



FURG

Dissertação de Mestrado

**ESTUDO ELETROQUÍMICO E ELETROANALÍTICO DO URÂNIO
EM ELETRODO MODIFICADO COM DIHEXADECIL
HIDROGENOFOSFATO E *CARBON BLACK***

Sabrine de Araujo Aquino

PPGQTA

**Rio Grande, RS - Brasil
2019**

**ESTUDO ELETROQUÍMICO E ELETROANALÍTICO DO URÂNIO EM
ELETRODO MODIFICADO COM DIHEXADECIL
HIDROGENOFOSFATO E *CARBON BLACK***

por

SABRINE DE ARAUJO AQUINO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande (RS), como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA TECNOLÓGICA E AMBIENTAL.

PGQTA

Rio Grande, RS - Brasil

2019

Universidade Federal do Rio Grande - FURG
Escola de Química e Alimentos
Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental

A comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado

**ESTUDO ELETROQUÍMICO E ELETROANALÍTICO DO URÂNIO
EM ELETRODO MODIFICADO COM
DIHEXADECILHIDROGENOFOSFATO E *CARBON BLACK***

Elaborado por

Sabrine de Araujo Aquino

Como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química Tecnológica e Ambiental

Comissão Examinadora


Prof.ª Dr.ª Daiane Dias
(Presidente -Orientadora)


Prof. Dr. César Antônio Oropesa Avellaneda - UFPel


Prof.ª Dr.ª Jaqueline Garda Buffon – FURG

Rio Grande, 4 de julho de 2019.

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela força, paciência e sabedoria para superar os momentos de dificuldade.

À minha mãe Ivone e minha irmã Juliane, pelo apoio incondicional, pelas palavras de conforto, pelo amor, por entenderem minha ausência, por se orgulharem e acreditarem em mim.

Ao meu namorado Renan, pelo amor, carinho e companheirismo de todas as horas. Pela paciência e consolo nos momentos de crise e angústia. Por me incentivar e não me deixar desistir de alcançar meus objetivos.

À professora e orientadora Dra. Daiane Dias, pela disponibilidade e por todo conhecimento compartilhado durante o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço também a confiança e a paciência durante o período do mestrado.

À coorientadora Dra. Juliana Villela Maciel, pelo auxílio na realização deste trabalho, além das excelentes contribuições na banca da qualificação.

Ao professor Dr. Bruno Meira Soares, por ter aceitado o convite e pelas valiosas contribuições na banca de qualificação.

Aos professores Dra. Jaqueline Garda Buffon e Dr. César Antonio Oropesa Avellaneda, por terem aceitado participar e pelas contribuições na banca de defesa.

Aos meus colegas do LEEA, em especial ao pessoal do grupo Voltametria. Mônica, Ana, Leandro, Mayara, Greyce, Roberta, Paloma e Michele obrigada por terem compartilhado seus conhecimentos, ouvido as reclamações, pelo apoio e pela torcida nos momentos difíceis.

Ao CEME-SUL da FURG pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Aos órgãos Pólo de Modernização Tecnológica do Litoral Sul – Setor Pesqueiro (Polo Pesqueiro), Secretaria do Desenvolvimento Econômico, Ciência e Tecnologia (SDECT) e Banco Mundial, pelo auxílio financeiro que possibilitou a aquisição de equipamentos para o Laboratório de Eletro-Espectro Analítica.

À professora Dra. Carla Rosane Barboza Mendonça, da UFPEL, por ter disponibilizado seu laboratório e potenciostato.

À Universidade Federal do Rio grande e ao Programa de Pós-Graduação em Química Tecnológica e Ambiental, pela oportunidade de complementar minha formação propiciando meu crescimento profissional.

Aos amigos do coração, pela alegria que me trazem, pelo apoio e por torcerem por mim.

A todos que de alguma forma contribuíram para que a realização e elaboração deste trabalho fossem possíveis.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABELAS	11
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	12
RESUMO	14
ABSTRACT	15
1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	18
2.1. Objetivo geral	18
2.2. Objetivos específicos	18
3. REVISÃO DA LITERATURA	19
3.1. Eletrodos quimicamente modificados	19
3.2. Urânio	21
3.3. Voltametria aplicada à quantificação de urânio	23
3.4. DHP	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1. Instrumentação	31
4.2. Reagentes e Soluções	31
4.3. Limpeza das vidrarias	32
4.4. Desenvolvimento do eletrodo de trabalho	32
4.4.1. Preparo das dispersões	32
4.4.2. Modificação do eletrodo de carbono vítreo	33
4.4.3. Caracterização morfológica e eletroquímica dos GCE modificados	33
4.5. Otimização dos parâmetros experimentais	34
4.6. Validação do método	35
4.7. Correção da linha de base	35
4.8. Análise estatística	36
4.9. Gerenciamento dos resíduos químicos perigosos	36
5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	37
5.1. Caracterização e avaliação dos GCE modificados	37
5.1.1. Caracterização morfológica dos GCE modificados	37
5.1.2. Caracterização eletroquímica dos GCE modificados	38
5.1.3. Resposta eletroquímica do U em GCE e nos GCE modificados	40

5.1.4.	Comportamento eletroquímico do U em DHP-CB/GCE	42
5.1.5.	Estabilidade da resposta de U em DHP-CB/GCE	44
5.2.	Otimização dos parâmetros experimentais.....	45
5.2.1.	Volume da dispersão.....	45
5.2.2.	Efeito do pH	46
5.2.3.	Efeito do eletrólito e da concentração	48
5.2.4.	Avaliação das técnicas SWCSV e DPCSV	49
5.2.5.	Avaliação do potencial e tempo de deposição	55
3.3.	Avaliação dos parâmetros de mérito	58
5.3.1.	Curva analítica, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), precisão e exatidão	58
5.3.2.	Avaliação dos interferentes	61
6.	CONCLUSÕES.....	63
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Estrutura molecular do DHP.....28
- Figura 2** – Micrografias obtidas por MEV dos filmes de DHP contendo como material condutor *carbon black* (A), MWCNT funcionalizado (B) e grafite (C).37
- Figura 3** – Diagrama de Nyquist (A), voltamograma cíclico (B) para as medidas de EIS dos eletrodos GCE, DHP-CB/GCE, DHP-MWCNT/GCE e DHP-grafite/GCE em solução de KCl 0,1 mol L⁻¹ contendo 1 mmol L⁻¹ K₄Fe(CN)₆ e circuito elétrico equivalente (C).38
- Figura 4** – Resposta de corrente de U (10 mg L⁻¹) obtida por SWCSV utilizando os diferentes eletrodos modificados (A) e respectivos voltamogramas (B). Condições experimentais: tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,6), E_{dep} = 0,1 V, t_{dep} = 10 s, E_{inicial} = 0,1 V, E_{final} = -0,7 V, E_{step} = 2 mV, frequência = 25 Hz e amplitude = 50 mV.41
- Figura 5** – Voltamogramas cíclicos de U em DHP-CB/GCE em diferentes velocidades de varredura nas faixas de 10 a 100 mV s⁻¹ (A) e 100 a 1000 mV s⁻¹ (B). Condições experimentais: 40 mg L⁻¹ de U em tampão acetato 0,15 mol L⁻¹ (pH 5,6) e faixa de potencial de -0,8 a 0,35V.42
- Figura 6** – Gráficos das relações I_p e v (A) I_p e v^{1/2} (B) log I_p e log v (C) dos picos anódico (■) e catódico (●) para as velocidades de varredura de 10 a 100 mV s⁻¹.43
- Figura 7** – Gráficos das relações I_p e v (A) I_p e v^{1/2} (B) log I_p e log v (C) dos picos anódico (■) e catódico (●) para as velocidades de varredura de 100 a 1000 mV s⁻¹.44
- Figura 8** – Voltamogramas cíclicos (50 ciclos) de U em DHP-CB/GCE. Condições experimentais: 40 mg L⁻¹ de U em tampão acetato 0,15 mol L⁻¹ (pH 5,6) e faixa de potencial de -0,7 a 0,3 V.....45
- Figura 9** – Efeito do volume da dispersão DHP-CB imobilizada no eletrodo na resposta voltamétrica do urânio. Condições experimentais: 10 mg L⁻¹ de U em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,6), E_{dep} = 0,1 V, t_{dep} = 10 s, E_{inicial} = 0,1 V, E_{final} = -0,7 V, E_{step} = 2 mV, frequência = 25 Hz e amplitude = 50 mV.....46
- Figura 10** – Efeito do pH na resposta voltamétrica do U em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ utilizando CB-DHP/GCE(A), voltamogramas (B).Condições experimentais: 10 mg L⁻¹

¹ de U, $E_{\text{dep}} = 0,1 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 10 \text{ s}$, $E_{\text{inicial}} = 0,1 \text{ V}$, $E_{\text{final}} = -0,7 \text{ V}$, $E_{\text{step}} = 2 \text{ mV}$, frequência = 25 Hz e amplitude = 50 mV.47

Figura 11 – Distribuição das espécies de U(VI) em função do pH47

Figura 12 – Efeito da composição do eletrólito (0,1 mol L⁻¹ pH 5,6) (A) e da concentração do tampão acetato pH 5,6 (B) na resposta voltamétrica do U utilizando CB-DHP/GCE. Condições experimentais: 10 mg L⁻¹ de U, $E_{\text{dep}} = 0,1 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 10 \text{ s}$, $E_{\text{inicial}} = 0,1 \text{ V}$, $E_{\text{final}} = -0,7 \text{ V}$, $E_{\text{step}} = 2 \text{ mV}$, frequência = 25 Hz e amplitude = 50 mV. 49

Figura 13 – Efeito da frequência (5 a 45 Hz) na intensidade da corrente de U em CB-DHP/GCE (A) e voltamogramas com (B) e sem (C) correção da linha de base. Condições experimentais: 10 mg L⁻¹ de U em tampão acetato 0,15 mol L⁻¹ (pH 5,6), $E_{\text{dep}} = 0,1 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 10 \text{ s}$, $E_{\text{inicial}} = 0,1 \text{ V}$, $E_{\text{final}} = -0,7 \text{ V}$, $E_{\text{step}} = 2 \text{ mV}$ e amplitude = 50 mV.50

Figura 14 – Efeito da amplitude (25 a 125 mV) na intensidade da corrente de U em CB-DHP/GCE (A) e voltamogramas com (B) e sem (C) correção da linha de base. Condições experimentais: 10 mg L⁻¹ de U em tampão acetato 0,15 mol L⁻¹ (pH 5,6), $E_{\text{deposição}} = 0,1 \text{ V}$, $t_{\text{deposição}} = 10 \text{ s}$, $E_{\text{inicial}} = 0,1 \text{ V}$, $E_{\text{final}} = -0,7 \text{ V}$, $E_{\text{step}} = 2 \text{ mV}$ e frequência = 15 Hz.51

Figura 15 – Efeito do E_{step} (1 a 5 mV) na intensidade da corrente de U em CB-DHP/GCE (A) e voltamogramas (B). Condições experimentais: 10 mg L⁻¹ de U em tampão acetato 0,15 mol L⁻¹ (pH 5,6), $E_{\text{dep}} = 0,1 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 10 \text{ s}$, $E_{\text{inicial}} = 0,1 \text{ V}$, $E_{\text{final}} = -0,7 \text{ V}$, intervalo de tempo = 0,15 s, amplitude = 80 mV e tempo de modulação = 30 ms.52

Figura 16 – Efeito da amplitude (20 a 120 mV) na intensidade da corrente de U em CB-DHP/GCE (A) e voltamogramas com (B) e sem correção da linha de base. Condições experimentais: 10 mg L⁻¹ de U em tampão acetato 0,15 mol L⁻¹ (pH 5,6), $E_{\text{dep}} = 0,1 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 10 \text{ s}$, $E_{\text{inicial}} = 0,1 \text{ V}$, $E_{\text{final}} = -0,7 \text{ V}$, intervalo de tempo = 0,15 s, $E_{\text{step}} = 3 \text{ mV}$ e tempo de modulação = 30 ms.53

Figura 17 – Efeito do tempo de modulação (15 a 35 ms) na intensidade da corrente de U em CB-DHP/GCE (A) e voltamogramas (B). Condições experimentais: 10 mg L⁻¹ de U em tampão acetato 0,15 mol L⁻¹ (pH 5,6), $E_{\text{dep}} = 0,1 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 10 \text{ s}$, $E_{\text{inicial}} = 0,1 \text{ V}$, $E_{\text{final}} = -0,7 \text{ V}$, intervalo de tempo = 0,15 s, $E_{\text{step}} = 3 \text{ mV}$ e amplitude = 100 mV. ...54

Figura 18 – Voltamogramas e curvas analíticas obtidas para 0,4 a 1,2 mg L⁻¹ (a----c) de U em CB-DHP/GCE utilizando as condições otimizadas através SWCSV (A e B) (amplitude = 100 mV e frequência = 15 Hz) e DPCSV (C e D) (E_{step} = 3 mV, amplitude = 100 mV e tempo de modulação = 15 ms). Condições experimentais para ambas as técnicas: tampão acetato 0,15 mol L⁻¹ (pH 5,6), E_{dep} = 0,1 V, t_{dep} = 20 s, E_{inicial} = 0,1 V e E_{final} = -0,7 V.55

Figura 19 – Avaliação do efeito do potencial de deposição (-0,2 a 0,1 V) na intensidade da corrente de U em DHP-CB/GCE. Condições experimentais: 2,5 mg L⁻¹ de U em tampão acetato 0,15 mol L⁻¹ (pH 5,6), t_{dep} = 20 s, E_{inicial} = 0,1 V, E_{final} = -0,7 V, E_{step} = 2 mV, amplitude = 100 mV e frequência = 15 Hz.....56

Figura 20 – Avaliação do efeito do tempo de deposição (20 a 240 s) na intensidade da corrente de U em DHP-CB /GCE. Condições experimentais: 200 µg L⁻¹ de U em tampão acetato 0,15 mol L⁻¹ (pH 5,6), E_{dep} = 0,1 V, E_{inicial} = 0,1 V, E_{final} = -0,7, E_{step} = 2 mV, amplitude = 100 mV e frequência = 15 Hz.57

Figura 21 – Voltamogramas obtidos para curva analítica de U em DHP-CB/GCE (A) e a respectiva curva (B). Condições experimentais: tampão acetato 0,15 mol L⁻¹ (pH 5,6), E_{dep} = 0,1 V, t_{dep} = 120 s, E_{inicial} = 0,1 V, E_{final} = -0,7 V, E_{step} = 2 mV, amplitude = 100 mV e frequência = 15 Hz. (a → e) adições de 50 a 250 µg L⁻¹58

Figura 22 – Voltamogramas obtidos para curva de U em DHP-CB/GCE utilizando 300 s de deposição (A) e a respectiva curva (B). Condições experimentais: tampão acetato 0,15 mol L⁻¹ (pH 5,6), E_{dep} = 0,1 V, E_{inicial} = 0,1 V, E_{final} = -0,7 V, E_{step} = 2 mV, amplitude = 100 mV e frequência = 15 Hz. (a → e) adições de 5 a 25 µg L⁻¹.59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Voltametria adsortiva de redissolução aplicada na determinação de U em amostras de água.....	24
Tabela 2 - Eletrodos modificados e suas principais características analíticas empregados na quantificação de U por voltametria.	25
Tabela 3 – Parâmetros de impedância eletroquímica obtidos pelos ajustes de circuito equivalente.....	40
Tabela 4 - Parâmetros otimizados para determinação de U utilizando DHP-CB/GCE.	57
Tabela 5 – Valores de recuperação e precisão calculados nos ensaios de fortificação.....	59
Tabela 6 – Comparação das figuras de mérito do método proposto utilizando DHP-CB/GCE com métodos relatados na literatura com eletrodos modificados para determinação voltamétrica de U.....	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AdSV	Voltametria Adsorptiva de Redissolução, do inglês <i>Adsorptive Stripping Voltammetry</i>
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOAC	<i>Association of Official Analytical Chemists</i>
CB	<i>Carbon Black</i>
C_{dce}	Capacitância associada à dupla camada elétrica
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPE	Eletrodo de pasta de carbono, do inglês <i>carbon paste electrode</i>
CV	Voltametria Cíclica, do inglês <i>Cyclic Voltammetry</i>
DHP	Dihexadecil hidrogenofosfato, do inglês <i>dihexadecyl hydrogen phosphate</i>
DHP-CB/GCE	Eletrodo de carbono vítreo modificado com DHP e <i>carbon black</i>
DHP-Grafite/GCE	Eletrodo de carbono vítreo modificado com DHP e grafite
DHP-MWNTC/GCE	Eletrodo de carbono vítreo modificado com DHP e nanotubos de carbono de paredes múltiplas
DPCSV	Voltametria de Redissolução Catódica por Pulso Diferencial, do inglês <i>Differential Pulse Cathodic Stripping Voltammetry</i>
DPR	Desvio padrão relativo
E_{final}	Potencial final da varredura
$E_{inicial}$	Potencial inicial da varredura
$E_{1/2}$	Potencial de meia onda
E_{dep}	Potencial de deposição
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, do inglês <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>
E_p	Potencial de pico
EQM	Eletrodo Quimicamente Modificado
E_{step}	Degrau de potencial
GCE	Eletrodo de carbono vítreo, do inglês <i>glassy carbon electrode</i>
INB	Indústrias Nucleares do Brasil

INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
I_{pa}	Corrente de pico anódico
I_{pc}	Corrente de pico catódico
k°	Taxa de transferência de elétrons
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MWNTC	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas, do inglês <i>multi-walled carbon nanotube</i>
PEEK	Polieteretercetona, do inglês <i>polyetheretherketone</i>
R	Coeficiente de correlação
R^2	Coeficiente de determinação
R_s	Resistência da solução
R_{tc}	Resistência a transferência de carga
SWCSV	Voltametria de redissolução catódica por onda quadrada, do inglês <i>Square Wave Cathodic Stripping Voltammetry</i>
t_{dep}	Tempo de deposição
v	Velocidade de varredura
W	Impedância de Warburg
x^2	Qui-quadrado

RESUMO

Título: Estudo eletroquímico e eletroanalítico do urânio em eletrodo modificado com dihexadecil hidrogenofosfato e *carbon black*

Autor: Sabrine de Araujo Aquino

Orientador: Prof.^a Dr.^a Daiane Dias

A exploração do minério e o processamento do urânio (U) podem contribuir para o aumento da exposição humana a esse elemento devido à contaminação de alimentos e água. Neste estudo foi avaliada a potencialidade de eletrodo quimicamente modificado com dihexadecil hidrogenofosfato (DHP) e *carbon black* (CB) no desenvolvimento de método para quantificação de U assim como avaliar o comportamento eletroquímico no analito no filme. Dentre os materiais condutores avaliados para modificação do eletrodo (CB, nanotubos de carbono funcionalizados e grafite), o filme contendo CB disperso em DHP foi o que promoveu menor resistência a transferência de carga, com conseqüente aumento da taxa de transferência de elétrons. Adicionalmente, a presença do grupamento fosfato no DHP permitiu melhor interação do U com eletrodo. Desta forma, utilizando o DHP-CB/GCE obteve-se maior resposta de corrente para o pico de redução do U e essa modificação apresentou excelente estabilidade frente ao processo redox do U. Com relação às duas técnicas de pulso avaliadas para quantificação do U, a voltametria de onda quadrada apresentou melhor sensibilidade quando comparada com a voltametria de pulso diferencial. As condições experimentais ideais do método foram: volume de 6 μL de dispersão imobilizado no eletrodo, tampão acetato 0,15 mol L^{-1} pH 5,6 como eletrólito, frequência de 15 Hz, amplitude de 100 mV e potencial de deposição de 0,1 V. Foram avaliadas faixas de concentração de 50 a 250 $\mu\text{g L}^{-1}$ de U (com 120 s de deposição) e de 5 a 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ (com 300 s de deposição) sendo que ambas foram lineares ($R = 0,99$) e apresentando limites de detecção de 13,53 e 0,09 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. O método foi exato e preciso, apresentando valores de recuperação entre 93 a 98% e DPR de 3 a 6%, na faixa de maior concentração avaliada.

Palavras-chave: dihexadecil hidrogenofosfato; *carbon black*; urânio; eletrodo modificado; voltametria.

ABSTRACT

Title: Electrochemical and electroanalytical study of uranium in electrode modified with dihexadecyl hydrogen phosphate and carbon black

Author: Sabrina de Araujo Aquino

Advisor: Prof.^a Dr.^a Daiane Dias

Ore mining and uranium (U) processing may contribute to increased human exposure to this element due to contamination of food and water. In this study the potential of a chemically modified electrode with dihexadecyl hydrogen phosphate (DHP) and carbon black (CB) was evaluated in the development of a method for quantification of U as well as to evaluate the electrochemical behavior the analyte in the film. Among the conductive materials evaluated for electrode modification (CB, functionalized carbon nanotubes and graphite), the film containing CB dispersed in DHP was the one that promoted less resistance to charge transfer, with consequent increase in the electron transfer rate. In addition, the presence of the phosphate group in the DHP allowed a better interaction of the U with the electrode. Thus, using the DHP-CB/GCE, a higher current response was obtained for the U reduction peak and this modification showed excellent stability against the U redox process. In relation to the two pulse techniques evaluated for U quantification, square wave voltammetry presented better sensitivity when compared to differential pulse voltammetry. The ideal experimental conditions for the development of the method were: 6 μL of electrode immobilized dispersion, acetate buffer 0.15 mol L⁻¹ pH 5.6 as electrolyte, frequency of 15 Hz, amplitude of 100 mV and deposition potential of 0.1 V. Concentration ranges of 50 to 250 $\mu\text{g L}^{-1}$ of U (with 120 s of deposition) and 5 to 25 $\mu\text{g of L}^{-1}$ (with 300 s of deposition) were evaluated, both of which were linear ($R = 0.99$) and presenting detection limits of 13.53 and 0.09 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively. The method was accurate and precise, presenting recovery values ranging from 93 to 98% and RSD from 3 to 6%, in the highest concentration range.

Keywords: dihexadecyl hydrogen phosphate; carbon black; uranium; modified electrode; voltammetry.

1. INTRODUÇÃO

O urânio é um elemento de grande interesse comercial devido sua utilização na produção de energia nuclear. Para que o urânio se transforme em combustível nas usinas, ele passa por vários processos industriais que formam o "ciclo do combustível nuclear" sendo que a primeira etapa envolve a mineração e o beneficiamento. A exploração do minério de urânio no Brasil teve início em 1982 no Complexo Industrial de Poços de Caldas em Minas Gerais (INB, 2019; NOBREGA; LIMA; LEITE, 2008). A extração e o beneficiamento do urânio no local duraram 13 anos, hoje em dia encontra-se em processo de descomissionamento e recuperação das áreas degradadas. Atualmente a única mina de urânio em atividade no Brasil está localizada em Caetité na Bahia (INB, 2019).

