

## PLANEJAMENTO FATORIAL E SUPERFÍCIE DE RESPOSTA: OTIMIZAÇÃO DE UM MÉTODO VOLTAMÉTRICO PARA A DETERMINAÇÃO DE Ag(I) EMPREGANDO UM ELETRODO DE PASTA DE NANOTUBOS DE CARBONO

Fernando Campanhã Vicentini, Luiz Carlos Soares Figueiredo-Filho, Bruno C. Janegitz, Aline Santiago, Edénir Rodrigues Pereira-Filho e Orlando Fatibello-Filho\*

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

Recebido em 15/9/10; aceito em 11/12/10; publicado na web em 25/3/11

FACTORIAL DESIGN AND RESPONSE SURFACE: VOLTAMMETRIC METHOD OPTIMIZATION FOR THE DETERMINATION OF Ag(I) EMPLOYING A CARBON NANOTUBES PASTE ELECTRODE. A factorial design applied in a voltammetric stripping method for the measurement of Ag(I) in natural water is described. The procedure is based on the effective pre-concentration of silver ions on electrode surface. The calibration graph was linear in the silver concentration range from  $7.92 \times 10^{-7}$  to  $1.07 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> with a detection limit of  $3.81 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>. The determination of Ag(I) in natural water samples was carried out satisfactory with the proposed electrode.

Keywords: carbon nanotubes; factorial design; silver(I).

### INTRODUÇÃO

O planejamento fatorial é uma estratégia analítica útil e sua principal aplicação reside na triagem das variáveis mais relevantes de um determinado sistema analítico.<sup>1</sup> Após este processo de triagem das variáveis mais significativas, são executados experimentos que permitem refinamento e um melhor conhecimento do sistema em estudo.<sup>2</sup> Dentro deste contexto, no ensino superior e na pós-graduação a análise de dados juntamente com a experimentação é um procedimento essencial para a compreensão das ferramentas quimiométricas e principalmente aquelas voltadas para otimização.

Na proposição de um planejamento experimental é fundamental que o mesmo seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que o analista deseja. Assim, a atividade mais importante não está na análise de dados, e sim no planejamento dos experimentos em que estes dados devem ser obtidos.<sup>2</sup>

A necessidade de determinações altamente sensíveis e seletivas de prata surge do seu valor econômico e a sua toxicidade em longo prazo para os seres humanos. O nível de tolerância toxicológica de compostos de prata em águas naturais que podem ser utilizadas para consumo humano (classe 1) é bastante reduzido, sendo 0,01 mg L<sup>-1</sup> o máximo permitido pela legislação brasileira atualmente em vigor.<sup>3</sup> A determinação de prata em níveis de traço em amostras ambientais é de grande importância nos dias de hoje, devido ao seu uso crescente em compostos e preparações na indústria e medicina. O conteúdo de prata em diversas amostras reais é geralmente muito baixo, de modo que métodos analíticos com grande sensibilidade são necessários para a sua determinação confiável.<sup>4</sup>

Vários eletrodos já foram desenvolvidos para a determinação de Ag(I), entre eles os que utilizam polímeros<sup>5</sup> e eletrodos de pasta de carbono com diversos modificadores.<sup>6-9</sup> Há também diversos métodos analíticos descritos na literatura para a determinação de íons Ag(I) utilizando detecção espectrométrica.<sup>10-12</sup>

A concepção dos nanotubos de carbono surgiu virtualmente

com o trabalho de Iijima,<sup>13</sup> porém a primeira menção das fibras de carbono até 4 nm de diâmetro surgiu no trabalho de Peter Wiles e John Abrahamson da Universidade de Canterbury em Christchurch, Nova Zelândia em 1978.<sup>14</sup> Nesse trabalho os autores descreveram um tapete grosso de fibras contendo grafite e carbono. Eles observaram fibras com diâmetros de 100 nm até 4,0 mm.

