


## Construção de um Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado com Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas e Bismuto para a Determinação Voltamétrica Simultânea de $Cd^{2+}$ e $Pb^{2+}$

*Construction of a Carbon Paste Electrode Modified with Multi-walled Carbon Nanotubes and Bismuth for Voltammetric Simultaneous Determination of  $Cd^{2+}$  and  $Pb^{2+}$*

Wellington G. de Borba,<sup>a</sup> Kevin C. F. Guedes,<sup>b</sup> Jonatas G. da Silva<sup>b</sup> \*

<sup>a</sup> Universidade Católica de Brasília, QS 07 lote 01 EPCT, Águas Claras, CEP 71966-700, Taguatinga-DF, Brasil.

<sup>b</sup> Universidade Federal do Oeste da Bahia, Núcleo de Estudos em Eletroanalítica do Oeste da Bahia, Campus Reitor Edgard Santos, Rua da Prinha 1326, Morada Nobre, CEP 47810-047, Barreiras-BA, Brasil.

\*E-mail: [gomes.jonatas@gmail.com](mailto:gomes.jonatas@gmail.com)

Recebido: 4 de Maio de 2020

Aceito: 2 de Março de 2021

Publicado online: 8 de Junho de 2021

In this work, a bismuth modified multi-walled carbon nanotube paste electrode (Bi(5 %)-MWCNTs(5 %)-CPE) was constructed for determination of  $Cd^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  by differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV). Under optimized parameters, the electrode showed a fairly linear behavior in the concentration range  $2.0 \times 10^{-7} - 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  for both  $Cd^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  metal ions, with detection limits of  $3.69 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  ( $2.64 \text{ mg L}^{-1}$ ) for  $Cd^{2+}$  and  $4.33 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  ( $0.89 \text{ mg L}^{-1}$ ) for  $Pb^{2+}$ , with the deposition time 360 s. The Bi(5 %)-MWCNTs(5 %)-CPE is a promising candidate for simple, precise and low-cost determination of metal ions in water samples.

**Keywords:** Metal ions; voltammetry; carbon paste electrode.

### 1. Introdução

Os metais tóxicos são espécies químicas que apresentam um sério risco à saúde humana devido à elevada toxicidade mesmo em concentrações baixas. A persistência dessas espécies químicas, em alguns ecossistemas (águas e solos), se deve ao fato de não serem biodegradáveis, em conjunto, com os processos de biotransformação, bioacumulação e biomagnificação, tornando-os motivo de preocupação.<sup>1</sup> A poluição por metais tóxicos é causada, principalmente, por processos industriais, mineração, agricultura, uso de produtos contendo esses metais o que pode acarretar a emissão elevada dessas espécies químicas em efluentes, afetando, por exemplo, corpos hídricos como águas superficiais. A Resolução N<sup>o</sup> 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente estabelece os valores máximos de  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$  e  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  para o cádmio (Cd) e chumbo (Pb), respectivamente, em efluentes lançados em águas superficiais.<sup>2</sup> O chumbo, proveniente de escapamentos de automóveis, tintas velhas, resíduos de mineração, cinzas de incineradores ou água de tubos à base de chumbo, pode causar danos ao sistema nervoso, anemia e disfunção renal. O cádmio, que pode provocar náusea e vômito, enfisema pulmonar, doenças renais e hepáticas, proteinúria e hipertensão, é proveniente, principalmente, das indústrias de galvanoplastia e da mineração.<sup>3-6</sup> Esses fatos contribuem para a necessidade de controle e/ou monitoramento da contaminação de metais tóxicos e o estabelecimento de limites de segurança ou níveis máximos desses contaminantes em diferentes ecossistemas, empregando métodos analíticos rápidos, simples e de baixo custo.

Na literatura são encontradas diferentes técnicas analíticas utilizadas na determinação de íons metálicos tóxicos, em baixas concentrações e em diferentes amostras, como por exemplo a espectrofotometria no ultravioleta (UV), a espectrometria de absorção atômica, a espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado, a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado e a fluorescência atômica de raios X.<sup>7-16</sup> No entanto, análises simples, rápidas, baratas e *in situ* não podem ser realizadas empregando essas técnicas pois apresentam algumas desvantagens, como por exemplo, alguns desses instrumentos são caros e com alto custo de manutenção, processos de operação complicados, o tempo de análise podendo ser longo e a necessidade de analistas bem treinados. Nesse contexto, as técnicas voltamétricas de redissolução são adequadas para a determinação de íons metálicos tóxicos pois apresentam baixos limites de detecção, boa sensibilidade analítica, a possibilidade de determinação simultânea de diversos analitos em uma única varredura e a disponibilidade de instrumentação

simples, de baixo custo e portátil, possibilitando dessa forma a detecção e a quantificação *in situ*.<sup>17</sup>

A voltametria de redissolução anódica (ASV, do inglês anodic stripping voltammetry) tem sido uma técnica eficiente e bastante utilizada na determinação de íons metálicos tóxicos, com baixos limites de detecção e quantificação e com alta reprodutibilidade e repetibilidade.<sup>18</sup> Durante o processo de pré-concentração (deposição), os íons metálicos em solução são reduzidos na superfície do eletrodo de trabalho (cátodo). Em seguida, o metal é rapidamente oxidado de volta à solução durante o processo de redissolução, empregando geralmente as técnicas de voltametria de pulso diferencial (DPV, do inglês differential pulse voltammetry) ou a voltametria de onda quadrada (SWV, do inglês square wave voltammetry), nessa etapa o eletrodo de trabalho atua como ânodo. A corrente de pico gerada pela oxidação dos íons metálicos é proporcional à sua concentração. Eletrodos à base de mercúrio são muito empregados na análise de íons metálicos por técnicas voltamétricas. Os eletrodos de mercúrio de gota pendente (HMDE, do inglês hanging mercury drop electrode), de mercúrio gotejante (DME, do inglês dropping mercury electrode) e de filmes de mercúrio (MFE, do inglês mercury film electrode) possuem as vantagens como a alta sensibilidade analítica e repetibilidade, sobrevoltagem alta para a redução do íon  $H^+$ , permitindo uma ampla faixa de potencial catódico, e a facilidade para obter superfícies puras, reduzindo assim os efeitos de contaminação ou de envenenamento da superfície. Devido à toxicidade do eletrodo de mercúrio, nas últimas décadas, a Agência Europeia do Meio Ambiente (EEA, do inglês European Environment Agency) recomenda o banimento das exportações e o armazenamento seguro de mercúrio metálico, ocasionando assim uma política contra esse material o que levou ao seu desaparecimento quase total em alguns produtos ou processos.<sup>1</sup> Portanto, nesse cenário é necessário o desenvolvimento de métodos eletroanalíticos sem a utilização de mercúrio como eletrodo de trabalho para a determinação de íons metálicos tóxicos em diversas amostras. Diferentes eletrodos à base de carbono para a determinação de íons metálicos são descritos na literatura,<sup>19-22</sup> pois apresentam algumas vantagens em relação aos eletrodos metálicos, como o baixo custo, grande intervalo de potencial e a alta estabilidade química.

