

Estudo do processo adsortivo do complexo Fe-EDTA na superfície do eletrodo de diamante dopado com boro

Study of the adsorptive process of Fe-EDTA complex on the surface of boron doped diamond electrode

Robson Dantas Ferreira¹, Maurício Ribeiro Baldan², Neidenêi Gomes Ferreira², Neila Almeida Braga¹

RESUMO

As voltametrias de redissoluções são técnicas eletroquímicas importantes na análise de metais-traço. Não há na literatura trabalhos que realizem um estudo da técnica voltametria Adsorptiva de Redissolução Anódica (AdASV) na determinação de íons metálicos, empregando o Eletrodo de Diamante Dopado com Boro (DDB). Este trabalho teve como objetivo realizar um estudo acerca da determinação de metais em meio aquoso utilizando o eletrodo DDB com a técnica AdASV. Foi selecionado como eletrólito suporte o Tampão Britton – Robinson 0,04 mol L⁻¹, pH (1-11), e o EDTA como agente quelante. Para o estudo do processo adsorptivo na superfície do eletrodo DDB, foi analisado o comportamento voltamétrico do complexo Fe-EDTA. A metodologia AdASV foi otimizada variando os seguintes parâmetros: tempo de deposição (*Td*), potencial de deposição (*Ed*), frequência (*f*) e amplitude (*a*). Após a otimização, foi realizado um estudo comparativo referente ao processo de oxidação do Fe²⁺ na superfície do eletrodo DDB na presença e na ausência do EDTA. Os resultados mostraram que o complexo formado Fe-EDTA realiza processo de adsorção na superfície do eletrodo de DDB mediante a utilização dos procedimentos e parâmetros estudados neste trabalho. Desta forma, esta metodologia pode ser empregada para a detecção do íon Fe²⁺ em soluções aquosas.

Palavras-chave: Voltametria; Adsorptiva; DDB.

ABSTRACT

The stripping voltammetry are important electrochemical techniques in trace metals analysis. In current literature there is no study of the adsorptive anodic stripping voltammetry (AdASV) technical for the determination of metal ions, using the Boron Doped Diamond Electrode (BDD). This study aimed to carry out a study on the determination of metals ions in aqueous medium using the BDD electrode with AdASV technique. The supporting electrolyte selected was Britton - Robinson buffer 0,04 mol L⁻¹, pH (1-11), and EDTA as chelating agent. For the study of adsorptive process on BDD surface the voltammetric behavior of the complex Fe-EDTA was studied. The AdASV methodology was optimized by varying the following parameters: deposition time (*Td*), deposition potential (*Ed*), frequency (*f*) and amplitude (*a*). After such optimization, a comparative study was carried out concerning the Fe²⁺ oxidation process on the surface of BDD electrode in the presence and absence of EDTA. The results show that the Fe-EDTA complex formed performs adsorption on the surface of BDD electrode utilizing procedures and parameters studied in this work. In this way, this optimized methodology can be used for ion Fe²⁺ detection in aqueous solution.

Keywords: Voltammetry; Adsorptive; BDD.

¹Universidade Federal do Amazonas – Instituto de Ciências Exatas – Departamento de Química – Manaus (AM) – Brasil

²Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – Departamento de Engenharia e Tecnologias Espaciais – Laboratório Associado de Materiais e Sensores – São José dos Campos (SP) – Brasil

Autor correspondente: Robson Dantas – Universidade Federal do Amazonas – Instituto de Ciências Exatas – Departamento de Química – Av. Rodrigo Otávio, 6200 – Setor Norte – CEP: 69077-000 Manaus (AM) – Brazil
E-mail: robsonbest@hotmail.com

Recebido: 02/02/2016 **Aprovado:** 27/04/2016

INTRODUÇÃO

A Química Analítica vem aperfeiçoando as técnicas e os métodos para a determinação de diversos analitos em quantidades muito pequenas em soluções aquosas. A análise de elementos traços é feita, principalmente por técnicas espectroscópicas que na maioria das vezes requerem instrumentação sofisticada, cuja aquisição e manutenção são dispendiosas para análises rotineiras⁽¹⁻⁴⁾. Com este propósito também são utilizadas técnicas eletroquímicas que surgem como alternativas eficazes, simples e de baixo custo⁽⁵⁻⁹⁾.

Atualmente, as técnicas voltamétricas têm sido constantemente utilizadas para a determinação de íons metálicos principalmente para análises em amostras ambientais. Essa intensa utilização se deve a vantagens, como: baixos limites de detecção, alta sensibilidade, possibilidade de especificação química, análise multielementar, além dos custos relativamente baixos⁽¹⁰⁾. Na voltametria, as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir de medidas de corrente em função do potencial aplicado, que varia com o tempo. A voltametria é amplamente utilizada como ferramenta para estudos fundamentais de reações redox em vários meios⁽¹¹⁾.

As técnicas eletroanalíticas tais como as técnicas voltamétricas de redissolução, por exemplo, podem ser utilizadas na determinação de metais-traço. As técnicas de redissolução estão associadas às reações eletroquímicas nas quais o analito é pré-concentrado no eletrodo de trabalho antes da varredura e aquisição de sinal inicial. Logo, um aumento da magnitude da corrente medida é obtido, com diminuição significativa dos limites de detecção alcançados para estas espécies químicas⁽¹²⁾.

A técnica Voltametria Adsorptiva de Redissolução Anódica (AdASV do inglês *Anodic adsorptive stripping voltammetry*) é baseada na capacidade que alguns compostos orgânicos e inorgânicos possuem de se adsorverem na superfície do material eletródico. Esta adsorção pode ocorrer espontaneamente, ou pode-se fazer uso de um eletrodo quimicamente modificado para se conseguir tal adsorção. Diversos fatores influenciam na adsorção do analito na superfície do eletrodo, tais como o tipo de solvente, o pH, o potencial de deposição, o material do eletrodo de trabalho, a força iônica e a temperatura⁽¹²⁾.

No caso de metais, a adsorção é feita por meio de seus íons complexos. Adiciona-se à solução contendo o íon metálico um complexante adequado e o complexo formado será acumulado junto à superfície do eletrodo, fazendo com que a etapa de pré-concentração não dependa da solubilidade do metal no material do eletrodo. Na deposição aplica-se um potencial de deposição (Ed) característico da espécie eletroativa durante um determinado tempo (Td), geralmente entre 30s e 300s com agitação da solução. É necessário utilizar a agitação à velocidade constante para que ocorra o transporte de massa por convecção da espécie eletroativa junto à superfície do eletrodo de trabalho, assim mantendo a concentração do analito igual à do seio da solução. Além disso, permite uma maior adsorção do metal à superfície do eletrodo⁽¹²⁾.

Estudos recentes demonstram o desenvolvimento de novos tipos de eletrodos de trabalho para serem usados em voltametria, tais como os eletrodos sólidos e os eletrodos quimicamente modificados. Embora boa parte ainda estejam sendo pesquisados, apresentam um considerável potencial para ampliar o campo de utilização das técnicas voltamétricas. Tais como; ouro^(13,14) e diamante dopado com boro (DDB)⁽¹⁵⁻¹⁸⁾.

A literatura reporta, como uma boa alternativa, o uso de eletrodos de DDB após dopagem com algum material condutor, uma vez que o diamante puro possui características isolantes. A necessidade de implementação de um método para dopagem de filmes de diamante crescidos em laboratório, especialmente as dopagens com o elemento químico boro, constituem os eletrodos de DDB, que têm ganhado força nos últimos anos por apresentarem um número importante de propriedades eletroquímicas distinguíveis das de outros eletrodos comumente usados^(17,19,20,21).