Na literatura são descritos dois tipos conhecidos de nanotubos que serão discutidos a seguir.<sup>15</sup> Apesar da semelhança estrutural para uma única folha de grafite que é um semicondutor, os *Singlewalled Carbon Nanotubes* (SWCNTs) ou os Nanotubos de Parede Simples podem ser condutores ou semicondutores, dependendo da direção da folha de grafeno sobre a qual é enrolado para formar o nanotubo. As propriedades eletrônicas dos *Multiwalled Carbon Nanotubes* (MWCNTs) ou Nanotubos de Paredes Múltiplas são bastante semelhantes aos SWCNTs, pois a junção entre os cilindros é fraca. Através da estrutura eletrônica quase unidimensional, o transporte eletrônico dos SWCNTs e dos MWCNTs se dá ao longo da superfície dos nanotubos.<sup>16,17</sup> Os SWCNTs consistem em um único tubo de grafeno, e os MWCNTs consistem em vários tubos concêntricos de grafeno. Os diâmetros dos CNTs podem variar de nanômetros para os MWCNTs e só alguns nanômetros no caso dos SWCNTs. Os diâmetros dos tubos normalmente estão na faixa de nanômetros, variando de 0,4 a 3,0 nm para os SWCNTs e de 1,4 a 100 nm para MWCNTs. As dimensões reduzidas, a alta condutividade e as propriedades físico-químicas ímpares dos CNTs são as responsáveis pelo aumento do desempenho eletroanalítico dos sensores, a saber: aumento do sinal analítico e diminuição do sobrepotencial de trabalho. Outra característica importante dos CNTs é a possibilidade de sua modificação, por exemplo, com enzimas, proteínas redox, mediadores de elétrons entre outros, implementando as suas propriedades químicas e/ou mecânicas, aumentando desta maneira a aplicabilidade destes sensores em diversas áreas de interesse.<sup>15,18-21</sup>

Em vista disto, o principal objetivo deste trabalho foi a utilização conjunta de ferramentas eletroquímicas e quimiométricas para contextualização do planejamento fatorial e uma nova abordagem para as disciplinas de análise instrumental e/ou planejamento e análise de experimentos

\*e-mail: bello@ufscar.br

em química eletroanalítica. Descreve-se então o desenvolvimento de um eletrodo de pasta de nanotubos de carbono funcionalizados (FCNPE, *Functionalized Carbon Nanotubes Paste Electrode*) para a determinação de íons Ag(I), utilizando-se a técnica de voltametria de redissolução anódica. O emprego do planejamento fatorial foi realizado com o objetivo de obter uma maior intensidade de resposta (corrente) para íons Ag(I), levando a um aumento do sinal analítico.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Equipamentos

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula de compartimento único de 15 mL, confeccionada em vidro Pyrex. Nas determinações foi utilizado um sistema de três eletrodos, sendo que o eletrodo de trabalho foi o de pasta de nanotubos de carbono funcionalizados (FCNPE), o de referência, um eletrodo de Ag/AgCl (KCl 3 mol L<sup>-1</sup>) e o auxiliar, um eletrodo de platina.

As medidas eletroquímicas foram executadas com um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT12 (Eco Chemie, Utrecht, Holanda) gerenciado pelo programa computacional GPES 4.9. As medidas de pH das soluções foram realizadas com um pHmetro digital Orion, modelo EA 940.

Os cálculos matemáticos dos modelos empíricos gerados foram realizados no programa computacional Excel® da Microsoft.

### Reagentes

No preparo dos eletrodos de nanotubos, foram utilizados nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) (110-170 nm de diâmetro e 5-9 µm de comprimento, com a pureza de 90%) adquiridos da empresa Aldrich; AgNO<sub>3</sub>, para o preparo das soluções padrões, foi adquirido da Sigma-Aldrich. Todos os outros reagentes químicos foram de grau analítico. Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura Milli-Q com resistividade maior do que 18 MΩ cm.

### Funcionalização dos nanotubos de carbono

Foram utilizados 500 mL de solução dos ácidos sulfúrico e nítrico concentrados na proporção 3:1 v/v, respectivamente, para cada 1,0 g de nanotubos de carbono. Essa mistura foi mantida em refluxo a temperatura ambiente durante 12 h. Após esse tempo, lavaram-se os nanotubos de carbono com água até pH 6,5-7,0. A separação entre a água e os nanotubos de carbono foi realizada com o auxílio de uma centrífuga. Após a separação por centrifugação a porção de água sobrenadante foi retirada com o auxílio de uma bomba peristáltica. Finalizando o processo, secaram-se os nanotubos funcionalizados por 6 h em uma estufa<sup>22-24</sup> a 120 °C.