Em 1958, Adams<sup>23</sup> publicou um relatório preliminar no qual desenvolveu um novo tipo de eletrodo de carbono para ser utilizado em técnicas voltamétricas, esse eletrodo foi chamado pelo autor de eletrodo de pasta de carbono (CPE, do inglês carbon paste electrode) e foi desenvolvido com o objetivo de preparar um eletrodo de carbono gotejante com superfície renovável que poderia ser usado em faixas de potencial positivas onde os eletrodos de mercúrio não são aplicáveis devido à oxidação do material do eletrodo. No entanto, esse conjunto de eletrodo não mostrou uso prático, provavelmente devido ao conteúdo muito alto de matriz líquida, que causou alta resistência elétrica e outros efeitos indesejáveis.<sup>24,25</sup> Desde a sua proposta inicial, em 1958, os eletrodos de pasta de carbono,

ou seja, a mistura de carbono em pó (grafite) e um aglutinante (óleo mineral), se tornaram populares pois apresentam uma ampla faixa de potencial anódico, baixa corrente residual, facilidade de fabricação, fácil renovação da superfície e baixo custo, sendo empregados na preparação de vários sensores e utilizados em conjunto com técnicas eletroanalíticas.<sup>24-26</sup> A modificação de eletrodos de pasta de carbono com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs, do inglês multi-walled carbon nanotubes), que consistem em múltiplas camadas laminadas (tubos concêntricos) de grafite, é muito comum devido às suas propriedades estruturais, mecânicas, eletrônicas e químicas. Algumas dessas propriedades incluem alta estabilidade química e térmica, alta elasticidade, alta resistência mecânica e favorecimento à transferência de elétrons na célula eletroquímica.<sup>27</sup>

Entre as possibilidades de modificação de eletrodos de pasta de carbono, os eletrodos à base de bismuto têm chamado a atenção na sua utilização nas análises voltamétricas devido às suas características ecológicas em comparação com os eletrodos à base de mercúrio e apresentam como vantagens a alta voltagem para a evolução de hidrogênio, picos voltamétricos bem definidos e reprodutíveis.<sup>28</sup> Na literatura são encontrados estudos utilizando a análise voltamétrica de redissolução dos íons metálicos  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ , empregando bismuto metálico (Bi)<sup>29</sup>, trióxido de bismuto ( $Bi_2O_3$ ),<sup>30</sup> oxicloreto de bismuto ( $BiOCl$ )<sup>31</sup> e filme de bismuto<sup>32,33</sup> nas modificações dos eletrodos de pasta de carbono, como alternativas aos eletrodos à base de mercúrio. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo construir um eletrodo de pasta de carbono modificado com MWCNTs e bismuto metálico para ser utilizado como eletrodo de trabalho, visando a determinação simultânea dos íons  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ , empregando a voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial (DPASV, do inglês differential pulse anodic stripping voltammetry).

## 2. Parte Experimental

### 2.1. Equipamentos

As medidas de DPASV foram realizadas em triplicata utilizando o potenciostato/galvanostato PGSTAT 101 (AUTOLAB), o software NOVA 2.0 e uma célula eletroquímica composta por um eletrodo auxiliar (fio de platina), um eletrodo de referência ( $Ag/AgCl$ ,  $3 \text{ mol L}^{-1}$ ) e um eletrodo de trabalho ( $Bi(5 \%)$ -MWCNTs( $5 \%$ )-CPE). Durante a deposição eletroquímica, a solução contendo o eletrólito suporte e os íons metálicos foi agitada utilizando o agitador magnético (IKA C-MAG HS 7, China). O pH das soluções foi determinado utilizando o medidor de pH Q488AS Quimis (Brasil) com o eletrodo combinado de pH DME-CV2 (Digimed, Brasil).

As medidas de DPASV foram realizadas, em temperatura ambiente e sem desaeração prévia com  $N_2$ , no intervalo de potencial de  $-1,00 \text{ V}$  (potencial inicial,  $E_i$ ) a  $-0,20 \text{ V}$  (potencial final,  $E_f$ ) com os seguintes parâmetros

voltamétricos: potencial de deposição ( $E_d$ ) = -1,20 – -0,90 V; tempo de deposição ( $t_d$ ) = 30 – 360 s; amplitude de pulso de 50 mV; velocidade de varredura ( $v$ ) 5 – 50 mV  $\text{s}^{-1}$ , incremento de potencial fixo em 5 mV e o intervalo de tempo de 0,1 – 1,0 s. A amplitude de pulso e o tempo de pulso foram 50 mV e 10 s, respectivamente. Verificou-se em estudos descritos na literatura que empregam CPE a ausência de otimização e o frequente uso dos valores de 25 ou 50 mV para a amplitude de pulso, portanto, optou-se por não realizar a otimização da amplitude de pulso e do tempo de pulso. Entre as medidas voltamétricas, para remover os íons metálicos da superfície do eletrodo de trabalho, foi aplicado durante 30 s (tempo de condicionamento,  $t_c$ ) um potencial de -0,20 V (potencial de condicionamento,  $E_c$ ), com a solução sob agitação.

## 2.2. Reagentes, soluções e amostra

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e todas as soluções foram preparadas com água ultrapura (Biosistemas, 18,3  $\Omega$ ). Foram preparadas soluções estoque de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  (Alpha)  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e soluções de ácido clorídrico (HCl) 37 % (Merck, Alemanha) 0,01 – 1,0 mol  $\text{L}^{-1}$ , utilizadas como eletrólito suporte. Para a confecção do eletrodo de pasta de carbono foram utilizados: seringa de insulina (BD Ultra-Fine II, 3,0 mm de diâmetro interno); grafite em pó (Sigma-Aldrich, Brasil); óleo mineral (Nujol®); MWCNTs 70-80 % (Sigma-Aldrich, Brasil); Bi  $\geq 99,99$  % (Aldrich, Alemanha) e fio de cobre.