A quantificação de urânio em águas e efluentes industriais é rotineiramente realizada por espectrometria de absorção molecular com arsenazo (III) e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES, do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*). Entretanto, estas técnicas apresentam algumas desvantagens, como necessidade de pré-concentração do analito, interferência de outros elementos (tório, ferro, zircônio e matéria orgânica), utilização de reagentes tóxicos, necessidade de extração com solventes e a execução da análise envolve muitas etapas (no caso da espectrometria de absorção molecular). Elevado custo de aquisição/operação e interferência de outros elementos (cálcio, ferro, vanádio, tório e zircônio), são algumas desvantagens para a técnica de IPC OES (SANTOS *et al.*, 2010).

Em função das desvantagens apresentadas pelos métodos utilizados e a necessidade de monitorar e controlar a contaminação de urânio em matrizes diversas é imprescindível o desenvolvimento de métodos analíticos sensíveis e confiáveis para a determinação deste elemento. Neste sentido, as técnicas eletroanalíticas, como a voltametria, podem ser uma alternativa para quantificação do urânio nas amostras de água e efluente industrial.

As técnicas voltamétricas vêm sendo cada vez mais utilizadas para determinação de metais, pois apresentam baixos limites de detecção, rapidez nas análises e permitem análise direta em matrizes aquosas (BECKER; TOBIAS; MANDLER, 2009; SHRIVASTAVA; SHARMA; SONI, 2013). Na literatura é possível

encontrar diversos procedimentos analíticos baseados no uso de técnicas voltamétricas para quantificação de urânio em amostras água. Dentre elas destaca-se a voltametria adsortiva de redissolução (AdSV, do inglês *Adsorptive Stripping Voltammetry*), na qual utiliza-se ligantes para formação de complexo com urânio para posterior determinação (CHA; PARK; PARK, 2000; GHOLIVAND; NASSAB; FAZELI, 2005; KHADRO; JAFFREZIC-RENAULT, 2010; SANDER; WAGNER; HENZE, 1995).

A maioria dos métodos voltamétricos adsortivos de redissolução relatados para a determinação de urânio utilizam eletrodo de mercúrio. No entanto, devido à crescente preocupação em relação à toxicidade, ao manuseio e à eliminação do mercúrio e seus sais, tem havido uma tendência para o uso de sensores livres de mercúrio (NASSAB *et al.*, 2015). Neste sentido os eletrodos modificados são sugeridos como alternativa e são obtidos através da imobilização de filmes na superfície de eletrodos base a fim de obter uma função eletroquímica inexistente ou de difícil alcance com eletrodos convencionais (EDWARDS; BERGREN; PORTER, 2007).

Eletrodos de diferentes materiais e diversos modificadores têm sido propostos como alternativa para determinação de urânio por voltametria, incluindo eletrodos de pasta de carbono (CPE, do inglês *Carbon Paste Electrode*) modificados com propilgalato (WANG *et al.*, 1995) e monocamada automontada de ácido carbamoil-fosfônico em sílica mesoporosa (YANTASEE *et al.*, 2004); eletrodos de grafite com ácido 6-*o*-palmitoil-L-ascórbico imobilizado na superfície do eletrodo por adsorção física (DIMOVASILIS; PRODRAMIDIS, 2011); eletrodo de carbono vítreo (GCE, do inglês *Glassy Carbon Electrode*) modificado com nanotubos de carbono dispersos em nafion (GOLIKAND *et al.*, 2009), com nanopartículas de ouro (GUIN *et al.*, 2015), ácido *n*-fenilantranílico eletropolimerizado (NASSAB *et al.*, 2015) e com óxido de grafeno carboxilado (ZIÓŁKOWSKI; GÓRSKI; MALINOWSKA, 2017); eletrodos de ouro modificados com calixareno (BECKER *et al.*, 2008), ácido fosfônico terminado com grupamento tiol (MERLI *et al.*, 2016), com grupamento fosfato (BECKER; TOBIAS; MANDLER, 2009; SHERVEDANI; MOZAFFARI, 2005) e com oligonucleotídeos de DNA (JARCZEWSKA *et al.*, 2014; ZIÓŁKOWSKI *et al.*, 2012).

Muitas modificações envolvem o emprego de grupos terminais derivados de fosfato (BECKER; TOBIAS; MANDLER, 2009; MERLI *et al.*, 2016; SHERVEDANI; MOZAFFARI, 2005; ZIÓŁKOWSKI *et al.*, 2012), devido à capacidade destes em

formar complexos rápidos e estáveis com o urânio. Nesse sentido o uso do dihexadecil hidrogenofosfato (DHP, do inglês *dihexadecyl hydrogen phosphate*) no desenvolvimento de um novo eletrodo modificado para quantificação de urânio pode ser promissor. O DHP é um surfactante aniônico formado por um grupo fosfato ligado a duas longas cadeias de hidrocarbonetos (WU, 2009) que tem sido muito empregado na modificação de eletrodos para eletroanálise, devido a obtenção de filmes estáveis formados a partir de dispersões deste surfactante em água (WU; HU, 2007).

Associado ao *carbon black* (CB), nanotubos de carbono, nanopartículas (MnO_2 , TiO_2 e ouro) (WU, 2009; WU; HU, 2007; YAO *et al.*, 2006) e enzimas (IBÁÑEZ-REDÍN *et al.*, 2018; WU; HU, 2007), o DHP tem sido amplamente aplicado no desenvolvimento de novos sensores. Dentre as inúmeras aplicações nas quais foi empregado, destaca-se a quantificação de pesticidas (GARCIA *et al.*, 2013; SHI *et al.*, 2013), fármacos (DEROCO; ROCHA-FILHO; FATIBELLO-FILHO, 2018; VICENTINI *et al.*, 2014; YU *et al.*, 2008; ZHANG, 2006), oxigênio e peróxido de hidrogênio (YANTASEE *et al.*, 2004; YAO *et al.*, 2006), componentes de formulações cosméticas (MACIEL *et al.*, 2018) e moléculas biológicas (LIN *et al.*, 2010; WU; HU, 2007). Entretanto, aplicado à determinação de metais, este surfactante foi apenas empregado na modificação de eletrodo para determinação de zircônio em amostras de minério (DENG; FENG; FEI, 2011).

Portanto, neste estudo é proposto o desenvolvimento de um novo e simples método eletroanalítico para determinação de urânio em amostras aquosas utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com DHP. Diferentes materiais condutores (*carbon black*, nanotubos de carbono funcionalizados e grafite) foram avaliados na obtenção das modificações. Para isso foram utilizadas as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, Voltametria Cíclica, Voltametria de Redissolução Catódica por Onda Quadrada e por Pulso Diferencial.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar o comportamento eletroquímico e eletroanalítico do urânio em eletrodo modificado com DHP e *carbon black* assim como demonstrar a potencialidade do eletrodo desenvolvido na determinação de U.

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar a influência de diferentes materiais condutores (*carbon black*, grafite e nanotubos de carbono funcionalizados) dispersos em DHP na modificação do eletrodo de carbono vítreo e na resposta voltamétrica de U;
- Estudar o comportamento eletroquímico do U no eletrodo de carbono vítreo modificado;
- Avaliar o volume de dispersão imobilizada, o efeito do pH, a força e o tipo de eletrólito na resposta voltamétrica do U;
- Avaliar os parâmetros voltamétricos das técnicas de pulso SWCSV e DPCSV na resposta voltamétrica do U;
- Avaliar a reprodutibilidade e estabilidade do eletrodo desenvolvido;
- Validar o método para determinação de U utilizando o eletrodo modificado desenvolvido.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Eletrodos quimicamente modificados

Em geral as modificações dos eletrodos de trabalho resultam na transferência das propriedades físico-químicas do modificador para o eletrodo, aumento da seletividade em relação ao analito devido a grupos funcionais imobilizados, aumento da sensibilidade, estabilidade química e eletroquímica, bem como maior janela de potencial utilizável (EDWARDS; BERGREN; PORTER, 2007; SAJID *et al.*, 2016). Os métodos mais utilizados para imobilização de um agente modificador sobre o eletrodo base consistem em adsorção irreversível direta, ligação covalente a sítios específicos da superfície do eletrodo, recobrimento com filmes poliméricos e formação de compósitos (PEREIRA; SANTOS; KUBOTA, 2002).

A modificação da superfície de um eletrodo por adsorção espontânea, mais usualmente referida como auto-organização (EDWARDS; BERGREN; PORTER, 2007), é uma das formas de modificação mais utilizadas. O método se baseia na dissolução do agente modificador em solvente apropriado e na exposição do eletrodo a esta solução por imersão ou por transferência de volume conhecido para superfície a ser modificada, com posterior evaporação do solvente (SOUZA, 1997).

O agente modificador é tipicamente ligado ao substrato por quimissorção, forte adsorção de uma molécula em uma superfície através da formação espontânea de uma ligação química. Esta ligação química é formada entre um grupo funcional na molécula e o eletrodo. Grupos funcionais que contêm enxofre quimissorvem em eletrodos metálicos. Por exemplo, os tióis e os dissulfetos se adsorvem espontaneamente em ouro. O grupamento tiol também são quimissorvidos em prata, cobre, platina e mercúrio (EDWARDS; BERGREN; PORTER, 2007). No entanto, os eletrodos de ouro são mais utilizados (BECKER *et al.*, 2008; EVANS; NICHOLSON, 2005; MERLI *et al.*, 2016; SHERVEDANI; MOZAFFARI, 2005).

Pelo método de quimissorção podem ser preparadas camadas monomoleculares, conhecidas como monocamadas auto-organizadas (SAMs do inglês *self-assembled monolayer*). Estas camadas podem ser usadas para transmitir a função desejada ao eletrodo diretamente ou podem servir de base para arquiteturas de eletrodos mais complexas (EDWARDS; BERGREN; PORTER,

2007). A técnica de adsorção é bastante empregada devido a simplicidade, no entanto apresenta a desvantagem de produzir no máximo uma monocamada do modificador imobilizado, limitando a faixa de resposta linear. Além disso, a adsorção é um processo de equilíbrio, podendo ocorrer a dessorção do modificador para o meio, durante sua utilização, resultando em perda de reprodutibilidade (SOUZA, 1997).

Outra forma de imobilizar o agente modificador à superfície do eletrodo é através de ligações covalentes, na qual o modificador pode ser ligado covalentemente aos grupos funcionais existentes na superfície do substrato metálico (PEREIRA; SANTOS; KUBOTA, 2002). A superfície metálica geralmente é pré-tratada, por exemplo, por uma reação oxidativa, a fim de formar os grupamentos funcionais. A superfície é então tratada com o agente de ligação e o componente desejado (BARD; FAULKNER, 2000).

Existem duas formas de modificação covalente para eletrodos de carbono: reações químicas e eletroquímicas. Grupos funcionais comuns em eletrodos de carbono incluem ácidos carboxílicos, alcoóis e cetonas. A maioria dos métodos químicos emprega grupo ácido carboxílico ou hidroxila, enquanto a modificação eletroquímica pode ocorrer por reações diretas com átomos de carbono de superfície aromática (EDWARDS; BERGREN; PORTER, 2007). A modificação eletroquímica dos eletrodos de carbono pode ser realizada através da oxidação de aminas e arilacetatos, redução de sais de diazônio e oxidação do eletrodo em presença de alcoóis (DOWNARD, 2000).

A imobilização por ligação covalente é bastante estável em relação aos demais métodos, contudo requer maior tempo para realização, além de ser difícil de executar. Assim como a modificação por adsorção, esta metodologia também gera coberturas com no máximo uma monocamada imobilizada (PEREIRA; SANTOS; KUBOTA, 2002).

Modificações utilizando filmes poliméricos possibilitam a imobilização de muitas camadas da espécie ativa o que resulta na ampliação da resposta eletroquímica (SOUZA, 1997). A camada polimérica pode ser formada sobre a superfície do eletrodo a partir de soluções de polímeros pré-formados ou através de polimerização *in situ* a partir de unidades monomérica. Os métodos que começam com o polímero dissolvido incluem revestimento por evaporação do solvente após uma gota da solução ser dispersa sobre a superfície do eletrodo e imersão do

eletrodo na solução, seguida da adsorção do polímero e evaporação do solvente. Partindo do monômero, podem-se produzir filmes por polimerização térmica, eletroquímica, plasma ou fotoquímica (BARD; FAULKNER, 2000; EDWARDS; BERGREN; PORTER, 2007).

Os filmes poliméricos podem conferir características específicas à modificação de acordo com as propriedades do polímero utilizado. Diferentes tipos de polímeros podem ser usados para modificar as superfícies dos eletrodos. Para este fim, quatro classes são identificadas: redox, troca iônica, condutor e não-condutor. As três primeiras classes de polímeros podem participar em eventos de transferência de elétrons, enquanto os polímeros não-condutores são usados para criar barreiras físicas seletivas (EDWARDS; BERGREN; PORTER, 2007). Nafion, sulfonato de poliestireno e polivinilpiridina são exemplos de polímeros de troca iônica. Polipirrol, polietileno e polianilina são polímeros condutores (BARD; FAULKNER, 2000).

Um compósito é uma mistura de componentes, portanto outra forma de preparar um eletrodo quimicamente modificado é simplesmente misturar o agente modificador com o material base do eletrodo. Esta técnica é adequada para modificar eletrodos à base de carbono em pó (grafite, negro de carbono, etc.) como exemplo os eletrodos de pasta de carbono (SOUZA, 1997). Uma das vantagens da pasta de carbono para construção de eletrodos sólidos é a possibilidade de modificação interna do material eletródico, diferente do que ocorre com os materiais convencionais, em que a modificação ocorre apenas na superfície. Além disso, também apresenta facilidade de renovação da superfície (PEREIRA; SANTOS; KUBOTA, 2002).

3.2. Urânio

O urânio é um elemento da série dos actinídeos que em seu estado refinado é um metal de cor prata, maleável, dúctil e muito denso (KEITH; FAROON; FOWLER, 2007). Nas rochas e minérios, este elemento não é encontrado no estado metálico, mas geralmente ocorre em minerais como uraninita, carnotita, euxenita, pechblenda, entre outros (INB, 2019). O urânio no ambiente ocorre naturalmente como três isótopos radioativos: ^{238}U (99,27%), ^{235}U (0,72%) e ^{234}U (0,005%), mas outros

isótopos podem ser sintetizados (ATSDR, 2013). O urânio apresenta vários estados de oxidação (+2, +3, +4, +5 e +6), sendo os mais comuns U(IV) e U(VI) (mais estável). O U (VI) geralmente está associado ao oxigênio formando a uranila, (UO_2^{2+}) (KEITH; FAROON; FOWLER, 2007).

Por se tratar de um elemento de ocorrência natural no solo, o urânio pode estar presente nos alimentos, na água e no ar. As concentrações ambientais são função da sua distribuição diferencial em minerais e pela sua redistribuição por processos naturais (dissolução, erosão do vento e da água, precipitação, ação vulcânica) e pelas atividades humanas (exploração do minério e/ou processamento do urânio), sendo que a última contribui decisivamente para aumentar a exposição humana a esse elemento, sobretudo, através da contaminação de alimentos e água (ATSDR, 2013).

A absorção do urânio é baixa em todas as vias de exposição (inalação, oral e cutânea), mas quando absorvido, sua distribuição e eliminação são consideradas independentes da via de exposição e dependentes da solubilidade (KEITH; FAROON; FOWLER, 2007). Em todas as vias de exposição, o urânio distribui-se através do sangue por todo o corpo e é rapidamente absorvido pelos tecidos ou excretado na urina (ATSDR, 2013). Geralmente está na forma de íon uranila (UO_2^{2+}) nos fluidos corporais, podendo formar complexos com os ânions citrato ou bicarbonato ou com as proteínas plasmáticas (KEITH; FAROON; FOWLER, 2007). O urânio tende a concentrar-se em locais específicos aumentando o risco de câncer ósseo, câncer de fígado e doenças do sangue devido à sua radioatividade (ATSDR, 2013). O maior risco para a saúde causada pela toxicidade do urânio é a probabilidade de danos à estrutura dos rins, o que pode causar insuficiência renal aguda (SANTOS *et al.*, 2010).

A legislação brasileira através da Resolução nº 357 de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), determina padrões de qualidade da água de acordo com o tipo e classe. O padrão para águas doce (classes 1 e 3) destinadas ao abastecimento para consumo humano estabelece o valor máximo de urânio de $20 \mu\text{g L}^{-1}$. Enquanto que para águas salinas (classe 1) destinadas a recreação, o valor máximo de U é de $500 \mu\text{g L}^{-1}$. Os órgãos reguladores internacionais como a Organização Mundial da Saúde e a Agência de Proteção Ambiental dos EUA instituem que a concentração máxima deste elemento em água potável seja de $30 \mu\text{g L}^{-1}$ (EPA, 2001; WHO, 2012).

O método oficial para quantificação de urânio em amostras de água potável utiliza a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) (AOAC, 2000; APHA, 2012; ASTM, 2016). Além desta, outras técnicas espectroanalíticas também são utilizadas para determinação de urânio como espectrometria de absorção molecular com arsenazo (III) (KHAN; WARWICK; EVANS, 2006) e ICP OES (YOUSEFI *et al.*, 2009).

Estas técnicas apresentam algumas desvantagens, como necessidade de pré-concentração do analito, interferência de outros elementos (tório, ferro, zircônio e matéria orgânica), emprego de reagentes tóxicos, necessidade de extração com solventes e a execução da análise envolve muitas etapas, no caso da espectrometria de absorção molecular. Elevado custo de aquisição/operação e interferência de outros elementos (cálcio, ferro, vanádio, tório e zircônio), são algumas desvantagens para a técnica de IPC OES (SANTOS *et al.*, 2010).

3.3. Voltametria aplicada à quantificação de urânio

Os métodos eletroanalíticos também são uma alternativa para determinação de urânio em água devido aos baixos limites de detecção alcançados. A técnica eletroquímica mais comum para a determinação de baixas concentrações de urânio em meio aquoso é a Voltametria Adsorptiva de Redissolução (AdSV, do inglês *Adsorptive Stripping Voltammetry*) que envolve uma etapa de deposição/acúmulo do analito por adsorção na superfície do eletrodo utilizando-se compostos como ligantes que tenha a capacidade de formar complexos (metal-ligante) que são adsorvidos no eletrodo (BARD; INZELT; SCHOLZ, 2008). Diferentes eletrodos e ligantes têm sido aplicados para quantificação de U por AdSV são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Voltametria adsortiva de redissolução aplicada na determinação de U em amostras de água.

Eletrodo	Ligante	Faixa linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Referência
Hg	1-metil-3-(p-carboxifenil) triazeno 1- óxido	0,35 – 1,75 (120 s)	3×10^{-3} (120 s)	OLIVEIRA, 2016
Liga Sn e Bi	Cupferron e difenilguanidina (auxiliar de adsorção)	0,12 – 7,14 (30 s)	0,06 (30 s)	ZHANG <i>et al.</i> , 2015
Filme de Hg renovável/ Base Ag	Ácido Cloranílico	0,09 – 60 (20 s)	0,09 (20 s)	PIECH; BAŚ; KUBIAK, 2007
Hg	Cupferron	0,04 – 4,76 (60 s)	0,04 (60 s)	GRABARCZYK; KOPER, 2011
Microeletrodo impresso de grafite	Propil galato	0,005 – 10 (200 s)	5×10^{-4} (200 s)	KHADRO; JAFFREZIC-RENAULT, 2010
Hg	Hidrazida do ácido 3-hidróxi-2-naftóico	0,24 – 119 (120 s)	0,18 (120 s)	SHAHLAEI; GHOLIVAND; POURHOSSEIN, 2009
Filme de Pb/GCE	Cupferron	0,12 – 4,76 (180 s)	0,05 (180 s)	KOROLCZUK; TYSZCZUK; GRABARCZYK, 2007
Filme Bi/GCE	Cupferron	1 – 9 (180 s)	0,1 (480 s)	KEFALA; ECONOMOU; VOULGAROPOULOS, 2006
Hg	Ácido Dipicolínico	0,24 – 28,56 (150 s)	0,06 (150 s)	GHOLIVAND; NASSAB; FAZELI, 2005
Filme Bi/ Fibra de carbono	Cupferron	10 – 50 (120 s)	0,3 (600 s)	LIN <i>et al.</i> , 2005

Como pode ser observado, os métodos adsortivos propostos para quantificação de U são muito sensíveis. No entanto, na maioria destes utiliza-se como eletrodo de trabalho o mercúrio e/ou como ligante o cupferron, ambos tóxicos. Devido à crescente preocupação em relação à toxicidade, ao manuseio e à eliminação do mercúrio e seus sais, tem havido uma tendência para o uso de eletrodos livres de mercúrio (NASSAB *et al.*, 2015). Assim como tem se buscado o

emprego de ligantes alternativos, que não sejam nocivos à saúde humana e ao ambiente, ou desenvolvimento de métodos que não necessitem o uso destes.

Neste sentido os eletrodos quimicamente modificados (CME, do inglês *Chemically Modified Electrodes*) têm sido utilizados alternativamente. Os CME são eletrodos com espécies quimicamente ativas imobilizadas em sua superfície a fim de obter uma função eletroquímica inexistente ou de difícil alcance usando os eletrodos convencionais (EDWARDS; BERGREN; PORTER, 2007). A Tabela 2 apresenta um resumo dos métodos para quantificação de U por voltametria utilizando eletrodos modificados.

Tabela 2 - Eletrodos modificados e suas principais características analíticas empregados na quantificação de U por voltametria.