### Preparo dos eletrodos

Uma massa de 800 mg de MWCNTs (Aldrich) (80% m/m) funcionalizados foi homogeneizada com 200 mg de óleo mineral (Aldrich) (20% m/m) em um almofariz por 30 min. A pasta obtida foi inserida em uma seringa plástica para insulina (90 mm de altura e diâmetro interno da ponta de 2,6 mm), utilizando como contato elétrico um fio de cobre. O eletrodo foi inserido em uma célula eletroquímica contendo o eletrodo auxiliar (platina) e o de referência (Ag/AgCl (KCl 3 mol L<sup>-1</sup>)), sendo em seguida realizadas as medidas eletroquímicas. Para os eletrodos de pasta de carbono e de pasta de nanotubos de carbono sem funcionalização, seguiu-se o mesmo procedimento descrito substituindo-se os nanotubos de carbono funcionalizados por grafite ou nanotubos de carbono sem funcionalização, respectivamente.

Todos os parâmetros relacionados à técnica de voltametria de redissolução anódica foram avaliados utilizando-se um planejamento fatorial inicial a fim de obter o melhor desempenho do eletrodo na determinação de íons Ag(I). Mais detalhes deste planejamento são apresentados a seguir.

### Planejamento fatorial

O planejamento fatorial foi elaborado para a determinação de íons Ag(I). Inicialmente foi realizado um planejamento fatorial completo para avaliar três variáveis da voltametria linear de redissolução: tempo de pré-concentração, potencial de pré-concentração e velocidade de varredura. Estas variáveis foram estudadas em dois níveis, sendo realizado um planejamento 2<sup>3</sup> (total de 8 experimentos).

Os experimentos foram efetuados de forma aleatória para evitar erros sistemáticos e a resposta monitorada foi a intensidade de corrente. A Tabela 1 apresenta os fatores estudados e seus respectivos níveis. A concentração de Ag(I) foi fixada em 1,00 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>.

**Tabela 1.** Níveis reais e codificados das variáveis estudadas no planejamento 2<sup>3</sup>

Variáveis	Nível (-)	Nível (+)
Tempo de pré-concentração	30 s	200 s
Potencial de pré-concentração	-0,1 V	-0,5 V
Velocidade de varredura	15 mV s <sup>-1</sup>	80 mV s <sup>-1</sup>

Selecionadas as variáveis, realizou-se então um planejamento fatorial composto central 2<sup>2</sup> + ponto central (PC) + estrela. Neste tipo de planejamento, as variáveis são estudadas em um número maior de níveis e, desta forma, viabiliza o estabelecimento de um modelo empírico e a geração de uma superfície de resposta, que permite estabelecer as melhores condições de trabalho.

Os novos valores para análise, de pré-concentração e velocidade de varredura foram selecionados de acordo com o limite utilizado em voltametria linear para cada parâmetro, o tempo de pré-concentração variou de 10 a 200 s e a velocidade de varredura variou entre 80 e 200 mV s<sup>-1</sup>. Com os dados do novo planejamento foi construída a Tabela ANOVA (*Analysis of Variance*) e, em seguida, a superfície de resposta e o gráfico de contorno.

### Amostras

Foram coletadas amostras de águas naturais em três pontos distintos (30 cm de profundidade) de uma represa na cidade de São Carlos (Estado de São Paulo), para que fossem analisadas pelo método proposto.

O estudo comparativo para a determinação de Ag(I) foi realizado com o auxílio de um espectrômetro de absorção atômica com chama (AA240FS; Varian, Mulgrave, Austrália) equipado com uma lâmpada de deutério, para a correção da radiação de fundo e chama de ar-acetileno. As medidas foram realizadas em 328 nm, usando uma lâmpada de catodo oco de prata. As demais condições de trabalho utilizadas (vazões dos gases, corrente da lâmpada de catodo oco e resolução espectral) foram aquelas propostas pelo fabricante do aparelho.