Quando um filme de diamante é apropriadamente dopado, ele adquire uma boa condutividade, passando a ser um excelente candidato a material de eletrodo⁽²²⁻²⁴⁾. Os eletrodos DDB apresentam uma ampla janela de potencial em soluções aquosas (até 3 V), baixas correntes de fundo, baixos efeitos de adsorção de moléculas orgânicas e baixa sensibilidade ao oxigênio dissolvido^(19,25-27).

Em concordância com as excelentes propriedades e eficiência da AdASV para análise de metais visto que esta se caracteriza como uma técnica bastante sensível e promissora para este tipo de análise, e pelo fato de não haver na literatura relatos de trabalhos que utilizem a mesma para detecção de metais empregando o eletrodo DDB. Esta pesquisa se disponibilizou a utilizá-la para este fim.

MATERIAIS E MÉTODOS

Eletrodos DDB

Os eletrodos DDB que foram utilizados neste trabalho foram cedidos pelo grupo do LABEMAC (Laboratório de Eletroquímica e Materiais Carbonosos) situado no INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais) colaborador desta pesquisa. Os filmes de DDB foram obtidos pela técnica de deposição química a partir da fase gasosa ativada em um reator de filamento quente (HFCVD, do inglês *Hot Filament Chemical Vapor Deposition*). Os filmes utilizados neste trabalho apresentaram nível de dopagem de 8000 ppm.

Caracterizações morfológica e estrutural dos filmes de DDB

Para o estudo das caracterizações morfológicas e estruturais dos filmes de DDB foram utilizadas as seguintes técnicas:

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Por meio das imagens de MEV foi possível fazer uma análise da morfologia superficial dos filmes, permitindo verificar

a morfologia, o tamanho dos grãos, suas microestruturas, orientações cristalinas preferenciais e rugosidade. Esta análise foi realizada em um microscópio QUANTA 250, instalado no Laboratório de Técnicas Mineralógicas situado no Departamento de Geociências da Universidade Federal do Amazonas - UFAM.

Espectroscopia de Espalhamento Raman

Os dados foram registrados por um microscópio HORIBA Jobin Yvon MODELO M.F.O instalado no Laboratório de Instrumentos Ópticos do Departamento de Física da UFAM. Essa técnica foi importante para a identificação das fases de carbono diamante e não diamante presentes nos filmes depositados, bem como para avaliar a qualidade destes filmes em relação ao crescimento de diamante cristalino.

Difratometria de raios X (DRX)

Foi possível obter informações relacionadas com a estrutura cristalina e a qualidade cristalina do DDB, assim como, identificar todas as fases cristalinas presentes nos filmes, por meio da análise em um equipamento de raios X Shimadzu Labx-XRD-6000 X-Ray diffractometer, instalado no Laboratório de Técnicas Mineralógicas situado no Departamento de Geociências da UFAM.

Estudos eletroquímicos

As soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas com reagentes de pureza analítica (PA), e, no preparo das soluções, utilizou-se água purificada em sistema Milli-Q 18MΩ cm⁻¹. A deaeração das soluções (remoção de oxigênio) nas medidas voltamétricas foi realizada empregando-se o gás nitrogênio super seco 99,999%.

Todas as vidrarias utilizadas nos experimentos eletroquímicos, como, célula eletroquímica, balões volumétricos, béqueres, foram previamente lavados com água destilada e deixados por 24 horas em uma solução de ácido nítrico 10% (v/v) e então lavados com água ultra pura antes do uso. Os experimentos eletroquímicos realizados, neste trabalho, ocorreram em uma célula eletroquímica de vidro (Metrohm), sendo um compartimento de vidro com capacidade de aproximadamente 50 mL, composta por um conjunto de três eletrodos: O eletrodo de trabalho (DDB); O eletrodo de referência (Ag/AgCl) e o contra eletrodo (Pt). De maneira geral, neste tipo de célula de três eletrodos, no eletrodo de trabalho é onde ocorrem os processos em estudo, o contra eletrodo serve como um canal para que a corrente exigida pelo eletrodo de trabalho possa fluir e por fim é utilizado um eletrodo de referência que é em relação a ele que se aplica o potencial do eletrodo de trabalho⁽²⁸⁾.

Caracterizações eletroquímicas do eletrodo DDB

Para o estudo da caracterização eletroquímica foi utilizada a técnica de Voltametria Cíclica (VC), no qual foi estudada a janela de potencial do eletrodo e a reversibilidade das reações redox na superfície do eletrodo DDB.

Janela de Potencial

A faixa de trabalho do eletrodo, ou seja, a janela de potencial foi estudada por voltametria cíclica, com 50 mL de solução H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ como eletrólito suporte, em um intervalo de potencial de -3 a +3 V com uma velocidade de varredura igual a 30 mVs⁻¹.

Reversibilidade

As medidas eletroquímicas necessárias ao estudo da reversibilidade do eletrodo DDB foram realizadas em solução de K₄Fe(CN)₆ 1 × 10⁻³ mol L⁻¹. Esta solução foi preparada pela dissolução do sal em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. Os ensaios de voltametria cíclica foram obtidos em varredura de potencial no intervalo de -0,2 V a 0,7 V. Além disso, foram realizados ensaios nas velocidades de varredura encontrada no intervalo de 5 a 100 mVs⁻¹.

A área efetiva ativa do eletrodo de trabalho foi calculada através da equação de Randles-Sevcik (eq. 1)⁽²⁹⁾.

$$I_p = 2,687 \times 10^5 n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (1)$$

Onde, I_p é a corrente máxima em amperes, n é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica, A (cm²) é a área do eletrodo, D (cm² s⁻¹) é o coeficiente de difusão, C (mol cm⁻³) é a concentração das espécies eletroativas na solução e v é taxa de varredura em V s⁻¹.

Estudo do Processo Adsorptivo do Complexo Metal – Ligante

O processo adsorptivo na superfície do eletrodo DDB foi investigado por meio de testes envolvendo o eletrólito suporte, o ligante e o complexo metal - ligante.

Eletrólito Suporte

Foi selecionado como eletrólito suporte para ser utilizado no trabalho o tampão Britton – Robinson (Tampão BR) 0,04 mol L⁻¹, o qual foi preparado com os seguintes reagentes e composição: (ácido acético 0,04 mol L⁻¹, ácido fosfórico 0,04 mol L⁻¹ e ácido bórico 0,04 mol L⁻¹). Para ajustar o pH para o valor desejado usou-se uma solução de hidróxido de sódio 1 mol L⁻¹.

Agente Complexante

A princípio foram realizados voltamogramas através da técnica AdASV/VOQ (Voltametria Adsorptiva de Redissolução Anódica acoplada a Voltametria de Onda Quadrada) com o agente complexante EDTA, visto que este é comumente utilizado para complexar um grande número de metais. As condições experimentais da técnica foram variadas visando-se obter o melhor sinal analítico em função da adsorção do EDTA na superfície do eletrodo DDB. A solução para análise de 1 × 10⁻³ mol L⁻¹ do sal dissódico de EDTA (SYNTH) foi preparada dissolvendo-se 0,0186 g do reagente em 50 mL de Tampão BR 0,04 mol L⁻¹.

Modificação da Superfície do Eletrodo DDB

Primeiramente foi realizado um estudo sobre a influência dos pré-tratamentos anódicos (TA) e catódicos (TC) no processo adsorptivo do EDTA e do complexo Metal -EDTA na superfície do eletrodo DDB. Dessa forma, antes da realização das medidas eletroquímicas com os analitos, o eletrodo DDB foi submetido a dois procedimentos eletroquímicos em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} : uma polarização anódica (aplicação de um potencial de +3,0 V por 600s); e uma polarização catódica (aplicação de um potencial de -3,0 V por 600s). Esse procedimento foi realizado em célula diferente da célula de medida com o analito sob investigação, usando a técnica cronoamperometria, sem agitação da solução durante a polarização^(26,30).