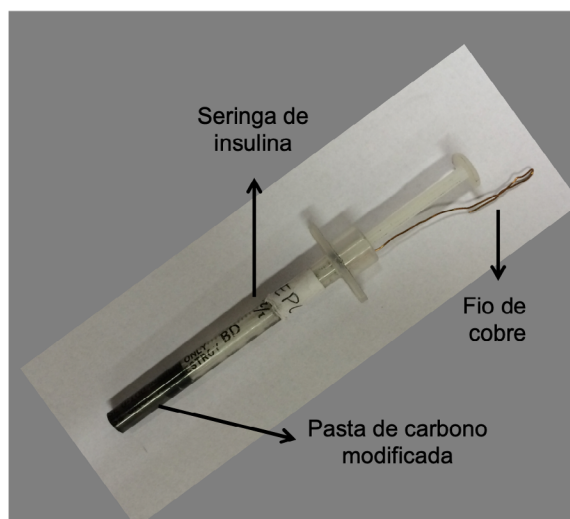
## 2.3. Procedimento

Os MWCNTs foram purificados e funcionalizados com tratamento ácido antes da confecção do eletrodo de trabalho, conforme descrito na literatura.<sup>34-39</sup> A purificação de 0,50 g de MWCNTs foi realizada em 100 mL de solução de HCl 2 mol  $\text{L}^{-1}$  sob agitação magnética por 2 horas. Após essa etapa

os MWCNTs foram filtrados, lavados com água ultrapura até pH 5,50 e secos a 120 °C durante 5 horas em uma estufa QUIMIS (Q317M-13). Após a purificação os MWCNTs foram funcionalizados em 100 mL de solução 3:1(v/v) de  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{conc})}$  e  $\text{HNO}_{3(\text{conc})}$  e mantidos sob agitação magnética por 12 horas, em seguida, os MWCNTs foram lavados, filtrados e secos utilizando o mesmo procedimento da purificação. Após a funcionalização, os MWCNTs foram macerados em um gral de porcelana até a obtenção de um pó fino.

O eletrodo de trabalho foi preparado misturando e homogeneizando grafite em pó, MWCNTs, Bi e óleo mineral na proporção de 60: 5: 5: 30 % (m/m), respectivamente. Em seguida, a pasta de carbono modificada foi empacotada em uma seringa de insulina e o contato elétrico foi realizado por meio de um fio de cobre (Figura 1). A superfície do eletrodo de trabalho foi polida mecanicamente em uma folha de papel sulfite, com o objetivo de ficar a mais homogênea possível, em seguida, foi lavada com água ultrapura.

Foi estudada a influência do eletrólito suporte e do pH nas correntes de pico de oxidação dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , utilizando a DPASV, com 50  $\mu\text{L}$  e 20  $\mu\text{L}$  das soluções estoque de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$   $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente, em 10 mL de solução de eletrólito suporte de HCl 0,01 - 1,00 mol  $\text{L}^{-1}$ , com o valor de pH variando de 0,14 a 1,96. A influência do potencial de deposição (-1,20 – -0,90 V), do tempo de deposição (30 – 360 s) e da velocidade de varredura (5 – 50 mV  $\text{s}^{-1}$ ), nas correntes de pico de oxidação dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , utilizando a DPASV, foram avaliadas com a adição de 50  $\mu\text{L}$  e 20  $\mu\text{L}$  das soluções estoque de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$   $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente, na célula eletroquímica contendo 10 mL de HCl 0,10 mol  $\text{L}^{-1}$ . A repetibilidade de resposta do eletrodo de trabalho Bi(5 %)-MWCNTs(5 %)-CPE, utilizando a DPASV, foi determinada com sete leituras voltamétricas de redissolução anódica consecutivas, em uma célula eletroquímica contendo 10 mL de HCl 0,10 mol  $\text{L}^{-1}$  e 50  $\mu\text{L}$  e 20  $\mu\text{L}$  das soluções estoque de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$   $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. A curva analítica



**Figura 1.** Eletrodo de trabalho Bi(5%)-MWCNTs(5%)-CPE empregado na determinação simultânea dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  utilizando a DPASV

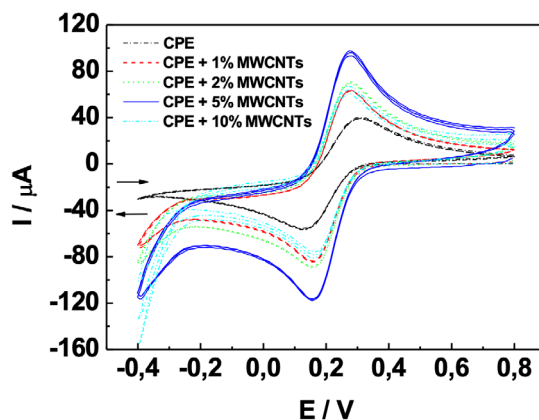
foi obtida, utilizando como eletrodo de trabalho Bi(5 %)-MWCNTs(5 %)-CPE e a DPASV, por meio de adições sucessivas de 20  $\mu\text{L}$  das soluções estoque de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$   $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  na célula eletroquímica contendo 10 mL de HCl  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ .

### 3. Resultados e Discussão

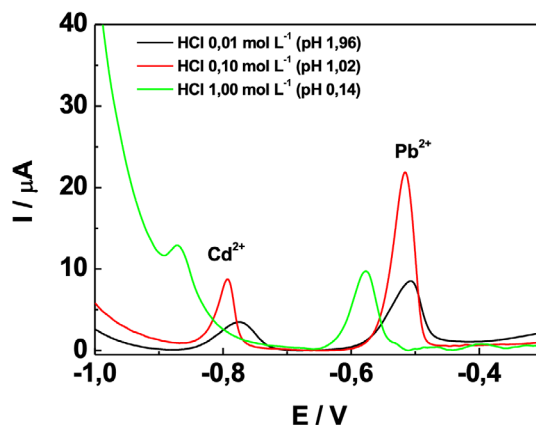
Foi realizado um estudo para verificar o efeito da variação da porcentagem em massa dos MWCNTs (1 – 10 %) no processo de transferência de elétrons e por consequência a resposta eletroquímica do CPE, por meio do processo redox do par  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  na sua superfície, utilizando a voltametria cíclica (CV) e 10 mL de solução de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em KCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  (Figura 2). Observou-se que o sinal analítico mais alto, melhor repetibilidade e precisão foram para o eletrodo modificado contendo 5 % de MWCNTs, em porcentagens maiores foram produzidas pastas muito secas e frágeis resultando em um baixo desempenho eletroquímico (menor

transferência de elétrons). Portanto, a composição do eletrodo contendo grafite em pó, MWCNTs e óleo mineral na proporção de 65: 5: 30 % (m/m), respectivamente, foi selecionada pois proporcionou a melhor combinação de resistência mecânica e desempenho eletroquímico. Não foi possível verificar a influência da orientação e o alinhamento dos MWCNTs na pasta, que afetam a transferência de elétrons na superfície do eletrodo de trabalho podendo aumentar a sensibilidade analítica. Não foram realizados testes variando a porcentagem em massa de Bi e optou-se por utilizar a mesma porcentagem de MWCNTs, evitando assim pastas muito secas. Portanto, o eletrodo de trabalho utilizado na determinação simultânea dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , utilizando a DPASV, foi preparado misturando e homogeneizando grafite em pó, MWCNTs, Bi e óleo mineral na proporção de 60: 5: 5: 30 % (m/m), respectivamente.

