

*LARA MARTHOLLY DI MARTOS*

**CONTAMINANTES METÁLICOS EM FERTILIZANTES  
FOSFATADOS E ÁGUAS SUPERFÍCIAIS: DETERMINAÇÃO  
SIMULTÂNEA E SEQUENCIAL DE URÂNIO, PRATA, TÁLIO,  
CHUMBO E CÁDMIO POR VOLTAMETRIA DE  
REDISSOLUÇÃO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para obtenção do título de Doutora em Química. Área de concentração: Química Analítica  
Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Cristiane Luisa Jost

Florianópolis  
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Martos, Lara Martholly Di  
Contaminantes metálicos em fertilizantes  
fosfatados e águas superficiais: : Determinação  
simultânea e sequencial de urânio, prata, tálio,  
chumbo e cádmio por voltametria de redissolução /  
Lara Martholly Di Martos ; orientadora, Cristiane  
Luisa Jost, 2019.  
168 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,  
Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis,  
2019.

Inclui referências.

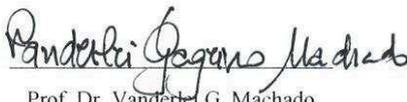
1. Química. 2. voltametria, fertilizantes,  
metais. I. Jost, Cristiane Luisa . II. Universidade  
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação  
em Química. III. Título.

LARA MARTHOLLY DI MARTOS

**CONTAMINANTES METÁLICOS EM FERTILIZANTES FOSFATADOS  
E ÁGUAS SUPERFÍCIAIS: DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA E  
SEQUENCIAL DE URÂNIO, PRATA, TÁLIO, CHUMBO E CÁDMIO  
POR VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO**

Esta tese foi julgada e aprovada para obtenção do Título de Doutora em Química no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 20 de março de 2019.



Prof. Dr. Vanderlei G. Machado

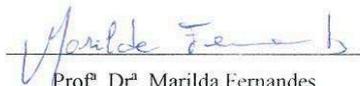
Coordenador do Programa

**BANCA EXAMINADORA**



Prof. Dr. Eduardo Chaves

Universidade Federal de Santa Catarina



Prof. Dr. Marilda Fernandes

Universidade Federal de Santa Catarina



Prof. Dr. Marilza C. Terezzo

Universidade Federal de Mato Grosso

Prof. Dr. Luiz A. S. Madureira

Universidade Federal de Santa Catarina

(Suplente)



Prof. Dr. Cristiane Luisa Jost

Orientadora



## TRABALHOS PUBLICADOS E SUBMETIDO DURANTE O DOUTORADO

### Artigos publicados em revista científica:

JOST, C. L.; MARTOS, L. M.; FERRAZ, L.; NASCIMENTO, P. C. Sequential voltammetric determination of uranium, cadmium and lead by using the *ex situ* bismuth film electrode: application to phosphate fertilizers. *Electroanalysis* (New York, N.Y.), v. 28 (2), p. 287-295, 2016.

MARTOS L.M.; JOST, C. L. Sequential and simultaneous steps for the determination of five heavy metal ions in Brazilian phosphate fertilizers and surface waters by stripping voltammetry. For: *International Journal of Environmental Science and Technology*

### Resumos publicados em anais de congressos

1. MARTOS, L. M.; JOST, C. L. Desenvolvimento de metodologia para a determinação de urânio em fertilizantes fosfatados empregando o eletrodo de filme de bismuto. In: XXI Encontro de Química da Região Sul, 2014, Maringá. Anais da XXI SBQSul, 2014.

2. MARTOS, L. M.; JOST, CRISTIANE L. Tratamento de resíduos contendo Cr(VI) e Ag(I): aulas experimentais ambientalmente sustentáveis. In: XXI Encontro de Química da Região Sul, 2014, Maringá. Anais da XXI SBQSul, 2014.

3. SANTOS, S. B.; SANTANA, E. R.; MARTOS, L. M.; JOST, CRISTIANE L.; NOGUEIRA, A. Aplicação da voltametria de redissolução anódica na investigação do perfil de liberação de Ag a partir de aditivos antimicrobianos. In: XXI Encontro de Química da Região Sul, 2014, Maringá. Anais da XXI SBQSul, 2014.

4. SANTANA, E. R.; SANTOS, S. B.; MARTOS, L. M.; NOGUEIRA, A. Otimização de parâmetros voltamétricos para a determinação de poluentes emergentes. In: 24° SIC Seminário de Iniciação Científica da UFSC, 2014, Florianópolis. 24° SIC Seminário de Iniciação Científica da UFSC, 2014.

**5. MARTOS, L. M.;** JOST, C. L. Determinação voltamétrica sequencial de urânio, cádmio e chumbo empregando o eletrodo de filme de bismuto: aplicação em fertilizantes fosfatados. In: XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2015, Uberlândia. Anais do XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2015.

**6. SILVA, C. P;** SANTOS, S. B.; GLITZ, V.; **MARTOS, L. M;** JOST. C. L. Determinação Voltamétrica Simultânea de Chumbo, Cádmio e Zinco em Amostras de Cosméticos Utilizando o Eletrodo de Filme de Bismuto. In: XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2017, Natal. Anais do XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2017.

**7. MARTOS, L. M.;** JOST C. L. Desenvolvimento de método voltamétrico para a determinação de Urânio e Tálcio em fertilizantes empregando eletrodo de filme de Bismuto. In: XXIV Encontro de Química da Região Sul, 2017, Florianópolis. Anais da XXIV SBQ Sul, 2017.

**8. EXTERKOETTER, A. C.;** KOSLOWSKI, L. A. D. ; JOST, C. L. ; MARTOS, L. M. ; NOGUEIRA, A. L. . Desenvolvimento de recheio de filtro a base de celulose microcristalina funcionalizada com nanopartículas de prata para desinfecção da água. In: 6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, 2018, Bento Gonçalves/RS. Anais do 6º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, 2018.

**9. NOGUEIRA, A. L.;** EXTERKOETTER, A. C.; SCHNEIDER, A. L.; HEINZ, K. L.; PESCHEL, L. T.; MARTOS, L. M.; JOST, C. L.; KOSKLOWSKI, L. A. D. Antibacterial efficiency of cellulose microparticles functionalized with silver nanoparticles for water purification. In: 10<sup>th</sup> International Conference on Fiber and Polymer Biotechnology, 2018, Balneário Camboriú/SC. Anais do 10<sup>th</sup> International Conference on Fiber and Polymer Biotechnology. 2018.

## **Palestras e apresentações orais.**

**1. MARTOS, L. M.** Determinação Voltamétrica Sequencial de Urânio, Cádmio e Chumbo em Fertilizantes Fosfatados Utilizando Eletrodo de Filme de Bismuto. Palestra. In: Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, 2014, Florianópolis.

**2. MARTOS, L. M.; JOST, C. L.** Sequential Voltammetric Determination of Uranium, Cadmium and Lead by Using the Ex situ Bismuth Film Electrode: Application to Phosphate Fertilizers. Apresentação de Trabalho/Simpósio. In: XX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2015, Uberlândia.

**3. MARTOS, L. M.; JOST, C. L. SILVA, C. P.; GLITZ, V.** Desenvolvimento de um método para a determinação voltamétrica sequencial de urânio, cádmio, chumbo e tálio em fertilizantes fosfatados empregando o eletrodo de filme de bismuto. Apresentação de Trabalho/Simpósio. In: XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2017, Natal.



*À minha amada Lilian por todo amor e apoio,  
À minha querida Nara pela sua cumplicidade,  
Ao meu amado Yuri por sua alegria e  
generosidade,  
À Ana e ao Fabiano por toda ajuda, conselhos  
e por estarem ao meu lado, principalmente nos  
momentos mais difíceis.*



## **AGRADECIMENTOS**

À minha orientadora, Cristiane Luisa Jost, pela sua presença constante durante todos estes anos, por suas contribuições, conselhos e orientação. Sou muito grata ao universo pela excelente orientadora que eu tenho. Obrigada por lutar várias batalhas ao meu lado.

Aos meus colegas de grupo, Camila, Jamille, Cristiano, Caio, João, Marília, Giles, Edinho, Schayana e Fernanda, pelas discussões e por todo o apoio ao longo destes sete anos com vocês.

Ao professor Eduardo Chaves e à professora Tatiane Maranhão pela gentileza e disponibilidade de ajudar a melhorar este trabalho.

À professora Marilza Castilho pela disponibilidade, olhar atento e por aceitar ser relatora deste trabalho.

Aos professores Eduardo Chaves, Marilda Fernandes e Marilza Castilho pelas valiosas contribuições e por aceitarem compor a banca de defesa

Ao CNPq pelo auxílio financeiro, fundamental para o desenvolvimento deste trabalho.