Modificação/Eletrodo	Técnica	Faixa Linear* ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LD* ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)	Referência
Óxido de grafeno carboxilado/GCE	SWV	11,90 – 1190 (3600s)	NI	NI	ZIÓŁKOWSKI; GÓRSKI; MALINOWSKA, 2017
Ácido 11-mercaptopundecilfosfônico/Ouro	DPAAdSV	0,7 – 50 (400 s) 0,3 – 4 (1000 s)	0,3 (400 s) 0,1 (1000 s)	85 – 117	MERLI <i>et al.</i> , 2016
Polímero impresso com íon uranila via sol-gel/ CPE	DPCSV	0,48 – 71,4 (300s)	0,07 (300 s)	98,6 – 103,9	GÜNEY; GÜNEY, 2016
Ácido n-fenilantranílico eletropolimerizado/GCE	DPCSV	0,50 – 35,7 (400s)	0,19 (400 s)	98 -101	NASSAB <i>et al.</i> , 2015
Oligonucleotídeos/Ouro – utiliza marcador redox: azul de metileno	SWV	11,9 – 238 (300 s)	11,9 (300 s)	NI	ZIÓŁKOWSKI <i>et al.</i> , 2012
N,N'-bis(salicilideno)-2-hidroxi-fenilmetanodiamina-CNT/CPE	DPV	0,48 – 142,8	0,05	91 -103	GHOREISHI <i>et al.</i> , 2012
ácido 6-o-palmitoil-L-ascórbico/Grafite	DPV	2,7 - 67,5 (600 s)	1,8 (600 s)	102 - 107	DIMOVASILIS; PRODRMIDIS, 2011

grupamento fosfato/ Ouro	SWV	238 – 2380 (1200 s)	NI	NI	BECKER; TOBIAS; MANDLER, 2009
MWNTC-Nafion/GCE	SWASV	1,19 – 28,56 (780s)	0,24 (1000 s)	98 - 101	GOLIKAND <i>et al.</i> , 2009
Monocamada automontada de ácido (carbamoiloxi)fosfônico o em sílica mesoporosa/CPE	SWASV	25 – 500 (300 s)	25 (300 s)	NI	YANTASEE <i>et al.</i> , 2004

* o valor entre parênteses é referente ao tempo de deposição ou adsorção;

LD – limite de detecção;

NI – não informado;

GCE – eletrodo de carbono vítreo;

EPC – eletrodo de pasta de carbono;

SWASV - Voltametria de redissolução anódica por onda quadrada (do inglês *Square Wave Anodic Stripping Voltammetry*);

DPCSV – Voltametria de redissolução catódica por pulso diferencial (do inglês *Differential Pulse Cathodic Stripping Voltammetry*)

DPAdSV – Voltametria adsortiva de redissolução por pulso diferencial (do inglês *Differential Pulse Adsorptive Stripping Voltammetry*);

SWCSV – Voltametria de redissolução catódica por onda (do inglês *Square Wave Cathodic Stripping Voltammetry*).

O método voltamétrico proposto por Dimovasilis e Prodromidis (2011) consistia de duas etapas realizadas em pH diferentes. Na primeira o U era acumulado na superfície do eletrodo pela formação do complexo com ácido ascórbico em pH 4,3. Na segunda etapa o U era reduzido por voltametria de pulso diferencial (DPV, do inglês *Differential Pulse Voltammetry*) em pH 3,4. O eletrodo de grafite foi modificado aplicando 10 µL da solução de ácido 6-o-palmitoil-L-ascórbico em acetona com posterior evaporação do solvente a temperatura ambiente por 2 horas. A adsorção do modificador na superfície do eletrodo foi atribuída a interações hidrofóbicas entre a superfície do eletrodo de grafite e a cadeia do ácido palmítico (hidrofóbica), ficando o ácido ascórbico exposto para o lado do eletrólito, disponível para complexação do U.

A detecção do U utilizando o sensor modificado com óxido de grafeno carboxilado desenvolvido por Ziółkowski, Górski e Malinowska (2017) se baseou na mudança de corrente do marcador redox cloreto de hexaaminorutênio (III) na presença do íon uranila. Inicialmente uma alta corrente foi registrada relativa a

redução do marcador, após a exposição do sensor ao U essa corrente reduz devido a formação de complexo deste com o grupamento carboxila. O mesmo princípio foi empregado utilizando o eletrodo de ouro modificado com oligonucleotídeo de DNA thiolado, entretanto neste o marcador usado foi o azul de metileno (ZIÓŁKOWSKI *et al.*, 2012). Os eletrodos modificados com DNA mostraram boa seletividade em relação ao UO_2^{2+} , porém os cátions Pb^{+2} e Ca^{+2} apresentaram efeito interferente, reduzindo a corrente relativa a redução do marcador em aproximadamente 10 %.

No geral as modificações envolvendo eletrodos de ouro se baseiam na capacidade do enxofre em quimissorver neste metal para formar as camadas automontadas. Em algumas modificações a cisteamina foi utilizada como um agente de ligação entre a superfície do eletrodo e o modificador (BECKER *et al.*, 2008). Nos casos em que o próprio modificador possuía enxofre em sua estrutura, este era imobilizado diretamente na superfície do eletrodo (BECKER; TOBIAS; MANDLER, 2009; EVANS; NICHOLSON, 2005; MERLI *et al.*, 2016).

O filme compósito de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT, do inglês *multi-walled carbon nanotubes*) e nafion utilizado por Golikand *et al.* (2009) utilizado na modificação do GCE promoveu aumento da corrente de redução do U quando comparado com eletrodo sem modificação. O GCE foi modificado dispersando 20 μL da dispersão de MWNTC em nafion e a secagem foi realizada a 35 °C.

A modificação empregada por Nassab *et al.* (2015) envolveu a eletropolimerização do ácido n-fenilantranílico sob a superfície do GCE. A eletropolimerização foi realizada na presença do monômero em solução e aplicando-se 75 ciclos de CV na faixa de potencial entre 0 e 0,8 V na velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} . A concentração do monômero e o número de ciclo foram otimizadas no estudo. No método voltamétrico, o U acumulado no filme sem aplicar potencial foi posteriormente reduzido por DPV e o eletrodo regenerado em solução de carbonato de sódio 10%.

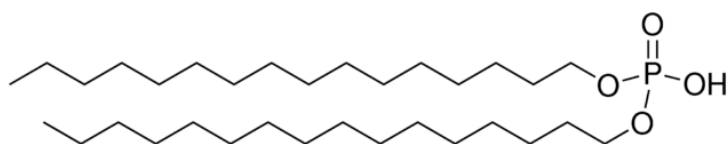
As modificações citadas anteriormente envolviam imobilização do modificador na superfície do eletrodo, mas este também pode ser misturado ao substrato dos eletrodos, como nos eletrodos de pasta de carbono (CPE do inglês, *Carbon Paste Electrode*) feitos à base de carbono em pó. Ghoreishi *et al.* (2012) desenvolveram um eletrodo compósito sólido à base de grafite modificado com uma base de Schiff *N,N'*-bis(salicilideno)-2-hidroxi-fenilmetanodiamina e nanotubos de carbono, que foi

utilizado na quantificação de urânio em água por DPV. Yantasee *et al.* (2004) propuseram a modificação do CPE com sílica mesoporosa funcionalizada com ácido (carbamoiloxi)fosfônico e, segundo o autor, a elevada área superficial da sílica permite obter uma alta densidade superficial dos grupos funcionais provenientes da monocamada do ácido, resultando no aumento da sensibilidade do sensor. No estudo de Güney e Güney (2016), um sensor eletroquímico para determinação seletiva de íon de uranila foi desenvolvido baseado na associação do eletrodo de pasta de carbono com polímero impresso com íon uranila (obtido pelo processo sol-gel).

3.4. DHP

O dihexadecil hidrogenofosfato (DHP) é um surfactante aniônico, formado por um grupo fosfato (parte polar) ligado a duas longas cadeias de hidrocarbonetos (parte apolar) conforme Figura 1 (WU; HU, 2007). Apesar de ser insolúvel em água, o DHP pode ser disperso nesta por agitação ultrassônica (WU, 2009), que promove a formação de estruturas de bicamadas fechadas denominadas de vesículas (SANZ-MEDEL *et al.*, 1999). Estas vesículas oferecem um grande número de locais de solubilização de moléculas e partículas (SANZ-MEDEL *et al.*, 1999). Além disso, filmes estáveis podem ser obtidos a partir destas dispersões, após evaporação do solvente forma-se um filme de multi-bicamadas automontadas sobre a superfície do eletrodo (WU; HU, 2007).

Figura 1 - Estrutura molecular do DHP.



Devido a estas características o DHP tem sido muito utilizado no desenvolvimento de sensores, biosensores e eletrodos modificados (DENG; FENG; FEI, 2011; GARCIA *et al.*, 2013; IBÁÑEZ-REDÍN *et al.*, 2018; WU; SUN; HU, 2003; YAO *et al.*, 2006). Em geral, o DHP é usado para dispersar nanomateriais em água e imobilizar estes na superfície do eletrodo melhorando a transferência de elétrons,

como nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT, do inglês *multi-walled carbon nanotubes*) (GARCIA *et al.*, 2013; GENG *et al.*, 2009; VICENTINI *et al.*, 2014), *carbon black* (CB) (DENG; FENG; FEI, 2011; DEROCO; ROCHA-FILHO; FATIBELLO-FILHO, 2018; HU *et al.*, 2010; MACIEL *et al.*, 2018), nanopartículas de ouro (WU; HU, 2007; YU *et al.*, 2008), nanopartículas de platina (ZHENG *et al.*, 2012); nanopartículas de MnO₂ (YAO *et al.*, 2006) e nanopartículas TiO₂ (WU, 2009). Enzimas e proteínas também podem ser imobilizadas em eletrodos utilizando DHP (IBÁÑEZ-REDÍN *et al.*, 2018; SHAN *et al.*, 2008; WU; HU, 2007).

Modificações de eletrodos utilizando nanomateriais e DHP foram aplicados na determinação de diferentes analitos. Por exemplo, analitos de interesse agrícola, como herbicidas, pesticidas e inseticidas. Garcia *et al.* (2013) desenvolveram método analítico utilizando MWCNT-DHP/GCE para determinação de paraquate em amostras de água por SWV. Wu (2009) propôs um sensor para detecção do pentaclorofenol, um inseticida utilizado no tratamento de madeira, empregando uma dispersão de nanopartículas de MnO₂ em DHP na modificação do GCE. A detecção de metil paration, um pesticida organofosforado, foi relatada por Shi *et al.* (2013) utilizando filme de DHP com CB.

Na maioria dos estudos apresentados na literatura, o DHP é utilizado na detecção de fármacos (ARDILA *et al.*, 2014; VICENTINI *et al.*, 2014; YU *et al.*, 2008; ZHANG, 2006). Deroco, Rocha-Filho e Fatibello-Filho (2018) desenvolveram um método para determinação simultânea de amoxicilina (antibiótico) e nimesulida (anti-inflamatório) em amostras de urina e água, empregando o sensor eletroquímico CB-DHP/GCE, com objetivo de auxiliar em estudos farmacocinéticos e de diagnóstico clínico, bem como para monitorar as águas residuais. O mesmo sensor também foi empregado na detecção de outro antibiótico (eritromicina) em amostras de mel, que é comumente usado pelos apicultores a fim de proteger as abelhas de doenças bacterianas e minimizar o risco de infecção (HU *et al.*, 2010).

Outra importante aplicação do DHP foi proposta por Maciel *et al.* (2018). Neste estudo foi empregada a Voltametria de Micropartículas Imobilizadas (VIM) na determinação de eugenol em amostras de óleo essencial de cravo, usado no fortalecimento de unhas. O padrão de eugenol e as amostras contendo o analito foram imobilizados na superfície do GCE utilizando dispersão de CB e DHP e a quantificação foi feita por SWV.

Em análise elementar, foi relatado na literatura o estudo de Deng, Feng e Fei, (2011), no qual GCE modificado com CB-DHP foi utilizado combinado com violeta de alizarina para a determinação de zircônio (Zr) por AdSV. O método desenvolvido foi utilizado na análise de amostras de minério. Nas condições otimizadas, o limite de detecção alcançado foi de $4,0 \times 10^{-12}$ mol L⁻¹ utilizando 180 s de deposição. O sensor desenvolvido CB-DHP/GCE provou ser muito estável e reprodutível.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Instrumentação

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas usando uma célula de três eletrodos. O carbono vítreo modificado com filme de DPH e *carbon black* foi usado como eletrodo de trabalho, uma haste de platina e Ag/AgCl (KCl_3 mol L^{-1}) foram utilizados como contra-eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. As medidas voltamétricas foram realizadas utilizando um Potenciostato/Galvanostato PGSTAT 204 acoplado a um Eletrodo de Disco Rotatório RDE-2 com controlador de velocidade de rotação (Autolab, Holanda). Os experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS, do inglês *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) foram feitos usando Potenciostato/Galvanostato PGSTAT 302N equipado com o Módulo de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica FRA32M (Autolab, Holanda). Ambos potenciostatos foram controlados pelo software Nova 2.1.

Os demais equipamentos utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram: Sistema de Ultrapurificação de água Direct-Q® 3 UV (Millipore, Alemanha); Medidor de pH de bancada HI2221 (Hanna Instruments, Brasil); Lixadeira/Politriz simples (Entex, Brasil); Banho ultrassônico (Cristófoli, Brasil); Balança Analítica AUW220D (Shimadzu, Japão); Micropipetas de volume variável de 0,1 a 10 μL (Eppendorf, Alemanha), 10 a 100 μL , 100 a 1000 μL e de 1 a 10 mL (HTL, Polônia). Também foram utilizados 2 equipamentos do Centro de Microscopia Eletrônica da Zona Sul (CEME-Sul) da FURG: Microscópio Eletrônico de Varredura JSM-6610 LV (Jeol, Japão) e Metalizador Desk V (Denton Vacuum, Estados Unidos).

4.2. Reagentes e Soluções

Os reagentes utilizados nos experimentos foram de grau analítico: ácido acético (Neon, Brasil), ácido nítrico (Synth, Brasil), ácido sulfúrico (Synth, Brasil), ácido cítrico (Dinâmica, Brasil), acetato de sódio (Sigma-Aldrich, EUA), citrato de sódio (Synth, Brasil), cloreto de potássio (Sigma-Aldrich, EUA) e ferrocianeto de potássio (Isofar, Brasil). Na modificação do eletrodo de trabalho foram utilizados:

dihexadecil hidrogenofosfato (DHP) (Sigma-Aldrich), *carbon black* (VXC72R cedido pela empresa Cabot Corporation), nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT, do inglês *multi-walled carbon nanotube*) (cedido pelo Laboratório de Nanomateriais - UFMG) e grafite em pó (Synth, Brasil).

As soluções utilizadas foram preparadas com água ultrapura. As soluções de urânio foram preparadas a partir de uma solução padrão de urânio 1000 mg L^{-1} (Specsol, Brasil). As soluções do tampão acetato (concentrações de 0,1, 0,15 e 0,2 mol L^{-1} e com pH 3,6, 4,6 e 5,6) avaliados foram preparadas a partir de soluções de ácido acético e acetato de sódio (ambas 1 mol L^{-1}). O tampão citrato 0,1 mol L^{-1} (pH 5,6) foi preparado a partir de soluções de citrato de sódio e ácido cítrico (ambas $0,1 \text{ mol L}^{-1}$).

Os MWCNT foram funcionalizados quimicamente através do tratamento com uma mistura de ácido nítrico e ácido sulfúrico na proporção de 3:1 (v/v). Os MWCNT e a mistura de ácido foram mantidos sob agitação por 12 horas a temperatura ambiente. Posteriormente, a suspensão foi filtrada, o sólido foi lavado com água ultrapura até atingir pH 7 e então, foi seco a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h (JANEGITZ *et al.*, 2009).

4.3. Limpeza das vidrarias

As vidrarias utilizadas nas análises foram descontaminadas por imersão em uma solução de ácido nítrico (HNO_3) 10% (v/v) durante 24 horas e posteriormente lavadas com água ultrapura. As células voltamétricas foram mantidas em solução de HNO_3 20% (v/v) e antes de serem utilizadas lavadas com água ultrapura.

4.4. Desenvolvimento do eletrodo de trabalho

4.4.1. Preparo das dispersões

As dispersões utilizadas na modificação do eletrodo de carbono vítreo foram preparadas utilizando DHP e três diferentes materiais condutores: grafite, MWCNT e CB. As dispersões contendo 1 mg de DHP e 1 mg de material condutor em 1 mL de água ultrapura, foram mantidas sob agitação ultrassônica até obter dispersão homogênea (MACIEL *et al.*, 2018).

4.4.2. Modificação do eletrodo de carbono vítreo

Antes da modificação a superfície dos GCE foi polida com auxílio de uma politriz, utilizando pano para polimento metalográfico (Teclago, Brasil) e suspensão de alumina 0,05 μm (Teclago, Brasil). Posteriormente foram lavados com água ultrapura e submetidos à limpeza com álcool isopropílico e água ultrapura em banho ultrassônico por 2 minutos em cada etapa.

O eletrodo foi modificado via *drop coating*, que consiste na deposição de um volume da dispersão (6 μL) sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo (3 mm de diâmetro), seguido da evaporação do solvente em dessecador a temperatura ambiente por 2 horas.

4.4.3. Caracterização morfológica e eletroquímica dos GCE modificados

A morfologia dos filmes formados a partir das dispersões foi caracterizada através de imagens obtidas utilizando Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Para realização desta análise, duas gotas das dispersões foram colocadas em lamínulas de vidro e, estas foram fixadas com fita de carbono dupla face sobre os *stubs* (porta-amostra). Após evaporação do solvente em dessecador, os filmes foram recobertos com ouro, utilizando o metalizador Desk V durante 120 s a uma corrente de 50 mA. As imagens do MEV foram adquiridas com uma tensão de aceleração de 25 kV.

Os eletrodos modificados foram caracterizados eletroquimicamente, quanto a resistência a transferência de carga, através da EIS utilizando como sonda redox o $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Os espectros de impedância foram obtidos em solução de KCl 0,1 mol L^{-1} contendo 1 mmol L^{-1} $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, utilizando amplitude de 10 mV, faixa de frequência de 100 kHz a 100 mHz e potencial de meia onda ($E_{1/2}$) do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$. A partir do ajuste dos espectros utilizando o circuito elétrico equivalente de Randles foram obtidos os valores de resistência da solução (R_s) e a resistência a transferência de carga (R_{tc}). Os valores da constante de velocidade de transferência de elétrons (k°) foram determinados a partir dos valores de R_{tc} e utilizando a equação 1, assumindo o processo de transferência de um elétron:

$$k^0 = \frac{RT}{F^2AR_{tc}C} \quad (1)$$

onde C é a concentração de $K_4[Fe(CN)_6]$, A é a área geométrica do eletrodo (0,071 cm^2), R (8,314 J mol^{-1}), T (298 K) e F (96485 C mol^{-1}).

A avaliação eletroquímica dos eletrodos modificados na resposta voltamétrica do urânio foi feita utilizando a Voltametria de Redissolução Catódica por Onda Quadrada (SWCSV, do inglês *Square Wave Cathodic Stripping Voltammetry*). As condições experimentais utilizadas na SWCSV foram: $E_{inicial} = 0,1$ V, $E_{final} = -0,7$ V, $E_{step} = 2$ mV, frequência = 25 Hz, amplitude = 50 mV, potencial de deposição (E_{dep}) = 0,1 V, tempo de deposição (t_{dep}) = 10 s. As medidas foram realizadas em tampão acetato 0,1 mol L^{-1} pH 4,6 contendo 10 mg L^{-1} de urânio, sem a presença de oxigênio. Além dos eletrodos modificados, também se avaliou a resposta empregando o GCE sem modificação.

A voltametria cíclica (CV, do inglês *Cyclic Voltammetry*) foi empregada na investigação do comportamento eletroquímico do U utilizando o eletrodo DHP-CB/GCE, para isso foram feitas varreduras de -0,8 a 0,35 V, com velocidades de 10 a 100 $mV s^{-1}$ e de 100 a 1000 $mV s^{-1}$. Através da CV também foi avaliada a estabilidade da resposta de U em DHP-CB/GCE, foram realizados 50 ciclos com a velocidade de 50 $mV s^{-1}$ na faixa de -0,7 a 0,3 V. Em ambos os casos foi utilizada uma concentração de 40 mg L^{-1} de U em tampão acetato 0,15 mol L^{-1} pH 5,6.

4.5. Otimização dos parâmetros experimentais

Utilizando o eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de dihexadecil hidrogenofosfato e *carbon black* (DHP-CB/GCE) e a técnica SWCSV, com os mesmos parâmetros usados na avaliação dos eletrodos modificados, foi estudado o volume de imobilização (6, 7 e 8 μL), o efeito do pH do tampão acetato (3,6, 4,6 e 5,6), do tipo de eletrólito suporte (tampão acetato e tampão citrato) e da concentração do tampão acetato (0,1, 0,15 e 0,2 mol L^{-1}).

Duas técnicas voltamétricas foram avaliadas na determinação do urânio: SWCSV e Voltametria de Redissolução Catódica por Pulso Diferencial (DPCSV, do inglês *Differential Pulse Cathodic Stripping Voltammetry*). Os parâmetros da SWCSV estudados foram frequência (5 a 45 Hz) e amplitude (25 a 125 mV). Enquanto pela técnica DPCSV foram avaliados E_{step} (1 a 5 mV), amplitude (40 a 120 mV) e tempo

de modulação (15 a 35 ms). Utilizando a técnica mais sensível, foram avaliados o potencial de deposição (-0,2 a 0,1 V) e o tempo de deposição (20 a 240 s).

4.6. Validação do método

A validação do método proposto foi feita através da avaliação dos parâmetros de mérito: sensibilidade (avaliação dos interferentes), linearidade, limites de detecção e quantificação, precisão (repetibilidade) e exatidão (recuperação) de acordo com documento do INMETRO (2018).

Para determinação dos limites de detecção e quantificação instrumentais analisou-se 10 vezes o eletrólito (tampão acetato 0,15 mol L⁻¹ pH 5,6) e o valor de corrente obtido para o sinal do potencial de pico (E_p) do U foi utilizado para os cálculos, através das equações 2 e 3:

$$LD = 3,3 s/b \quad (2)$$

$$LQ = 10 s/b \quad (3)$$

Onde, s é o desvio padrão da resposta do branco e b a inclinação (coeficiente angular) da curva analítica.

A avaliação da precisão e da exatidão foi realizada através de ensaios de fortificação do U (50, 100 e 150 $\mu\text{g L}^{-1}$) em água ultrapura utilizando 3 eletrodos de DHP-CB/GCE preparados no mesmo dia, totalizando 9 determinações conforme recomendado pela ANVISA (2017).

O método de calibração empregado foi o de adição de padrão, por meio de 5 adições sucessivas de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de U na célula voltamétrica (50 μL de uma solução de 10 mg L⁻¹ de U).

4.7. Correção da linha de base

Os voltamogramas obtidos neste trabalho foram submetidos à correção de linha de base utilizando a ferramenta disponível no software NOVA 2.1. Para as medidas realizadas por SWCSV e DPCSV a correção foi realizada utilizando a média móvel (*moving average*).

4.8. Análise estatística

A análise estatística foi realizada utilizando o software Statistica. Os resultados foram expressos pela média e avaliadas por análise de variância (ANOVA) e comparadas pelo teste de Tukey, utilizando nível de confiança de 95%.

4.9. Gerenciamento dos resíduos químicos perigosos

Os resíduos químicos gerados no desenvolvimento deste projeto foram segregados e identificados no laboratório conforme as normas desta universidade. O recolhimento e destinação final dos resíduos químicos foram feitos por empresa especializada contratada pela FURG.