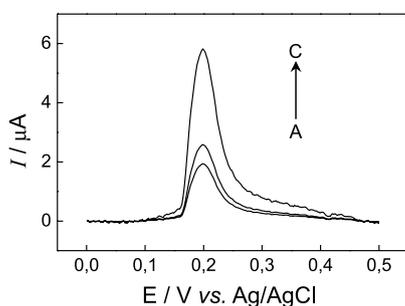
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Estudo do comportamento voltamétrico do FCNPE

A funcionalização ou pré-tratamento químico dos nanotubos de carbono faz com que haja frequentemente o surgimento de centros reativos, em particular, extremidades funcionais ou defeitos dos

nanotubos. Recentes trabalhos do nosso grupo de pesquisa comprovam que o tratamento de nanotubos de carbono em soluções ácidas provocou o aparecimento de grupos reativos como OH, C=O e COOH que podem aumentar consideravelmente a condução eletrônica e a seletividade por diversos analitos.<sup>25</sup>

Os voltamogramas lineares foram obtidos após um tempo de pré-concentração de 100 s, em circuito fechado aplicando-se um potencial de -0,5 V e velocidade de varredura de 100 mV s<sup>-1</sup>. Na Figura 1 são apresentados os voltamogramas lineares obtidos com o eletrodo de pasta de carbono (CPE, *Carbon Paste Electrode*), com eletrodo de pasta de nanotubos de carbono (CNPE, *Carbon Nanotubes Paste Electrode*) e com eletrodo de pasta de nanotubos de carbono funcionalizados (FCNPE) para uma solução de íons Ag(I) 9,90 x 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>. A presença do pico anódico para os eletrodos CPE (A), CNPE (B) e FCNPE (C) em solução do cátion metálico é relacionada à oxidação de Ag<sup>0</sup> a Ag<sup>+</sup> em torno de +0,2 V, reduzido anteriormente na etapa de pré-concentração. Observou-se que o FCNPE (C) apresentou maior sinal analítico comparado ao CPE (A) e ao CNPE (B).



**Figura 1.** Voltamogramas obtidos para o CPE (A), CNPE (B) e FCNPE (C) em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup> para uma solução de Ag(I) 9,90 x 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>, v = 100 mV s<sup>-1</sup>, E<sub>pré.c.</sub> = -0,5 V, t<sub>pré.c.</sub> = 100 s a 25 °C

Como pode ser observado na Figura 1, a funcionalização dos nanotubos de carbono levou a um aumento acentuado do sinal analítico (FCNPE), sendo adotada na preparação dos nanotubos de carbono previamente a fabricação do eletrodo de pasta de nanotubos de carbono para a determinação de íons Ag(I).

### Estudo da influência do eletrólito suporte

No estudo do eletrólito suporte, foram avaliadas as seguintes soluções: KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nas concentrações de 0,20

mol L<sup>-1</sup>, sendo empregada uma solução de HNO<sub>3</sub> 2,0 mol L<sup>-1</sup> para ajustar o pH das soluções salinas. O eletrodo de pasta de nanotubos de carbono funcionalizado apresentou a melhor resposta voltamétrica em solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para o cátion Ag(I).

O estudo do efeito da concentração da solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi realizado em concentrações variando de 0,01 a 1,00 mol L<sup>-1</sup>. A concentração de 0,10 mol L<sup>-1</sup> foi selecionada para estudos posteriores, uma vez que se obteve o melhor sinal analítico (maior razão sinal/ruído).

### Planejamento fatorial completo

Os resultados obtidos no planejamento fatorial 2<sup>3</sup> mostraram que as variáveis tempo de pré-concentração e velocidade de varredura apresentaram os maiores efeitos. Já a variável potencial de pré-concentração não apresentou efeitos primários ou de interação significativos ao nível de confiança de 95%. Desta forma, esta variável foi fixada em um valor conveniente para as futuras análises. Estabeleceu-se neste caso o maior nível (-0,5 V), devido ao íon Ag(I) apresentar um melhor perfil voltamétrico.

As duas variáveis mais significativas foram submetidas a um planejamento fatorial 2<sup>2</sup> + PC + estrela. Neste planejamento cada variável foi estudada em 5 níveis diferentes. Estes níveis foram normalizados entre -√2 e +√2. A Tabela 2 mostra o planejamento fatorial efetuado com os níveis reais e normalizados. Além disso, esta tabela mostra os resultados obtidos quando uma solução de Ag(I) 1,00 x 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup> foi analisada.

Os dados do novo planejamento foram submetidos à análise de variância (ANOVA). Verificou-se, conforme os dados contidos na Tabela 3, que o modelo para análise da corrente apresentou um bom ajuste. No caso da razão entre a MQFaj e a MQEP, o teste F mostrou que estas duas médias quadráticas são estatisticamente iguais com um F<sub>calculado</sub> < F<sub>tabelado</sub>. Além disso, as MQR e MQR se mostraram estatisticamente diferentes (o modelo é significativo) com um F<sub>calculado</sub> > F<sub>tabelado</sub>. Em ambos os casos o nível de confiança utilizado foi de 95%. O valor de r<sup>2</sup> foi igual a 0,982 (razão entre as SQR e SQT).

