rohwedder et al. – 6ª Edição – Porto Alegre: Brookman, 2009. 1056 p.

SOUZA, M. de F. B., **Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem.** *Química Nova*. vol.20. Nº.2. São Paulo. Março/abril. 1997. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40421997000200011&script=sci_arttext> Acesso: 15 de outubro de 16.

TEKIN, K. et al. **Adsorption of Pb(II) and Cd(II) Ions Onto Dye-Attached Sawdust.** *Clean - Soil, Air, Water*, v. 44, n. 4, p. 339–344, 2016.

VALDIR, J. et al. **Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e quimicamente modificados Adsorption of chromium (III) by waste orange raw and chemically modified.** n. lii, p. 3–16, [s.d.].

VASANTHI, S.; DEVENDIRAN, M.; NARAYANAN, S. S. **A mercury free electrode for anodic stripping voltammetric determination of pb (ii) ions using poly zincon film modified electrode.** *Applied Surface Science*, n. li, 2017.

VASSILEVA, P. S. et al. **Adsorption of Ag + ions on hydrolyzed lignocellulosic materials based on willow , paulownia , wheat straw and maize stalks.** *International Journal of Environmental Science and Technology*, v. 13, n. 5, p. 1319–1328, 2016.

VINÍCIUS, L. et al. **Bioresource Technology Adsorption of chromium (VI) ion from aqueous solution by succinylated mercerized cellulose functionalized with quaternary ammonium groups.** *Bioresource Technology*, v. 100, n. 13, p. 3214–3220, 2009.

VOLESKY, B., MURPHY, V., NAJA, G., **Biosorption, metals.** *Wiley Encyclopedia of Industrial Biotechnology*, 2010. Disponível em <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470054581.eib166/abstract>>. Acesso 15 de outubro de 16.

WANG, J. **Analytical Electrochemistry, Third Edition.** [s.l: s.n.], 2006

WU, P. et al. **Electrochemical detection of trinitrotoluene in water samples based on a natural mineral attapulgite modified electrode.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 781, p. 238–244, 2016.

YAMAMURA, A. P. G.; YAMAURA, M. **Estudo da cinética e das isotermas de adsorção de u pelo bagaço de cana-de-açúcar.** 2005.

YAO, Z.-Y.; QI, J.-H.; WANG, L.-H. **Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu (II) onto chestnut shell.** *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 174, p. 137-143, 2010. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409014733>> Acesso: 15 de outubro de 16.

ZHENG, Y.-Y. et al. **Detection of dopamine at graphene-ZIF-8 nanocomposite modified electrode.** *Chinese Chemical Letters*, 2017.