*"Em algum lugar, alguma coisa incrível está esperando para ser descoberta"*

*Carl Sagan*



## RESUMO

Este trabalho apresenta um método inédito sensível e seletivo para a determinação sequencial e simultânea de urânio, cádmio, chumbo, tálio e prata em águas de lagoas e rio e em fertilizantes fosfatados brasileiros. O método proposto é simples e de baixo custo, visando facilitar o acesso de indústrias de pequeno porte no controle de qualidade das matrizes utilizadas na produção de fertilizante. A portabilidade conseguida com as técnicas voltamétricas permite a determinação *in loco* o que é importante na avaliação de águas que possam estar contaminadas. Na análise sequencial o tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 4,5) foi utilizado como eletrólito suporte, sendo o urânio determinado na presença do ligante cupferron por voltametria de redissolução adsortiva seguido pela determinação de cádmio e chumbo por voltametria de redissolução anódica. O ligante EDTA foi adicionado para complexar com os interferentes e tálio foi determinado pela voltametria de redissolução anódica. A concentração de prata foi determinada após a remoção do bismuto do eletrodo de carbono vítreo. Os limites de detecção atingidos pelo método foram de  $1,1 \mu\text{g L}^{-1}$  para urânio ( $t_d = 200 \text{ s}$ ),  $3,1 \mu\text{g L}^{-1}$  para chumbo ( $t_d = 100 \text{ s}$ ),  $2,8 \mu\text{g L}^{-1}$  para cádmio ( $t_d = 100 \text{ s}$ ),  $2,1 \mu\text{g L}^{-1}$  para tálio ( $t_d = 200 \text{ s}$ ) e  $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$  para prata ( $t_d = 150 \text{ s}$ ). Os limites de quantificação em  $\text{mg kg}^{-1}$  foram de 7,6 para urânio ( $t_d = 200 \text{ s}$ ), 19 para cádmio ( $t_d = 100 \text{ s}$ ), 20 para chumbo ( $t_d = 100 \text{ s}$ ), 14 para tálio ( $t_d = 200 \text{ s}$ ) e 8,2 para a prata ( $t_d = 150 \text{ s}$ ). A exatidão do método foi realizada utilizando materiais de referência certificados (SRM 695 – fertilizante e SRM 1643e - água) e o método comparativo com a técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado. Os testes estatísticos foram aplicados onde comprovou-se que os dados foram estatisticamente concordantes. O método foi aplicado em amostras de água de rio e de lagoa avaliadas chumbo foi detectado na água do Rio Iguaçú, Curitiba-PR. Também foram avaliadas sete amostras de fertilizantes comerciais com diferentes concentrações de fósforo; em todas as amostras urânio foi determinado apresentando concentração entre 23 e  $144 \text{ mg kg}^{-1}$ , chumbo estava presente em concentrações de até  $204 \text{ mg kg}^{-1}$  e cádmio na concentração de até  $41 \text{ mg kg}^{-1}$ . Tálio e prata não foram detectados nas amostras analisadas. O método proposto se apresentou como uma alternativa promissora na determinação de urânio, cádmio, chumbo, tálio e prata em águas contaminadas e fertilizantes fosfatados fornecendo baixos limites de detecção, seletividade, exatidão

e precisão nos resultados em materiais certificados, simplicidade, economicamente acessível e possibilidade de determinação *in loco*. Um dos diferenciais desse trabalho foi a utilização da análise sequencial, através da qual apenas uma única alíquota de amostra é utilizada na determinação dos cinco analitos; simplificando a análise e minimizando a quantidade de resíduos gerados.

**Palavras-chave:** fertilizantes; voltametria; íons metálicos.

## ABSTRACT

This work presents an unprecedented sensitive and selective method for sequential and simultaneous determination of uranium, cadmium, lead, thallium and silver in lagoon and river waters and in phosphatic fertilizers. The proposed method is simple and low cost, aiming to facilitate the access of small industries in the quality control of the matrices used in the production of fertilizer. The portability achieved with the voltammetric techniques allows the determination in loco what is important in the evaluation of waters that may be contaminated. In the sequential analysis, the acetate buffer  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 4.5) was used as support electrolyte, being uranium determined in the presence of the cupferron ligand by adsorptive stripping voltammetry followed by determination of cadmium and lead by anodic stripping voltammetry. The EDTA ligand was added to complex with the interferents and thallium was determined by anodic redissolution voltammetry. The silver concentration was determined after removal of the bismuth from the glassy carbon electrode. The detection limits were  $1.1 \mu\text{g L}^{-1}$  for uranium ( $t_d = 200 \text{ s}$ ),  $3.1 \mu\text{g L}^{-1}$  for lead ( $t_d = 100 \text{ s}$ ),  $2.8 \mu\text{g L}^{-1}$  for cadmium ( $t_d = 100 \text{ s}$ ),  $2.1 \mu\text{g L}^{-1}$  for thallium ( $t_d = 200 \text{ s}$ ) and  $1.2 \mu\text{g L}^{-1}$  for silver ( $t_d = 150 \text{ s}$ ). The limits of quantification in  $\text{mg kg}^{-1}$  were 7.6 for uranium ( $t_d = 200 \text{ s}$ ), 19 for cadmium ( $t_d = 100 \text{ s}$ ), 20 for lead ( $t_d = 100 \text{ s}$ ), 14 for thallium ( $t_d = 200 \text{ s}$ ) and 8.2 for silver ( $t_d = 150 \text{ s}$ ). The accuracy of the method was performed using standard reference materials (SRM 695 - fertilizer and SRM 1643e - water) and the comparative method with the inductively coupled plasma mass spectrometry technique. The statistical tests were applied where it was verified that the data were statistically concordant. The method was applied in samples of river water and lagoon evaluated lead was detected in the water of the Iguaçu River, Curitiba-PR. Seven commercial fertilizer samples with different concentrations of phosphorus were also evaluated; in all samples uranium was determined having a concentration between 23 and  $144 \text{ mg kg}^{-1}$ , lead was present in concentrations of up to  $204 \text{ mg kg}^{-1}$  and cadmium in the concentration of up to  $41 \text{ mg kg}^{-1}$ . Thallium and silver were not detected in the analyzed samples. The proposed method was presented as a promising alternative in the determination of uranium, cadmium, lead, thallium and silver in contaminated water and phosphate fertilizers providing low limits of detection, selectivity, accuracy and precision in the results in certified materials, simplicity, economically accessible and possibility of in loco determination. One of the differentials of this work was the use of sequential analysis, through which only a single aliquot of sample is used in the determination of the

five analytes; because in addition to simplifying the analysis the amount of waste generated is smaller.

**Keywords:** fertilizers; voltammetry; heavy metal ions

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.1:</b> Elementos em rochas fosfáticas e fertilizantes fosfatados. <sup>26</sup>	35
<b>Tabela 1.2:</b> Limites máximos de cádmio, chumbo, arsênio, cromo e mercúrio admitidos em fertilizantes minerais que contenham o nutriente fósforo, micronutrientes com fósforo e micronutrientes em mistura com os demais nutrientes. <sup>31</sup>	37
<b>Tabela 1.3:</b> Concentrações máximas permitidas de alguns elementos em água potável. <sup>32</sup>	37
<b>Tabela 1.4:</b> Concentração máxima de alguns metais permitidos em corpos d'água doce classe 3. <sup>33</sup>	38
<b>Tabela 1.5:</b> Estudos empregando eletrodos de filme de bismuto para a determinação de alguns metais.	51
<b>Tabela 3.1:</b> Soluções padrão utilizadas para o desenvolvimento do método (SpecSol®).	56
<b>Tabela 3.2:</b> Programa de aquecimento em forno de micro-ondas.	59
<b>Tabela 3.3:</b> Condições de operação do ICP-MS.	60
<b>Tabela 3.4:</b> Intervalo dos parâmetros da técnica utilizados no desenvolvimento do método.	63
<b>Tabela 4.1:</b> Condições experimentais para a detecção dos analitos.	94
<b>Tabela 4.2:</b> Parâmetros da etapa de pré-concentração e de redissolução para a determinação de urânio.	104
<b>Tabela 4.3:</b> Parâmetros da etapa de pré-concentração e de redissolução para a determinação de chumbo, cádmio e tálio.	111
<b>Tabela 4.4:</b> Parâmetros da etapa de pré-concentração e de redissolução para a determinação de prata.	116
<b>Tabela 4.5:</b> Parâmetros obtidos a partir das curvas de calibração para o urânio.	118
<b>Tabela 4.6:</b> Parâmetros obtidos a partir das curvas de calibração para cádmio e chumbo.	121
<b>Tabela 4.7:</b> Parâmetros obtidos a partir da curva de calibração para o tálio.	123
<b>Tabela 4.8:</b> Parâmetros obtidos a partir das curvas de calibração para prata.	125
<b>Tabela 4.9:</b> Resultados obtidos para a análise do SRM 695.	132
<b>Tabela 4.10:</b> Resultados obtidos para o ensaio de recuperação - SRM 695.	133
<b>Tabela 4.11:</b> Resultados obtidos para o SRM 1643e.	134