Para a determinação simultânea dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , foi realizado um estudo para verificar o efeito da concentração do eletrólito suporte (HCl) e do pH nas correntes de pico de oxidação dos íons metálicos. Os voltamogramas obtidos são apresentados na Figura 3.



**Figura 2.** Voltamogramas cíclicos obtidos em 10 mL de uma solução de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em eletrólito suporte de KCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_i = -0,4 \text{ V}$ ,  $E_w = 0,8 \text{ V}$ ,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $n^\circ$  de ciclos = 3. Eletrodo de trabalho: Eletrodo de pasta de carbono modificado com MWCNTs, Eletrodo de referência: Ag/AgCl ( $3 \text{ mol L}^{-1}$ ), Eletrodo auxiliar: Fio de platina



**Figura 3.** Voltamogramas de redissolução anódica de pulso diferencial obtidos para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em 10 mL de HCl  $0,01 - 1,00 \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_c = -0,20 \text{ V}$ ,  $t_c = 30 \text{ s}$ ,  $E_d = -1,00 \text{ V}$ ,  $t_d = 180 \text{ s}$ ,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . Eletrodo de trabalho: Bi(5%)-MWCNTs(5%)-CPE, Eletrodo de referência: Ag/AgCl ( $3 \text{ mol L}^{-1}$ ), Eletrodo auxiliar: Fio de platina

Observou-se que os potenciais e as correntes de pico de oxidação dos íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  dependem da concentração do HCl, utilizado como eletrólito suporte, e do pH. O HCl foi utilizado como eletrólito tendo como base os estudos realizados por Svobodova-Tesarova *et al.*<sup>40</sup> e Svobodová *et al.*<sup>41</sup>, utilizando eletrodos de pasta de carbono modificados com os óxidos metálicos  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  e os metais Bi e Sb. Os melhores perfis voltamétricos e as melhores correntes de pico de oxidação para os íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  foram obtidos utilizando a solução de HCl  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 1,02). Utilizando como eletrólito suporte a solução de HCl  $1,00 \text{ mol L}^{-1}$  ocorreu uma maior evolução do hidrogênio na superfície do eletrodo de trabalho, afetando a deposição dos íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , resultando em picos de oxidação menores. Portanto, a solução de HCl  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 1,02) foi escolhida para a determinação simultânea dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , empregando o eletrodo de trabalho Bi(5 %)-MWCNTs(5 %)-CPE e a DPASV, embora na literatura seja muito comum o uso de solução tampão acetato, com a concentração variando entre  $0,1$  e  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  (pH ~ 4,50), como eletrólito suporte empregando eletrodos à base de bismuto.<sup>29,30,32,33</sup>

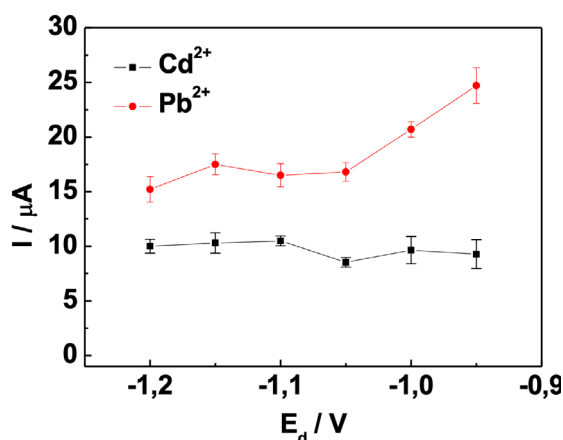
A Figura 4 mostra o efeito do potencial de deposição nas correntes de pico de oxidação dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . Esse estudo foi realizado com o objetivo de determinar o melhor potencial de deposição dos íons para a determinação simultânea dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , utilizando o eletrodo de trabalho Bi(5 %)-MWCNTs(5 %)-CPE e a DPASV. Foi observada redução do íon  $\text{H}^+$  entre os valores de potenciais de deposição de  $-1,20$  a  $-1,00 \text{ V}$ , o que pode influenciar na deposição dos íons metálicos na superfície do eletrodo de trabalho durante a etapa de pré-concentração dos analitos. Em potencial de deposição de  $-0,90 \text{ V}$  observou-se deformação nos perfis voltamétricos das correntes de oxidação dos íons metálicos. Portanto, o potencial de deposição escolhido para realização das análises voltamétricas de redissolução foi de  $-0,95 \text{ V}$ , pois nesse potencial de deposição obteve-se o maior valor de corrente de pico de oxidação para o íon

$\text{Pb}^{2+}$ , melhores perfis voltamétricos para ambos os íons e não ocorreu evolução do hidrogênio na superfície do eletrodo de trabalho utilizado.

Os resultados obtidos, utilizando o eletrodo de trabalho Bi(5 %)-MWCNTs(5 %)-CPE e a DPASV, no estudo da influência do tempo de deposição nas correntes de pico de oxidação para os íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  são apresentados na Figura 5. Nesse estudo procurou-se determinar o melhor tempo de deposição dos íons metálicos na superfície do eletrodo de trabalho para a obtenção de valores maiores de correntes de pico de oxidação, visando a determinação desses analitos. Foi observado que os maiores valores de correntes de pico de oxidação para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , variando o tempo de deposição, foi em  $360 \text{ s}$  e, portanto, escolhido para a realização das análises voltamétricas. Nos trabalhos descritos na literatura empregando eletrodos de pasta de carbono modificados com bismuto foram utilizados tempo de deposição variando de  $240$  a  $600 \text{ s}$ .<sup>29-31,33</sup>

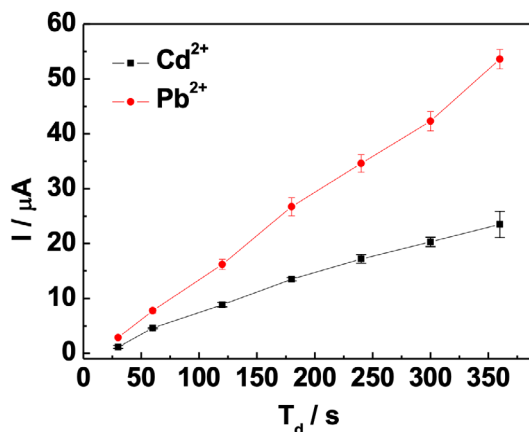
O estudo da velocidade de varredura (Figura 6) teve como objetivo determinar a melhor velocidade de varredura para a determinação voltamétrica dos íons metálicos utilizando o eletrodo de trabalho Bi(5 %)-MWCNTs(5 %)-CPE. Observou-se que a velocidade de varredura influencia nas correntes de pico de oxidação dos íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  e que os maiores valores de correntes de pico foram obtidos com velocidades de varredura igual ou maior que  $25 \text{ mV s}^{-1}$  para os dois íons metálicos. Após as observações desse estudo, a velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  foi escolhida para a determinação voltamétrica simultânea dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . Pauliukaite *et al.*,<sup>30</sup> empregando um eletrodo de trabalho de pasta de carbono modificado com  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e a DPASV como técnica, utilizaram a velocidade de varredura igual a  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , os demais estudos empregaram como técnica de voltametria de redissolução anódica de onda quadrada (SWASV, do inglês square wave anodic stripping voltammetry).