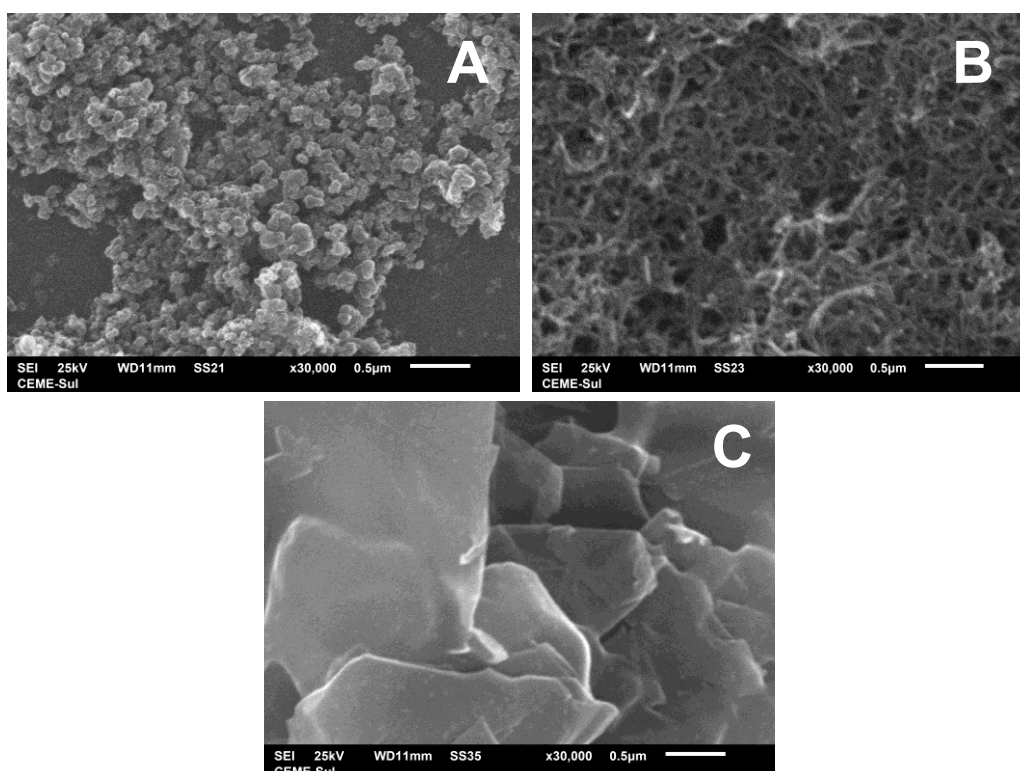
5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1. Caracterização e avaliação dos GCE modificados

5.1.1. Caracterização morfológica dos GCE modificados

A morfologia dos filmes formados a partir das dispersões de DHP contendo os diferentes materiais condutores (CB, MWCNT funcionalizado e grafite) foi analisada utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A observação das micrografias apresentadas na Figura 2 possibilita avaliar as superfícies dos eletrodos modificados.

Figura 2 – Micrografias obtidas por MEV dos filmes de DHP contendo como material condutor *carbon black* (A), MWCNT funcionalizado (B) e grafite (C).



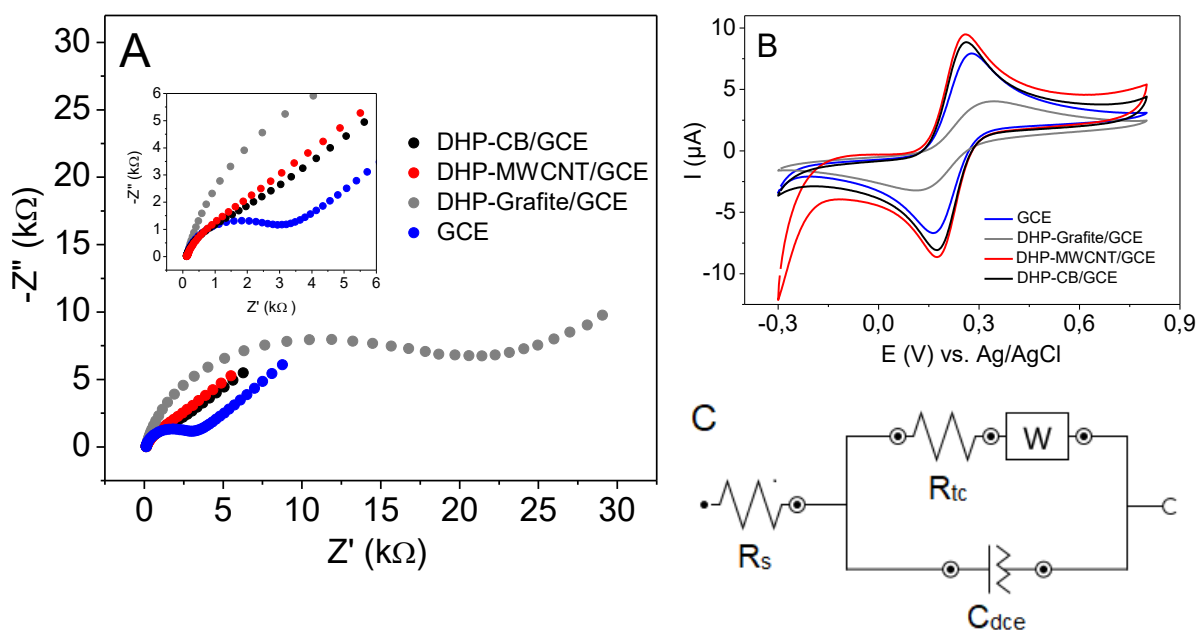
Analisando a morfologia do filme de DHP e CB (Figura 2A) observamos partículas esféricas combinadas formando aglomerados. A estrutura apresentada condiz com o descrito na literatura para o CB, as partículas esféricas são denominadas partículas primárias, enquanto os aglomerados destas partículas, de

agregados (LÁZARO *et al.*, 2011). Na Figura 2B observamos estruturas tubulares entrelaçadas, característica do MWCNT (CHAIWAMONGKHOL *et al.*, 2017; SHAHROKHIAN; HAFEZI-KAHNAMOUEI, 2018). Em ambas as imagens se observam estruturas nanométricas, enquanto na Figura 2C têm-se o grafite, estruturas planas sobrepostas com dimensões em micrometros (PHILLIPS *et al.*, 2017). No filme de DHP com grafite, notavelmente tem-se uma área superficial menor quando comparada com os filmes contendo CB e MWCNT funcionalizados.

5.1.2. Caracterização eletroquímica dos GCE modificados

A espectroscopia de impedância eletroquímica foi empregada para investigar as alterações relacionadas à transferência de elétrons através da superfície do eletrodo devido à presença dos diferentes materiais condutores empregados. As Figuras 3A e B mostram os diagramas de Nyquist e os voltamogramas cíclicos para as medidas de impedância utilizando o eletrodo de carbono vítreo sem modificação (GCE) e modificados com DHP contendo CB, MWCNT funcionalizado e grafite (DHP-CB/GCE, DHP-MWCNT/GCE e DHP-grafite/GCE, respectivamente).

Figura 3 – Diagrama de Nyquist (A), voltamograma cíclico (B) para as medidas de EIS dos eletrodos GCE, DHP-CB/GCE, DHP-MWCNT/GCE e DHP-grafite/GCE em solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $1 \text{ mmol L}^{-1} \text{ K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ e circuito elétrico equivalente (C).



Analisando a Figura 3A, observa-se que o GCE sem modificação apresentou o formato típico do Diagrama de Nyquist associado às reações eletroquímicas, com um único semicírculo na região de alta frequência relacionado ao processo de transferência de carga (cinético) e uma região linear em baixas frequências, atribuída ao processo difusional (CARVALHO; ANDRADE; BUENO, 2006).

Um semicírculo com grande diâmetro é observado para o DHP-grafite/GCE indicando que há uma grande resistência à transferência de carga entre o $K_4Fe(CN)_6$ e a superfície do eletrodo assim como uma taxa lenta de troca de elétrons (CHEN *et al.*, 2018; IBÁÑEZ-REDÍN *et al.*, 2018; WANG; HU, 2005). Este fato indica que o comportamento eletroquímico de $K_4Fe(CN)_6$ no eletrodo revestido com DHP-grafite é controlado pelo processo cinético (CARVALHO; ANDRADE; BUENO, 2006; WANG; HU, 2005). O filme de DHP-grafite dificultou a transferência de elétrons entre a solução e a superfície do eletrodo, apesar do grafite ser um material condutor (PHILLIPS *et al.*, 2017). Na literatura foi relatado o aumento da resistência a transferência de carga nas modificações dos GCE com filmes somente de DHP (ARDILA *et al.*, 2014; IBÁÑEZ-REDÍN *et al.*, 2018). Diante do exposto sugere-se que as partículas de grafite ficaram recobertas pelo DHP e não dispersas na bicamada, devido ao tamanho micrométrico de suas partículas visualizado na Figura 3C.

Nas mesmas condições, o GCE revestido com DHP-CB e DHP-MWCNT apresenta características diferentes. Com ambos os eletrodos predomina a região linear na faixa de frequência estudada. Esses dados sugerem que a superfície dos eletrodos de DHP-CB e DHP-MWCNT exibe menor resistência à transferência de elétrons e conseqüentemente um elevada taxa de transferência de elétrons entre a superfície dos eletrodos e o $K_4Fe(CN)_6$, indicando processo controlado por difusão (transporte de massa) (DEROCO; ROCHA-FILHO; FATIBELLO-FILHO, 2018; IBÁÑEZ-REDÍN *et al.*, 2018; WANG; HU, 2005).

Os espectros de impedância obtidos foram ajustados usando o circuito elétrico equivalente de Randles (Figura 3B), onde R_s , R_{tc} , W e C_{dce} são respectivamente a resistência da solução, a resistência a transferência de carga, impedância de Warburg e a capacitância associada a dupla camada elétrica. Os valores obtidos para as resistências estão apresentados na Tabela 3, assim como os valores para a constante de velocidade de transferência de elétrons (k°).

Tabela 3 – Parâmetros de impedância eletroquímica obtidos pelos ajustes de circuito equivalente.

Eletrodo	$R_s(\Omega)$	$R_{tc}(k\Omega)$	χ^2	$k^0(\text{cm s}^{-1})$
GCE	128	2,66	$2,9 \times 10^{-3}$	$1,42 \times 10^{-3}$
DHP-CB/GCE	120	2,09	$3,9 \times 10^{-3}$	$1,80 \times 10^{-3}$
DHP-MWCNT/GCE	137	2,41	$8,2 \times 10^{-4}$	$1,56 \times 10^{-3}$
DHP-grafite/GCE	136	17,30	$2,9 \times 10^{-3}$	$2,18 \times 10^{-4}$

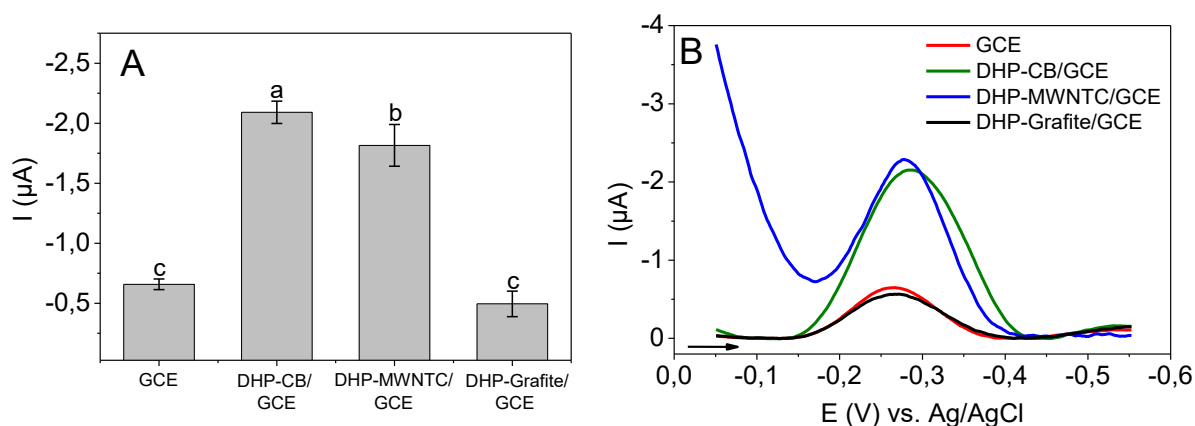
χ^2 – qui-quadrado

Os valores de R_{tc} e k^0 confirmam o que foi discutido através da análise do diagrama de Nyquist. O DHP-grafite/GCE apresentou a maior resistência à transferência de carga (17,3 k Ω) e conseqüentemente a menor taxa de transferência de elétrons ($2,18 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$). A presença do DHP-CB e DPH-MWCNT na superfície do GCE reduziu a resistência à transferência de carga (R_{tc}) em 0,57 e 0,25 k Ω , respectivamente, quando comparado com GCE sem modificação. A modificação com DHP-CB apresentou uma menor resistência de transferência de carga (aproximadamente 21%) e conseqüentemente uma maior velocidade de transferência de elétrons (aproximadamente 27%) quando comparada ao GCE sem modificação e esse incremento confirma os efeitos positivos obtidos pela modificação do GCE com o filme de DHP-CB justificando assim sua realização. Os valores χ^2 indicam a discrepância entre os valores experimentais e teórico, valores próximos a zero sugerem que o ajuste dos dados está adequado aos resultados experimentais. Desta forma os valores apresentados na Tabela 3, indicam um bom ajuste dos dados obtidos.

5.1.3. Resposta eletroquímica do U em GCE e nos GCE modificados

Os eletrodos de carbono vítreo modificados com o DHP-CB, DHP-MWCNT e DHP-grafite foram avaliados em função da resposta voltamétrica (corrente e perfil gaussiano do pico) de redução do urânio por SWCSV. Na Figura 4 estão apresentados o gráfico de intensidade de corrente (A) e os voltamogramas de onda quadrada (B) dos eletrodos modificados e sem modificação.

Figura 4 – Resposta de corrente de U (10 mg L^{-1}) obtida por SWCSV utilizando os diferentes eletrodos modificados (A) e respectivos voltamogramas (B). Condições experimentais: tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,6), $E_{\text{dep}} = 0,1 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 10 \text{ s}$, $E_{\text{inicial}} = 0,1 \text{ V}$, $E_{\text{final}} = -0,7 \text{ V}$, $E_{\text{step}} = 2 \text{ mV}$, frequência = 25 Hz e amplitude = 50 mV.



Os resultados são expressos como média \pm desvio padrão ($n=3$). Letras diferentes representam resultados estatisticamente diferentes ($p < 0,05$).

A maior intensidade de corrente para redução do U (Figura 4A) foi obtida utilizando o DHP-CB/GCE ($2,09 \pm 0,09 \mu\text{A}$). Além deste, o DHP-MWCNT/GCE ($1,82 \pm 0,17 \mu\text{A}$), também apresentou bom desempenho quando comparado ao GCE sem modificação ($0,66 \pm 0,04 \mu\text{A}$). As micrografias demonstraram que estes filmes apresentam em sua superfície estruturas nanométricas, o que lhes confere uma maior área superficial, que frequentemente leva a uma melhora na sensibilidade (CHAISIWAMONGKHOL *et al.*, 2017). Adicionalmente, a partir dos dados obtidos por IES, estes filmes também apresentaram menor resistência à transferência de elétrons o que corrobora com as maiores correntes obtidas para redução do U utilizando DHP-CB/GCE e DHP-MWCNT/ GCE.

Observa-se na Figura 4A, que não há diferença estatística ($p=0,34$) nas respostas de corrente catódica obtidas empregando o DHP-grafite/GCE ($0,49 \pm 0,11 \mu\text{A}$) e o GCE sem modificação ($0,66 \pm 0,04 \mu\text{A}$). Diferente da resposta de corrente anódica obtida para o par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ na análise IES (Figura 3B), a qual foi maior utilizando o GCE sem modificação ($7,44 \mu\text{A}$) quando comparado com o DHP-grafite/GCE ($3,37 \mu\text{A}$). Esses dados nos sugerem que a presença do DHP favoreça a interação do U com a superfície do eletrodo DHP-grafite/GCE, por isso apesar da maior resistência a transferência de carga ($17,30 \text{ k}\Omega$) apresentada por este eletrodo, a corrente para redução do U foi igual à obtida com GCE sem modificação, mesmo este apresentando uma resistência menor ($2,66 \text{ k}\Omega$). Provavelmente a interação ocorra com o grupamento fosfato presente no DHP, devido à capacidade deste em

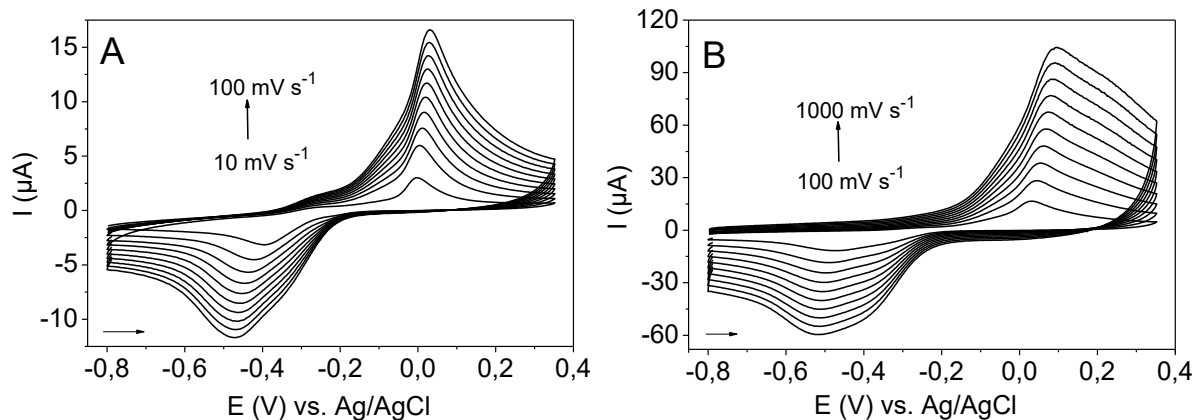
formar complexos rápidos e estáveis com o U, este fato já foi relatado na literatura (BECKER; TOBIAS; MANDLER, 2009; MERLI *et al.*, 2016; SHERVEDANI; MOZAFFARI, 2005; ZIÓŁKOWSKI *et al.*, 2012).

Utilizando o DHP-CB/GCE, obteve-se uma corrente aproximadamente três vezes maior que a atingida com GCE sem modificação, além de ser 15% maior que a resposta de redução do U frente ao DHP-MWCNT/GCE. Desta forma o DHP-CB/GCE foi escolhido para ser utilizado no desenvolvimento de um novo método de análise para U.

5.1.4. Comportamento eletroquímico do U em DHP-CB/GCE

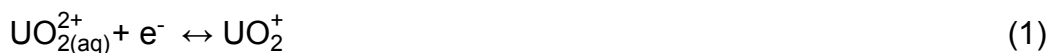
Na Figura 5 estão apresentados os voltamogramas obtidos por voltametria cíclica utilizando diferentes velocidades de varredura nas faixas de 10 a 100 mV s^{-1} (A) e de 100 a 1000 mV s^{-1} (B).

Figura 5 – Voltamogramas cíclicos de U em DHP-CB/GCE em diferentes velocidades de varredura nas faixas de 10 a 100 mV s^{-1} (A) e 100 a 1000 mV s^{-1} (B). Condições experimentais: 40 mg L^{-1} de U em tampão acetato 0,15 mol L^{-1} (pH 5,6) e faixa de potencial de -0,8 a 0,35V.



Observa-se na Figura 5 que na faixa de potencial estudada o U se reduz quase-reversivelmente na superfície do DHP-CB/GCE, apresentando um pico no sentido anódico ($E_{pa} = 0,02 \text{ V}$) e outro catódico ($E_{pc} = -0,45 \text{ V}$). A partir dos voltamogramas das Figuras 5A e B, verifica-se o deslocamento dos potenciais de redução e oxidação com o aumento da velocidade de varredura, esta é uma característica dos sistemas quasi-reversíveis, desta forma se tem uma separação crescente entre os potenciais catódico e anódico à medida que ocorre o aumento da velocidade de varredura (BRETT; BRETT, 1993). Além disso, a relação I_{pc}/I_{pa} na

faixa de velocidade estudada é menor que 1 e a diferença entre os potenciais dos picos catódico e anódico (470 mV) é devido ao processo redox não completamente reversível, considerando a transferência de 1 elétron como demonstrado na reação 1 e também descrito por Merli e colaboradores (2016).



Nas Figuras 6 e 7 estão apresentadas as relações entre corrente e velocidade de varredura, para os picos de redução e oxidação do U nas duas faixas de velocidades estudadas 10 a 100 mV s^{-1} (Figura 6) e 100 a 1000 mV s^{-1} (Figura 7). As relações avaliadas foram intensidade de corrente e velocidade de varredura (I vs. v), corrente e raiz quadrada da velocidade de varredura (I vs. $v^{1/2}$) e logaritmo da corrente e logaritmo da velocidade de varredura (log I vs. log v).

Figura 6 – Gráficos das relações I_p e v (A) I_p e $v^{1/2}$ (B) log I_p e log v (C) dos picos anódico (■) e catódico (●) para as velocidades de varredura de 10 a 100 mV s^{-1} .