Depois da execução de todos os experimentos foi obtida uma equação de segunda ordem:

$$Y = b_0 + b_1t + b_2V + b_3t^2 + b_4V^2 + b_5tV \quad (1)$$

onde y é a variável dependente (corrente), bi são os coeficientes para t (tempo de pré-concentração) e V (velocidade de varredura) e tV é a interação entre tempo de pré-concentração e velocidade de varre-

**Tabela 2.** Níveis reais e normalizados das condições experimentais do planejamento 2<sup>2</sup> + PC + estrela para a determinação de Ag(I) e os resultados obtidos

Experimentos	Tempo de pré conc. (s)		Vel. varredura (mV s <sup>-1</sup> )		Resposta (µA)
	Reais	Normalizados	Reais	Normalizados	
1	38	-1	98	-1	12,3
2	172	1	98	-1	33,6
3	38	-1	182	1	6,80
4	172	1	182	1	28,6
5	105	0	140	0	32,1
6	105	0	140	0	35,1
7	105	0	140	0	30,9
8	10	-√2	140	0	3,20
9	105	0	80	-√2	23,9
10	200	√2	140	0	28,8
11	105	0	200	√2	20,7

**Tabela 3.** Tabela ANOVA para o planejamento  $2^2$  + PC + estrela

Fonte de variação	Soma quadrática (SQ)	Grau de liberdade	Média quadrática (MQ)	F <sub>calc</sub> (95%)	F <sub>tab</sub> (95%)	r <sup>2</sup>
Regressão (R)	1220,1	5	244,04	53,66	5,05	0,982
Resíduo (r)	22,74	5	4,55			
Erro puro (EP)	9,31	2	4,66	0,96	19,16	
Falta de ajuste (Faj)	13,42	3	4,47			
Total	1242,85	10				

dura. Para o cálculo dos coeficientes ( $b_i$ ), foi empregado mínimos quadrados:<sup>2</sup>

$$b = (X^T X)^{-1} X^T y \quad (2)$$

onde  $b$  é o vetor com coeficientes ( $b_i$ ),  $X$  é a matriz com os parâmetros normalizados e  $y$  é um vetor com a resposta experimental.

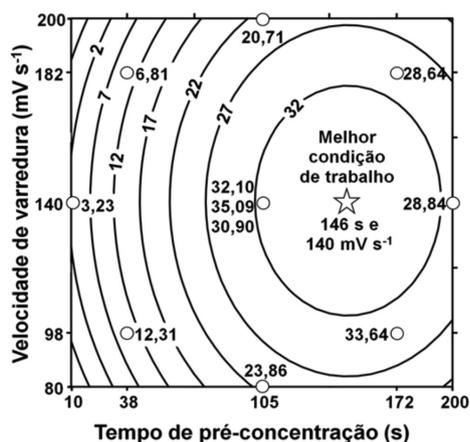
Após aplicar o teste  $t$  (com 4 graus de liberdade), verificou-se que quatro coeficientes foram significativos ao nível de confiança de 95%, como mostra a Equação 3.

Assim foi possível obter a equação ajustada que rege o modelo:

$$Y = 32,70 + 9,92t - 8,03t^2 - 4,91V^2 \quad (3)$$

$(\pm 3,42)$      $(\pm 2,09)$      $(\pm 2,49)$      $(\pm 2,49)$

Através da Equação 3, construiu-se o gráfico de contorno, mostrado na Figura 2.



**Figura 2.** Gráfico de contorno obtido para a otimização das variáveis tempo de pré-concentração e velocidade de varredura. Os números no gráfico de contorno referem-se à corrente elétrica. Os círculos indicam os pontos utilizados no planejamento e a estrela a melhor condição de trabalho