A repetibilidade de resposta do eletrodo Bi(5 %)-MWCNTs(5 %)-CPE, visando a determinação

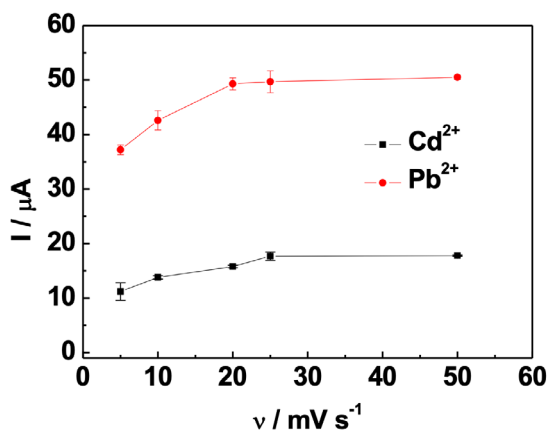


**Figura 4.** Efeito dos parâmetros voltamétricos e das condições experimentais ótimas, utilizando a DPASV, para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em  $10 \text{ mL}$  de HCl  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_c = -0,2 \text{ V}$ ,  $t_c = 30 \text{ s}$ ,  $E_d = -1,20 - -0,90 \text{ V}$ ,  $t_d = 180 \text{ s}$ ,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . Eletrodo de trabalho: Bi(5%)-MWCNTs(5%)-CPE, Eletrodo de referência: Ag/AgCl ( $3 \text{ mol L}^{-1}$ ), Eletrodo auxiliar: Fio de platina





**Figura 5.** Efeito dos parâmetros voltamétricos e das condições experimentais ótimas, utilizando a DPASV, para os íons  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  em 10 mL de HCl 0,10 mol  $L^{-1}$ .  $E_c = -0,2$  V,  $t_c = 30$  s,  $E_d = -0,95$  V,  $t_d = 30 - 360$  s,  $v = 50$  mV  $s^{-1}$ . Eletrodo de trabalho: Bi(5%)-MWCNTs(5%)-CPE, Eletrodo de referência: Ag/AgCl (3 mol  $L^{-1}$ ), Eletrodo auxiliar: Fio de platina



**Figura 6.** Efeito dos parâmetros voltamétricos e das condições experimentais ótimas, utilizando a DPASV, para os íons  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  em 10 mL de HCl 0,10 mol  $L^{-1}$ .  $E_c = -0,2$  V,  $t_c = 30$  s,  $E_d = -0,95$  V,  $t_d = 360$  s,  $v = 5 - 50$  mV  $s^{-1}$ . Eletrodo de trabalho: Bi(5%)-MWCNTs(5%)-CPE, Eletrodo de referência: Ag/AgCl (3 mol  $L^{-1}$ ), Eletrodo auxiliar: Fio de platina

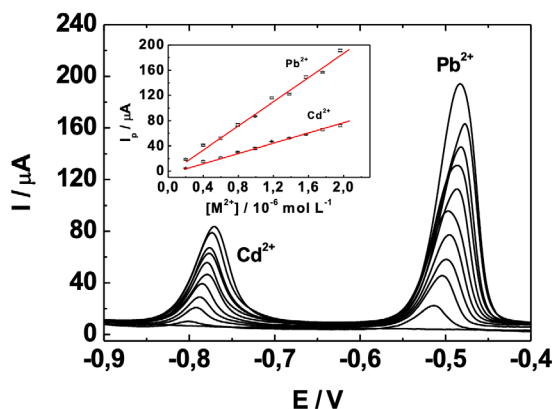
simultânea dos íons metálicos  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ , apresentou coeficientes de variação de 3,71 % e 4,33 %, respectivamente, ( $n = 7$ ), repetibilidade adequada para a determinação dos íons metálicos de interesse utilizando a DPASV. Esses valores foram menores que os obtidos por Hocevar *et al.*<sup>29</sup> que empregaram um eletrodo de pasta de carbono modificado somente com Bi e utilizaram a técnica de SWASV.

Na Figura 7 são apresentados os voltamogramas de redissolução anódica de pulso diferencial obtidos após adições sucessivas dos íons metálicos  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  e utilizando os parâmetros otimizados previamente.

As correntes de pico de oxidação dos íons metálicos  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  apresentaram relações lineares na faixa de concentração de  $2,0 \times 10^{-7} - 2,0 \times 10^{-6}$  mol  $L^{-1}$ , como mostrado na Figura 7. As curvas analíticas para os íons  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  apresentaram as equações  $I_p(A) = 43,04 [Cd^{2+}] - 3,89 \times 10^{-6}$  e  $I_p(A) = 87,95 [Pb^{2+}] + 1,70 \times 10^{-6}$ , respectivamente, e os coeficientes de correlação foram de 0,999 para o  $Cd^{2+}$  e 0,998 para o  $Pb^{2+}$ . Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados a partir de: LD = 3 Sb/b; LQ = 10 Sb/b, onde Sb é o desvio padrão das medidas

do branco e b a inclinação da curva analítica ( $n = 10$ ). Após uma etapa de deposição de 360 s, o LD calculado foi de  $3,69 \times 10^{-8}$  mol  $L^{-1}$  ( $4,15 \mu g L^{-1}$ ) e LQ foi de  $1,23 \times 10^{-7}$  mol  $L^{-1}$  ( $13,82 \mu g L^{-1}$ ) para o  $Cd^{2+}$  e LD foi de  $5,89 \times 10^{-9}$  mol  $L^{-1}$  ( $1,22 \mu g L^{-1}$ ) e LQ de  $1,96 \times 10^{-8}$  mol  $L^{-1}$  ( $4,06 \mu g L^{-1}$ ) para o  $Pb^{2+}$ . O eletrodo de trabalho Bi(5 %)-MWCNTs(5 %)-CPE não apresentou efeito de memória para os analitos estudados.