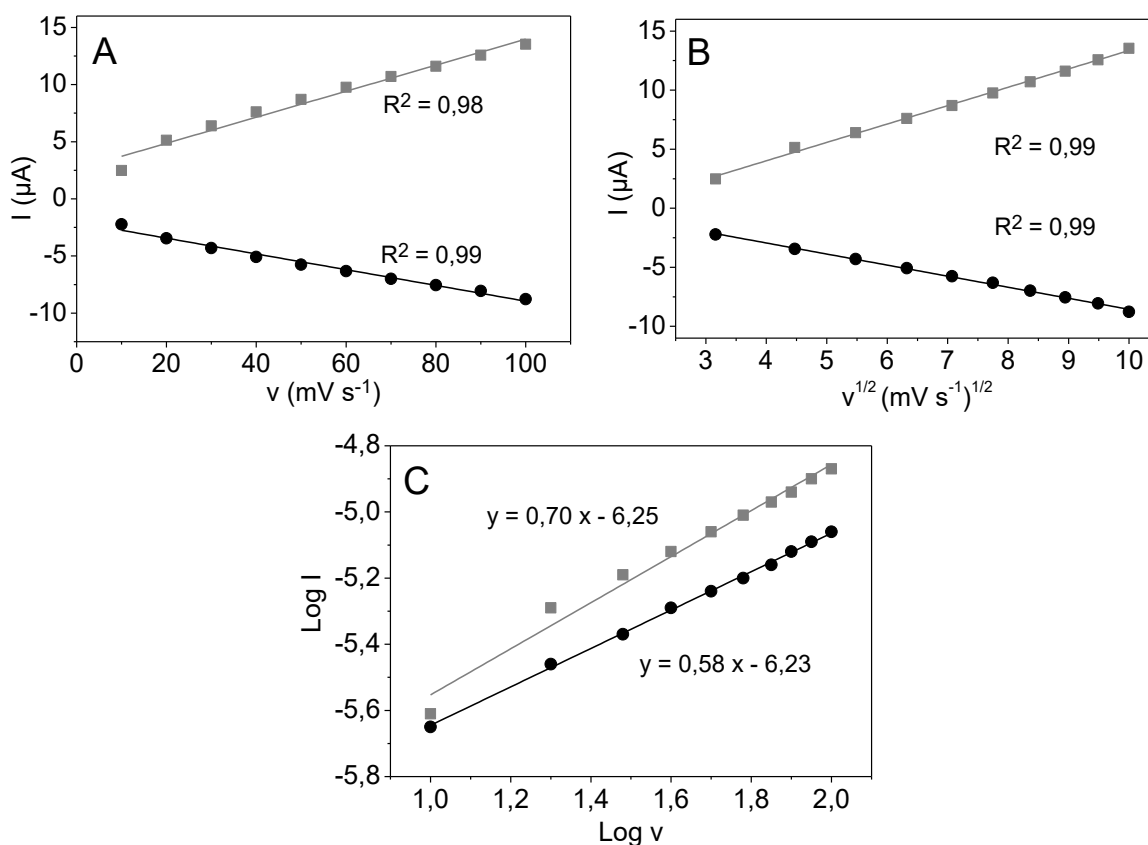
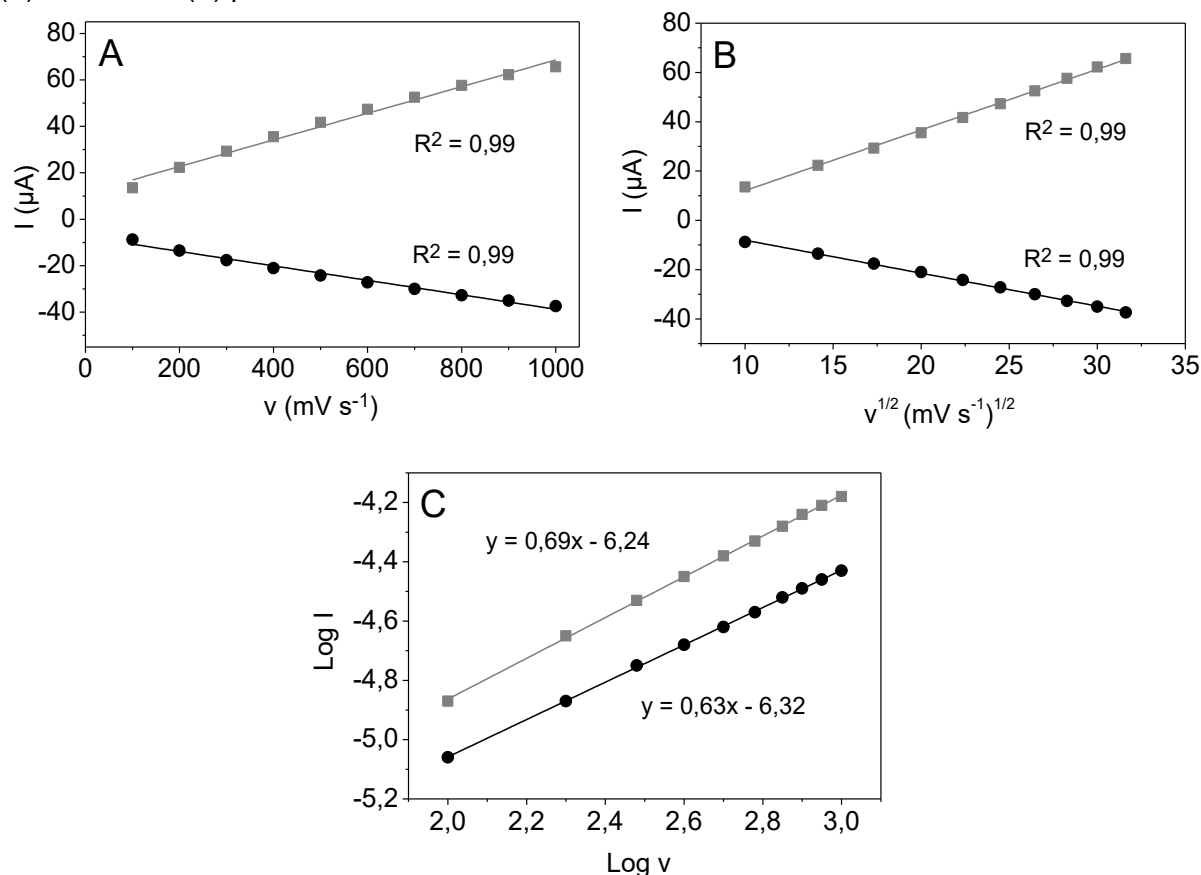


Figura 7 - Gráficos das relações I_p e v (A) I_p e $v^{1/2}$ (B) $\log I_p$ e $\log v$ (C) dos picos anódico (■) e catódico (●) para as velocidades de varredura de 100 a 1000 mV s^{-1} .

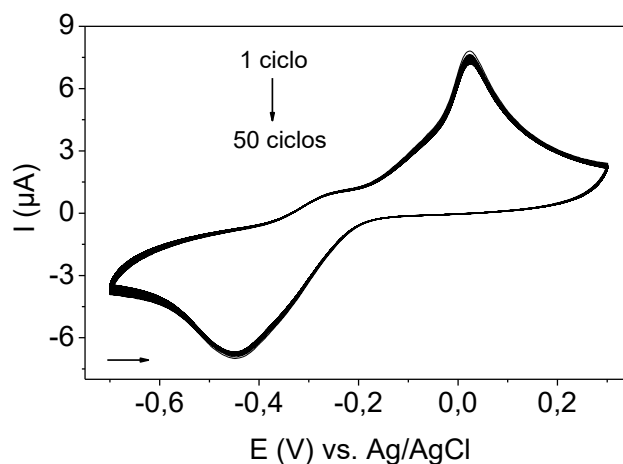


Nos gráficos A e B (Figuras 6 e 7) observa-se um comportamento linear para as duas relações avaliadas I vs. v e I vs. $v^{1/2}$, tanto para o pico catódico como para o anódico, que sugere que o processo pode ser controlado por uma mistura de difusão e adsorção nos dois intervalos de velocidade de varredura estudados. Entretanto para confirmar este comportamento devem ser avaliados os resultados apresentados nos gráficos C (Figuras 6 e 7). A relação entre $\log I$ vs. $\log v$ para as velocidades de varredura de 10 a 100 mV s^{-1} , apresentou um coeficiente angular de 0,70 para o pico anódico e 0,58 para o pico catódico. Enquanto que na faixa de 100 a 1000 mV s^{-1} , os coeficientes angulares foram 0,69 e 0,63 para oxidação e redução respectivamente. Os coeficientes angulares são característicos de processos mistos, ou seja, controlados por difusão e adsorção.

5.1.5. Estabilidade da resposta de U em DHP-CB/GCE

Na Figura 8 estão apresentados os 50 ciclos realizados por voltametria cíclica a fim de investigar a estabilidade da resposta de U em DHP-CV/GCE.

Figura 8 - Voltamogramas cíclicos (50 ciclos) de U em DHP-CB/GCE. Condições experimentais: 40 mg L⁻¹ de U em tampão acetato 0,15 mol L⁻¹ (pH 5,6) e faixa de potencial de -0,7 a 0,3 V.



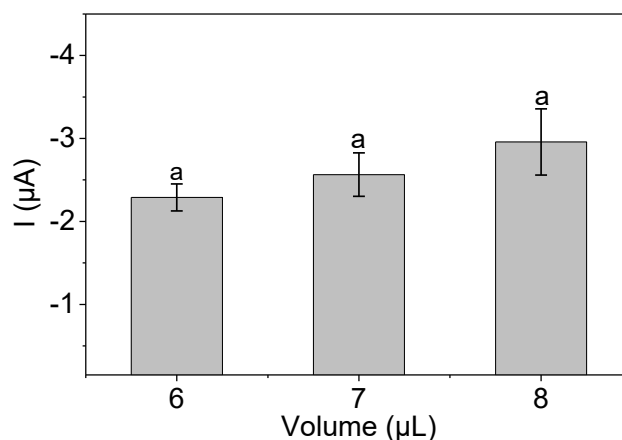
Pode-se observar que os valores de corrente praticamente não são alterados após 50 ciclos e os valores de RSD obtidos foram 1,7 e 2,1% para a corrente anódica e catódica, respectivamente. A estabilidade da resposta de corrente para o processo redox do U em DHP-CB/GCE pode ser atribuída a uma boa aderência do filme de DHP-CB na superfície do GCE.

5.2. Otimização dos parâmetros experimentais

5.2.1. Volume da dispersão

O efeito do volume de dispersão de DHP-CB imobilizado na superfície do eletrodo de carbono vítreo na resposta analítica do urânio foi avaliado pela técnica SWCSV. Volumes de 6, 7 e 8 μL da dispersão foram estudados e os resultados estão demonstrados na Figura 9.

Figura 9 – Efeito do volume da dispersão DHP-CB imobilizada no eletrodo na resposta voltamétrica do urânio. Condições experimentais: 10 mg L⁻¹ de U em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,6), E_{dep} = 0,1 V, t_{dep} = 10 s, E_{inicial} = 0,1 V, E_{final} = -0,7 V, E_{step} = 2 mV, frequência = 25 Hz e amplitude = 50 mV.



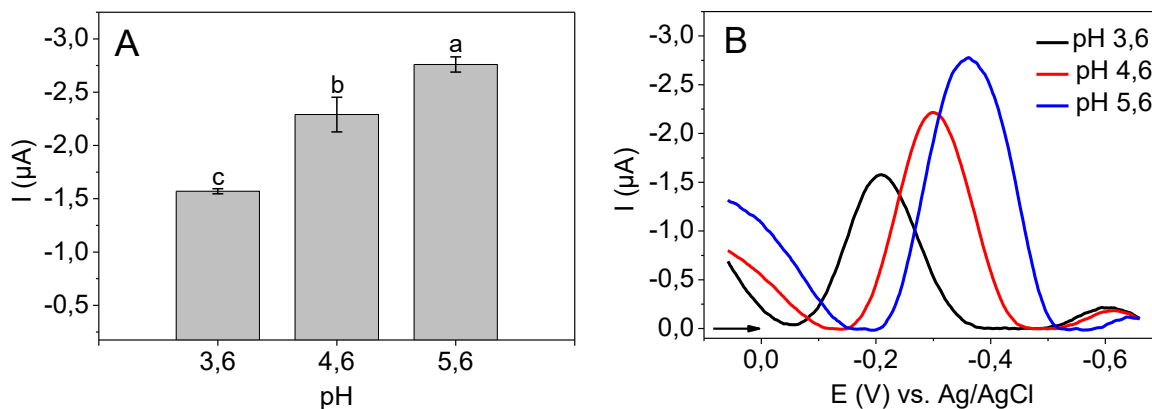
Os resultados são expressos como média \pm desvio padrão (n=3). Letras iguais representam resultados estatisticamente iguais ($p > 0,05$).

Analisando os resultados, pode se concluir que o aumento na intensidade da corrente com o aumento do volume de dispersão empregado na modificação não foi estatisticamente significativo ($p = 0,081$). Além disso, o emprego de volumes maiores prejudicou a reprodutibilidade da modificação sendo o coeficiente de variação (n=3) 7,11, 10,21 e 13,48% para os volumes de 6, 7 e 8 μL , respectivamente. Com os volumes maiores foi mais difícil de controlar a permanência da gota depositada sobre a superfície do carbono vítreo, ocorrendo o espalhamento da dispersão sobre o polieterecetonato (PEEK, do inglês *PolyetherEtherKetone*), polímero que envolve o carbono vítreo. Considerando os resultados apresentados, o volume de 6 μL da dispersão DHP-CB foi selecionado para estudos posteriores.

5.2.2. Efeito do pH

Para desenvolvimento do método analítico utilizando o eletrodo modificado DHP-CB/GCE foi verificado a influência do pH do eletrólito suporte na resposta de redução do urânio por SWCSV. O pH foi avaliado na faixa tamponante do tampão acetato de sódio na concentração de 0,1 mol L⁻¹. Na Figura 10 estão apresentados o gráfico da intensidade de corrente em função do pH (A) e os voltamogramas obtidos neste estudo (B).

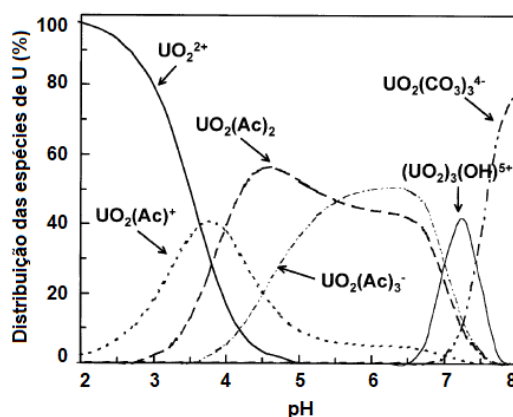
Figura 10 – Efeito do pH na resposta voltamétrica do U em tempo acetato 0,1 mol L⁻¹ utilizando CB-DHP/GCE(A), voltamogramas (B). Condições experimentais: 10 mg L⁻¹ de U, $E_{\text{dep}} = 0,1$ V, $t_{\text{dep}} = 10$ s, $E_{\text{inicial}} = 0,1$ V, $E_{\text{final}} = -0,7$ V, $E_{\text{step}} = 2$ mV, frequência = 25 Hz e amplitude = 50 mV.



Os resultados são expressos como média \pm desvio padrão ($n=3$). Letras diferentes representam resultados estatisticamente diferentes ($p < 0,05$).

Observa-se que na faixa de pH avaliada a corrente do pico de redução do U aumentou com o aumento do pH, além de ocorrer o deslocamento do potencial de redução no sentido catódico. Várias espécies de U podem estar presentes em solução de acetato na faixa de pH estudada, cujas proporções variam em função do pH como pode ser observado na Figura 11 (YANTASEE *et al.*, 2004).

Figura 11 – Distribuição das espécies de U(VI) em função do pH



Fonte: Adaptação Yantasee *et al.* (2004).

Em pH 3,6 espécies de urânio com carga positiva (UO_2^{2+} e $\text{UO}_2(\text{Ac})^+$) estão presentes na solução em maior proporção, apresentando uma pequena parcela de espécies neutras ($\text{UO}_2(\text{Ac})_2$). Em pH 4,6, há a predominância da espécie neutra e uma menor fração das espécies positivas e negativas ($\text{UO}_2(\text{Ac})_2$, $\text{UO}_2(\text{Ac})^+$ e

$\text{UO}_2(\text{Ac})_3^-$). Enquanto em pH 5,6 prevalecem as espécies aniônicas e neutras ($\text{UO}_2(\text{Ac})_3^-$ e $\text{UO}_2(\text{Ac})_2$).

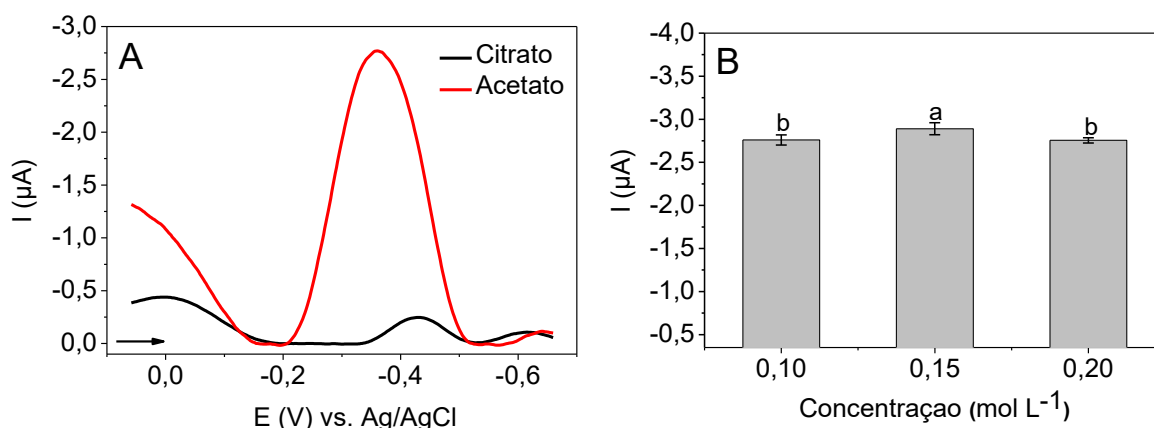
Além disso, a carga superficial do filme de DHP também é influenciada pelo pH (CARMONA-RIBEIRO, 1990). O DHP, um diéster do ácido fosfórico, caracteriza-se como um ácido monoprótico por possuir um grupo hidroxila na sua estrutura (DOMINGOS *et al.*, 2003) com um valor de pK_a aparente de 5,5 a 6 (CARMONA-RIBEIRO, 1990; TRICOT *et al.*, 1984). Desta forma, em baixos valores de pH o DHP está totalmente protonado e a ionização do grupo fosfato ocorre na região de pH entre 4,5 e 6,5 (CARMONA-RIBEIRO, 1990).

O efeito do pH sugere a interação do grupamento fosfato presente no DHP com urânio em solução em competição com acetato. Desta forma, o aumento da resposta voltamétrica com o aumento do pH é resultado da desprotonação do grupo fosfato do DHP, que fornece mais locais para interação do U. A observação da maior intensidade de corrente em pH 5,6 ($2,76 \pm 0,07 \mu\text{A}$) indica forte adsorção de íons U na superfície do eletrodo neste pH. As menores respostas de corrente em valores de pH 3,6 e 4,6 ($1,57 \pm 0,02$ e $2,29 \pm 0,16 \mu\text{A}$, respectivamente) provavelmente estão relacionadas à protonação do fosfato do DHP na superfície do eletrodo. Assim sendo, o pH de 5,6 foi selecionado para dar continuidade no desenvolvimento do método.

5.2.3. Efeito do eletrólito e da concentração

Definido o melhor pH para redução do urânio, avaliou-se a influência do tipo e a concentração do eletrólito suporte sobre a intensidade de corrente. Além do tampão acetato, foi verificado o efeito do tampão citrato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 5,6 na redução do urânio e os resultados estão demonstrados na Figura 12.

Figura 12 – Efeito da composição do eletrólito (0,1 mol L⁻¹ pH 5,6) (A) e da concentração do tampão acetato pH 5,6 (B) na resposta voltamétrica do U utilizando CB-DHP/GCE. Condições experimentais: 10 mg L⁻¹ de U, E_{dep} = 0,1 V, t_{dep} = 10 s, E_{inicial} = 0,1 V, E_{final} = -0,7 V, E_{step} = 2 mV, frequência = 25 Hz e amplitude = 50 mV.



Os resultados são expressos como média ± desvio padrão (n=3). Letras diferentes representam resultados estatisticamente diferentes (p<0,05).

Observa-se nos voltamogramas da Figura 12A, que a intensidade de corrente utilizando o tampão acetato foi maior que a obtida com o tampão citrato. A corrente do pico com o tampão citrato ($0,25 \pm 0,01 \mu\text{A}$) foi aproximadamente 10 vezes menor do valor alcançado utilizando o tampão acetato ($2,76 \pm 0,06 \mu\text{A}$) na mesma concentração e pH. As constantes de formação ($\log K_f$) dos complexos de UO_2^{+2} formados com citrato são 8,70 (UO_2Cit^+) e 21,18 ($(\text{UO}_2)_2\text{Cit}_2^{-2}$) e com acetato são 3,04 ($\text{UO}_2(\text{Ac})^+$), 5,50 ($\text{UO}_2(\text{Ac})_2$) e 6,90 ($\text{UO}_2(\text{Ac})_3^-$) (MARTELL; SMITH, 1977). A partir da resposta de corrente de redução do U e dos valores das constantes de formação dos complexos, sugere-se que a formação de complexos estáveis do U com o citrato dificulta a ligação deste com a superfície do eletrodo modificado.

A partir do exposto, foi escolhido o tampão acetato pH 5,6 como eletrólito suporte. Então, foi estudado o efeito da concentração do tampão na resposta de corrente para redução do U (Figura 12B), sendo que a maior corrente foi obtida utilizando o tampão acetato 0,15 mol L⁻¹ ($2,89 \pm 0,07 \mu\text{A}$). A resposta de corrente para as concentrações de 0,1 e 0,2 mol L⁻¹ não apresentaram diferença estatística (p=0,99) e os valores obtidos foram $2,76 \pm 0,06 \mu\text{A}$ e $2,75 \pm 0,03 \mu\text{A}$, respectivamente.