Com a ajuda da Equação 3 e da Figura 2 foi possível identificar a região de máxima corrente (ver estrela no interior da Figura 2), encontrando como melhores parâmetros o tempo de pré-concentração igual a 146 s (valor normalizado = 0,62) e velocidade de varredura igual a 140  $\text{mV s}^{-1}$  (valor normalizado = 0). Para verificar a capacidade preditiva do modelo, foram efetuadas novas medidas nos pontos de máximo e mínimo: 146 s (0,62) e 140  $\text{mV s}^{-1}$  (0) e 10 s ( $-\sqrt{2}$ ) e 200  $\text{mV s}^{-1}$  ( $\sqrt{2}$ ), respectivamente. Os valores de corrente encontrados em ambas as regiões foram 36,8 e 2,30  $\mu\text{A}$ , respectivamente. No caso do ponto máximo, o valor obtido (36,8  $\mu\text{A}$ ) é muito próximo do valor calculado (previsto) pelo modelo: 35,8  $\mu\text{A}$  (erro relativo de 2,8%). Já para o ponto de mínimo o valor calculado foi de -7,21. A discrepância entre o valor obtido e o calculado é explicada pelo fato de que nesta região temos uma extrapolação do modelo, pois poucos experimentos foram efetuados na mesma. A Figura 2 mostra também que os valores

reais experimentais (círculos) apresentam uma boa concordância com os previstos pelo modelo (ver curvas de nível no gráfico de contorno).

### Curva analítica

Após a otimização das melhores condições de trabalho para o FCNPE realizaram-se medidas voltamétricas de redissolução anódica no intervalo de potencial de 0 a 0,5 V (vs. Ag/AgCl) com velocidade de varredura de 140  $\text{mV s}^{-1}$  após um tempo de pré-concentração de 146 s, aplicando um potencial de -0,5 V, no intervalo de concentração de Ag(I) de  $7,92 \times 10^{-7}$  a  $1,07 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  para a construção da curva analítica. A Figura 3 apresenta a curva analítica obtida nas condições experimentais descritas para o eletrodo de pasta de nanotubos de carbono utilizando a técnica de voltametria de redissolução anódica. Os parâmetros desta curva analítica<sup>26</sup> estão elencados abaixo.

- A equação da curva analítica é representada por:

$$\Delta I_{pa} (\mu\text{A}) = -5,92 \times 10^{-7} + 3,67[\text{Ag}] (\mu\text{mol L}^{-1}), \text{ o primeiro coeficiente } (\pm 1,68 \times 10^{-6}) \quad (\pm 0,30)$$

( $b_0$ , intercepto) não foi significativo ao nível de confiança de 95%.

- Razão MQR e MQR:

Este parâmetro mostrou que ambas médias quadráticas são estatisticamente diferentes (o modelo é significativo) com um  $F_{\text{calculado}} (974) > F_{\text{tabelado}} (6,61)$ .

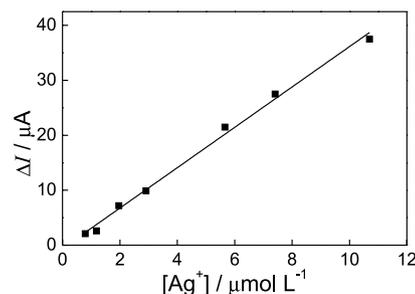
-  $r^2 = 0,994$

O intervalo de concentração testado variou de  $7,92 \times 10^{-7}$  a  $1,07 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , com limite de detecção de  $3,81 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  ( $(3 \times \text{SD}) / S$ ) onde SD é o desvio padrão do branco ( $n = 10$ ) e S a inclinação da curva analítica ( $b_1 = 3,67$ ).

Além dos parâmetros mostrados anteriormente, o método proposto foi submetido a testes de adição e recuperação e os resultados também foram comparados com o auxílio de uma técnica de referência. Estes itens serão melhor discutidos nas sessões que se seguem.

### Estudo da influência dos interferentes na resposta do FCNPE

Estudou-se a interferência de outros cátions metálicos nas medidas de redissolução anódica de voltametria linear na presença Ag(I)



**Figura 3.** Curva analítica obtida para a determinação de Ag(I) empregando-se um FCNPE. Eletrólito suporte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,10  $\text{mol L}^{-1}$ ,  $v = 140 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $E_{\text{pré c.}} = -0,5 \text{ V}$ ,  $t_{\text{pré c.}} = 146 \text{ s}$

na concentração  $1,00 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>. Variaram-se as concentrações dos interferentes de  $1,00 \times 10^{-5}$  a  $1,00 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>, com adição de cada um separadamente e também da adição simultânea de todos os possíveis concomitantes. As concentrações dos cátions concomitantes apresentaram uma interferência igual ou menor que 5%, conforme pode ser observado na Tabela 4.