<b>Tabela 4.12:</b> Resultados obtidos para o ensaio de recuperação - SRM 1643e.....	135
<b>Tabela 4.13:</b> Determinação de urânio, cádmio, chumbo, tálio e prata por ICP-MS e DPV em fertilizante contendo 4% de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	136
<b>Tabela 4.14:</b> Determinação de urânio, cádmio, chumbo, tálio e prata por ICP-MS e DPV em fertilizante contendo 6% de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	136
<b>Tabela 4.15:</b> Resultados obtidos para a quantificação dos analitos em fertilizantes.....	138
<b>Tabela 4.16:</b> Resultados obtidos para as amostras de água e recuperação em água. ....	143
<b>Tabela 4.17:</b> Valores para o ensaio de recuperação ( <i>n</i> =3) para urânio, cádmio, chumbo, tálio e prata em amostras de águas superficiais. ....	144

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1:</b> Vias de introdução de elementos tóxicos no solo e cadeia alimentar. <sup>28</sup> .....	39
<b>Figura 1.2:</b> Miniaturização dos equipamentos na eletroanalítica. Potenciostatos: (A) PalmSens3 (B) PalmSens2 (C) EmStat2 e (D) PGSTAT101.....	44
<b>Figura 3.1:</b> Pontos de amostragem. 1 - Rio Iguaçu, estado do Paraná; 2 - Lagoa do Peri, estado de Santa Catarina; 3 - Lagoa de Ibiraquera, estado de Santa Catarina. ....	58
<b>Figura 3.2:</b> Programa de potencial para o método sequencial voltamétrico: Etapas: a) deposição, b) equilíbrio, c) determinação, d) limpeza e e) remoção do BiFE. Velocidade: 35 mV s <sup>-1</sup> (U); 50 mV s <sup>-1</sup> (Pb, Cd, Tl) e 30 mV s <sup>-1</sup> (Ag). Amplitude: 50 mV (U); 50 mV (Pb, Cd e Tl); 100 mV (Ag). Incremento: 9 mV (U); 5 mV (Cd, Pb e Tl); 9 mV (Ag). ....	64
<b>Figura 3.3:</b> Protocolo para o preparo das amostras de fertilizante e do eletrodo de filme de bismuto. ....	65
<b>Figura 3.4:</b> Protocolo para a determinação de U(VI), Cd(II), Pb(II), Tl(I) e Ag(I) em fertilizantes e águas superficiais.....	66
<b>Figura 4.1:</b> Voltamograma cíclico para uma solução contendo Bi(III) 100 mg L <sup>-1</sup> em tampão Britton-Robinson 0,1 mol L <sup>-1</sup> , pH = 2,0 sobre GCE, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ . ....	67
<b>Figura 4.2:</b> Voltamograma de pulso diferencial para Zn(II), Cd(II) e Pb(II) 15 $\mu\text{g L}^{-1}$ em tampão Britton-Robinson 0,1 mol L <sup>-1</sup> (pH 2,0). Parâmetros ASV: $E_{pc} = -1,3\text{V}$ e $t_{pc} = 15 \text{ s}$ . Parâmetros DPV: $a = 40 \text{ mV}$ , $\Delta E_s = 8 \text{ mV}$ e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . BiFE (—) e GCE (—).....	68
<b>Figura 4.3:</b> Voltamograma cíclico para uma solução contendo Pb(II) 100 mg L <sup>-1</sup> em tampão Britton-Robinson 0,1 mol L <sup>-1</sup> (pH 2,0), sobre GCE, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . ....	69
<b>Figura 4.4:</b> Voltamograma de pulso diferencial para Zn(II), Cd(II) e Pb(II) 15 $\mu\text{g L}^{-1}$ em tampão Britton-Robinson 0,1 mol L <sup>-1</sup> (pH = 2,0). Parâmetros ASV: $E_{pc} = -1,3\text{V}$ e $t_{pc} = 15 \text{ s}$ . Parâmetros DPV: $a = 40 \text{ mV}$ , $\Delta E_s = 8 \text{ mV}$ e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . PbFE (—) e GCE (—). ....	70
<b>Figura 4.5:</b> Voltamograma de pulso diferencial para Zn(II), Cd(II) e Pb(II) 15 $\mu\text{g L}^{-1}$ em tampão Britton-Robinson 0,1 mol L <sup>-1</sup> (pH 2,0). Parâmetros ASV: $E_{pc} = -1,3\text{V}$ e $t_{pc} = 15 \text{ s}$ . Parâmetros DPV: $a = 40 \text{ mV}$ , $\Delta E_s = 8 \text{ mV}$ e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . BiFE (—), PbFE (—) e GCE (—). ....	71

- Figura 4.6:** Concentração de Bi(III) e variação da corrente de urânio ( • ) e de tálio ( ■ ). Parâmetros BiFE:  $E_d = -0,8 \text{ V}$  e  $t_d = 100 \text{ s}$ . Parâmetros AdSV e ASV:  $E_d = -0,4 \text{ V}$  (U) e  $-1,1 \text{ V}$  (Tl);  $t_d = 150 \text{ s}$  (U) e  $100 \text{ s}$  (Tl);  $v = 35 \text{ mV s}^{-1}$  (U),  $50 \text{ mV s}^{-1}$  (Tl);  $a = 50 \text{ mV}$ ;  $\Delta E_s = 9 \text{ mV}$ . .....74
- Figura 4.7:** Potencial de deposição de Bi(III) e variação da corrente de urânio ( • ) e tálio ( ■ ). Parâmetros BiFE:  $C_{\text{Bi}^{3+}} = 200 \text{ mg L}^{-1}$  e  $t_d = 100 \text{ s}$ . Parâmetros AdSV e ASV:  $E_d = -0,4 \text{ V}$  (U) e  $-1,1 \text{ V}$  (Tl);  $t_d = 150 \text{ s}$  (U) e  $100 \text{ s}$  (Tl);  $v = 35 \text{ mV s}^{-1}$  (U),  $50 \text{ mV s}^{-1}$  (Tl);  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 9 \text{ mV}$ . .....75
- Figura 4.8:** Tempo de deposição e variação da corrente de urânio ( • ) e de tálio ( ■ ). Parâmetros BiFE:  $C_{\text{Bi}^{3+}} = 200 \text{ mg L}^{-1}$  e  $E_d = -0,8 \text{ V}$  (U). Parâmetros AdSV e ASV:  $E_d = -0,4 \text{ V}$  (U) e  $-1,1 \text{ V}$  (Tl);  $t_d = 150 \text{ s}$  (U) e  $100 \text{ s}$  (Tl);  $v = 35 \text{ mV s}^{-1}$  (U),  $50 \text{ mV s}^{-1}$  (Tl);  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 9 \text{ mV}$ .76
- Figura 4.9:** Resposta dos analitos em CGE ( --- ) e BiFE ( — ) em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e cupferron  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ . (A) DPAdSV para  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  de urânio. (B) DPASV para  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  de cádmio e chumbo. (C) DPASV para  $40 \mu\text{g L}^{-1}$  de tálio. Parâmetros AdSV e ASV:  $E_d = -0,4 \text{ V}$  (U) e  $-1,1 \text{ V}$  (Cd, Pb e Tl);  $t_d = 150 \text{ s}$  (U),  $60 \text{ s}$  (Pb e Cd) e  $100 \text{ s}$  (Tl);  $v = 35 \text{ mV s}^{-1}$  (U),  $60 \text{ mV s}^{-1}$  (Pb, Cd e Tl);  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 9 \text{ mV}$  (U) e  $5 \text{ mV}$  (Cd, Pb e Tl). .....78
- Figura 4.10:** Valores de pH da solução de análise e intensidade de corrente para  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  de prata, urânio, cádmio e chumbo e  $40 \mu\text{g L}^{-1}$  de tálio. Parâmetros AdSV e ASV:  $E_d = -0,4 \text{ V}$  (U),  $0 \text{ V}$  (Ag) e  $-1,1 \text{ V}$  (Pb, Cd e Tl);  $t_d = 150 \text{ s}$  (U),  $60 \text{ s}$  (Pb, Cd e Ag) e  $100 \text{ s}$  (Tl);  $v = 35 \text{ mV s}^{-1}$  (Ag e U),  $50 \text{ mV s}^{-1}$  (Pb, Cd e Tl);  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 9 \text{ mV}$ . .....81
- Figura 4.11:** Composição de uma solução de EDTA em função do pH.<sup>102</sup> .....82
- Figura 4.12:** Voltamograma cíclico para  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de urânio na presença de  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$  de cupferron em (—) PIPES/KCl (pH =7,0)<sup>67</sup> e (—) tampão acetato (pH = 4,5). Parâmetros CV e AdSV:  $E_d = -0,35 \text{ V}$ ;  $t_d = 100 \text{ s}$ ;  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ . (1) Pico redução U(V) a U(III), (2) Pico redução cupferron a fenilidrazina, (3) Pico de oxidação do bismuto, (4) Pico referente ao oxigênio dissolvido. ....84
- Figura 4.13:** Concentração de cupferron e variação da corrente para a solução de urânio  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  em tampão acetato. Parâmetros AdSV:  $E_d = -0,4 \text{ V}$ ;  $t_d = 60 \text{ s}$ ;  $v = 35 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 9 \text{ mV}$ . .....86
- Figura 4.14:** Voltamograma de pulso diferencial para  $40 \mu\text{g L}^{-1}$  de prata em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH=4,5). (A) redução da prata e (B) oxidação da prata. Parâmetros ASV:  $E_d = -0,1 \text{ V}$ ;  $t_d = 60 \text{ s}$ ;  $v = 35 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ . .....87