Estudo dos parâmetros AdASV/VOQ

O desenvolvimento de uma metodologia eletroanalítica requer a otimização dos parâmetros que possam influenciar na resposta do eletrodo. Portanto, foi realizado um estudo dos parâmetros da VOQ que possivelmente influenciariam no sinal em corrente obtidos durante tais análises referentes ao processo adsorptivo, como potencial de deposição (E_d), tempo de deposição (T_d), frequência (f) e amplitude de pulso (a).

Em algumas pesquisas que abordam desenvolvimento de metodologias eletroanalíticas, verificou-se que os pesquisadores ao escolherem o melhor parâmetro voltamétrico não se baseiam apenas na observação da maior corrente de pico, mas consideram importante outros fatores como menor ruído e menor largura da curva. Esse conjunto de fatores considerados para a escolha de um parâmetro voltamétrico é retratado como perfil voltamétrico⁽³¹⁻³³⁾.

A partir dos parâmetros preestabelecidos, realizou-se a variação de cada parâmetro cujo critério de escolha foi a análise dos perfis voltamétricos das curvas obtidas, ou seja, não foi considerado apenas o maior sinal em corrente como fator relevante para escolha de um parâmetro, outras características como menor ruído e largura da curva também foram considerados^(15,31-34).

Viabilidade para determinação de Fe^{2+} , utilizando AdASV/VOQ

Após o estudo dos melhores parâmetros acerca da adsorção do EDTA e do complexo Fe-EDTA na superfície do eletrodo DDB, foi realizada uma medida a efeito comparativo para verificar a eficiência da aplicação da Técnica AdASV na determinação de Fe^{2+} em solução Aquosa, assim como a interação desse determinado metal com o agente quelante EDTA. Foram realizados voltamogramas com a solução contendo somente o eletrólito suporte Tampão BR 0,04 mol L^{-1} , o metal (1mmol de FeSO_4) e o complexo Metal - Ligante 1:1 (1mmol de FeSO_4 : 1mmol de EDTA)

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterizações Morfológicas e Estruturais

Por meio da imagem MEV (Fig. 1a) foi possível observar que o substrato está totalmente recoberto e não houveram delaminações ou rachaduras. O filme DDB foi formado por grãos de diamante formados por cristais bem facetados e aleatoriamente orientados, a orientação cristalográfica preferencial - (111) foi predominante.

Essas características morfológicas descritas favorecem a rugosidade do filme que é fator importante na eletroquímica, pois como foi verificado por Pleskov⁽³⁵⁾, eletrodos com superfícies mais rugosas são mais reversíveis. O aumento da rugosidade implica também em aumento da área eletroquímica do eletrodo que resulta na elevação da resposta em corrente do mesmo⁽³⁶⁾.

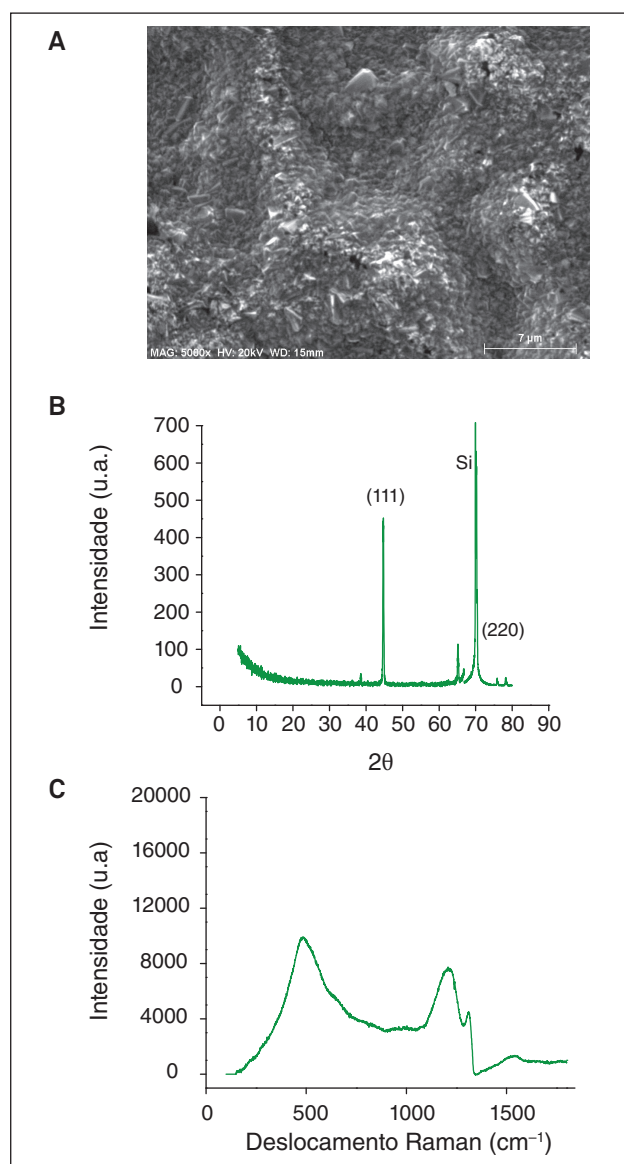


Figura 1: Caracterização morfológica e estrutural da superfície do filme DDB (A) Imagem obtida por MEV (B) Difratoograma de raios X e (C) Espectro de Espalhamento Raman.

O espectro de espalhamento Raman (Fig. 1b) evidencia claramente a ocorrência das fases características de diamante nos filmes depositados, há um pico Raman em 1332 cm^{-1} é caracterizado como assinatura Raman para o diamante, sendo corresponde à vibração do fônon de primeira ordem do material⁽³⁷⁾. A dopagem do filme é verificada através das bandas em 500 e 1.220 cm^{-1} que estão relacionadas com o doping de boro^(38,39). E em 1550 cm^{-1} aparece o pico G correspondente a grafite⁽⁴⁰⁾. Os filmes de DDB utilizados neste trabalho possuem um nível de dopagem de 8000 ppm com substrato de Si.

O difratograma de raios X do filme de diamante é mostrado na Fig. 1c, os resultados observados concordam com o que foi observado pelo espectro Raman do DDB. Os picos de difração de diamante em torno de 44° e 75° correspondem a difração dos raios X pelos planos cristalográficos (111) e (220) respectivamente, confirmando a existência de diamante cristalino, bem como a cristalinidade deste material. Os demais picos são referentes ao Si, que estão presentes no difratograma pela profundidade que os raios X alcançam durante as análises.

Caracterização Eletroquímica

Janela de Potencial

É possível verificar na Fig. 2, uma faixa de trabalho do DDB no intervalo entre $-1,5\text{ V}$ e $1,5\text{ V}$, apresentando uma janela de potencial de aproximadamente 3 V . Isso significa que o eletrodo DDB permite a detecção de substâncias que possuem potenciais bastante positivos ou negativos sem que ocorra a interferência da eletrólise da água. Este resultado é o que se tem observado em outros trabalhos da literatura^(22,28,19,26).

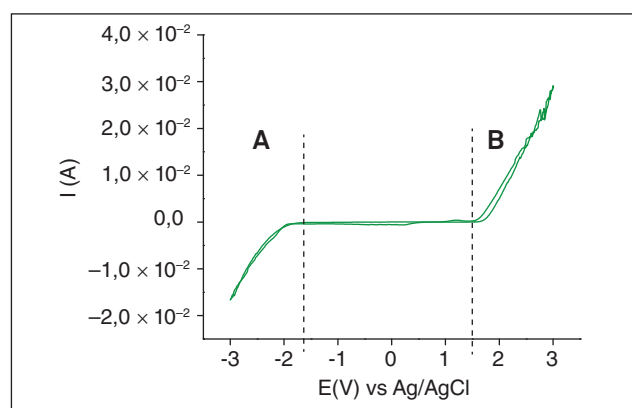


Figura 2: Voltamograma cíclico para o eletrodo de diamante dopado com boro em H_2SO_4 0.5 M , com velocidade de varredura de 30 mV .