**Tabela 4.** Concentrações estudadas de alguns possíveis interferentes na determinação de Ag(I)

Cátion metálico	Concentração do cátion (mol L <sup>-1</sup> )
Alcalino e alcalino-terrosos	$1,00 \times 10^{-3}$
Hg(II)	$1,00 \times 10^{-5}$
Ni(II)	$1,00 \times 10^{-5}$
Cr(III)	$1,00 \times 10^{-5}$
Co(II)	$1,00 \times 10^{-5}$
Pb(II)	$1,00 \times 10^{-5}$
Cd(II)	$5,00 \times 10^{-6}$
Cu(II)	$5,00 \times 10^{-6}$

\*[Ag(I)] =  $1,00 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>

#### Adição e recuperação

O eletrodo proposto foi aplicado no estudo de adição e recuperação de prata em água de represa. Três concentrações diferentes de prata, a saber:  $2,60 \times 10^{-6}$ ,  $3,50 \times 10^{-6}$  e  $7,40 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> foram adicionadas a três amostras de água de represa e os resultados foram comparados com aqueles obtidos com as amostras não adicionadas do padrão. Os resultados estão apresentados na Tabela 5. Como pode ser observado, os índices de recuperação variaram de 96,0 a 105% para as amostras, evidenciando assim uma interferência não significativa da matriz. Desta forma, fica demonstrado que o método pode ser utilizado para a determinação de prata(I) em águas naturais.

**Tabela 5.** Estudo de adição e recuperação de Ag(I) em águas naturais

Amostra	Concentração de Ag(I) adicionada ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Valores obtidos ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Recuperado (%)
A	2,60	$2,50 \pm 0,02$	96,0
	3,50	$3,62 \pm 0,01$	103
	7,40	$7,73 \pm 0,04$	104
B	2,60	$2,51 \pm 0,01$	96,0
	3,50	$3,58 \pm 0,02$	102
	7,40	$7,57 \pm 0,03$	102
C	2,60	$2,53 \pm 0,01$	97,0
	3,50	$3,46 \pm 0,01$	99,0
	7,40	$7,80 \pm 0,02$	105

Foram realizados estudos de repetibilidade e reprodutibilidade utilizando as condições otimizadas já descritas anteriormente. Nos estudos de reprodutibilidade do FCNPE em presença de íons Ag(I), utilizaram-se três diferentes sensores, realizando-se medidas em triplicata para uma concentração de Ag(I)  $5,00 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>, obtendo-se um desvio padrão relativo (RSD) menor que 3%. Estudou-se também a repetibilidade do FCNPE nas mesmas condições mencionadas, realizando-se diversas medidas utilizando o mesmo eletrodo imerso na solução contendo íons Ag(I). Após o uso contínuo do eletrodo, sem a renovação da superfície, obteve-se

um desvio padrão relativo menor que 2 % (n=10) para solução de Ag(I)  $5,00 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>.

#### Aplicação

O eletrodo proposto foi utilizado para a determinação de íons Ag(I) em três amostras de águas de represa e os resultados comparados com aqueles obtidos empregando-se a técnica de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*). Os resultados obtidos empregando-se os dois métodos foram concordantes a um nível de confiança de 95%, confirmando a exatidão do método proposto (Tabela 6).

**Tabela 6.** Determinação de Ag(I) em águas naturais

Amostra	Ag(I) / $\mu\text{mol L}^{-1}$		Erro relativo %
	Comparativo*	Proposto	
A	$0,94 \pm 0,04$	$0,99 \pm 0,01$	5,3
B	$0,93 \pm 0,02$	$0,92 \pm 0,03$	-1,1
C	$0,89 \pm 0,02$	$0,91 \pm 0,08$	2,2

\*Determinado por FAAS

#### CONCLUSÕES

O planejamento fatorial foi aplicado satisfatoriamente para a otimização dos parâmetros da técnica de voltametria linear de redissolução anódica no desenvolvimento do eletrodo de pasta de nanotubos de carbono funcionalizados para a determinação de íons Ag(I). O uso do planejamento fatorial e a técnica eletroanalítica de voltametria de redissolução anódica podem ser aplicados com sucesso em aulas de experimentação para os ensinos superior e de pós-graduação.