<b>Figura 4.15:</b> Voltamograma de pulso diferencial para $30 \mu\text{g L}^{-1}$ de chumbo e cádmio em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,5). Parâmetros ASV: $E_d = -1,1 \text{ V}$ ; $t_d = 60 \text{ s}$ ; $v = 40 \text{ mV s}^{-1}$ ; $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ .	89
<b>Figura 4.16:</b> Voltamograma de pulso diferencial para $40 \mu\text{g L}^{-1}$ de tálio em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH=4,5). Parâmetros ASV: $E_d = -1,1 \text{ V}$ ; $t_d = 100 \text{ s}$ ; $v = 40 \text{ mV s}^{-1}$ ; $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ .....	90
<b>Figura 4.17:</b> Voltamogramas de pulso diferencial em tampão acetato. a) branco; b) adição de $15 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd(II) e Pb(II), c) adição de EDTA $2 \text{ mmol L}^{-1}$ e d) adição de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Tl(I). Parâmetros ASV: $E_d = -1,1 \text{ V}$ ; $t_d = 60 \text{ s}$ (Cd e Pb) e $100 \text{ s}$ (Tl); $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ; $a = 70 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ .....	91
<b>Figura 4.18:</b> Voltamogramas de pulso diferencial para solução de cádmio, tálio e chumbo em diferentes concentrações de EDTA em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Tl (—); adição de $75 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e Pb (—); adição de EDTA nas concentrações: (—) $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ; (—) $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ; (—) $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ; (—) $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e ( ) $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ . Parâmetros ASV: $E_d = -1,1 \text{ V}$ ; $t_d = 60 \text{ s}$ ; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ; $a = 30 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ .....	93
<b>Figura 4.19:</b> Voltamogramas de SWASV para zinco em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com BiFE <i>in situ</i> . Parâmetros limpeza: $E_c = 0 \text{ V}$ e $t_c = 20 \text{ s}$ . Outras condições experimentais estão listadas na Tabela 4.1. Canto superior direito: curva de calibração para zinco.....	95
<b>Figura 4.20:</b> Voltamogramas de pulso diferencial para $30 \mu\text{g L}^{-1}$ de Bi(III) (—) e Sb(III) (—) em HCl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ com GCE. Os parâmetros estão indicados na Tabela 4.1.....	96
<b>Figura 4.21:</b> Interferência de prata no sinal analítico de outros analitos. SWV para zinco, cádmio, chumbo e prata em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com GCE. Parâmetros SWASV: $f = 20 \text{ Hz}$ , $a = 25 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ ; $E_d = -1,3 \text{ V}$ , $t_d = 60 \text{ s}$ , $E_c = 0,5 \text{ V}$ e $t_c = 20 \text{ s}$ . Adição sucessiva de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Zn(II) (—), Cd(II) (—), Pb(II) (—) e $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ag(I) (—). ..	98
<b>Figura 4.22:</b> (A) Método desenvolvido no presente trabalho e (B) Método desenvolvido anteriormente <sup>93</sup> . .....	99
<b>Figura 4.23:</b> Perfil voltamétrico de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de prata nas técnicas DPV (—) e SWV (—) em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Parâmetros ASV: $E_d = -0,2 \text{ V}$ ; $t_d = 100 \text{ s}$ ; $E_c = 0,3 \text{ V}$ ; $t_c = 60 \text{ s}$ $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ; $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ ; $f = 50 \text{ Hz}$ ; $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ . .....	101
<b>Figura 4.24:</b> Perfil voltamétrico de $40 \mu\text{g L}^{-1}$ de tálio nas técnicas DPV (—) e SWV (—) em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Parâmetros ASV: $E_d = -1,1 \text{ V}$ ; $t_d = 60 \text{ s}$ ; $E_c = -0,5 \text{ V}$ ; $t_c = 60 \text{ s}$ ; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ; $a = 70 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ ; $f = 70 \text{ Hz}$ ; $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ . .....	102

- Figura 4.25:** Potencial de deposição e variação de corrente de  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  de tálio ( $\blacktriangle$ ), cádmio ( $\blacksquare$ ) e chumbo ( $\bullet$ ) em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Parâmetros ASV:  $t_d = 60 \text{ s}$  (Cd, Pb) e  $100 \text{ s}$  (Tl);  $E_c = -0,4 \text{ V}$ ,  $t_c = 100 \text{ s}$ ;  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 70 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ . .....105
- Figura 4.26:** Tempo de deposição e variação de corrente para  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  de tálio ( $\blacktriangle$ ) e  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  de cádmio ( $\blacksquare$ ) e chumbo ( $\bullet$ ) em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Parâmetros DPASV:  $E_d = -1,1 \text{ V}$ ;  $E_c = -0,4 \text{ V}$ ,  $t_c = 100 \text{ s}$ ;  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 70 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ . .....106
- Figura 4.27:** Velocidade de varredura e corrente de pico de oxidação de  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  de tálio ( $\blacktriangle$ ), cádmio ( $\blacksquare$ ) e chumbo ( $\bullet$ ). Parâmetros AdSV:  $E_d = -1,1 \text{ V}$ ;  $t_d = 100 \text{ s}$ ;  $E_c = -0,5 \text{ V}$ ,  $t_c = 100 \text{ s}$ ;  $a = 70 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ . .....108
- Figura 4.28:** Amplitude e corrente de pico de oxidação de  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  de tálio ( $\blacktriangle$ ), cádmio ( $\blacksquare$ ) e chumbo ( $\bullet$ ). Parâmetros DPAdSV:  $E_d = -1,1 \text{ V}$ ;  $t_d = 100 \text{ s}$ ;  $E_c = -0,5 \text{ V}$ ,  $t_c = 100 \text{ s}$ ;  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ . .....109
- Figura 4.29:** Incremento e corrente de pico de oxidação  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  de tálio ( $\blacktriangle$ ), cádmio ( $\blacksquare$ ) e chumbo ( $\bullet$ ). Parâmetros ASV:  $E_d = -1,1 \text{ V}$ ;  $t_d = 100 \text{ s}$ ;  $E_c = -0,5 \text{ V}$ ,  $t_c = 100 \text{ s}$ ;  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$  e  $a = 50 \text{ mV}$ . .....110
- Figura 4.30:** Potencial de deposição e corrente de pico de oxidação para  $40 \mu\text{g L}^{-1}$  de prata em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Parâmetros ASV:  $t_d = 100 \text{ s}$ ;  $E_c = 0,3 \text{ V}$ ;  $t_c = 60 \text{ s}$ ;  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ . .....112
- Figura 4.31:** Tempo de deposição e corrente de pico de oxidação de  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  de prata em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Parâmetros ASV:  $E_d = -0,1 \text{ V}$ ;  $E_c = 0,3 \text{ V}$ ;  $t_c = 60 \text{ s}$ .  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ . .....113
- Figura 4.32:** Velocidade de varredura de potencial e corrente de pico de oxidação de  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  de prata. em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Parâmetros ASV:  $E_d = -0,1 \text{ V}$ ;  $t_d = 100 \text{ s}$ ;  $E_c = 0,3 \text{ V}$ ;  $t_c = 60 \text{ s}$ ;  $a = 50 \text{ mV s}^{-1}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ . .....114
- Figura 4.33:** Amplitude e corrente de pico de oxidação de  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  de prata em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Parâmetros ASV:  $E_d = -0,1 \text{ V}$ ;  $t_d = 100 \text{ s}$ ;  $E_c = 0,3 \text{ V}$ ;  $t_c = 60 \text{ s}$ ;  $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ . .....115
- Figura 4.34:** Incremento e corrente de pico de oxidação de  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  de prata em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Parâmetros ASV:  $E_d = -0,1 \text{ V}$ ;  $t_d = 100 \text{ s}$ ;  $E_c = 0,3 \text{ V}$ ;  $t_c = 60 \text{ s}$ ;  $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$  e  $a = 100 \text{ mV}$ . .....115
- Figura 4.35:** (A) Voltamogramas de DPAdSV para urânio em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  na presença de  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$  de cupferron com BiFE *ex situ*. Concentração de urânio em  $\mu\text{g L}^{-1}$ : (a) 0; (b) 20; (c) 40; (d) 60; (e) 80; (f) 100; (g) 120; (h) 140 e (i) 160. Parâmetros DPAdSV:  $E_d = -0,4 \text{ V}$ ;  $t_d = 60 \text{ s}$ ;  $v = 35 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 9 \text{ mV}$ . (B) Curva de calibração para urânio. ....117