O estudo de interferentes com outros íons metálicos não foi realizado nesse trabalho, no entanto, no estudo realizado por Pauliukaite *et al.*<sup>30</sup>, foi verificado que principalmente os íons metálicos que também interferem nos eletrodos à base de mercúrio, mostraram uma interferência nos sinais de correntes de oxidação dos íons  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ , empregando um eletrodo de pasta de carbono modificado com  $Bi_2O_3$ . Foi observado também que o tálio (Tl) se sobrepôs ao sinal de  $Cd^{2+}$  em concentrações mais altas e o índio (In) apresentou um sinal no mesmo potencial de oxidação do  $Cd^{2+}$ , ou seja, ambos os metais devem estar ausentes na solução contendo a amostra para a aplicação do eletrodo. Os demais trabalhos que utilizaram eletrodos de pasta de carbono modificados com bismuto não realizaram o estudo de interferentes.



**Figura 7.** Voltamogramas de redissolução anódica de pulso diferencial obtidos para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em 10 mL de  $\text{HCl}$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ . Inserido: Curvas analíticas.  $E_c = -0,2 \text{ V}$ ,  $t_c = 30 \text{ s}$ ,  $E_d = -0,95 \text{ V}$ ,  $t_d = 360 \text{ s}$ ,  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . Eletrodo de trabalho:  $\text{Bi}(5\%)\text{-MWCNTs}(5\%)\text{-CPE}$ , Eletrodo de referência:  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  ( $3 \text{ mol L}^{-1}$ ), Eletrodo auxiliar: Fio de platina

A Tabela 1 apresenta uma comparação das técnicas voltamétricas, condições experimentais e limites de detecção obtidos utilizando o eletrodo de trabalho  $\text{Bi}(5\%)\text{-MWCNTs}(5\%)\text{-CPE}$  com outros eletrodos de pasta de carbono modificados com bismuto descritos na literatura para a determinação simultânea dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .

O eletrodo de trabalho  $\text{Bi}(5\%)\text{-MWCNTs}(5\%)\text{-CPE}$  apresentou limites de detecção maiores em comparação com os outros eletrodos à base de bismuto. No entanto, esse parâmetro de validação pode ser melhorado com um estudo mais adequado do efeito do pH nas correntes de oxidação dos íons metálicos analisados. Em valores mais baixos de pH, pode-se obter correntes de pico de oxidação mais baixas devido à competição dos íons metálicos com o íon  $\text{H}^+$  (a evolução do hidrogênio na superfície do eletrodo de trabalho pode interferir no processo de deposição dos íons metálicos). Apesar da necessidade de mais estudos, o eletrodo de trabalho  $\text{Bi}(5\%)\text{-MWCNTs}(5\%)\text{-CPE}$  foi empregado na análise de água da torneira do laboratório, fortificada com os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , utilizando o método de adição de padrão. A Figura 8 apresenta os gráficos de adição de padrão, que consiste no valor da corrente de pico versus a concentração dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  na célula eletroquímica, com equações de regressão linear de  $I_p(\mu\text{A}) = 1,54 \times 10^6 [\text{Cd}^{2+}] + 1,49$  e  $I_p(\mu\text{A}) = 1,16 \times 10^7 [\text{Pb}^{2+}] + 5,21$ , respectivamente.

Os intervalos de recuperação para as concentrações dos íons metálicos  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , na amostra de água da torneira fortificada, foram de 93–99% e 97–101%, respectivamente. Hocevar *et al.*<sup>29</sup>, que empregaram um eletrodo de pasta de carbono modificado somente com Bi e utilizaram a técnica de SWASV, não realizaram o estudo de recuperação, embora tenham realizados análises com água da torneira fortificada com os íons metálicos  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ . Portanto, o  $\text{Bi}(5\%)\text{-MWCNTs}(5\%)\text{-CPE}$  pode ser empregado na determinação simultânea de  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  em amostras de água. No entanto, ressalta-se a necessidade de realização de outros estudos com o objetivo de melhorar a sensibilidade analítica e realizar a validação do método, seguindo as orientações de guias nacionais e internacionais.

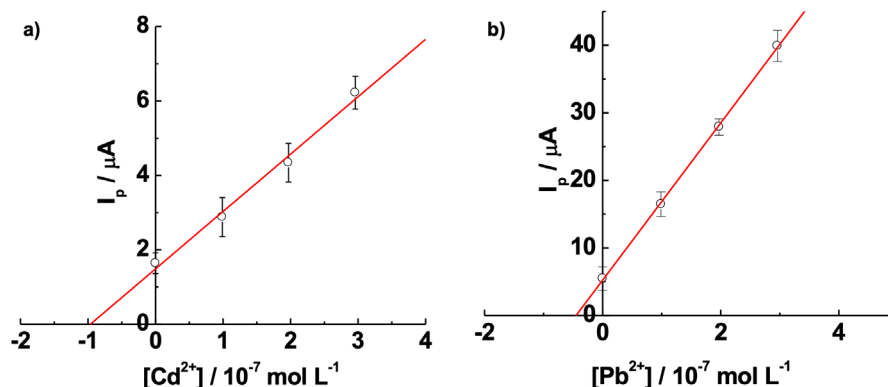
#### 4. Conclusão

O eletrodo de trabalho  $\text{Bi}(5\%)\text{-MWCNTs}(5\%)\text{-CPE}$ , empregado nesse trabalho para a determinação simultânea dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , pode ser comparado com outros eletrodos à base de bismuto e combinando as características inerentes ao material do eletrodo de pasta de carbono, MWCNTs e o desempenho eletroanalítico do eletrodo de bismuto, permite o seu emprego como substituto de

**Tabela 1.** Comparação das técnicas, condições experimentais e limites de detecção obtidos utilizando o eletrodo de trabalho  $\text{Bi}(5\%)\text{-MWCNTs}(5\%)\text{-CPE}$  com outros eletrodos de pasta de carbono modificados com bismuto

Eletrodo	Técnica	$t_d$ (s)	Eletrólito suporte e/ou pH	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		Ref.
				$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	
Bi-CPE	SWASV	300	Tampão acetato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$	1,20	0,90	29
$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CPE}$	DPASV	240	Tampão acetato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 4,5)	-	-	30
$\text{BiOCl-CPE}$	SWASV	300	Cloreto de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 3,0)	0,76	0,42	31
$\text{BiF}(\text{-CPmEs})$	SWASV	600	Tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	0,15	0,16	33
$\text{Bi}(5\%)\text{-MWCNTs}(5\%)\text{-CPE}$	DPASV	360	Ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 1,0)	4,15	1,22	Este trabalho

Bi-CPE: Eletrodo de pasta de carbono modificado com pó de Bi;  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CPE}$ : Eletrodo de pasta de carbono modificado com  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ;  $\text{BiOCl-CPE}$ : Eletrodo de pasta de carbono modificado com  $\text{BiOCl}$ ;  $\text{BiF}(\text{-CPmEs})$ : Mini-eletrodos de pasta de carbono revestidos com filme de Bi;  $\text{Bi}(5\%)\text{-MWCNTs}(5\%)\text{-CPE}$ : Eletrodo de pasta de carbono modificado com MWCNTs e com Bi; SWASV: Voltametria de redissolução anódica de onda quadrada; DPASV: Voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial;  $t_d$ : tempo de deposição; LD: Limite de detecção; Ref.: Referência.