O eletrodo proposto pode ser empregado para a determinação de Ag(I) presente em águas naturais no intervalo de  $7,92 \times 10^{-7}$  a  $1,07 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. Além disso, o procedimento proposto é de baixo custo, simples e não necessita de nenhum tipo de tratamento especial da amostra podendo ser aplicado em laboratórios de análise de rotina ou mesmo *in loco*, com o emprego de instrumentação portátil.

#### AGRADECIMENTOS

À FAPESP (processos 2008/07529-9, 2008/09893-0 e 2007/04515-4), CNPq e CAPES pelo suporte financeiro. Os autores também são gratos aos assessores da Química Nova que contribuíram para uma melhor discussão dos resultados.

#### REFERÊNCIAS

- Montgomery, D. C.; *Design and Analysis of Experiments*, 3<sup>rd</sup> ed., John Wiley: New York, 1991.
- Barros Neto, B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E., *Planejamento e Otimização de Experimentos*, Ed. UNICAMP: Campinas, 1995.
- <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>, acessada em Agosto 2010.
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA); *Ambient Water Quality Criteria for Silver*, 4405-80-071, Office of Water Regulations: Washington D. C. 1980.
- Liu, Q. Y.; Wang, F.; Qiao, Y. H.; Zhang, S. S.; Ye, B. X.; *Electrochim. Acta* **2005**, *55*, 1795.
- Guttmann, M.; Lubert, K. H.; Beyer, L.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1996**, *356*, 263.
- Svancara, I.; Kalcher, K.; Diewald, W.; Vytras, K.; *Electroanalysis* **1996**, *8*, 336.

8. Li, Y. H.; Xie, H. Q.; Zhou, F. Q.; *Talanta* **2005**, *67*, 28.
9. Ye, R. D.; Khoo, S. B.; *Electroanalysis* **1997**, *9*, 481.
10. Ghaedi, M.; Shokrollahi, A.; Niknam, K.; Niknam, E.; Najibi, A.; Soylak, M.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *168*, 1022.
11. Christou, C. K.; Anthemidis, A. N.; *Talanta* **2009**, *78*, 144.
12. Yang, G. Y.; Fen, W. B.; Lei, C.; Xiao, W. L.; Sun, H. D.; *J. Hazard. Mater.* **2009**, *162*, 44.
13. Iijima, S.; *Nature* **1991**, *354*, 56.
14. Wiles, P. G.; Abrahamson, J.; *Carbon* **1978**, *16*, 341.
15. Wildgoose, G. G.; Banks, C. E.; Leventis, H. C.; Compton, R. G.; *Microchim. Acta* **2006**, *152*, 187.
16. Liang, W. J.; Bockrath, M.; Bozovic, D.; Hafner, J. H.; Tinkham, M.; Park, H.; *Nature* **2001**, *411*, 665.
17. Frank, S.; Poncharal, P.; Wang, Z. L.; de Heer, W. A.; *Science* **1998**, *280*, 1744.
18. Pauliukaite, R.; Ghica, M. E.; Fatibello-Filho, O.; Brett, C. M. A.; *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 5364.
19. Ghica, M. E.; Pauliukaite, R.; Fatibello-Filho, O.; Brett, C. M. A.; *Sens. Actuators, B* **2009**, *142*, 308.
20. Zhao, Q.; Gan, Z. H.; Zhuang, Q. K.; *Electroanalysis* **2002**, *14*, 1609.
21. Li, J.; Koehne, J. E.; Cassell, A. M.; Chen, H.; Ng, H. T.; Ye, Q.; Fan, W.; Han, J.; Meyyappan, M.; *Electroanalysis* **2005**, *17*, 15.
22. Li, J.; He, W. D.; Yang, L. P.; Sun, X. L.; Hua, Q.; *Polymer* **2007**, *48*, 4352.
23. Kim, B.; Sigmund, W. M.; *Langmuir* **2004**, *20*, 8239.
24. Kim, Y. S.; Cho, J. H.; Ansari, S. G.; Kim, H. I.; Dar, M. A.; Seo, H. K.; Kim, G. S.; Lee, D. S.; Khang, G.; Shin, H. S.; *Synth. Met.* **2006**, *156*, 938.
25. Janegitz, B. C.; Marcolino-Junior, L. H.; Campana-Filho, S. P.; Faria, R. C.; Fatibello-Filho, O.; *Sens. Actuators, B* **2009**, *142*, 260.
26. Danzer, K.; Currie, L. A.; *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 993.