Como pode ser observado na Fig. 2 (a, b) são as regiões onde ocorrem os processos de redução e oxidação da água respectivamente conforme as equações 2 e 3:



Os sinais em corrente gerados a partir das reações supracitadas podem mascarar o sinal em corrente gerado por qualquer analito que apresente potenciais de oxidação e redução nessas regiões, limitando, deste modo, as possibilidades de detecção do analito. Porém, o eletrodo DDB apresenta uma vantagem intrínseca que é o fato de os processos de oxidação e redução da água ocorrerem em altos potenciais ampliando assim a faixa de trabalho.

A vantagem do eletrodo de diamante possuir uma extensa janela de potencial é fato de que esta permite a detecção de reações de oxi-redução em determinados potenciais que estariam fora da faixa de potencial de trabalho dos eletrodos convencionais, como a platina, o carbono vítreo e o grafite⁽²³⁾.

Reversibilidade do Eletrodo DDB

A Fig. 3 apresenta o conjunto dos voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo DDB. Cada voltamograma cíclico foi obtido pela aplicação de uma diferença de potencial no intervalo de $-0,2\text{ V}$ a $0,7\text{ V}$. Foram coletados voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura no intervalo de 5 a 100 mV . Os experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica contendo solução de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ $1 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$.

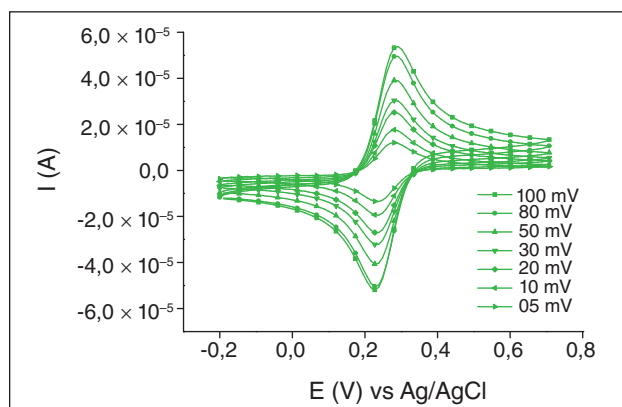


Figura 3: Voltamogramas cíclicos em $1,0 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ em H_2SO_4 0.5 mol L^{-1} em diferentes velocidades de varredura.

Para a realização dos ensaios o primeiro potencial aplicado foi de $-0,2\text{ V}$ vs Ag/AgCl , onde foi possível observar a ocorrência de uma pequena corrente anódica que aproxima-se de zero a medida que a varredura prossegue. Essa corrente inicial surge provavelmente pelo carregamento da dupla camada elétrica⁽⁴¹⁾.

A partir dos valores de corrente obtidos no voltamograma cíclico a área ativa do eletrodo foi calculada utilizando a equação de Randles-Sevcik (Eq.1), encontrando uma área eletroquímica de: $1,17\text{ cm}^2$. Desta forma, foi verificado um aumento de área do eletrodo em comparação com a área geométrica ($0,24\text{ cm}^2$). Este resultado pode ser justificado a partir da análise das características morfológicas observadas na imagem obtida por MEV (Fig. 1a), tais como a predominância dos grãos de diamante

microcristalinos, aleatoriamente orientados, formados por cristais bem facetados com preferencial orientação cristalográfica (111). Estas características favorecem a rugosidade do filme, o que resulta em uma área ativa maior do que a área geométrica do mesmo.

O gráfico apresentado na Fig. 4 mostra a variação de ΔE_p com a velocidade de varredura, (v) para os filme BDD em solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Ferrocianeto/ $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Demonstrando a figura que ΔE_p aumenta quando a velocidade de varredura é aumentada. A extrapolação da linha neste gráfico mostra que esta caminha para um valor próximo de $0,06 \text{ V}$ em baixas velocidades de varredura. Isto mostra que, nesta condição, esse eletrodo aproxima-se da reversibilidade⁽²²⁾.

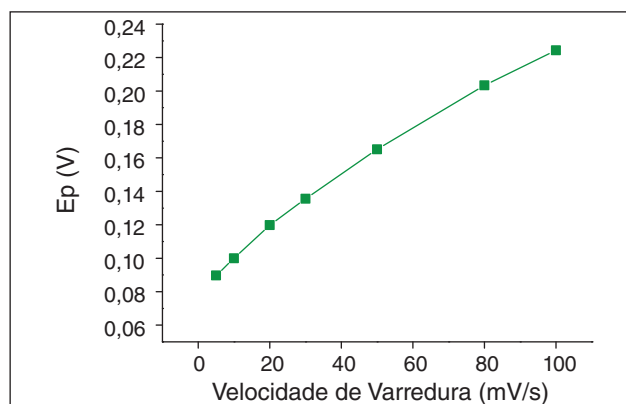


Figura 4: Relação entre ΔE_p e velocidade de varredura dos eletrodos obtidos em solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ / H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

O comportamento da corrente de pico anódica (I_{pa}) em função da raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) para o eletrodo em solução de ferrocianeto, é mostrado na Fig. 5.

É possível observar que houve um aumento linear da corrente de pico anódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura. O fato de o gráfico apresentar uma reta confirma que a relação $I_{pa}/v^{1/2}$ independe da velocidade de varredura, sendo este um critério de reversibilidade^(12,22).

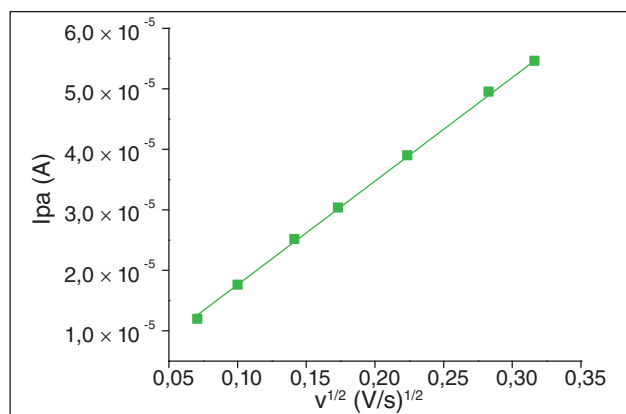


Figura 5: Relação entre corrente de pico anódica e raiz quadrada da velocidade de varredura dos eletrodos obtidos em solução $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ / $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 .

Estudo do Perfil Voltamétrico do Complexo Fe-EDTA

Um estudo preliminar foi realizado para verificar qualitativamente o processo de adsorção do EDTA e do complexo formado Fe-EDTA na superfície do eletrodo DDB. Como é bastante conhecido, os complexos de EDTA são substância de alta estabilidade, entretanto, a seletividade do EDTA depende das condições da solução, principalmente do pH do meio.

Pré-tratamentos Anódicos e Catódicos

Primeiramente foi realizado um estudo acerca da influência dos pré-tratamentos anódicos (TA) e catódicos (TC) no processo adsorptivo do EDTA e do complexo Fe-EDTA na superfície do eletrodo DDB.

A Fig. 6a apresenta o voltamograma obtido utilizando na célula eletroquímica somente Tampão BR $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ (pH=2) e o ligante EDTA $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A Fig. 3b apresenta o voltamograma obtido utilizando na célula eletroquímica Tampão BR $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ (pH=2), FeSO_4 ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) + ligante EDTA ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), tendo as mesmas condições de parâmetros voltamétricos para ambos os casos.