5.2.4. Avaliação das técnicas SWCSV e DPCSV

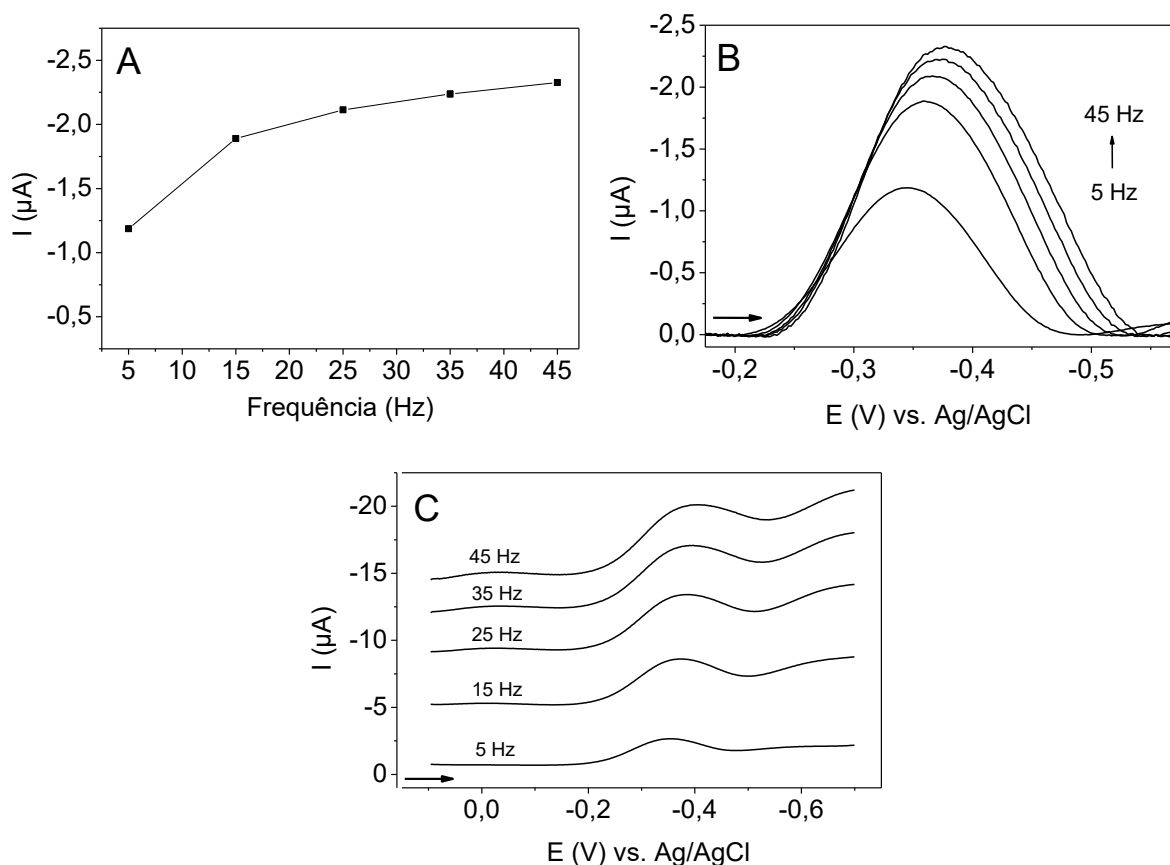
Definidas as condições experimentais relacionadas ao eletrólito suporte (pH, tipo e concentração), seguiu-se o desenvolvimento do método analítico avaliando

duas técnicas voltamétricas de pulso: SWCSV e DPCSV, a fim de obter o método mais sensível para determinação do urânio. Na sequência será apresentado a otimização dos parâmetros específicos de cada técnica utilizando o eletrodo modificado de DHP-CB/GCE. A seleção de cada parâmetro foi feita levando-se em consideração a intensidade corrente obtida para redução do urânio, assim como o perfil do pico.

3.2.3.1. Otimização dos parâmetros da SWCSV

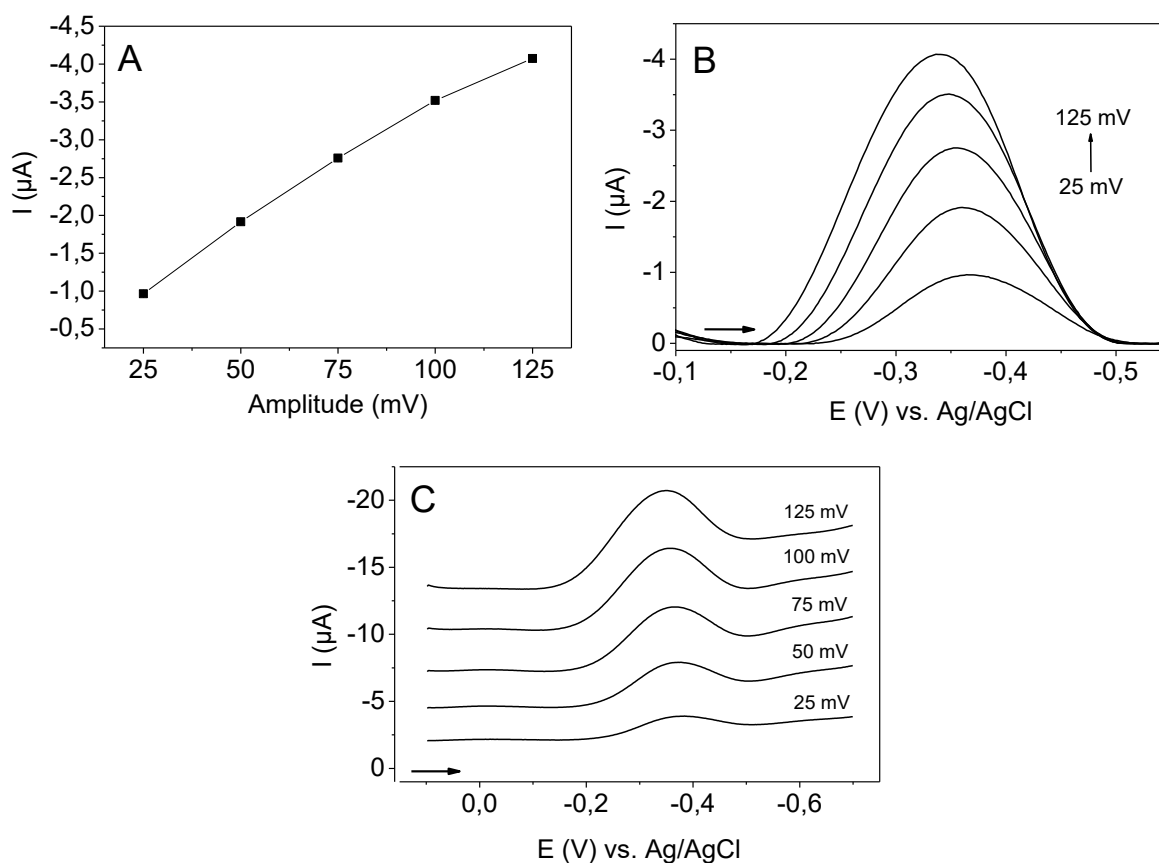
Utilizando 10 mg L^{-1} de U em tampão acetato $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ pH 5,6, avaliou-se os parâmetros experimentais da técnica de SWCSV. Os parâmetros estudados foram frequência (5 a 45 Hz) e amplitude (25 a 125 mV) e o E_{step} utilizado foi fixado em 2 mV. A Figura 13 apresenta o efeito da variação da frequência na intensidade de corrente para o pico de redução do U.

Figura 13 – Efeito da frequência (5 a 45 Hz) na intensidade da corrente de U em CB-DHP/GCE (A) e voltamogramas com (B) e sem (C) correção da linha de base. Condições experimentais: 10 mg L^{-1} de U em tampão acetato $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,6), $E_{\text{dep}} = 0,1 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 10 \text{ s}$, $E_{\text{inicial}} = 0,1 \text{ V}$, $E_{\text{final}} = -0,7 \text{ V}$, $E_{\text{step}} = 2 \text{ mV}$ e amplitude = 50 mV.



Observa-se um aumento da intensidade de corrente catódica utilizando frequências maiores, mas ao mesmo tempo houve um alargamento da base do pico (Figura 13B). Além disso, avaliando os voltamogramas sem correção da linha de base (Figura 13C) percebe-se que também ocorreu o incremento da corrente capacitiva, este aumento é indesejável, pois pode reduzir a sensibilidade do método (SCHOLZ, 2015). Desta forma, a frequência de 15 Hz foi escolhida, com a qual se obteve uma corrente para redução do U de $1,89 \pm 0,02 \mu\text{A}$. O efeito da amplitude do pulso aplicado está apresentado na Figura 14.

Figura 14 – Efeito da amplitude (25 a 125 mV) na intensidade da corrente de U em CB-DHP/GCE (A) e voltamogramas com (B) e sem (C) correção da linha de base. Condições experimentais: 10 mg L^{-1} de U em tampão acetato $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,6), $E_{\text{deposição}} = 0,1 \text{ V}$, $t_{\text{deposição}} = 10 \text{ s}$, $E_{\text{inicial}} = 0,1 \text{ V}$, $E_{\text{final}} = -0,7 \text{ V}$, $E_{\text{step}} = 2 \text{ mV}$ e frequência = 15 Hz.



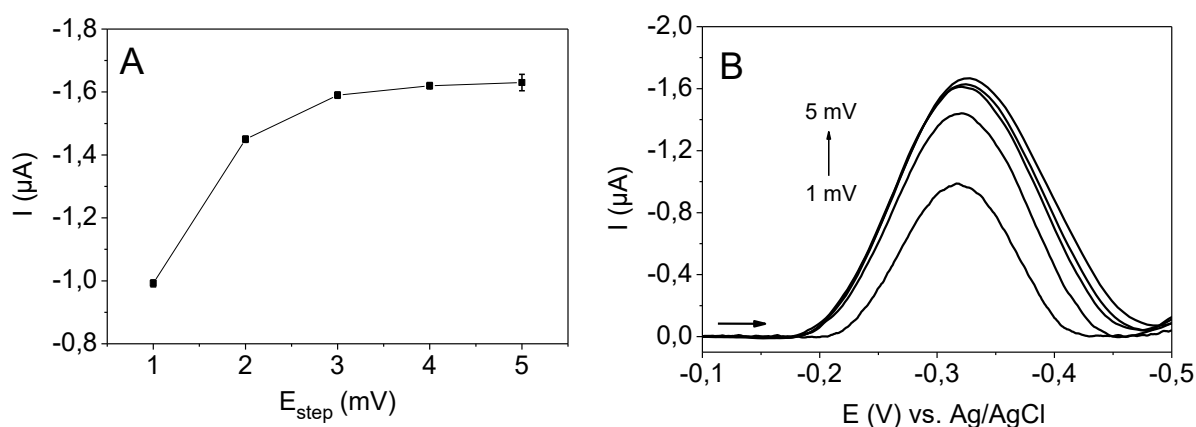
O incremento dos valores de amplitude aplicados levou ao um aumento da intensidade de corrente para o pico de redução do U, ao mesmo tempo em que ocorreu um alargamento da base dos picos (Figura 14B). Visualizando os voltamogramas sem correção da linha de base (Figura 14C), verifica-se que também ocorreu o aumento da corrente capacitiva. Assim sendo, a amplitude do pulso de 100 mV ($3,52 \pm 0,02 \mu\text{A}$) foi escolhida. Os valores dos parâmetros para técnica de

SWCSV otimizada foram 15 Hz e 100 mV, para frequência e amplitude do pulso, respectivamente.

3.2.3.2. Otimização dos parâmetros da DPCSV

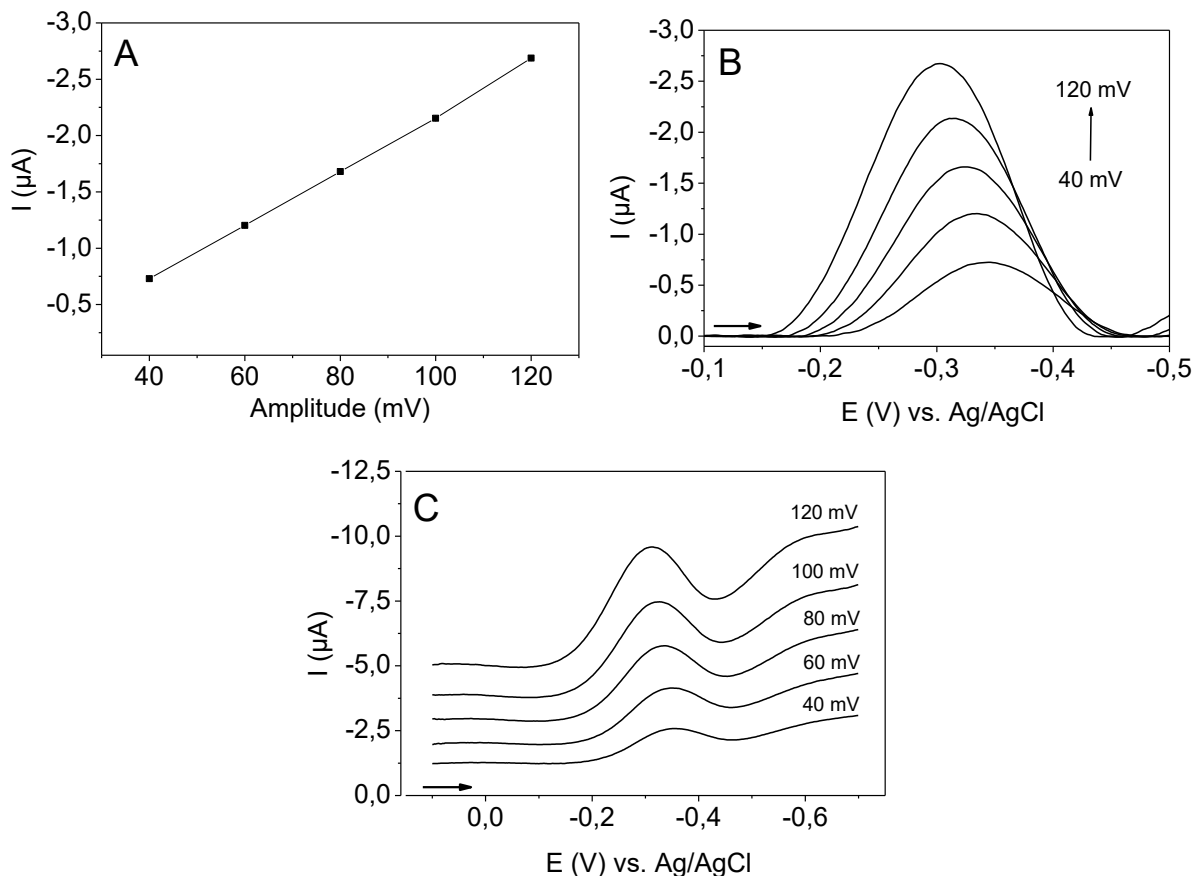
Os parâmetros experimentais da técnica de DPSCV estudados, utilizando 10 mg L⁻¹ de U em tampão acetato 0,15 M pH 5,6, foram E_{step} (1 a 5 mV), amplitude (40 a 120 mV) e modulação do tempo (15 a 35 ms). O intervalo de tempo utilizado foi fixado em 150 ms. O efeito da variação do E_{step} na intensidade de corrente de redução do U está apresentado na Figura 15.

Figura 15 – Efeito do E_{step} (1 a 5 mV) na intensidade da corrente de U em CB-DHP/GCE (A) e voltamogramas (B). Condições experimentais: 10 mg L⁻¹ de U em tampão acetato 0,15 mol L⁻¹ (pH 5,6), E_{dep} = 0,1 V, t_{dep} = 10 s, E_{inicial} = 0,1 V, E_{final} = -0,7 V, intervalo de tempo = 0,15 s, amplitude = 80 mV e tempo de modulação = 30 ms.



Como pode ser observado a intensidade de corrente catódica aumentou com o incremento do E_{step} até 3 mV após esse valor não há diferença estatística entre os valores de corrente obtidos ($p=0,068$) e devido a isto o incremento de potencial selecionado foi 3mV ($1,59 \pm 0,01 \mu\text{A}$). A Figura 16 mostra o efeito da amplitude do pulso aplicado na DPCSV.

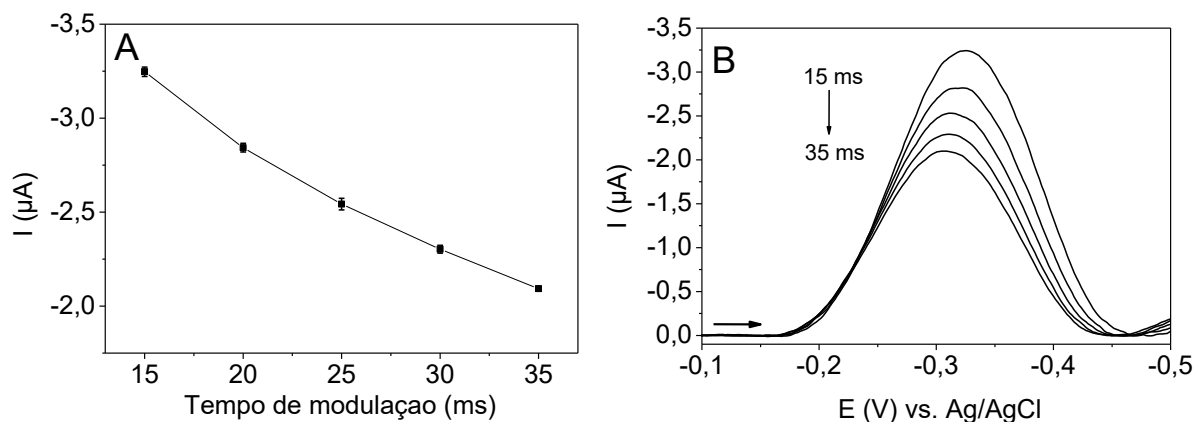
Figura 16 – Efeito da amplitude (20 a 120 mV) na intensidade da corrente de U em CB-DHP/GCE (A) e voltamogramas com (B) e sem correção da linha de base. Condições experimentais: 10 mg L^{-1} de U em tampão acetato $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,6), $E_{\text{dep}} = 0,1 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 10 \text{ s}$, $E_{\text{inicial}} = 0,1 \text{ V}$, $E_{\text{final}} = -0,7 \text{ V}$, intervalo de tempo = $0,15 \text{ s}$, $E_{\text{step}} = 3 \text{ mV}$ e tempo de modulação = 30 ms .



Assim como para a SWCSV, o incremento dos valores de amplitude aplicados na DPCSV levou ao um aumento da intensidade do pico catódico, ao mesmo tempo em que ocorreu o alargamento da base (Figura 16B) e aumento da corrente capacitiva (Figura 16C). Desta forma, para DPCSV também foi escolhida a amplitude do pulso de 100 mV , que apresentou um valor de corrente de $2,15 \pm 0,01 \text{ µA}$.

Avaliando-se o tempo de modulação e conforme demonstrado na Figura 17, observa-se que o incremento nos valores deste leva a uma redução da intensidade de corrente do pico de redução do U.

Figura 17 – Efeito do tempo de modulação (15 a 35 ms) na intensidade da corrente de U em CB-DHP/GCE (A) e voltamogramas (B). Condições experimentais: 10 mg L⁻¹ de U em tampão acetato 0,15 mol L⁻¹ (pH 5,6), $E_{\text{dep}} = 0,1 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 10 \text{ s}$, $E_{\text{inicial}} = 0,1 \text{ V}$, $E_{\text{final}} = -0,7 \text{ V}$, intervalo de tempo = 0,15 s, $E_{\text{step}} = 3 \text{ mV}$ e amplitude = 100 mV.

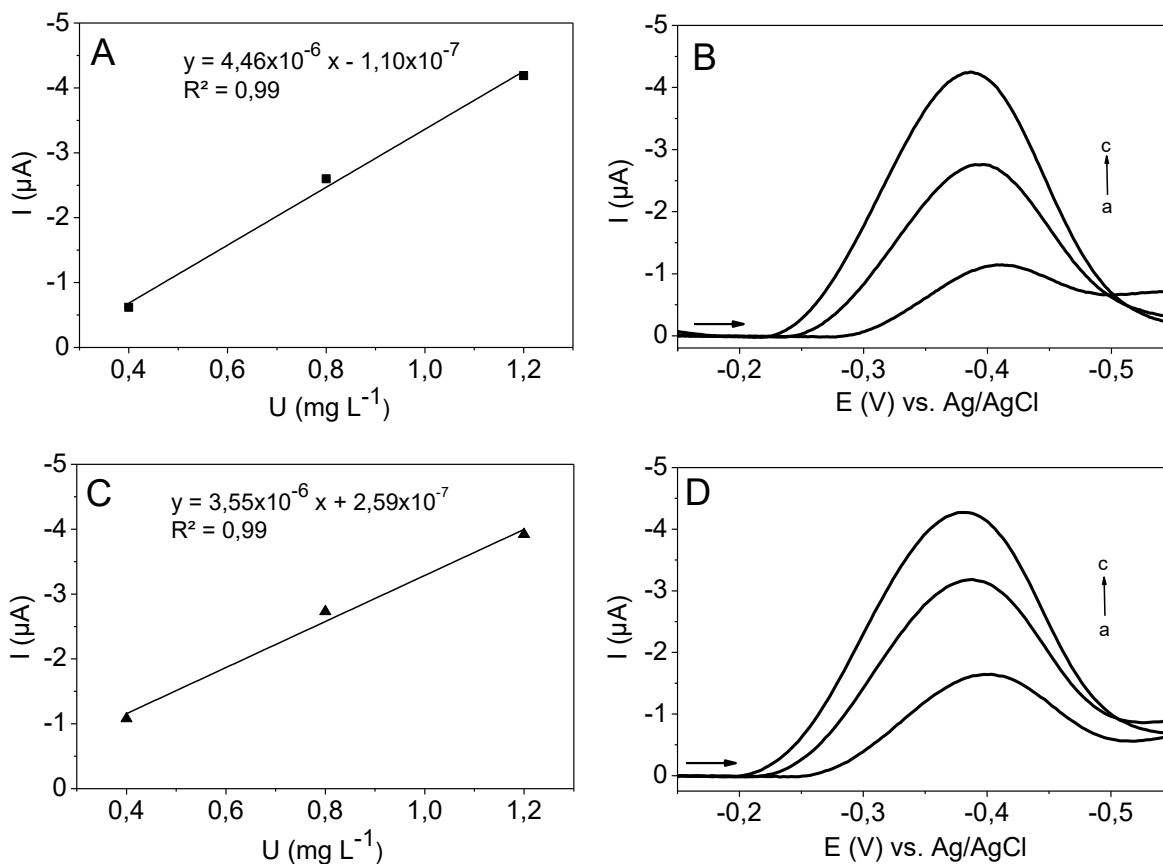


Portanto, o tempo de duração do pulso com o qual se obteve a maior corrente foi de 15 ms ($3,25 \pm 0,02 \mu\text{A}$). Os parâmetros otimizados para técnica de DPCSV foram 3mV, 100 mV e 15 ms para E_{step} , amplitude e tempo de modulação, respectivamente.

3.2.3.3. Comparação das técnicas SWCSV e DPCSV

Utilizando os parâmetros otimizados de cada técnica (SWCSV e DPCSV) avaliou-se a sensibilidade destas através da curva analítica de U (0,4 a 1,2 mg L⁻¹). A partir dos valores de corrente obtidos para o pico de redução do U avaliou-se o coeficiente angular da reta obtida plotando concentração vs. corrente (Figura 18).

Figura 18 – Voltamogramas e curvas analíticas obtidas para 0,4 a 1,2 mg L⁻¹ (a----c) de U em CB-DHP/GCE utilizando as condições otimizadas através SWCSV (A e B) (amplitude = 100 mV e frequência = 15 Hz) e DPCSV (C e D) (E_{step} = 3 mV, amplitude = 100 mV e tempo de modulação = 15 ms). Condições experimentais para ambas as técnicas: tampão acetato 0,15 mol L⁻¹ (pH 5,6), E_{dep} = 0,1 V, t_{dep} = 20 s, E_{inicial} = 0,1 V e E_{final} = -0,7 V.