- Figura 4.36:** (A) Voltamogramas de DPAdSV para urânio em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  na presença de  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$  de cupferron com BiFE *ex situ*. Concentração de urânio em  $\mu\text{g L}^{-1}$ : (a) 0; (b) 2,5; (c) 5; (d) 10; (e) 15; (f) 20; (g) 25 e (h) 30. Parâmetros DPAdSV:  $E_d = -0,4 \text{ V}$ ;  $t_d = 200 \text{ s}$ ;  $v = 35 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 9 \text{ mV}$ . (B) Curva de calibração para urânio..... 118
- Figura 4.37:** (A) Voltamogramas de DPASV para cádmio e chumbo em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  na presença de  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$  de cupferron com BiFE *ex situ*. Concentração de cádmio e chumbo em  $\mu\text{g L}^{-1}$ : (a) 0; (b) 10; (c) 20; (d) 30; (e) 40; (f) 50; (g) 60; (h) 70; (i) 80; (j) 90; (k) 100; (l) 125; (m) 150; (n) 200 e (o) 250. Parâmetros DPASV:  $E_d = -1,1 \text{ V}$ ;  $t_d = 60 \text{ s}$ ;  $E_c = -0,5 \text{ V}$ ;  $t_c = 50 \text{ s}$ ;  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ . (B) Curva de calibração para cádmio (■) e chumbo (●). ..... 119
- Figura 4.38:** (A) Voltamogramas de DPASV para cádmio e chumbo em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  na presença de  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$  de cupferron com BiFE *ex situ*. Concentração de cádmio e chumbo em  $\mu\text{g L}^{-1}$ : (a) 0; (b) 5; (c) 10; (d) 15; (e) 20; (f) 25; (g) 30; (h) 35; (i) 40; (j) 45 e (k) 50. Parâmetros DPASV:  $E_d = -1,1 \text{ V}$ ;  $t_d = 100 \text{ s}$ ;  $E_c = -0,5 \text{ V}$ ;  $t_c = 50 \text{ s}$ ;  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ . (B) Curva de calibração para cádmio (■) e chumbo (●). ..... 120
- Figura 4.39:** (A) Voltamogramas de DPASV para tálio em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  na presença de  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$  de cupferron com BiFE *ex situ*. Concentração de tálio em  $\mu\text{g L}^{-1}$ : (a) 0; (b) 10; (c) 20; (d) 30; (e) 40; (f) 50; (g) 60; (h) 70; (i) 80; (j) 90; (k) 100; (l) 125; (m) 150; (n) 200 e (o) 250. Parâmetros DPASV:  $E_d = -1,1 \text{ V}$ ;  $t_d = 100 \text{ s}$ ;  $E_c = -0,5 \text{ V}$ ;  $t_c = 50 \text{ s}$ ;  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ . (B) Curva de calibração para tálio..... 122
- Figura 4.40:** (A) Voltamogramas de DPASV para tálio em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  na presença de  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$  de cupferron com BiFE *ex situ*. Concentração de tálio em  $\mu\text{g L}^{-1}$ : (a) 0; (b) 5; (c) 10; (d) 15; (e) 20; (f) 25; (g) 30; (h) 35; (i) 40; (j) 45 e (k) 50. Parâmetros DPASV:  $E_d = -1,1 \text{ V}$ ;  $t_d = 200 \text{ s}$ ;  $E_c = -0,5 \text{ V}$ ;  $t_c = 50 \text{ s}$ ;  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ . (B) Curva de calibração para tálio. .... 122
- Figura 4.41:** (A) Voltamogramas de DPASV para prata em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  na presença de  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$  de cupferron com BiFE *ex situ*. Concentração de prata em  $\mu\text{g L}^{-1}$ : (a) 0; (b) 5; (c) 10; (d) 15; (e) 20; (f) 30; (g) 40; (h) 55 e (i) 85. Parâmetros DPASV:  $E_d = -0,1 \text{ V}$ ;  $t_d = 30 \text{ s}$ ;  $E_c = 0,3 \text{ V}$ ;  $t_d = 60 \text{ s}$ ;  $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 100 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 9 \text{ mV}$ . (B) Curva de calibração para prata. .... 124

**Figura 4.42:** (A) Voltamogramas de DPASV para prata em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  na presença de  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$  de cupferron com BiFE *ex situ*. Concentração de prata em  $\mu\text{g L}^{-1}$ : (a) 0; (b) 2; (c) 6; (d) 10; (e) 14; (f) 18; (g) 22; (h) 28 e (i) 34. Parâmetros DPASV:  $E_d = -0,1 \text{ V}$ ;  $t_d = 150 \text{ s}$ ;  $E_c = 0,3 \text{ V}$ ;  $t_d = 60 \text{ s}$ ;  $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 100 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 9 \text{ mV}$ . (B) Curva de calibração para prata. .... 124

**Figura 4.43:** Interferência de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de cobre no sinal analítico de chumbo e cádmio. DPV para  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  cádmio e chumbo em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com BiFE. Parâmetros DPASV:  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ ;  $E_d = -1,1 \text{ V}$ ,  $t_d = 60 \text{ s}$ ,  $E_c = -0,5 \text{ V}$  e  $t_c = 20 \text{ s}$ . Branco (---), Adição de Pb(II) e Cd(II) (—), e adição de Cu(II) (—)... 128

**Figura 4.44:** Interferência de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de prata no sinal analítico de urânio. DPV para  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  de urânio em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com BiFE. Parâmetros DPASV:  $v = 35 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 9 \text{ mV}$ ;  $E_d = -0,4 \text{ V}$ ,  $t_d = 60 \text{ s}$ . Branco (---), Adição de U(VI) (—), e adição de Ag(I) (—). .... 129

**Figura 4.45:** Avaliação da eficiência do método de preparo de amostra de fertilizante: extração assistida por ultrassom e digestão por forno de micro-ondas..... 130

**Figura 4.46:** Determinação de urânio e chumbo na amostra de fertilizante (20% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  na presença de  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$  de cupferron. (A) DPAdSV com adição de urânio (em  $\mu\text{g L}^{-1}$ ): (a) amostra, (b) 10; (c) 20; (d) 30 e (e) 40. Parâmetros DPAdSV:  $E_d = -0,4 \text{ V}$ ;  $t_d = 100 \text{ s}$ ;  $v = 35 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 9 \text{ mV}$ . (B) Curva de calibração para urânio. (C) DPASV com adições de chumbo (em  $\mu\text{g L}^{-1}$ ): (a) amostra; (b) 8; (c) 16; (d) 24; (e) 32 e (f) 40. Parâmetros DPASV:  $E_d = -1,1 \text{ V}$ ;  $t_d = 60 \text{ s}$ ;  $E_c = -0,5 \text{ V}$ ;  $t_c = 50 \text{ s}$ ;  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ . (D) Curva de calibração para chumbo..... 140

**Figura 4.47:** Ensaio de recuperação para cádmio na amostra de fertilizante (20% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  na presença de  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$  de cupferron. (A) DPASV com adições de cádmio (em  $\mu\text{g L}^{-1}$ ): (a) amostra; (b) amostra fortificada; (c) 10; (d) 20; (e) 40 e (f) 50. Parâmetros DPASV:  $E_d = -1,1 \text{ V}$ ;  $t_d = 60 \text{ s}$ ;  $E_c = -0,5 \text{ V}$ ;  $t_c = 50 \text{ s}$ ;  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ . (B) Curva analítica para a determinação de Cd(II) na amostra de fertilizante (●) Curva analítica após a adição de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  no ensaio de recuperação (■). .... 141

**Figura 4.48:** Ensaio de recuperação para chumbo na amostra do rio Iguaçu em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  na presença de  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$  de cupferron. (A) *Inset*: sinal obtido para a amostra. (B) DPASV com adições de chumbo (em  $\mu\text{g L}^{-1}$ ): (a) amostra fortificada; (b) 15; (c) 30 e

(d) 40. Parâmetros DPASV:  $E_d = -1,1 \text{ V}$ ;  $t_d = 150 \text{ s}$ ;  $E_c = -0,5 \text{ V}$ ;  $t_c = 50 \text{ s}$ ;  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ . ..... 143



## LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

$a$	Amplitude de potencial de pulso
AdSV	<i>Adsorptive stripping voltammetry</i> – Voltametria de redissolução adsortiva
ASV	<i>Anodic stripping voltammetry</i> – Voltametria de redissolução anódica
ATSDR	<i>Agency of Toxic Substances and Disease Registry of United States</i> – Agência Norte-americana de Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças
BiFE	<i>Bismuth film electrode</i> – Eletrodo de filme de bismuto
CA	<i>Chronoamperometry</i> – Cronoamperometria
CE	<i>Counter electrode</i> – Contra eletrodo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
MA	
CSV	<i>Cathodic stripping voltammetry</i> – Voltametria de redissolução catódica
CV	<i>Cyclic voltammetry</i> – Voltametria cíclica
DPAdS	<i>Differential pulse adsorptive stripping voltammetry</i> – Voltametria de redissolução adsortiva por pulso diferencial
V	
DPCAd	<i>Differential pulse cathodic adsorptive stripping voltammetry</i> – Voltametria de redissolução catódica adsortiva por pulso diferencial
SV	
DPASV	<i>Differential pulse anodic stripping voltammetry</i> – Voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial
DPV	<i>Differential pulse voltammetry</i> – Voltametria de pulso diferencial
E	Potencial
$E_c$	Potencial de condicionamento (ou potencial de limpeza)
$E_d$	Potencial de deposição
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i> – Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana
$E_{pc}$	Potencial de pré-concentração
$E_{po}$	Potencial de pico de oxidação
$E_{pr}$	Potencial de pico de redução
$f$	Frequência de pulso
FAO	<i>Food and Agriculture Organization</i> – Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação
GCE	<i>Glassy carbon electrode</i> – Eletrodo de carbono vítreo

HMDE	<i>Hanging mercury drop electrode</i> – Eletrodo de mercúrio de gota pendente
i	Corrente
$i_{pa}$	Corrente anódica
$i_{pc}$	Corrente catódica
ICP-MS	<i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i> – Espectrometria de massa por plasma indutivamente acoplado
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
NIST	<i>National Institute of Standards and Technology</i> – Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia
NHE	<i>Normal hydrogen electrode</i> – Eletrodo padrão de hidrogênio
OECD	<i>Organisation for Economic Cooperation and Development</i> – Organização para desenvolvimento e cooperação econômica
PbFE	Eletrodo de filme de chumbo
R	Coefficiente de correlação
RE	<i>Reference electrode</i> – Eletrodo de referência
RSD	<i>Relative standard deviation</i> – Desvio padrão relativo
s	Desvio padrão absoluto
S	<i>Slope</i> – coeficiente angular; inclinação da curva
SRM	<i>Standard Reference Material</i> , material de referência
SWAdS	<i>Square wave adsorptive stripping voltammetry</i> – Voltametria adsortiva de redissolução por onda quadrada
V	
SWASV	<i>Square wave anodic stripping voltammetry</i> – Voltametria de redissolução anódica por onda quadrada
SWV	<i>Square wave voltammetry</i> – Voltametria de onda quadrada
$t_c$	Tempo de condicionamento
$t_d$	Tempo de deposição
$t_{pc}$	Tempo de pré-concentração
WE	<i>Working electrode</i> – Eletrodo de trabalho
WHO	<i>World Health Organization</i> – Organização Mundial de Saúde
$\Delta E_s$	Incremento de potencial
v	Velocidade de varredura de potencial



## SUMÁRIO

<b>APRESENTAÇÃO</b> .....	<b>29</b>
<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	<b>31</b>
<b>1.1 Fertilizantes</b> .....	<b>31</b>
<b>1.2 Metais</b> .....	<b>32</b>
<i>1.2.1 Metais potencialmente tóxicos</i> .....	<i>33</i>
<b>1.3 Metais em fertilizantes fosfatados e rochas fosfáticas</b> .....	<b>34</b>
<b>1.4 Legislação para elementos potencialmente tóxicos em fertilizantes e águas</b> .....	<b>36</b>
<b>1.5 Disposição e contaminação ambiental por metais potencialmente tóxicos</b> .....	<b>38</b>
<b>1.6 Casos de contaminação por elementos potencialmente tóxicos</b> ..	<b>39</b>
<i>1.6.1 Caso Mariana – MG</i> .....	<i>39</i>
<i>1.6.2 Caso Brumadinho</i> .....	<i>40</i>
<i>1.6.3 Caso Caetité – BA</i> .....	<i>41</i>
<i>1.6.4 Caso Anitápolis – SC</i> .....	<i>42</i>
<b>1.7 Técnicas voltamétricas</b> .....	<b>43</b>
<i>1.7.1 Determinação simultânea e sequencial para metais empregando a voltametria</i> .....	<i>44</i>
<b>1.8 Eletrodo de trabalho</b> .....	<b>46</b>
<i>1.8.1 Eletrodos modificados com filmes metálicos</i> .....	<i>47</i>
<i>1.8.2 Eletrodos de filme de bismuto (BiFE)</i> .....	<i>48</i>
<i>1.8.3 Determinação de metais empregando eletrodos modificados com filme de bismuto</i> .....	<i>49</i>
<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>53</b>
<b>2.1 Objetivo Geral</b> .....	<b>53</b>
<b>2.2 Objetivos Específicos</b> .....	<b>53</b>
<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>55</b>
<b>3.1 Instrumentação</b> .....	<b>55</b>

<i>3.1.1 Célula Eletroquímica</i> .....	55
<i>3.1.2 Equipamentos</i> .....	55
<b>3.2 Reagentes, soluções e amostras</b> .....	<b>56</b>
<i>3.2.1 Reagentes e soluções</i> .....	56
<i>3.2.2 Amostras</i> .....	57
<i>3.2.3 Materiais de referência</i> .....	59
<b>3.3 Método comparativo</b> .....	<b>60</b>
<b>3.4 Estudo de eletrodos de filmes metálicos</b> .....	<b>61</b>
<b>3.5 Desenvolvimento do método</b> .....	<b>61</b>
<i>3.5.1 Preparação dos eletrodos de trabalho</i> .....	61
<i>3.5.2 Otimização dos parâmetros analíticos e escolha da técnica de redissolução</i> .....	62
<i>3.5.3 Procedimento analítico sequencial</i> .....	63
<i>3.5.4 Protocolo para a determinação de U(VI), Cd(II), Pb(II), Tl(I) e Ag(I) em fertilizantes fosfatados e águas superficiais</i> .....	65
<b>4.1 Estudos a respeito do eletrodo de trabalho</b> .....	<b>67</b>
<i>4.1.1 Estudo do eletrodo de filme de bismuto</i> .....	67
<i>4.1.2 Estudo do eletrodo de filme de chumbo</i> .....	69
<i>4.1.3 Comparação entre PbFE e BiFE</i> .....	71
<b>4.2 Preparo do eletrodo de filme de bismuto</b> .....	<b>72</b>
<i>4.2.1 Escolha do método de deposição do filme de bismuto</i> .....	72
<i>4.2.2 Otimização dos parâmetros para a deposição do filme de bismuto</i> .....	73
<i>4.2.3 Comparação entre a sensibilidade do eletrodo de filme de bismuto e do GCE utilizado como substrato</i> .....	77
<b>4.3 Estudo da solução de análise</b> .....	<b>80</b>
<i>4.3.1 Seleção do pH e do eletrólito suporte</i> .....	80
<b>4.4 Características dos analitos</b> .....	<b>83</b>
<i>4.4.1 Urânio..</i> .....	83
<i>4.4.2 Prata</i> .....	86

4.4.3 Cádmió e Chumbo.....	88
4.4.4 Tálío.. . . . .	89
4.5 Projeto da análise sequencial .....	93
4.5 Protocolo da análise sequencial.....	98
4.6 Escolha dos parâmetros da técnica.....	101
4.6.1 Escolha da técnica de redissolução .....	101
4.6.2 Otimização dos parâmetros da técnica de voltametria de redissolução adsorativa para a determinação de urânio .....	102
4.6.3 Otimização dos parâmetros da técnica de voltametria de redissolução anódica para a determinação de cádmio, chumbo e tálío .....	105
4.6.4 Otimização dos parâmetros da técnica de voltametria de redissolução anódica para a determinação de prata.....	111
4.7 Características analíticas.....	116
4.7.1 Linearidade.....	125
4.7.2 Limite de detecção e de quantificação.....	125
4.7.3 Avaliação de potenciais interferentes .....	126
4.8 Validação do método de analítico e verificação do método de extração .....	129
4.8.1 Verificação do método de extração.....	129
4.8.2 Validação do método analítico.....	131
4.8.3 Análise do material de referência SRM 695.....	131
4.8.4 Análise do material de referência SRM 1643e.....	133
4.8.5 Determinação de cádmio, chumbo, tálío, urânio e prata pelo método comparativo .....	135
4.9 Aplicação analítica .....	137
4.9.1 Amostras de Fertilizante .....	137
4.9.2 Amostras de Água .....	142
CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	146
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	148

## APRESENTAÇÃO

---

Devido ao acentuado aumento populacional e, conseqüentemente, a crescente demanda por alimentos, a agricultura mundial se encontra em um momento onde qualquer esforço que aumente a produção das lavouras é justificável. Uma das práticas que garante o aumento da produtividade é a aplicação de fertilizantes fosfatados, que fornecem micro e macronutrientes ao solo. Apesar dos fertilizantes fosfatados serem ricos em elementos essenciais, também são encontrados elementos considerados tóxicos, como o urânio, chumbo e o cádmio, nesses insumos.