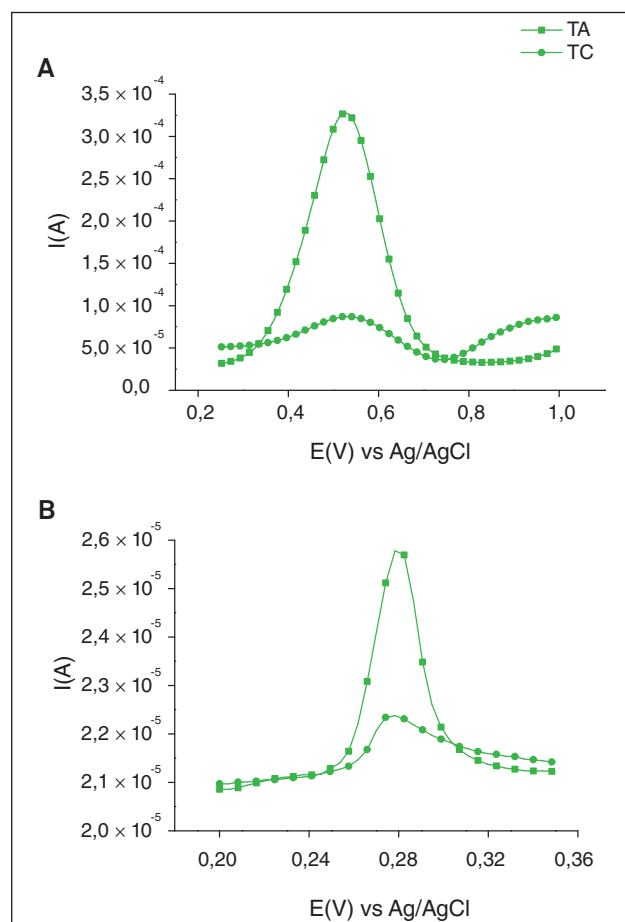


Figura 6: Voltamogramas de Onda Quadrada (VOQ): (A) EDTA $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e (B) Complexo Fe-EDTA (1:1 metal ligante – $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), em Tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ (pH=2,0) após TA e TC. Parâmetros da Voltametria de Onda Quadrada/Voltametria Adsorptiva de Redissolução Anódica (AdASV/ VOQ): $T_d = 60 \text{ s}$, $E_d = -0,1 \text{ V}$, $f = 60 \text{ Hz}$, $a = 70 \text{ mV}$.

Nos dois casos foram realizados TA (+3 V, durante 600s) e TC (-3 V, durante 600s) sobre a superfície do eletrodo DDB antes das medidas com os analitos^(26,42).

A análise do voltamograma na Fig. 6a mostra uma resposta redox para o EDTA, onde se observa um pico de oxidação em aproximadamente 0,28 mV. Em 06B é possível observar uma resposta analítica para o complexo formado Fe-EDTA, com um pico de oxidação do Fe^{2+} em aproximadamente 0,52 mV. Foi verificado através dos voltamogramas que a definição do pico de oxidação tanto para o EDTA, como para o complexo Fe-EDTA foi comprometida após o tratamento catódico sendo observado esse fato através da baixa intensidade da corrente de pico após o TC. Dessa forma o TA (polarização anódica: terminações em oxigênio) foi escolhido para ser utilizado antes de cada medida no decorrer do trabalho.

Efeito do pH

O efeito do pH sobre a corrente é apresentado na Fig. 7. É classicamente conhecido que o pH influencia nas formações de complexos metal – EDTA. O presente estudo foi realizado em valores de pH entre 1 e 11.

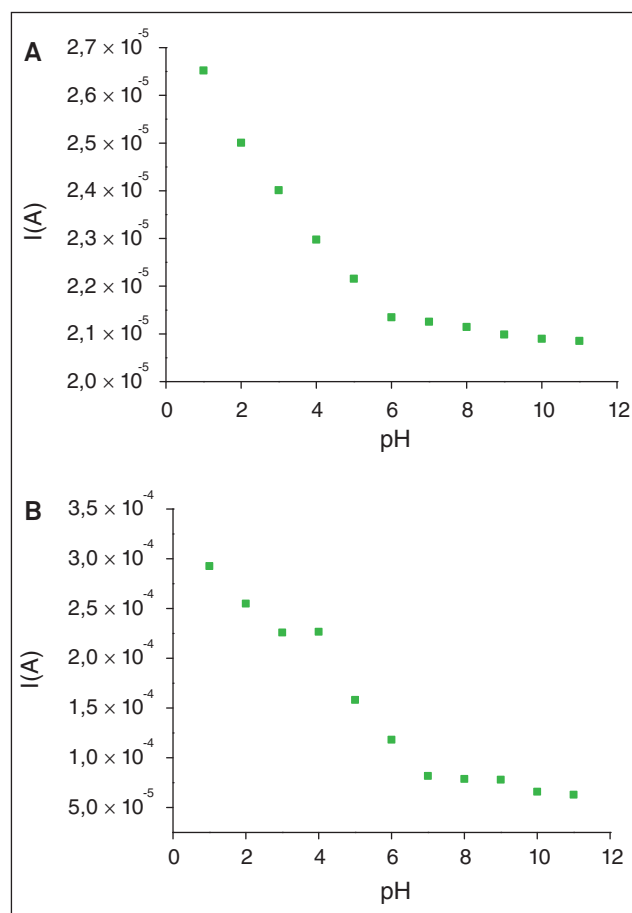


Figura 7: Estudo da influência do pH da solução na intensidade do sinal analítico do EDTA (A), do complexo Fe-EDTA (B), utilizando AdASV/VOQ. Condições experimentais: eletrólito Tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$, pH= 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11; EDTA ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), Fe-EDTA (1:1 – $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), $T_d = 60\text{s}$; $E_d = -0,1\text{V}$; $f = 60\text{Hz}$; $a = 70\text{mV}$.

De acordo com os resultados obtidos (Fig. 7) foi possível verificar que em pH=1,0 houve a maior intensidade de corrente de pico, tanto para o EDTA (Fig. 7a) como para o complexo Fe-EDTA (Fig. 7b). Assim o valor de pH =1,0 da solução foi selecionado para o decorrer dos estudos do complexo Fe-EDTA, visto que, apresentou melhor resposta em corrente, o que evidencia uma melhor influência no processo adsorptivo tanto do ligante quanto do complexo na superfície do eletrodo DDB.

Estudo do Potencial e Tempo de Deposição

Com a determinação do melhor tipo de pré-tratamento e do pH da solução, foi realizado um estudo referente ao tempo de deposição, para verificar o processo de adsorção do complexo Fe-EDTA na superfície do eletrodo DDB (Fig. 8a). Se durante a etapa de varredura em vários tempos de “espera”, ou seja, acumulação, o pico do voltamograma de onda quadrada aumentar a cada vez, é indicação de que o complexo estará sendo adsorvido. Aumentando-se o tempo de acumulação, aumenta-se a adsorção e a concentração do complexo na superfície do eletrodo, aumentando-se então a corrente de pico a cada etapa, enquanto não houver