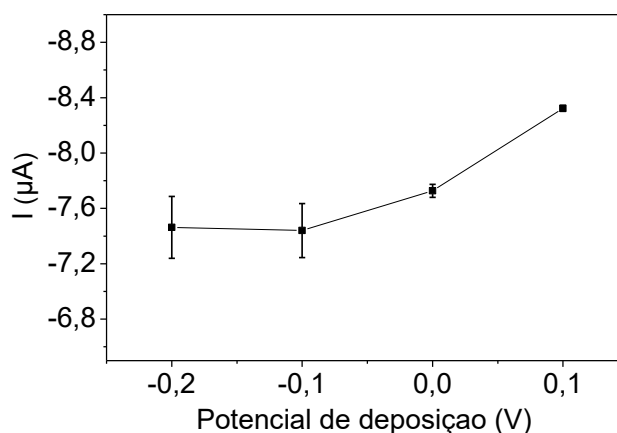


Como pode ser observado, os coeficientes angulares das curvas obtidas utilizando a SWCSV (Figura 18A) e a DPCSV (Figura 18C) foram $4,46 \times 10^{-6}$ e $3,55 \times 10^{-6}$, respectivamente. Conclui-se então, que a SWCSV é a técnica mais sensível para determinação de U utilizando tampão acetato $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,6) e o CB-DHP/GCE.

5.2.5. Avaliação do potencial e tempo de deposição

Definida a técnica de SWCSV como mais sensível para quantificação de U utilizando o CB-DHP/GCE, seguiu-se para a última parte da otimização do método. Nesta etapa foram avaliados o potencial (-0,2 a 0,1 V) e o tempo de deposição (20 a 240 s). Na Figura 19 são apresentados os valores de corrente catódica obtidos nos diferentes potenciais de deposição.

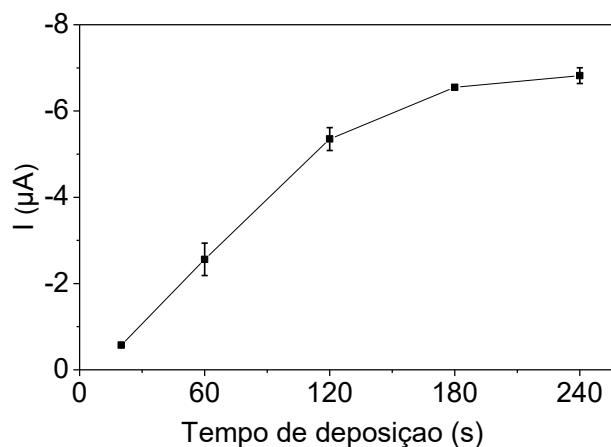
Figura 19 – Avaliação do efeito do potencial de deposição (-0,2 a 0,1 V) na intensidade da corrente de U em DHP-CB/GCE. Condições experimentais: 2,5 mg L⁻¹ de U em tampão acetato 0,15 mol L⁻¹ (pH 5,6), $t_{\text{dep}} = 20$ s, $E_{\text{inicial}} = 0,1$ V, $E_{\text{final}} = -0,7$ V, $E_{\text{step}} = 2$ mV, amplitude = 100 mV e frequência = 15 Hz.



Como poder observado, obteve-se um aumento da corrente de redução do U empregando potenciais de deposição mais positivos. A maior intensidade de corrente catódica foi alcançada utilizando o potencial de 0,1 V ($8,32 \pm 0,02 \mu\text{A}$). Sugere-se que em potenciais mais negativos, a oxidação do U na superfície do eletrodo durante a etapa de deposição não é favorecida, resultando em valores menores corrente na etapa de redissolução catódica do U. Esta observação pode ser confirmada pelo voltamograma cíclico (apresentado na Figura 5), no qual se observa um pico de oxidação do U em aproximadamente 0,05 V.

Buscando alcançar limites de detecção menores, avaliou-se o efeito do tempo de deposição empregando uma concentração de U de $200 \mu\text{g L}^{-1}$. Foi usada uma concentração menor que a do primeiro ponto da curva utilizada para comparar as técnicas, a fim de evitar a saturação da superfície do eletrodo. Os resultados desta avaliação estão apresentados na Figura 20.

Figura 20 – Avaliação do efeito do tempo de deposição (20 a 240 s) na intensidade da corrente de U em DHP-CB /GCE. Condições experimentais: 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de U em tampão acetato 0,15 mol L^{-1} (pH 5,6), $E_{\text{dep}} = 0,1 \text{ V}$, $E_{\text{inicial}} = 0,1 \text{ V}$, $E_{\text{final}} = -0,7$, $E_{\text{step}} = 2 \text{ mV}$, amplitude = 100 mV e frequência = 15 Hz.



Analisando os resultados apresentados observa-se o aumento na intensidade da corrente utilizando tempos mais longos de deposição, até obter valores de corrente constantes a partir de 180 s ($p=0,51$). Tempos maiores de deposição aumentaram a quantidade de U acumulada na superfície do DHP-CB/GCE favorecendo alcançar limites de detecção menores. Desta forma, o tempo de deposição escolhido foi de 120 s.

Na Tabela 4 estão apresentados os parâmetros experimentais selecionados durante a etapa de otimização. Estas condições foram utilizadas nas etapas de validação e aplicação do método.

Tabela 4 - Parâmetros otimizados para determinação de U utilizando DHP-CB/GCE.

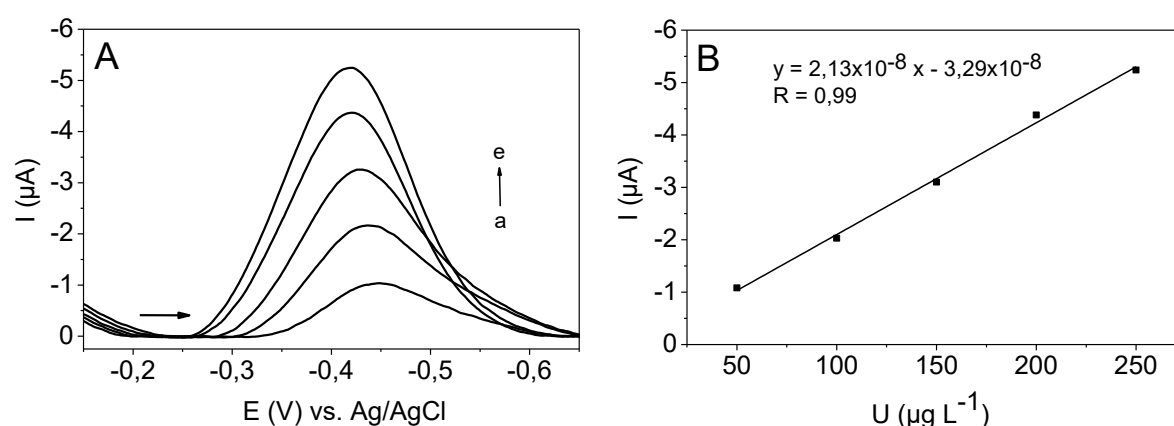
Parâmetro estudado	Valor otimizado
Volume da dispersão imobilizada	6 μL
Eletrólito	Tampão acetato 0,15 mol L^{-1}
pH	5,6
Técnica de Pulso	SWCSV
Frequência	15 Hz
Amplitude	100 mv
$E_{\text{inicial}} / E_{\text{final}}$	0,1 V / -0,7 V
$E_{\text{dep}} / T_{\text{dep}}$	0,1 V / 120 s

3.3. Avaliação dos parâmetros de mérito

5.3.1. Curva analítica, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), precisão e exatidão

Na Figura 21 é apresentado os voltamogramas de SWCSV para diferentes concentrações de U na faixa de 50 a 250 $\mu\text{g L}^{-1}$ (A) e a curva analítica (B).

Figura 21 – Voltamogramas obtidos para curva analítica de U em DHP-CB/GCE (A) e a respectiva curva (B). Condições experimentais: tampão acetato 0,15 mol L^{-1} (pH 5,6), $E_{\text{dep}} = 0,1 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 120 \text{ s}$, $E_{\text{inicial}} = 0,1 \text{ V}$, $E_{\text{final}} = -0,7 \text{ V}$, $E_{\text{step}} = 2 \text{ mV}$, amplitude = 100 mV e frequência = 15 Hz. (a \rightarrow e) adições de 50 a 250 $\mu\text{g L}^{-1}$.



As correntes de pico foram linearmente dependentes da concentração de U na faixa avaliada (50 a 250 $\mu\text{g L}^{-1}$), apresentando um coeficiente de correlação (R) de 0,99. Conforme resolução da ANVISA (2017) o R deve ser acima de 0,99, desta forma pode-se confirmar a linearidade do método proposto. A equação da regressão linear correspondente a curva analítica foi $y = 2,13 \times 10^{-8} x - 3,29 \times 10^{-8}$, onde y é a corrente de pico (A) e x é a concentração de U ($\mu\text{g L}^{-1}$). Os limites de detecção e quantificação do instrumento foram calculados a partir da curva analítica, os valores obtidos foram respectivamente 13,53 e 40,99 $\mu\text{g L}^{-1}$.

A exatidão do método foi avaliada utilizando ensaios de recuperação e a precisão por meio da repetibilidade (em 3 níveis de concentração) e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores de recuperação e precisão calculados nos ensaios de fortificação.

Concentração adicionada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração encontrada \pm DP ($\mu\text{g L}^{-1}$)	DPR (%)	Recuperação (%)
50	48,74 \pm 1,54	3,15	97,48
100	93,24 \pm 5,08	5,45	93,24
150	147,83 \pm 8,94	6,07	98,25

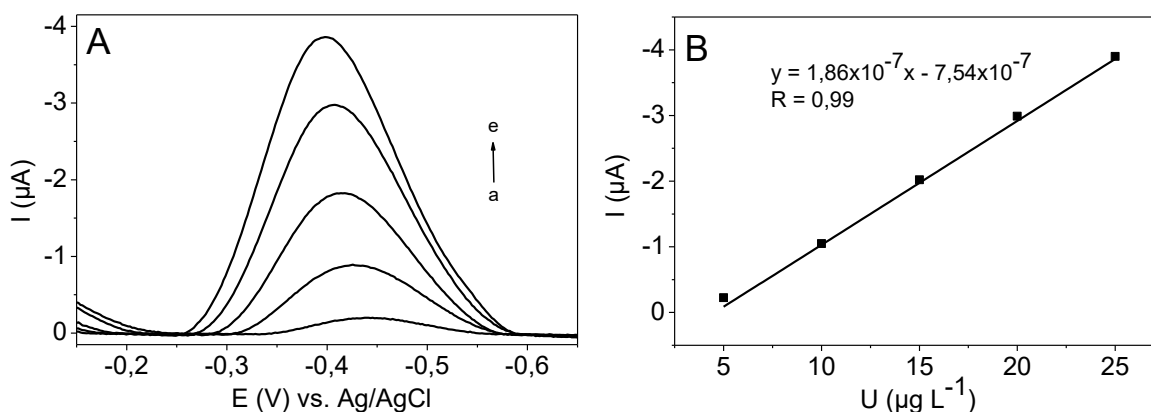
DP – desvio padrão

DPR – desvio padrão relativo

Os resultados calculados para recuperação e repetibilidade (expresso pelo desvio padrão relativo - DPR) apresentados na Tabela 5, estão dentro dos critérios de aceitação sugeridos pela AOAC (2016). Estes critérios estão atrelados ao nível de concentração do analito presente na amostra, para concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ são aceitáveis valores de recuperação entre 80 e 110%, enquanto o aceitável para DPR é de 15%.

Aumentando o tempo de deposição é possível atingir limites de detecção menores. Utilizando um tempo de deposição de 300 s foi alcançado LD de $0,09 \mu\text{g L}^{-1}$ e LQ de $0,27 \mu\text{g L}^{-1}$. A faixa de concentração avaliada (5 a $25 \mu\text{g L}^{-1}$) apresentou-se linear, sendo a equação da regressão da curva analítica igual $y = 1,86 \times 10^{-7} x - 7,54 \times 10^{-7}$ ($R = 0,99$), conforme apresentado na Figura 22.

Figura 22 - Voltamogramas obtidos para curva de U em DHP-CB/GCE utilizando 300 s de deposição (A) e a respectiva curva (B). Condições experimentais: tampão acetato $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,6), $E_{\text{dep}} = 0,1 \text{ V}$, $E_{\text{inicial}} = 0,1 \text{ V}$, $E_{\text{final}} = -0,7 \text{ V}$, $E_{\text{step}} = 2 \text{ mV}$, amplitude = 100 mV e frequência = 15 Hz . (a \rightarrow e) adições de 5 a $25 \mu\text{g L}^{-1}$.



As figuras de mérito obtidas foram comparadas com as previamente relatadas na literatura usando eletrodo de carbono vítreo modificado e outros eletrodos modificados com grupamento fosfato para a determinação de U (Tabela 6).

Tabela 6 – Comparação das figuras de mérito do método proposto utilizando DHP-CB/GCE com métodos relatados na literatura com eletrodos modificados para determinação voltamétrica de U.

Modificação/ Eletrodo	Técnica	Faixa linear* ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LD* ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Referência
Nafion-MWNT/GCE	SWASV	1,19 – 28,56 (780s)	0,24 (1000 s)	GOLIKAND <i>et al.</i> , 2009
Ácido n-fenil-antranílico eletropolimerizado/GCE	DPCSV	0,50 – 35,7 (400s)	0,19 (400 s)	NASSAB <i>et al.</i> , 2015
Óxido de grafenocarboxilado/GCE – utiliza marcador redox: cloreto de hexaaminorutênio (III)	SWV	11,90 – 1190 (3600s)	NI	ZIÓŁKOWSKI; GÓRSKI; MALINOWSKA, 2017
Ácido 11-mercaptoundecilfosfônico/Ouro	DPAdSV	0,7 – 50 (400 s)	0,3 (400 s)	MERLI <i>et al.</i> , 2016
		0,3 – 4 (1000 s)	0,1 (1000 s)	
Monocamada automontada de ácido carbamóilfosfônico em sílica mesoporosa/EPC	SWASV	25 – 500 (300 s)	25 (300 s)	YANTASEE <i>et al.</i> , 2004
Oligonucleotídeos/Ouro – utiliza marcador redox: azul de metileno	SWV	11,9 – 238 (300 s)	11,9 (300 s)	ZIÓŁKOWSKI <i>et al.</i> , 2012
DHP-CB/GCE	SWCSV	50 – 250 (120 s)	13,53 (120 s)	Este trabalho
		5 – 25 (300 s)	0,09 (300 s)	

* valor entre parênteses é referente ao tempo de deposição ou adsorção; LD – limite de detecção; NI – não informado; GCE – eletrodo de carbono vítreo; EPC – eletrodo de pasta de carbono; SWASV - Voltametria de Redissolução Anódica por Onda Quadrada; DPCSV – Voltametria de Redissolução Catódica por Pulso Diferencial; DPAdSV – Voltametria Adsorviva de Redissolução por Pulso Diferencial; SWCSV – Voltametria de Redissolução Catódica por Onda.

Avaliando as informações apresentadas na Tabela 6, destaca-se que o método proposto neste trabalho apresenta o menor tempo de deposição (120 s)

quando comparado aos demais, aspecto relevante quando se considera o tempo de execução da análise, pois métodos demorados são inconvenientes para a prática analítica diária. A faixa linear e o limite de detecção utilizando DHP-CB/GCE e 120 s de deposição ficaram semelhantes a alguns métodos relatados (YANTASEE *et al.*, 2004; ZIÓŁKOWSKI *et al.*, 2012), o que demonstra a vantagem deste método, já que os trabalhos citados apresentam maior tempo de deposição. Além disso, o LD do método proposto quando é empregado 300 s de tempo de deposição foi menor quando comparado com todos os trabalhos apresentados na Tabela 6, demonstrando o potencial da aplicabilidade deste método para determinação de U em nível traço. Além disso, o método relatado por Merli e colaboradores (2016) apresenta a desvantagem de empregar reagente tóxico na modificação do eletrodo.

5.3.2. Avaliação dos interferentes

Os metais avaliados como possíveis interferentes foram escolhidos em função dos parâmetros de qualidade de água para consumo determinado pela Resolução N° 357 do CONAMA. Os metais analisados foram bário (Ba), berílio (Be), manganês (Mn), silício (Si), alumínio (Al), ferro (Fe), níquel (Ni), cádmio (Cd), cobre (Cu), zinco (Zn), arsênio (As), chumbo (Pb), vanádio (V) e cobalto (Co). As análises voltamétricas dos interferentes foram feitas nas condições do método proposto, adicionando-se $150 \mu\text{g L}^{-1}$ dos metais na célula, este valor foi adotado por ser intermediário da curva analítica (50 a $250 \mu\text{g L}^{-1}$).

Dos metais avaliados, Fe, Cu, Be e Al apresentaram resposta voltamétrica na faixa de trabalho utilizada. O potencial de redução do Fe foi em $-0,05 \text{ V}$, diferente do potencial de redução do U ($-0,45 \text{ V}$). Entretanto, o Cu apresentou dois potenciais de redução ($-0,07$ e $-0,52 \text{ V}$), um deles próximo ao potencial do U, assim como para o Be ($-0,46 \text{ V}$) e para o Al ($-0,48 \text{ V}$). Para esses quatro elementos foi avaliado o efeito da presença destes metais na resposta de corrente do pico de redução do U, utilizando a concentração de $150 \mu\text{g L}^{-1}$ para ambos. A presença do Fe não afetou a corrente de redução do U. Porém, com a presença do cobre houve um incremento de 23% na intensidade da corrente. E a presença do Al e do Be, ocasionou a redução da corrente em 35 e 43% respectivamente.

Sendo assim, considerando-se a concentração avaliada, a maioria dos compostos avaliados não interferem na análise voltamétrica do U. Entretanto se na

amostra a ser analisada houver a presença de Cu, Al e Be, estes interferirão na determinação da concentração de U sendo necessário estudo para a remoção ou mascaramento destes interferentes.

6. CONCLUSÕES

Utilizando o eletrodo de carbono vítreo modificado com DHP e CB foi possível desenvolver um novo método eletroanalítico para quantificação de U. A modificação à base de DHP-CB apresentou melhor desempenho possivelmente devido às estruturas nanométricas que conferem maior área superficial ao eletrodo, assim como apresentou menor resistência a transferência de carga, levando a uma melhoria na sensibilidade do método. O comportamento eletroquímico do U em DHP-CB/GCE é característico de sistemas quasi-reversíveis, sendo o processo redox controlado por mistura de difusão e adsorção.

De um modo geral pode-se concluir que o método proposto é rápido, apresenta excelente sensibilidade e o filme é obtido de maneira estável, não tóxica, fácil e rápida. Além disso, o método não requer pré-concentração nem etapas de extração, procedimentos necessários em métodos rotineiramente aplicados à determinação de U. Apesar destas vantagens, com o estudo dos interferentes é possível afirmar que se o método for aplicado para amostras que contenham Cu, Al e Be estudos adicionais devem ser cuidadosamente realizados para que os mesmos sejam removidos ou mascarados uma vez que influenciam na determinação de U.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANVISA (Brasil). **Resolução da Diretoria Colegiada nº 166**. De 24 de julho de 2017. Publicada no DOU nº141, de 25 de julho de 2017, p. 87.

AOAC INTERNATIONAL. **Method 993.14**: Trace Elements in water and wastewaters, 2000.

AOAC. Guidelines for Standard Method Performance Requirements (Appendix F). In: **Official methods of analysis of AOAC International**. Gaithersburg: AOAC International, 2016.

APHA. METALS BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA/MASS SPECTROMETRY. In: **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22. ed. Washington: American Public Health Association, 2012.

ARDILA, Jorge Armando; OLIVEIRA, Gabriel; MEDEIROS, Antigo; FATIBELLO-FILHO, Orlando. Square-wave adsorptive stripping voltammetric determination of nanomolar levels of bezafibrate using a glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotubes within a dihexadecyl hydrogen phosphate film. **Analyst**, [s. l.], v. 139, p. 1762–1768, 2014.

ASTM. **ASTM D5673-16** - Standard Test Method for Elements in Water by Inductively Coupled Plasma—Mass Spectrometry, 2016.

ATSDR. **Toxicological profile for uranium**. Department of health and human services, Public Health Service. Atlanta: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2013.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. [s.l.] : Wiley, 2000.

BARD, Allen J.; INZELT, György; SCHOLZ, Fritz. **Electrochemical Dictionary**. 2° ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008.

BECKER, Amit; TOBIAS, Haim; MANDLER, Daniel. Electrochemical Determination of Uranyl Ions Using a Self-Assembled Monolayer. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 81, n. 20, p. 8627–8631, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/ac901092t>. Acesso em: 16 ago. 2017.

BECKER, Amit; TOBIAS, Haim; PORAT, Ze'ev; MANDLER, Daniel. Detection of uranium(VI) in aqueous solution by a calix[6]arene modified electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 621, n. 2, p. 214–221, 2008. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072807005426>. Acesso em: 16 ago. 2017.

BRETT, Christopher M. A.; BRETT, Ana Maria Oliveira. **Electrochemistry: Principles, Methods and Application**. 1. ed. [s.l.] : Oxford Science Publications, 1993.

CARMONA-RIBEIRO, A. M. Dihexadecylphosphate bilayers: Interbilayer interactions and intrabilayer structure. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 139,

n. 2, p. 343–350, 1990. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002197979090108Z>. Acesso em: 15 nov. 2018.

CARVALHO, Liliane A. De; ANDRADE, Adalgisa R. De; BUENO, Paulo R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, [s. l.], v. 29, p. 796–804, 2006.

CHA, Ki-Won; PARK, Chan-II; PARK, Sang-Hyun. Simultaneous determination of trace uranium (VI) and zinc (II) by adsorptive cathodic stripping voltammetry with aluminon ligand. **Talanta**, [s. l.], v. 52, n. 6, p. 983–989, 2000. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914000004720>. Acesso em: 15 nov. 2018.

CHAIWAMONGKHOL, Korbua; BATCHELOR-MCAULEY, Christopher; SOKOLOV, Stanislav V; HOLTER, Jennifer; YOUNG, Neil P.; COMPTON, Richard G. Optimising carbon electrode materials for adsorptive stripping voltammetry. **Applied Materials Today**, [s. l.], v. 7, p. 60–66, 2017. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352940717300203>. Acesso em: 19 mar. 2018.

CHEN, Yuan; ZHENG, Gang; SHI, Qiaofang; ZHAO, Rongfang; CHEN, Ming. Preparation of thiolated calix[8]arene/AuNPs/MWCNTs modified glassy carbon electrode and its electrocatalytic oxidation toward paracetamol. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 277, p. 289–296, 2018. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400518316150>. Acesso em: 07 dez. 2018.