**Figura 8.** Curvas de adição de padrão com adições sucessivas de 20  $\mu\text{L}$  das soluções padrão dos íons metálicos  $\text{Cd}^{2+}$  (a) e  $\text{Pb}^{2+}$  (b) em 10 mL de HCl 0,10 mol  $\text{L}^{-1}$  contendo a amostra de água da torneira do laboratório fortificada. As análises foram realizadas utilizando a DPASV.  $E_c = -0,2$  V,  $t_c = 30$  s,  $E_d = -0,95$  V,  $t_d = 360$  s,  $v = 50$  mV  $\text{s}^{-1}$ . Eletrodo de trabalho: Bi(5%)-MWCNTs(5%)-CPE, Eletrodo de referência: Ag/AgCl (3 mol  $\text{L}^{-1}$ ), Eletrodo auxiliar: Fio de platina

eletrodos à base de mercúrio, além de ser preparado de maneira fácil e rápida, utilizando materiais baratos e não tóxicos. O Bi(5%)-MWCNTs(5%)-CPE como eletrodo de trabalho, em conjunto com a técnica de DPASV, apresentou boa sensibilidade analítica e repetibilidade e limites de detecção e quantificação que possibilitam no futuro a validação do método seguindo as orientações de guias nacionais e internacionais para uma possível aplicação na determinação simultânea dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em amostras de água.

## Agradecimentos

Ao apoio financeiro da Universidade Católica de Brasília (UCB).

## Referências Bibliográficas

- Ariño, C.; Serrano, N.; Díaz-Cruz, J. M.; Esteban, M.; Voltammetric determination of metal ions beyond mercury electrodes. A review. *Analytica Chimica Acta* **2017**, *990*, 11. [CrossRef]
- Resolução N° 430, Conselho Nacional do Meio Ambiente: Brasília, 2011. [Link]
- March, G.; Nguyen, T. D.; Piro, B.; Modified Electrodes Used for Electrochemical Detection of Metal Ions in Environmental Analysis. *Biosensors* **2015**, *5*, 241. [CrossRef]
- Lara, J.; Torres, J. F.; Beltrán, O. G.; Nagles, E.; Hurtado, J.; Simultaneous Determination of Lead and Cadmium by Stripping Voltammetry Using in-situ Mercury Film Glassy Carbon Electrode Coated with Nafion-Macrocyclic Ester. *International Journal of Electrochemical Science* **2017**, *12*, 6920. [CrossRef]
- Pikna, L.; Heželová, M.; Kováčová, Z.; Optimization of simultaneous electrochemical determination of Cd(II), Pb(II), Cu(II) and Hg(II) at carbon nanotube-modified graphite electrodes. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* **2015**, *50*, 874. [CrossRef]
- Gumpu, M. B.; Sethuraman, S.; Krishnan, U. M.; Rayappan, J. B. B.; A review on detection of heavy metal ions in water - An electrochemical approach. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2015**, *213*, 515. [CrossRef]
- Evans, E. H.; Day, J. A.; Palmer, C. D.; Price, W. J.; Smith, C. M. M.; Tyson, J. F.; Atomic spectrometry update. Advances in atomic emission, absorption and fluorescence spectrometry, and related techniques. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2005**, *20*, 562. [CrossRef]
- Pohl, P.; Determination of metal content in honey by atomic absorption and emission spectrometries. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2009**, *28*, 117. [CrossRef]
- Soodan, R. K.; Pakade, Y. B.; Nagpal, A.; Katnoria J. K.; Analytical techniques for estimation of heavy metals in soil ecosystems: a tabulated review. *Talanta* **2014**, *125*, 405. [CrossRef]
- Bings, N. H.; Bogaerts, A.; Broekaert, J. A. C.; Atomic spectroscopy. *Analytical Chemistry* **2013**, *85*, 670. [CrossRef]
- Marcovecchio, J. E.; Botte, S. E.; Domini, C. E.; Freije, R. H.; *Heavy metals, major metals, trace elements. Handbook of Water Analysis*, 3a. ed., CRC Press: London, 2014.
- Peng, J.; Li, J.; Xu, W.; Wang, L.; Su, D.; Teoh, C. L.; Chang, Y.-T.; Silica nanoparticle-enhanced fluorescent sensor array for heavy metal ions detection in colloid solution. *Analytical Chemistry* **2018**, *90*, 1628. [CrossRef]
- Xu, L.; Zhang, L. C.; Hou, X. D.; Xu, K. L.; Adsorption of heavy metal ions on two types of manganese oxides analyzed by AAS and AFS. *Spectroscopy and Spectral Analysis* **2012**, *32*, 2842. [CrossRef]
- Liang, P.; Qin, Y.; Hu, B.; Li, C.; Peng, T.; Jiang, Z.; Study of the adsorption behavior of heavy metal ions on nanometer-size titanium dioxide with ICP-AES. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **2000**, *368*, 638. [CrossRef]
- Peng, Y. Z.; Huang, Y. M.; Yuan, D. X.; Yan, L.I.; Gong, Z. B.; Rapid analysis of heavy metals in coastal seawater using preconcentration with precipitation/co-precipitation on membrane and detection with X-Ray fluorescence. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* **2012**, *40*, 877. [CrossRef]
- Liang, S. X.; Xin, W.; Hong, W. U.; Determination of 9 heavy metal elements in sediment by ICP-MS using microwave digestion for sample preparation. *Spectroscopy and Spectral Analysis* **2012**, *32*, 809. [CrossRef]