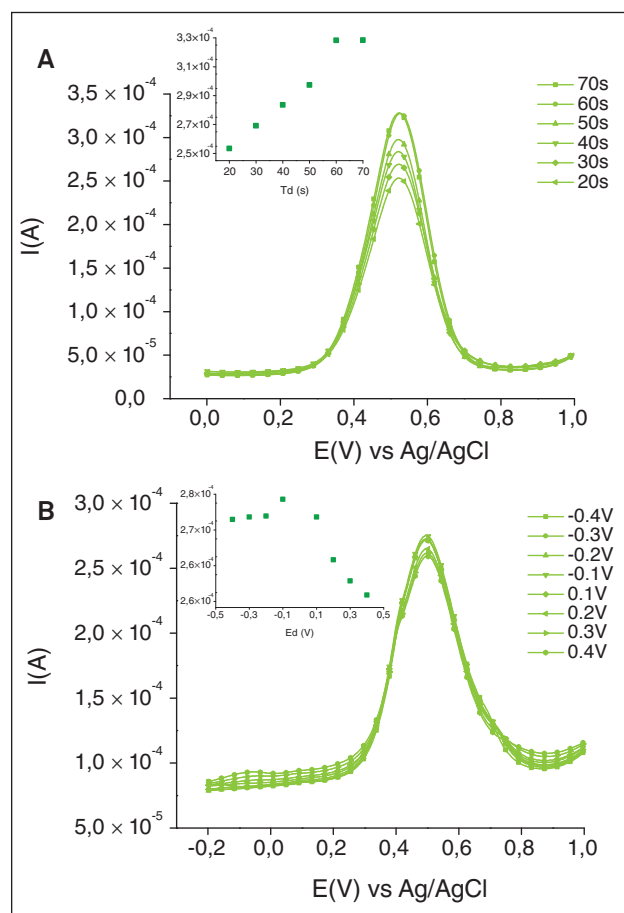


Figura 8: Estudo do tempo de deposição (A) e do Potencial de deposição (B) na determinação de Fe^{2+} , utilizando VOQ-AdASV. Condições experimentais: Eletrólito suporte= 50 ml de tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ (pH=1,0) + $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (1:1 metal – ligante) do complexo Fe-EDTA; (A) $T_d = 20, 30, 40, 50, 60, 70\text{s}$; (B) $E_d = -0,9, -0,8, -0,7, -0,6, -0,5, -0,4, -0,3, -0,2, -0,1\text{V}$; $f = 60 \text{ Hz}$; $a = 70 \text{ mV}$.

saturação da superfície. Se não houver alteração da altura de pico voltamétrico antes de uma eventual saturação, o íon complexo formado não estará sendo adsorvido e não apresentará coeficiente de adsorção apropriado ao uso desta técnica⁽⁴³⁾.

O estudo do tempo deposição foi realizado em um intervalo de 20 a 70s, utilizando um potencial de deposição de $-0,1V$. Os resultados da Fig. 8a) mostram um aumento de corrente proporcional ao aumento do tempo de acumulação do complexo na superfície do eletrodo, é possível observar um aumento até o valor de 60s, a partir desse valor a intensidade não aumenta e segue um decaimento para valores superiores a 70s, indicando que provavelmente houve uma saturação da superfície do eletrodo. De fato, quando o processo é adsorptivo, há uma limitação em termos de faixa linear da concentração do analito, havendo necessidade de se usar um tempo de deposição menor que o valor que apresenta maior sensibilidade⁽⁵⁾. No presente caso, nenhuma limitação da faixa de concentração foi observada com o uso do valor de 60s, sendo este valor usado no decorrer do trabalho.

O estudo do potencial de deposição sobre as correntes de pico foi investigado no intervalo de $-0,4$ a $0,4V$ (Fig. 8b) para o complexo Fe-EDTA. A Fig. 8b) apresenta os resultados obtidos para o estudo do potencial de oxidação do Fe^{2+} em solução de $FeSO_4$ $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + EDTA $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em eletrólito suporte Tampão BR $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$. Foi verificado um melhor perfil voltamétrico para o Fe^{2+} em um potencial de $-0,1V$, este valor de potencial é o mesmo encontrado por alguns autores^(15,33,44).

Estudo da Frequência de Pulso e Amplitude

Na VOQ o estudo da frequência é considerado importante porque este parâmetro influencia diretamente na ampliação do pulso de onda quadrada⁽¹¹⁾. Neste trabalho a frequência foi estudada em um intervalo de 20 a 70 Hz (Fig. 9a) para o complexo Fe-EDTA. Por meio dos resultados foi possível observar um aumento na intensidade do sinal analítico proporcional ao aumento da frequência, entretanto o perfil voltamétrico tende a sofrer um aumento na largura à meia altura do pico com o aumento do valor de frequência, assim a frequência de 60 Hz foi a que apresentou o melhor perfil voltamétrico para o processo de oxidação do Fe^{2+} , sem que sofra tanto com a abertura de pico e a aparição de ruídos no voltamograma.

A influência da amplitude do pulso de potencial sobre a intensidade da corrente de pico foi também estudada, considerando valores de amplitude de 50 até 130 mV (Fig. 9b). Sua variação influencia diretamente na seletividade do pico, que tende a ficar mais largo para altos valores de amplitude⁽⁴⁵⁾. Através dos voltamogramas do complexo Fe-EDTA (Fig. 9b) é possível observar um aumento na intensidade de pico proporcional ao aumento do valor da amplitude. Amplitudes maiores que 110 mV parecem não atuar de modo significativo na sensibilidade para fins analíticos, tendo em vista possível saturação da superfície do eletrodo. Em função disto, optou-se por trabalhar com uma amplitude de 110 mV no decorrer das análises para o processo de oxidação de Fe^{2+} .

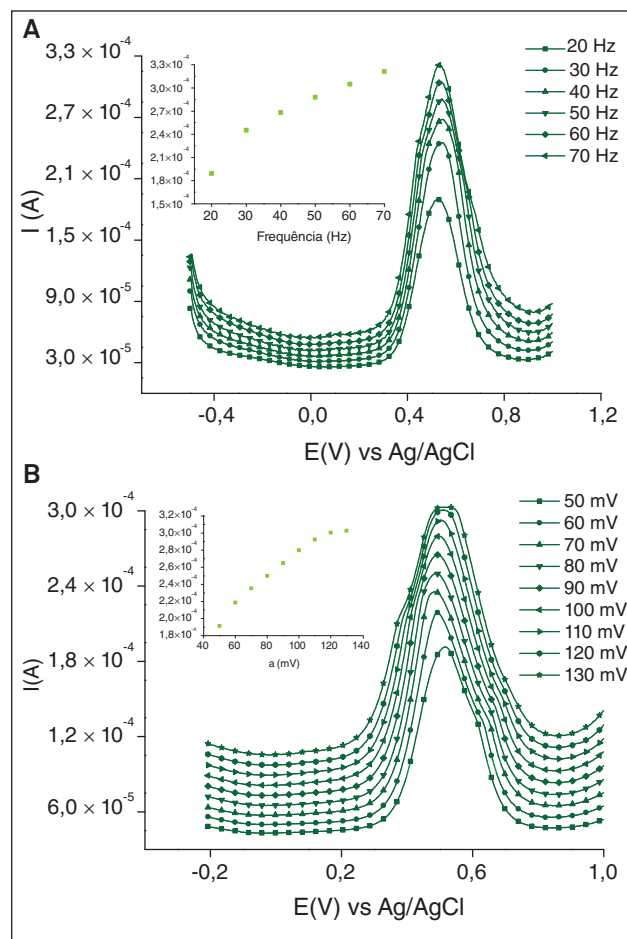


Figura 9: Estudo da Frequência (A) e Amplitude de pulso (B) na determinação de Fe^{2+} , utilizando VOQ-AdASV. Condições experimentais: eletrólito Tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 1,0) + $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (1:1 metal – ligante) do complexo Fe^{2+} - EDTA; (A) $f = 20, 30, 40, 50, 60, 70\text{Hz}$; (B) $a = 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130\text{mV}$; $E_d = -0,1V$; $T_d = 60s$.

Viabilidade para determinação de Fe^{2+} , utilizando AdASV/VOQ

Após o estudo dos melhores parâmetros referentes à adsorção do EDTA e do complexo Fe-EDTA na superfície do eletrodo DDB, foi realizada uma medida a efeito comparativo para verificar a eficiência da aplicação da AdASV/VOQ na determinação de Fe^{2+} em solução aquosa, assim como a interação desse determinado metal com o agente quelante EDTA.

Na Figura 10 é possível observar um comparativo do pico de oxidação de Fe^{2+} na presença e ausência do EDTA.