CONAMA (Brasil). **Resolução N° 357/2005**. De 17 de março de 2005. Publicada no DOU nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63

DENG, Peihong; FENG, Yonglan; FEI, Junjie. Trace determination of zirconium by adsorptive anodic stripping voltammetry of its complex with alizarin violet using a glassy carbon electrode modified with acetylene black-dihexadecyl hydrogen phosphate composite film. **Microchimica Acta**, [s. l.], v. 175, n. 3, p. 233–240, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00604-011-0690-4>. Acesso em: 24 mar. 2018.

DEROCO, Patrícia B.; ROCHA-FILHO, Romeu C.; FATIBELLO-FILHO, Orlando. A new and simple method for the simultaneous determination of amoxicillin and nimesulide using carbon black within a dihexadecylphosphate film as electrochemical sensor. **Talanta**, [s. l.], v. 179, p. 115–123, 2018. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914017310871>. Acesso em: 16 nov. 2018.

DIMOVASILIS, Panagiotis A.; PRODRAMIDIS, Mamas I. An electrochemical sensor for trace uranium determination based on 6-O-palmitoyl-L-ascorbic acid-modified graphite electrodes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 156, n. 2, p. 689–694, 2011. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400511001304>. Acesso em: 20 dez. 2017.

DOMINGOS, Josiel B.; LONGHINOTTI, Elisane; MACHADO, Vanderlei Gageiro; NOME, Faruk. A química dos ésteres de fosfato. **Química Nova**, [s. l.], v. 26, p. 745–753, 2003.

DOWNARD, Alison J. Electrochemically Assisted Covalent Modification of Carbon Electrodes. **Electroanalysis**, [s. l.], v. 12, n. 14, p. 1085–1096, 2000.

EDWARDS, Grant A.; BERGREN, Adam Johan; PORTER, Marc D. 8 - Chemically Modified Electrodes. In: ZOSKI, Cynthia G. (Ed.). **Handbook of Electrochemistry**. Amsterdam: Elsevier, 2007. p. 295–327.

EPA. **Radionuclides Rule: A Quick Reference Guide**. [s.l.] : U.S. Environmental Protection Agency, 2001.

EVANS, Caroline J.; NICHOLSON, Graeme P. A self-assembled electrochemical sensor for uranium. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 105, n. 2, p. 204–207, 2005. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400504004265>. Acesso em: 15 jul. 2017.

GARCIA, Livia Luiza Costa; FIGUEIREDO-FILHO, Luiz Carlos Soares; OLIVEIRA, Geiser Gabriel; FATIBELLO-FILHO, Orlando; BANKS, Craig E. Square-wave voltammetric determination of paraquat using a glassy carbon electrode modified with multiwalled carbon nanotubes within a dihexadecylhydrogenphosphate (DHP) film. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 181, p. 306–311, 2013. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400513001147>. Acesso em: 15 nov. 2018. Acesso em: 15 jan. 2019.

GENG, Mingjiang; YANG, Yu Jun; HU, Shengshui; GENG, Mingjiang; GENG, Mingjiang; HU, Shengshui. The Voltammetric Determination of Phenolphthalein on Multi-walled Carbon Nanotube-DHP Composite Film-modified Glassy Carbon Electrode. **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, [s. l.], v. 17, n. 3, p. 285–297, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/15363830902779619>. Acesso em: 16 jan. 2019.

GHOLIVAND, M. B.; NASSAB, H. Rashid.; FAZELI, H. Cathodic adsorptive stripping voltammetric determination of uranium (VI) complexed with 2, 6-pyridinedicarboxylic acid. **Talanta**, [s. l.], v. 65, n. 1, p. 62–66, 2005. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914004002838>. Acesso em: 09 set. 2017.

GHOREISHI, Sayed mehdi; BEHPOUR, Mohsen; MAZAHERI, Samaneh; NAEIMI, Hossein. Uranyl sensor based on a N,N'-bis(salicylidene)-2-hydroxy-phenylmethanediamine and multiwall carbon nanotube electrode. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, [s. l.], v. 293, p. 201–210, 2012.

GOLIKAND, Ahmad Nozad; ASGARI, Mehdi; MARAGHEH, Mohammad Ghannadi; LOHRASBI, Elaheh. Carbon nanotube-modified glassy carbon electrode for anodic stripping voltammetric detection of Uranyle. **Journal of Applied Electrochemistry**,

[s. l.], v. 39, n. 1, p. 65–70, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s10800-008-9647-7>. Acesso em: 7 set. 2017.

GRABARCZYK, Malgorzata; KOPER, Anna. How to Determine Uranium Faster and Cheaper by Adsorptive Stripping Voltammetry in Water Samples Containing Surface Active Compounds. **Electroanalysis**, [s. l.], v. 23, n. 6, p. 1442–1446, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/elan.201000657> Acesso em: 10 jan. 2019.

GUIN, Saurav K.; PARVATHI, K.; AMBOLIKAR, Arvind S.; PILLAI, Jisha S.; MAITY, Dilip K.; KANNAN, S.; AGGARWAL, Suresh K. An insight into the electrocatalysis of uranyl sulphate on gold nanoparticles modified glassy carbon electrode. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 154, p. 413–420, 2015. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468614023457>. Acesso em: 4 jan. 2018.

GÜNEY, Sevgi; GÜNEY, Orhan. A novel electrochemical sensor for selective determination of uranyl ion based on imprinted polymer sol–gel modified carbon paste electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 231, p. 45–53, 2016. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400516302684>. Acesso em: 15 ago. 2017.

HU, Xiaozhong; WANG, Peng; YANG, Jinquan; ZHANG, Bo; LI, Jing; LUO, Jing; WU, Kangbing. Enhanced electrochemical detection of erythromycin based on acetylene black nanoparticles. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, [s. l.], v. 81, n. 1, p. 27–31, 2010. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927776510003498>. Acesso em: 15 jan. 2019.

IBÁÑEZ-REDÍN, Gisela; SILVA, Tiago Almeida; VICENTINI, Fernando Campanhã; FATIBELLO-FILHO, Orlando. Effect of carbon black functionalization on the analytical performance of a tyrosinase biosensor based on glassy carbon electrode modified with dihexadecylphosphate film. **Enzyme and Microbial Technology**, [s. l.], v. 116, p. 41–47, 2018. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014102291830259X>. Acesso em: 15 nov. 2018.

INB. **Indústrias Nucleares Brasileiras**. 2019. Disponível em: <http://www.inb.gov.br>. Acesso em: 13 abr. 2019.

INMETRO. **DOQ-CGCRE-008: Orientação sobre validação de métodos analíticos**. 7° rev. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia, julho de 2018.

JANEGITZ, Bruno C.; MARCOLINO-JUNIOR, Luiz H.; CAMPANA-FILHO, Sérgio P.; FARIA, Ronaldo C.; FATIBELLO-FILHO, Orlando. Anodic stripping voltammetric determination of copper(II) using a functionalized carbon nanotubes paste electrode modified with crosslinked chitosan. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 142, n. 1, p. 260–266, 2009. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400509006650>. Acesso em: 23 out. 2017.

JARCZEWSKA, Marta; ZIÓŁKOWSKI, Robert; GÓRSKI, Łukasz; MALINOWSKA, Elżbieta. Electrochemical uranyl cation biosensor with DNA oligonucleotides as

receptor layer. **Bioelectrochemistry**, [s. l.], v. 96, p. 1–6, 2014. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1567539413001321>. Acesso em: 25 set. 2018.

KEFALA, Georgia; ECONOMOU, Anastasios; VOULGAROPOULOS, Anastasios. Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of Trace Uranium with a Bismuth-Film Electrode Based on the U(VI)→U(V) Reduction Step of the Uranium-Cupferron Complex. **Electroanalysis**, [s. l.], v. 18, n. 3, p. 223–230, 2006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/elan.200503386>. Acesso em: 04 jan. 2016.

KEITH, L. SAMUEL; FAROON, OBAID M.; FOWLER, BRUCE A. Uranium. In: NORDBERG, Gunnar F.; FOWLER, Bruce A.; NORDBERG, Monica; FRIBERG, Lars T. (Eds.). **Handbook on the Toxicology of Metals**. 3. ed. Burlington: Academic Press, 2007. p. 881–903.

KHADRO, Basma; JAFFREZIC-RENAULT, Nicole. A miniaturized system for ultratrace uranium analysis in waters. **Procedia Engineering**, [s. l.], v. 5, p. 1212–1215, 2010. Disponível em: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1877705810008775>. Acesso em: 17 jan. 2019.

KHAN, Muhammad Haleem; WARWICK, Peter; EVANS, Nick. Spectrophotometric determination of uranium with arsenazo-III in perchloric acid. **Chemosphere**, [s. l.], v. 63, n. 7, p. 1165–1169, 2006. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653505011513>. Acesso em: 15 set. 2017.

KOROLCZUK, Mieczyslaw; TYSZCZUK, Katarzyna; GRABARCZYK, Malgorzata. Determination of uranium by adsorptive stripping voltammetry at a lead film electrode. **Talanta**, [s. l.], v. 72, n. 3, p. 957–961, 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914006008307>. Acesso em: 20 jan. 2019.

LÁZARO, M. J.; CALVILLO, Laura; CELORRIO, Veronica; PARDO, Juan; PERATHONER, Siglinda; MOLINER, Rafael. Study and application of carbon black vulcan XC-72R in polymeric electrolyte fuel cells. In: SANDERS, I. J.; PEETEN, T. L. (Eds.). **Carbon Black: Production, Properties and Uses**. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2011. p. 41–68.

LIN, Li; GAO, Hongchang; LIN, Dan; GAO, MiaoMiao; XIAO, Min; YANG, Shulin; LI, Xiaokun. LC-ED with an Acetylene Black–Dihexadecyl Hydrogen Phosphate Composite Film-Modified Electrode for in Vivo Analysis of Thiols in Rat Striatal Microdialysate. **Chromatographia**, [s. l.], v. 72, n. 5, p. 447–452, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1365/s10337-010-1682-y>. Acesso em: 13 dez. 2018.

LIN, Lin; THONGNGAMDEE, Sompong; WANG, Joseph; LIN, Yuehe; SADIK, Omowunmi A.; LY, Suw-Young. Adsorptive stripping voltammetric measurements of trace uranium at the bismuth film electrode. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 535, n. 1, p. 9–13, 2005. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267004016368>. Acesso em: 15 nov. 2018.

MACIEL, Juliana Villela; SILVA, Tiago Almeida; DIAS, Daiane; FATIBELLO-FILHO, Orlando. Electroanalytical determination of eugenol in clove oil by voltammetry of immobilized microdroplets. **Journal of Solid State Electrochemistry**, [s. l.], v. 22, n. 7, p. 2277–2285, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10008-018-3933-z>. Acesso em: 20 ago. 2018.

MARTELL, Arthur Earl; SMITH, Robert Martin. **Critical stability constants. Vol. 3 : Other organic ligands**. [s.l.] : Plenum Publishing Corporation, 1977.

MERLI, Daniele; PROTTI, Stefano; LABÒ, Matteo; PESAVENTO, Maria; PROFUMO, Antonella. A ω -mercaptoundecylphosphonic acid chemically modified gold electrode for uranium determination in waters in presence of organic matter. **Talanta**, [s. l.], v. 151, p. 119–125, 2016. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914016300315>. Acesso em: 14 jul. 2017.

NASSAB, H. Rashidi; SOURI, A.; JAVADIAN, A.; AMINI, M. K. A novel mercury-free stripping voltammetric sensor for uranium based on electropolymerized N-phenylanthranilic acid film electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 215, p. 360–367, 2015. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092540051500430X>. Acesso em: 18 dez. 2018.

NOBREGA, Flávia Andrade; LIMA, Hernani Mota De; LEITE, Adilson do Lago. Análise de múltiplas variáveis no fechamento de mina: estudo de caso da pilha de estéril BF-4, Mina Osamu Utsumi, INB Caldas, Minas Gerais. **Rem: Revista Escola de Minas**, [s. l.], v. 61, n. 2, p. 197–202, 2008. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0370-44672008000200014&nrm=iso. Acesso em: 04 ago. 2017.

OLIVEIRA, C. **Estudo de ligantes alternativos para determinação de urânio em efluentes industriais por voltametria de adsortiva de redissolução**. TCC (Graduação) - Curso de Química, Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2016.

PEREIRA, Arnaldo César; SANTOS, Antonio de Santana; KUBOTA, Lauro Tatsuo. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, [s. l.], v. 25, p. 1012–1021, 2002. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422002000600019&nrm=iso. Acesso em: 14 jun. 2017.

PHILLIPS, Chris; AL-AHMADI, Awadh; POTTS, Sarah-Jane; CLAYPOLE, Tim; DEGANELLO, Davide. The effect of graphite and carbon black ratios on conductive ink performance. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 52, n. 16, p. 9520–9530, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1114-6>. Acesso em: 08 nov. 2018.

PIECH, Robert; BAŚ, Bogusław; KUBIAK, Władysław W. The Cyclic Renewable Mercury Film Silver Based Electrode for Determination of Uranium(VI) Traces Using Adsorptive Stripping Voltammetry. **Electroanalysis**, [s. l.], v. 19, n. 22, p. 2342–2350, 2007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/elan.200703988>. Acesso em: 10 jan. 2019.

SAJID, Muhammad; NAZAL, Mazen Khaled; MANSHA, Muhammad; ALSHARAA, Abdalnaser; JILLANI, Shehzada Muhammad Sajid; BASHEER, Chanbasha. Chemically modified electrodes for electrochemical detection of dopamine in the presence of uric acid and ascorbic acid: A review. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 76, p. 15–29, 2016. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0165993615002678>. Acesso em: 15 jul. 2017.

SANDER, Sylvia; WAGNER, Wolfram; HENZE, Günter. Direct determination of uranium traces by adsorptive stripping voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 305, n. 1, p. 154–158, 1995. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000326709400481Z>. Acesso em: 13 dez. 2015.

SANTOS, Juracir S.; TEIXEIRA, Leonardo S. G.; DOS SANTOS, Walter N. L.; LEMOS, Valfredo A.; GODOY, Jose M.; FERREIRA, Sérgio L. C. Uranium determination using atomic spectrometric techniques: An overview. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 674, n. 2, p. 143–156, 2010. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267010007488>. Acesso em: 08 nov. 2016.

SANZ-MEDEL, Alfredo; FERNANDEZ DE LA CAMPA, Maria del Rosario; GONZALEZ, Elisa Blanco; FERNANDEZ-SANCHEZ, Maria Luisa. Organised surfactant assemblies in analytical atomic spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, [s. l.], v. 54, n. 2, p. 251–287, 1999. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854798002419>. Acesso em: 15 jan. 2019.

SCHOLZ, Fritz. Voltammetric techniques of analysis: the essentials. **ChemTexts**, [s. l.], v. 1, n. 4, p. 17, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40828-015-0016-y>. Acesso em: 19 dez. 2018

SHAHLAEI, Mohsen; GHOLIVAND, Mohammad Bagher; POURHOSSEIN, Alireza. Application of Adsorptive Stripping Voltammetry for Determination of Uranium in the Presence of 3-Hydroxy-2-Naphthoic Hydrazide. **Analytical Letters**, [s. l.], v. 42, n. 18, p. 3085–3095, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00032710903276513>. Acesso em: 10 jan. 2019.

SHAHROKHIAN, Saeed; HAFEZI-KAHNAMOUEI, Mohammad. Glassy carbon electrode modified with a nanocomposite of multi-walled carbon nanotube decorated with Ag nanoparticles for electrochemical investigation of Isoxsuprine. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 825, p. 30–39, 2018. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665718305411>. Acesso em: 07 dez. 2018.

SHAN, Wenjing; LIU, Hongyun; SHI, Jiantao; YANG, Lingzhu; HU, Naifei. Self-assembly of electroactive layer-by-layer films of heme proteins with anionic surfactant dihexadecyl phosphate. **Biophysical Chemistry**, [s. l.], v. 134, n. 1, p. 101–109, 2008. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301462208000239>. Acesso em: 31 maio 2018.

SHERVEDANI, Reza Karimi; MOZAFFARI, Seyed Ahmad. Preparation and electrochemical characterization of a new nanosensor based on self-assembled monolayer of cysteamine functionalized with phosphate groups. **Surface and Coatings Technology**, [s. l.], v. 198, n. 1, p. 123–128, 2005. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897204010138>. Acesso em: 13 out. 2018.

SHI, Zhen; WANG, Jinshou; ZHANG, Shenghui; TAN, Xiaohong. Enhanced oxidation and detection of methyl parathion using an acetylene black nanoparticle – dihexadecyl hydrogen phosphate composite film. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 5, p. 6637–6641, 2013.

SHRIVASTAVA, Alankar; SHARMA, Jitendra; SONI, Vishal. Various electroanalytical methods for the determination of uranium in different matrices. **Bulletin of Faculty of Pharmacy, Cairo University**, [s. l.], v. 51, n. 1, p. 113–129, 2013. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110093112000361>. Acesso em: 7 set. 2017.

SOUZA, Maria de Fátima Brito. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. **Química Nova**, [s. l.], v. 20, p. 191–195, 1997. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40421997000200011&nrm=iso. Acesso em: 13 jun. 2017.

TRICOT, Y. M.; FURLONG, D. N.; SASSE, W. H. F.; DAIVIS, P.; SNOOK, I.; VAN MEGEN, W. Dihexadecylphosphate vesicle dispersions—preparation, physical properties, and interactions with cationic components used in the solar photolysis of water. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 97, n. 2, p. 380–391, 1984. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021979784903096>. Acesso em: 15 nov. 2018.

VICENTINI, Fernando Campanhã; RAVANINI, Amanda Elisa; SILVA, Tiago Almeida; JANEGITZ, Bruno C.; ZUCOLOTTI, Valtencir; FATIBELLO-FILHO, Orlando. A novel architecture base upon multi-walled carbon nanotubes and ionic liquid to improve the electroanalytical detection of ciprofibrate. **Analyst**, [s. l.], v. 139, p. 3961–3967, 2014.

WANG, Fang; HU, Shengshui. Electrochemical reduction of dioxygen on carbon nanotubes–dihexadecyl phosphate film electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 580, n. 1, p. 68–77, 2005. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072805001476>. Acesso em: 15 jan. 2019.

WANG, Joseph; LU, Jianmin; LARSON, David D.; OLSEN, Kris. Voltammetric sensor for uranium based on the propyl gallate- modified carbon paste electrode. **Electroanalysis**, [s. l.], v. 7, n. 3, p. 247–250, 1995. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/elan.1140070308>. Acesso em: 15 jul. 2017.

WHO. **Uranium in drinking-water: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality**. [s.l.] : World Health Organization, 2012.

WU, Kangbing; SUN, Yanyi; HU, Shengshui. Development of an amperometric indole-3-acetic acid sensor based on carbon nanotubes film coated glassy carbon

electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 96, n. 3, p. 658–662, 2003. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400503006786>. Acesso em: 15 jan. 2019.

WU, Yunhua. Nano-TiO₂/dihexadecylphosphate based electrochemical sensor for sensitive determination of pentachlorophenol. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 137, n. 1, p. 180–184, 2009. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400508007661>. Acesso em: 15 nov. 2018.

WU, Yunhua; HU, Shengshui. Direct electrochemistry of glucose oxidase in a colloid Au–dihexadecylphosphate composite film and its application to develop a glucose biosensor. **Bioelectrochemistry**, [s. l.], v. 70, n. 2, p. 335–341, 2007. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1567539406000776>. Acesso em: 23 maio 2018.

YANTASEE, Wassana; LIN, Yuehe; FRYXELL, Glen E.; WANG, Zheming. Carbon Paste Electrode Modified with Carbamoylphosphonic Acid Functionalized Mesoporous Silica: A New Mercury-Free Sensor for Uranium Detection.

Electroanalysis, [s. l.], v. 16, n. 10, p. 870–873, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/elan.200302868>. Acesso em: 25 set. 2018.

YAO, Shaojun; XU, Junhui; WANG, Ying; CHEN, Xiaoxia; XU, Yanxia; HU, Shengshui. A highly sensitive hydrogen peroxide amperometric sensor based on MnO₂ nanoparticles and dihexadecyl hydrogen phosphate composite film. **Analytica Chimica Acta**, [s. l.], v. 557, n. 1, p. 78–84, 2006. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267005017824>. Acesso em: 15 jan. 2019.

YOUSEFI, Seyed Reza; AHMADI, Seyed Javad; SHEMIRANI, Farzaneh; JAMALI, Mohammad Reza; SALAVATI-NIASARI, Masoud. Simultaneous extraction and preconcentration of uranium and thorium in aqueous samples by new modified mesoporous silica prior to inductively coupled plasma optical emission spectrometry determination. **Talanta**, [s. l.], v. 80, n. 1, p. 212–217, 2009. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914009005219>. Acesso em: 08 nov. 2016.

YU, Jingjing; LI, Jiangwen; ZHAO, Faqiong; ZENG, Baizhao. Characterization of carbon nanotubes-gold nanoparticles composite film modified electrode and voltammetric determination of mefenamic acid. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 19, p. 849–855, 2008.

ZHANG, Huajie. Electrochemistry and voltammetric determination of colchicine using an acetylene black-dihexadecyl hydrogen phosphate composite film modified glassy carbon electrode. **Bioelectrochemistry**, [s. l.], v. 68, n. 2, p. 197–201, 2006.

Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1567539405000940>. Acesso em: 31 maio 2018.

ZHANG, Li; WANG, Cong-Zhi; TANG, Hong-Bin; WANG, Lin; LIU, Yang-Sheng; ZHAO, Yu-Liang; CHAI, Zhi-Fang; SHI, Wei-Qun. Rapid Determination of Uranium in Water Samples by Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry Using a Tin-Bismuth

Alloy Electrode. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 174, p. 925–932, 2015. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468615014589>. Acesso em: 10 jan. 2019.

ZHENG, Dongyun; LIU, Xiaojun; ZHOU, Dao; HU, Shengshui. **Sensing of nitric oxide using a glassy carbon electrode modified with an electrocatalytic film composed of dihexadecyl hydrogen phosphate, platinum nanoparticles, and acetylene black**. [s.l.]. v. 176, p.49-55, 2012.

ZIÓŁKOWSKI, Robert; GÓRSKI, Łukasz; MALINOWSKA, Elżbieta. Carboxylated graphene as a sensing material for electrochemical uranyl ion detection. **Sensors and Actuators B: Chemical**, [s. l.], v. 238, p. 540–547, 2017. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400516311637>. Acesso em: 15 set. 2017.

ZIÓŁKOWSKI, Robert; GÓRSKI, Łukasz; OSZWAŁDOWSKI, Sławomir; MALINOWSKA, Elżbieta. Electrochemical uranyl biosensor with DNA oligonucleotides as receptor layer. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 402, n. 7, p. 2259–2266, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5510-5>. Acesso em: 25 set. 2018.