Com a contínua e extensa aplicação de fertilizantes pode ocorrer a elevação da concentração e a redistribuição de elementos tóxicos no solo. Esses elementos não essenciais, uma vez no ambiente, podem ser transferidos para a cadeia alimentar humana, através do consumo de plantas cultivadas no solo contaminado, de animais que se alimentaram dessas plantas e até mesmo da ingestão de águas contaminadas em locais próximos a essas lavouras.

Em vista da situação apresentada, o conhecimento da concentração desses elementos tóxicos nos fertilizantes é de extrema importância, como uma informação essencial no monitoramento da contaminação ambiental. Amplamente utilizadas na determinação de elementos tóxicos, as técnicas voltamétricas apresentam vantagens como seletividade e sensibilidade aliadas ao custo acessível e portabilidade, também é possível analisar diferentes matrizes sem necessitar de tratamento prévio da amostra e determinar espécies de forma simultânea e sequencial.

Ainda que uma das maiores vantagens das técnicas voltamétricas seja a possibilidade de condução de processos de análise simultânea, determinação de analitos em uma mesma varredura, e análise sequencial, determinação de analitos em diferentes varreduras, com uma única alíquota de amostra. Trabalhos empregando esses métodos de análise são escassos, principalmente, utilizando eletrodos de filmes metálicos, como o eletrodo de filme de bismuto. Tendo em vista as adversidades oriundas da escolha de parâmetros ótimos (como potencial de deposição) e condições experimentais (como pH e composição do eletrólito suporte) para um conjunto de analitos, ou seja, que representem valores de compromisso e que eventualmente divergem daqueles considerados excelentes para determinações monoelementares, a sugestão de um protocolo de análise sequencial ainda é um desafio analítico. Geralmente,

há um aumento dos valores dos limites de detecção e nem todos os analitos foco do projeto inicial são passíveis de determinação em sequência e/ou simultaneamente.

Para a sugestão de um protocolo de análise sequencial e simultâneo e o, desenvolvimento de um método, é primordial que não haja interferências entre analitos (como formação de complexos intermetálicos entre analitos e também, com o próprio material do eletrodo de trabalho) ou que as mesmas sejam suprimidas (pela adição de agentes mascarantes, como o EDTA) e que as determinações anteriores não interfiram nas posteriores (ex.: formação de complexos entre complexantes e analitos ainda não determinados; condições de pH do meio desfavoráveis à aderência do filme metálico e dano ao eletrodo de trabalho).

Este trabalho tem como objetivo desenvolver um protocolo inédito de múltiplas detecções constituído por um procedimento simples, rápido, seletivo e sensível, baseado em estudos prévios com as devidas modificações, o que minimiza o tempo da análise e aumenta a frequência analítica em procedimentos de rotina para amostras de fertilizantes fosfatados e de águas superficiais. Este método único também se caracteriza pelo baixo custo e pela fácil execução para a determinação de urânio, cádmio, chumbo, tálio e prata em um único protocolo de análise empregando eletrodos de filmes metálicos, livres de mercúrio. Esta conduta igualmente permite a determinação de elementos em uma única alíquota de amostra e na presença de oxigênio dissolvido, viabilizando a portabilidade do método.

Esta tese está dividida em seis partes. Primeiramente é apresentada uma fundamentação teórica dividida em: revisão bibliográfica problematizando os fertilizantes e metais potencialmente tóxicos analisados e respaldando a importância desse trabalho; estudo bibliográfico acerca das técnicas voltamétricas e os diferenciais desta neste trabalho e, por fim, levantamento sobre o eletrodo de filme de bismuto e trabalhos já realizados. Em seguida o objetivo geral e os objetivos específicos são apresentados. Na próxima parte os procedimentos experimentais utilizados foram descritos. Após, os resultados e discussões são apresentados, sendo dividido do seguinte modo: em primeiro são apresentados os resultados obtidos para o desenvolvimento do método; em segundo foi discutida a validação do método e, por fim, foram apresentados os resultados da aplicação do método em amostras de fertilizantes e de águas superficiais. A próxima seção expõe as conclusões e as referências utilizadas neste trabalho podem ser consultadas na última parte.

## FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

---

### 1.1 Fertilizantes

A população mundial atingiu recentemente a marca de 7,3 bilhões de habitantes e estima-se que, em 2050, este número seja de 9,7 bilhões.<sup>1</sup> A previsão da Organização das Nações Unidas (ONU) é de que, entre 2005 e 2050 a produção de alimento aumente em 70%, o equivalente a produzir a mesma quantidade de alimentos já produzida nos últimos 8.000 anos. Assim, a agricultura no século 21 enfrenta um grande desafio que é o de produzir alimento suficiente para atender a demanda da população em crescimento utilizando métodos de cultivo mais eficientes e sustentáveis.<sup>2</sup>

Dentre os fatores da produção agrícola, os fertilizantes oferecem respostas rápidas no aumento da produtividade. A fertilização é responsável por cerca de 50% dos ganhos de produtividade das culturas, além de contribuir para a redução do desmatamento e, conseqüentemente, prevenir a erosão adicional do solo.<sup>3,4</sup>

Os fertilizantes são fontes de nutrientes, elementos indispensáveis sem os quais as plantas não conseguem completar seu ciclo e morrem. A cada ciclo, as plantas retiram nutrientes do solo e uma vez que são extraídas para consumo, os nutrientes não retornam mais ao solo. Dessa forma, se os nutrientes não forem repostos eles serão absorvidos pelas plantas das reservas do solo, levando ao seu esgotamento. Uma das principais funções do fertilizante é repor as perdas de nutrientes do solo que ocorre durante o cultivo. Sem a adubação do solo com fertilizantes, haveria a degradação deste e a redução da oferta de alimentos.<sup>5</sup>

Os nutrientes são indispensáveis para as plantas e podem ser divididos em duas classes, os orgânicos (carbono, hidrogênio e oxigênio) e os minerais (nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxofre, ferro, manganês, cobre, zinco, boro e molibdênio). Os primeiros são provenientes do ar e da água, enquanto os últimos devem ser fornecidos por meio da adubação se as concentrações não são suficientes no solo.<sup>5</sup>

Os fertilizantes minerais são constituídos de compostos inorgânicos, sendo os mais usados na agricultura devido à alta concentração de nutrientes, menor custo por unidade do elemento, menor umidade e efeito rápido. Estes, podem ser divididos em três categorias de acordo com os nutrientes que fornecem as plantas: fertilizantes com macronutrientes (nitrogênio, fósforo e potássio), fertilizantes secundários (cálcio, magnésio e enxofre) e fertilizantes contendo micronutrientes

(ferro, manganês, cobre, zinco, boro e molibdênio).<sup>6</sup> Este trabalho se atem ao estudo dos fertilizantes minerais com macronutrientes, especificadamente aos fertilizantes contendo fósforo, também chamados de fertilizantes fosfatados.