O pico de corrente anódica do íon metálico Fe^{2+} é observado em aproximadamente $0,44V$ na solução contendo somente o metal com o eletrólito, após a adição do ligante (proporção 1:1 metal - ligante), foi observado um deslocamento do pico para $0,52V$ (em um deslocamento em torno de 80 mV), indicando a complexação em solução. É possível verificar uma melhora na intensidade de pico com a adição do ligante, demonstrando que a utilização da técnica AdASV/VOQ é uma alternativa que pode ser empregada para a determinação do íon Fe^{2+} em solução aquosa, visto que, por meio dos resultados o complexo formado Fe-EDTA

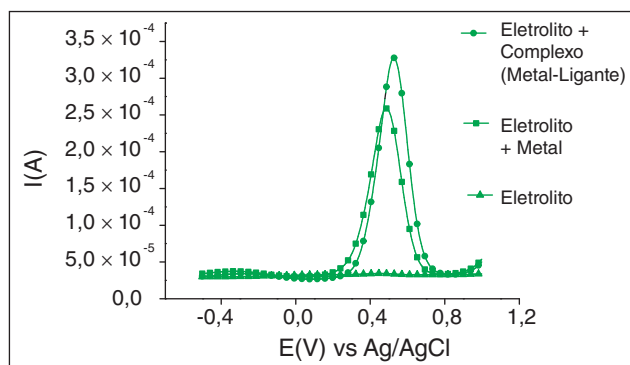


Figura 10: Comparativo sobre a determinação de Fe^{2+} utilizando AdSV/VOQ. Condições experimentais: 50 mL de eletrólito Tampão $\text{BR}0,04\text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH}=1,0$); somente metal (eletrólito + $\text{FeSO}_4 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$); eletrólito + Complexo (1:1 metal – ligante, $1,0 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$); $T_d = 70\text{ s}$; $E_d = -0,5\text{ V}$; $f = 60\text{ Hz}$; $a = 110\text{ mV}$.

realiza processo de adsorção na superfície do eletrodo de DDB mediante a utilização dos procedimentos e parâmetros estudados neste trabalho.

CONCLUSÃO

Neste trabalho o eletrodo DDB foi caracterizado morfológica, estrutural e eletroquimicamente e aplicado como material anódico para a detecção do íon Fe^{2+} a partir do processo adsorptivo do complexo Fe-EDTA na superfície deste material.

A caracterização morfológica realizada por microscopia eletrônica de varredura demonstrou que o eletrodo DDB era formado por um filme microcristalino aleatoriamente orientado depositado na superfície do substrato de silício. Este filme não apresentou rachaduras ou fissuras em sua superfície.

A caracterização estrutural através dos espectros de raios X mostraram a presença de planos cristalográficos característicos do diamante com orientação (111) e (220). Através da análise de espectroscopia Raman foi verificado uma banda em torno de 1332 cm^{-1} característica do diamante microcristalino. A presença de uma banda em 500 cm^{-1} confirmou a dopagem do filme.

A caracterização eletroquímica mostrou que o eletrodo DDB possui uma ampla janela de potencial, e que apresenta uma boa resposta para processos de oxidação e redução de espécies eletroativas frente à sonda $\text{Fe}^{II}/\text{Fe}^{III}$. Além disto, o eletrodo DDB apresentou uma área ativa de $1,17\text{ cm}^2$.

A otimização dos parâmetros eletroquímicos da técnica AdASV/VOQ, permitiu o estudo do comportamento do Complexo Fe-EDTA frente ao processo adsorptivo na superfície do eletrodo DDB. Foi possível verificar que o complexo sofreu processo de adsorção na superfície do eletrodo DDB, e que a presença do ligante EDTA melhorou a resposta eletroquímica para o íon Fe^{2+} . Os resultados encontrados permitiram inferir que a metodologia otimizada neste trabalho pode ser empregada como uma alternativa na determinação desse íon metálico em soluções aquosas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES pela bolsa concedida. Ao CNPq (processo N° 458717/2014-2) e FAPEAM (processo N° 062.00542/2013 e N° 062.00651/2015) pelo fomento a esta pesquisa

REFERÊNCIAS

- OLIVEIRA, M. F.; SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; STRADIOTTO, N. R.; Analytical Methods Employed at Quality Control of Fuel Ethanol, *Energy Fuels*, 23: 4852, 2009.
- LOBO, F. A.; GOVEIA, D.; OLIVEIRA, A. P.; ROMÃO, L. P. C.; FRACETO, L. F.; DIAS, N. L. F.; ROSA, A. H. Development of a method to determine Ni and Cd in biodiesel by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Fuel* 90: 142-146, 2011.
- GHISI, M.; CHAVES, E. S.; QUADROS, D. P. C.; MARQUES, E. P.; CURTIUS, A. J.; MARQUES, A. L. B. Simple method for the determination of Cu and Fe by electrothermal atomic absorption spectrometry in biodiesel treated with tetramethylammonium hydroxide. *Microchemical Journal*, 98: 62-65, 2011.
- AMAI, R. S.; GARCIA, E. E.; MONTEIRO, M. R.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. Direct analysis of biodiesel microemulsions using an inductively coupled plasma mass spectrometry. *Microchemical Journal*, 96: 146-150, 2010.
- ALMEIDA J. M. S., DORNELLAS R. M., NETO S. Y. Estudo Analítico para Determinação de Cálcio por Voltametria Adsorptiva de Redissolução Anódica no modo Onda Quadrada. Publicado em anais da 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – 2012.
- ARMSTRONG, K. C., TATUM, C. E., DANSBY-SPARKS, R. N., CHAMBERS, J. Q., XUE, Z. L. Individual and simultaneous determination of lead, cadmium, and zinc by anodic stripping voltammetry at a bismuth bulk electrode. *Talanta*, 82 (2): 675, 2010.
- NDLOVU, T., AROTIBA, O. A., SAMPATH, S., KRAUSE, R. W., & MAMBA, B. B. Electroanalysis of copper as a heavy metal pollutant in water using cobalt oxide modified exfoliated graphite electrode. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 50-52, 2012.
- CALDEIRA, A. I. C. Desenvolvimento de sensores electroquímicos para determinação de vestígios de iões metálicos tóxicos em electrodos de filme de bismuto. Dissertação de mestrado, Departamento de Química, UC - Coimbra, 2010.
- SILVA, L. O. C.; REIS, E. L.; FIDÊNCIO, P. H.; REIS, C.; PEREIRA, F. M.; NUNES, L. C. Aplicação da análise de componentes principais no estudo da voltametria adsorptiva de íons metálicos – *Tecnológica*, 13 (2): 103-108, 2009.
- VES, G. M. S. MAGALHÃES, J. M. C. S. SOARES, H. M. V. M. Simultaneous Determination of Copper(II), Lead(II) and Zinc(II) at Bismuth Film Electrode by Multivariate Calibration. *Electroanalysis*, 23(6): 1410-1417, 2011.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; WEST, D. M. Fundamentos de Química Analítica: Tradução da 9ª Edição Norte-americana. Cengage Learning, 2014.
- WANG, J. Analytical electrochemistry. 3. ed. New Jersey: John Wiley and Sons Ltd., 2006.
- CASTRO, J. C. C.; LUZ, R. A. S.; CRESPILO, F. N. Estabilidade eletroquímica do eletrodo de ouro policristalino modificado com nanotubos de carbono de parede simples e polieletrólito catiônico - Sociedade Brasileira de Química (SBQ) - 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011.