17. Pandey, S. K.; Singh, P.; Singh, J.; Sachan, S.; Srivastava, S.; Singh, S. K.; Nanocarbon-based electrochemical detection of heavy metals. *Electroanalysis* **2016**, *28*, 2472. [CrossRef]
18. Malik, L. A.; Bashir, A.; Qureshi, A.; Pandith, A. H.; Detection and removal of heavy metal ions: a review. *Environmental Chemistry Letters* **2019**, *17*, 1495. [CrossRef]
19. El-Raheem, H. A.; Hassan, R. Y.A.; Khaled, R.; Farghali, A.; El-Sherbiny, I. M.; Polyurethane-doped platinum nanoparticles modified carbon paste electrode for the sensitive and selective voltammetric determination of free copper ions in biological samples. *Microchemical Journal* **2020**, *155*, 104765. [CrossRef]
20. Hai, T. L.; Hung, L. C.; Phuong, T. T. B.; Ha, B. T. T.; Nguyen, B. S.; Hai, T. D.; Nguyen, V. H.; Multiwall carbon nanotube modified by antimony oxide (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MWCNTs) paste electrode for the simultaneous electrochemical detection of cadmium and lead ions. *Microchemical Journal* **2020**, *153*, 104456. [CrossRef]
21. Estrada-Aldrete, J.; Hernández-López, J. M.; García-León, A. M.; Peralta-Hernández, J. M.; Cerino-Córdova, F. J.; Electroanalytical determination of heavy metals in aqueous solutions by using a carbon paste electrode modified with spent coffee grounds. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2020**, *857*, 113663. [CrossRef]
22. Moutcine, A.; Laghlimi, C.; Ziat, Y.; Smaini, M. A.; El Qouatli, S. E.; Hammi, M.; Chtaini, A.; Preparation, characterization and simultaneous electrochemical detection toward Cd (II) and Hg(II) of a phosphate/zinc oxide modified carbon paste electrode. *Inorganic Chemistry Communications* **2020**, *116*, 107911. [CrossRef]
23. Adams, R. N.; Carbon Paste Electrodes. *Analytical Chemistry* **1958**, *30*, 1576. [CrossRef]
24. Kalcher, K.; Kauffmann, J.-M.; Wang, J.; Švancara, I.; Vytřas, K.; Neuhold, C.; Yang, Z.; Sensors based on carbon paste in electrochemical analysis: A review with particular emphasis on the period 1990–1993. *Electroanalysis* **1995**, *7*, 5. [CrossRef]
25. Švancara, I.; Vytřas, K.; Kalcher, K.; Walcarius, A.; Wang, J.; Carbon Paste Electrodes in Facts, Numbers, and Notes: A Review on the Occasion of the 50-Years Jubilee of Carbon Paste in Electrochemistry and Electroanalysis. *Electroanalysis* **2009**, *21*, 7. [CrossRef]
26. Švancara, I.; Walcarius, A.; Kalcher, K.; Vytřas, K.; Carbon paste electrodes in the new millennium. *Central European Journal of Chemistry* **2009**, *7*, 598. [CrossRef]
27. Sobhanardakani, S.; Farmany, A.; Abbasi, S.; A new modified multiwalled carbon nanotube paste electrode for quantification of tin in fruit juice and bottled water samples. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2014**, *20*, 3214. [CrossRef]
28. Bansod, B.; Kumar, T.; Thakur, R.; Rana, S.; Singh, I.; A review on various electrochemical techniques for heavy metal ions detection with different sensing platforms. *Biosensors and Bioelectronics* **2017**, *94*, 443. [CrossRef]
29. Hocevar, S. B.; Švancara, I.; Vytřas, K.; Ogorevc, B.; Novel electrode for electrochemical stripping analysis based on carbon paste modified with bismuth powder. *Electrochimica Acta* **2005**, *51*, 706. [CrossRef]
30. Pauliukaite, R.; Metelka, R.; Svancara, I.; Królicka, A.; Bobrowski, A.; Vytřas, K.; Norkus, E.; Kalcher, K.; Carbon paste electrodes modified with Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as sensors for the determination of Cd and Pb. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **2020**, *374*, 1155. [CrossRef]
31. Liu, L.; Yu, C.; Zhang, X.; Ma, H.; Ma, C.; Fu, Y.; Dong, X.; Carbon Paste Electrode Modified with Bismuth Oxychloride as a Sensor for the Determination of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup>. *International Journal of Electrochemical Science* **2019**, *14*, 4469. [CrossRef]
32. Królicka, A.; Pauliukait, R.; Švancara, I.; Metelka, R.; Bobrowski, A.; Norkus, E.; Kalcher, K.; Vytřas, K.; Bismuth-film-plated carbon paste electrodes. *Electrochemistry Communications* **2002**, *4*, 193. [CrossRef]
33. Baldrianova, L.; Svancara I.; Sotiropoulos, S. Anodic stripping voltammetry at a new type of disposable bismuth-plated carbon paste mini-electrodes. *Analytica Chimica Acta* **2007**, *599*, 249. [CrossRef]
34. Valentini, F.; Amine, A.; Orlanducci, S.; Terranova, M. L.; Palleschi, G.; Carbon Nanotube Purification: Preparation and Characterization of Carbon Nanotube Paste Electrodes. *Analytical Chemistry* **2003**, *75*, 5413. [CrossRef]
35. Afkhami, A.; Soltani-Felehgari, F.; Madrakian, T.; Ghaedi, H.; Surface decoration of multi-walled carbon nanotubes modified carbon paste electrode with gold nanoparticles for electro-oxidation and sensitive determination of nitrite. *Biosensors and Bioelectronics* **2014**, *51*, 379. [CrossRef]
36. Sartori, E. R.; Takeda, H. H.; Fatibello-Filho, O.; Glassy Carbon Electrode Modified with Functionalized Carbon Nanotubes Within a Poly(allylamine hydrochloride) Film for the Voltammetric Determination of Sulfite in Foods. *Electroanalysis* **2011**, *23*, 2526. [CrossRef]
37. Gouveia-Caridade, C.; Pauliukaite, R.; Brett, C. M. A.; Development of electrochemical oxidase biosensors based on carbon nanotube-modified carbon film electrodes for glucose and ethanol. *Electrochimica Acta* **2008**, *53*, 6732. [CrossRef]
38. Valezi, C. F.; Duarte, E. H.; Mansano, G. R.; Dall'Antonia, L. H.; Tarley, C. R. T.; Sartori, E. R.; An improved method for simultaneous square-wave voltammetric determination of amlodipine and enalapril at multi-walled carbon nanotubes paste electrode based on effect of cationic surfactante. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2014**, *205*, 234. [CrossRef]
39. Silva, E. M.; Takeuchi, R. M.; Santos, A. L.; Carbon nanotubes for voltammetric determination of sulphite in some beverages. *Food Chemistry* **2015**, *173*, 763. [CrossRef]
40. Svobodova-Tesarova, E.; Baldrianova, L.; Stoces, M.; Svancara, I.; Vytřas, K.; Hocevar, S. B.; Ogorevc, B.; Antimony powder-modified carbon paste electrodes for electrochemical stripping determination of trace heavy metals. *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 6673. [CrossRef]
41. Svobodová, E.; Baldrianová, L.; Hočevár, S. B.; Svancara, I.; Electrochemical Stripping Analysis of Selected Heavy Metals at Antimony Trioxide-Modified Carbon Paste Electrode. *International Journal of Electrochemical Science* **2012**, *7*, 197. [Link]