14. HWANG, G. H.; HAN, W. K.; PARK, J. S.; KANG, S. G. Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a bismuth-modified carbon nanotube electrode. *Talanta*, 76: 301–308, 2008.
15. FERREIRA, L. M. M. Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para determinação de Cu, Fe e Zn em água empregando eletrodo de diamante dopado com boro. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Química – Universidade Federal do Amazonas, 2013.
16. HE, Y.; HUANG, W.; CHEN, R.; ZHANG, W.; LIN, H. Improved electrochemical performance of boron-doped diamond electrode depending on the structure of titanium substrate. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 758: 170–177, 2015.
17. NIEDZIAŁKOWSKI P.; OSSOWSKI T.; ZIĘBA P.; CIROCKA A.; ROCHOWSKI P.; POGORZELSKI S. J.; RYL J.; SOBASZEK M.; BOGDANOWICZ R. Poly-L-lysine-modified boron-doped diamond electrodes for the amperometric detection of nucleic acid bases. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 756: 84–93, 2015.
18. DINCER, C.; KTAICH, R.; LAUBENDER, E.; HEES J. J.; KIENINGER, J.; NEBEL, C E.; HEINZE, J.; URBAN, G A. Nanocrystalline boron-doped diamond nanoelectrode arrays for ultrasensitive dopamine detection. *Electrochimica Acta*, 185: 101–106, 2015.
19. FRANÇA, R. F.; OLIVEIRA, H. P. M.; PEDROSA, V. A.; CODOGNOTO, L. Electroanalytical determination of carbendazim and fenamiphos in natural Waters using a diamond electrode. *Diamond and Related Materials*, 27: 54, 2012.
20. KAVAN, L.; ZIVCOVA, Z. V.; PETRAK, V.; FRANK, O.; JANDA, P.; TARABKOVA, H.; NESLADEK, M.; MORTET, V. Boron-doped Diamond Electrodes: Electrochemical, Atomic Force Microscopy and Raman Study towards Corrosion-modifications at Nanoscale. *Electrochimica Acta*, 179: 626–636, 2015.
21. KUZMANOVIĆ D.; STANKOVIĆ D. M.; MANOJLOVIĆ D.; KALCHER K.; ROGLIĆ G. Baicalein – main active flavonoid from *Scutellaria baicalensis* – voltammetric sensing in human samples using boron doped diamond electrode. *Diamond and Related Materials*, 58: 35–39, 2015.
22. BRAGA, N. A.; FERREIRA L. M. M.; BALDAN M. R.; FERREIRA, N. G. Diamante dopado com boro obtido pela técnica HFCVD para detecção eletroanalítica de metais. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, 34 (3): 98–108, 2015.
23. MIGLIORINI, F. L.; VASCONCELOS, V.; ALVES, S. A.; LANZA, M.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. Ecotoxicity measurements of degraded Textile dye by electrochemical process using boron-doped diamond electrodes. *ECS Transactions*, 64: 25–31, 2015.
24. ANDRADE, L. S.; SALAZAR-BANDA, G. R.; FATIBELLO-FILHO, O.; ROCHA-FILHO, R. C. Cathodic Pretreatment of Boron-Doped Diamond Electrodes and Their Use in Electroanalysis, In: *Synthetic Diamond Films: Preparation, Electrochemistry, Characterization and Applications*. San Francisco: John Wiley & Sons, 8: 181, 2011.
25. MEDEIROS, R. A.; LOURENCAO, B. C.; ROCHA-FILHO, R. C.; FATIBELLO-FILHO, O. Simultaneous voltammetric determination of synthetic colorants in food using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode. *Talanta*, 97: 291, 2012.
26. SALAZAR-BANDA, G. R.; CARVALHO, A. E. de; ANDRADE, L. S.; ROCHA-FILHO, R. C.; AVACA, L. A. On the activation and physical degradation of boron-doped diamond surfaces brought on by cathodic pretreatments. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40: 1817, 2010.
27. SALAZAR-BANDA, G. R.; EINAGA, Y.; MARTINEZ-HUITLE, C. A. New trends on the boron-doped diamond electrode: from fundamental studies to applications. *International Journal of Electrochemistry*, 10: 1155, 2012.
28. MIGLIORINI, F. L.; VASCONCELOS, V.; ALVES, S. A.; LANZA, M.; BALDAN, M. R.; FERREIRA, N. G. Ecotoxicity measurements of degraded Textile dye by electrochemical process using boron-doped diamond electrodes. *ECS Transactions*, 64: 25–31, 2015.
29. BATCHELOR-MCAULEY, C; COMPTON, R. G. Voltammetry of multi-electron electrode processes of organic species Original Research Article. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 669: 73–81, 2012.
30. SALAZAR-BANDA, G. R.; ANDRADE, L. S.; NASCENTE, P. A. P.; PIZANI, P. S.; ROCHA-FILHO, R. C.; AVACA, L. A. On the changing electrochemical behaviour of boron-doped diamond surfaces with time after cathodic pre-treatments. *Electrochimica Acta*, 51: 4612, 2006.
31. PEDROSA, V. A.; CODOGNOTO, L.; AVACA, L. A. Determinação voltamétrica de 4-clorofenol sobre o eletrodo de diamante dopado com boro utilizando a voltametria de onda quadrada. *Química Nova*, 26: 844, 2003.
32. DURANTE, C. de S. S. Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para a determinação de sulfonamidas empregando eletrodo de diamante dopado com boro. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.
33. WOTTER, S. E. T. Desenvolvimento e validação de método voltamétrico para determinação de ferro e sua especiação química em água intersticial no sedimento da lagoa dos Patos-RS. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio Grande, 2010.
34. LANGELOTH, M.; CHIKU, M.; EINAGA, Y. Anodic stripping voltammetry of zinc at boron-doped diamond electrodes in ammonia buffer solution. *Electrochimica Acta*, 55: 2824–2828, 2010.
35. PLESKOV, Y.V.; EVSTEFEEVA, Y.E.; KROTOVA, M.D.; LIM, P.Y.; SHIH, H.C.; VARNIN, V.P.; TEREMETSKAYA, I.G.; VLASOV, I.I.; RALCHENKO, V.G. Synthetic diamonds electrodes: The effect of surface microroughness on the electrochemical properties of CVD diamond thin films on titanium. *Journal of Applied Electrochemistry*, 35: 857–864, 2005.
36. GOODALL, R.; MORTENSEN, A. Porous Metals. *Physical Metallurgy*. 5 ed., 2399–2595, 2014.
37. KNIGHT, D. S.; WHITE, W. B. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy. *Journal of Materials Research*, 4 (2): 385–393, 1989.
38. YU, Z.; WANG, J.; WEI, Q.; MENG, L.; HAO, S.; LONG, F. Preparation, characterization and electrochemical properties of boron-doped diamond films on Nb substrates. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23(5): 1334–1341, 2013.
39. MAY, P. W.; LUDLOW, W. J.; HANNAWAY, M.; HEARD, P.J.; SMITH, J.A.; ROSSER, K.N. Raman and conductivity studies of borondoped microcrystalline diamond, faceted nanocrystalline diamond and cauliflower diamond films. *Diamond and Related Materials*, 17(2): 105–117, 2008.
40. CODOGNOTO, L.; MACHADO, S.A.S.; AVACA, L. A. Square wave voltammetry on boron-doped diamond electrodes for analytical determinations. *Diamond and Related Materials*, 11(9): 1670–1675, 2002.
41. PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltametrias: Uma Breve Revisão

- Sobre os Conceitos - Revista Virtual de Química., 5 (4): 516-537, 2013. Data de publicação na Web: 12 de agosto de 2013 – disponível em <http://www.uff.br/rvq>.
42. OLIVEIRA, S. C. B.; OLIVEIRA-BRETT, A. M. Voltammetric and electrochemical impedance spectroscopy characterization of a cathodic and anodic pre-treated boron doped diamond electrode. *Electrochimica Acta*, 55: 4599, 2010.
43. ALEIXO, L. M. Voltametria: Conceitos e Técnicas - 2012. Disponível em: www.chemkeys.com.
44. VANDENBERG, C. M. G.; OBATA, H. Determination of Picomolar Levels of Iron in Seawater Using Catalytic Cathodic Stripping Voltammetry. *Anal. Chem.*, 73: 2522-2528, 2001.
45. ZOSKI, C. G. Handbook of eletrochemistry. 1. ed. *Netherlands: Elsevier*, 2006