A maioria dos solos brasileiros é deficiente em fósforo e apresenta uma alta capacidade de fixação deste elemento, tornando-o pouco disponível para as plantas.<sup>7</sup> O fósforo é o grande responsável pela geração de energia para a produção vegetal, sendo um elemento fundamental para a fotossíntese e reprodução além de participar ativamente no processo de crescimento e sustentação corporal dos vegetais.<sup>8</sup> Diante das condições do solo brasileiro e a importância deste elemento na agricultura, há a necessidade de aplicações frequentes de fertilizantes fosfatados com a finalidade de proporcionar e manter a alta produtividade.<sup>7</sup>

Os fertilizantes fosfatados são obtidos de rochas fosfáticas, que são única fonte economicamente viável para a produção deste insumo. Essas rochas são principalmente de origem sedimentar.<sup>9</sup> As rochas sedimentares são originárias de resíduos orgânicos e podem conter vários micronutrientes e elementos considerados tóxicos. A acidulação das rochas fosfáticas para a produção de fertilizante faz com que os metais, antes inertes, se tornem biodisponíveis no fertilizante fosfatado. A extensa e continuada aplicação de fertilizantes pode aumentar e remanejar a concentração de metais, inclusive metais tóxicos, no solo e favorecer a sua biodisponibilidade para as plantas com imediata transferência para a cadeia alimentar humana.<sup>10</sup>

## **1.2 Metais**

Alguns metais são considerados essenciais do ponto de vista biológico, enquanto outros não o são. Os elementos considerados importantes para processos que ocorrem no organismo sem os quais o desenvolvimento ou a sustentação da vida é comprometida são denominados essenciais. Entretanto, mesmo os elementos essenciais podem, quando presentes em altas concentrações no ambiente e sob certas condições específicas, causar impactos negativos aos mais diversos ecossistemas terrestres e à saúde humana, constituindo-se assim em um problema ambiental ou de saúde pública.<sup>11-13</sup>

Os metais podem ser classificados do ponto de vista biológico como: importantes, com moderada importância e tóxicos. Os metais importantes possuem baixa toxicidade como por exemplo ferro e manganês. Os metais com moderada importância podem apresentar certo grau de toxicidade quando em concentrações levemente acima da

considerada essencial ao organismo, exemplos são zinco e cromo. Os metais tóxicos apresentam toxicidade em qualquer concentração, exemplos desses são arsênio, antimônio, prata, mercúrio, cádmio, chumbo, tálio e urânio. Os metais estudados neste trabalho, cádmio, chumbo, prata, tálio e urânio, são todos elementos considerados tóxicos.<sup>14</sup>

### ***1.2.1 Metais potencialmente tóxicos***

O cádmio, presente na forma iônica como Cd(II), é considerado um dos metais mais tóxicos, exibindo efeitos danosos sobre todos os processos biológicos de humanos, animais e plantas. Uma vez que o cádmio se encontra na solução do solo, cerca de 55% a 90% está na forma livre de Cd(II) e disponível para ser absorvido pelas plantas.<sup>9</sup> A presença desse metal no organismo em níveis acima do encontrado naturalmente é responsável por efeitos danosos como paradas cardiorrespiratórias e, em casos de intoxicação aguda, perda de massa óssea, disfunção renal, doença de Itai-Itai e tumores.<sup>15</sup>

O chumbo, Pb(II), ocupa a segunda posição na lista de substâncias prioritárias da *Agency for Toxic Substances and Disease Registry*, ATSDR, em 2015.<sup>16</sup> Na água esse metal é completamente absorvido pelo organismo, acumulando-se cronicamente principalmente nos ossos.<sup>17</sup> O chumbo permanece no corpo por décadas e em situações onde se tem a dissolução óssea como a gravidez, menopausa, doenças periodontais e artroses, ocorre a remobilização do chumbo para o fluxo sanguíneo, que pode acarretar em efeitos tóxicos.<sup>18</sup> Dentre os efeitos nocivos do chumbo, cita-se a anemia, o enfraquecimento renal, a surdez, a mutação, a carcinogênese e a teratogenicidade, a paralisia nervosa, a disfunção neurológica e o óbito dependendo da concentração no sangue.<sup>18,19</sup>

A prata é um metal conhecido por suas propriedades antimicrobianas e cada vez mais tem sido aplicada em processos para desinfecção de águas; assim a concentração desse metal tem aumentado em águas superficiais. Em humanos, cerca de 10% da prata absorvida é retida no organismo.<sup>20</sup> Em soluções, a prata se apresenta como o íon Ag(I) e a intoxicação por prata é chamada de argeria que é uma condição onde a prata retida é depositada sobre a pele, cabelo e órgãos ocasionando na descoloração desses.<sup>20-22</sup>

O tálio, encontrado como íons T(III) e Tl(I), sendo o último mais estável no meio ambiente, não é um elemento essencial e não possui sistema enzimático específico no organismo. Devido à semelhança do seu raio iônico com o do potássio, o Tl(I) é confundido pelo organismo resultando em interferências nas funções biológicas do potássio e sendo

prontamente absorvido no corpo humano. A intoxicação aguda por tório é caracterizada por vômitos, diarreia, hemorragia gastrointestinal, convulsões e insuficiência respiratória. Os efeitos crônicos são inflamações dos nervos, paralisia das extremidades, danos aos rins e coração além de efeitos teratogênicos.<sup>22,23</sup>

Os íons de urânio mais relevantes para a exposição humana são U(IV) e U(VI), e estes podem adentrar a cadeia alimentar humana principalmente como consequência da sua presença em rochas fosfáticas, que são utilizadas como matéria-prima na fabricação de fertilizantes e ração animal. A biomagnificação ocorre com o consumo de animais que são criados com a suplementação de fosfato em suas rações, sujeitando os consumidores à ingestão crônica de urânio. Estima-se que a absorção de urânio pelo organismo é de 0,2 e 2% do metal presente em mantimentos e água ingeridos. O principal efeito nocivo do urânio é a nefrotoxicidade.<sup>24</sup>

### **1.3 Metais em fertilizantes fosfatados e rochas fosfáticas**

Presentes em fertilizantes e corretivos agrícolas, os metais são geralmente produtos secundários indesejados ou contaminantes.<sup>9</sup> Porém, alguns metais como zinco, ferro e cobre podem ser incluídos intencionalmente em fertilizantes por se tratarem de nutrientes para as plantas e até mesmo para os seres humanos.<sup>11</sup>

Se por um lado a adição de metais, como ferro e zinco, é realizada para sanar a deficiência desses minerais na dieta humana, por outro a exposição aos metais (essenciais ou não) em níveis suficientemente altos, pode representar riscos à saúde. O monitoramento e o estudo da qualidade e da inocuidade de fertilizantes são importantes para certificar a segurança alimentar e garantir a não contaminação de recursos valiosos como o solo e a água.<sup>11</sup>

A utilização de insumos que conferem nutrientes para o solo e plantas, incluindo fertilizantes, tem aumentado substancialmente desde a metade do último século e é bem provável que o uso de fertilizantes se expanda.<sup>3</sup> Ultimamente, tem-se discutido a problemática dos metais potencialmente tóxicos em fertilizantes minerais. Consultando a legislação de distintos países é possível encontrar uma ampla faixa de variações dos limites aceitáveis destes metais nos fertilizantes e nos solos, demonstrando assim, a falta de orientações uniformes no estabelecimento de normas.<sup>25</sup>

As rochas fosfáticas são a única fonte de fósforo viável para a agricultura. Assim, a mineração dessas tem aumentado durante as últimas

sete décadas de forma a suprir a demanda da agricultura. Essas rochas contêm uma grande diversidade e quantidade de elementos, assim como os insumos produzidos a partir dessas, estes insumos são considerados a principal fonte de introdução de elementos no solo.<sup>26,27</sup> A Tabela 1.1 apresenta alguns elementos presentes em rochas e fertilizantes fosfatados ao redor do mundo e qual a faixa de concentração encontrada para estas matrizes.<sup>26</sup>

**Tabela 1.1:** Elementos em rochas fosfáticas e fertilizantes fosfatados.<sup>26</sup>

<b>Elemento</b>	<b>Rochas fosfáticas (mg kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>Fertilizantes fosfatados (mg kg<sup>-1</sup>)</b>
<b>Ag</b>	-	0,8 – 3
<b>As</b>	0,4 – 188	2 – 1200
<b>Cd</b>	0,01 – 0,100	7 – 170
<b>Ce</b>	9 – 100	20
<b>Co</b>	0,6 – 12	1 – 12
<b>Cr</b>	2 – 1600	66 – 600
<b>Cu</b>	0,6 – 394	1 – 300
<b>Hg</b>	0,2 – 1000	0,01 – 0,12
<b>La</b>	7 – 130	60 – 100
<b>Mn</b>	1 – 10000	40 – 2000
<b>Nb</b>	-	20 – 570
<b>Ni</b>	0,2 – 1000	7 – 32
<b>Pb</b>	1 – 1000	7 – 225
<b>Sb</b>	0,2 -10	-
<b>Sn</b>	0,2 – 15	3 – 19
<b>Ti</b>	100 – 3000	-
<b>U</b>	8 – 1300	10 – 800
<b>V</b>	20 – 5000	2 – 180
<b>Zn</b>	4 – 345	50 – 1450
<b>Zr</b>	10 – 800	50 – 1560

Fonte: Adaptado de KABATA-PENDIAS, 2011.

É possível observar que as rochas fosfáticas, são de fato, matrizes complexas e que podem apresentar variedade e quantidade elevada de metais.<sup>26,28</sup> Algumas rochas fosfáticas contêm uma grande concentração de metais potencialmente tóxicos e isso é devida a substituição de Ca(II), Fe(III) e Al(III) por outros elementos como U(IV), Pb(II) e Cd(II).<sup>26</sup> A ampla faixa de concentração de metais em rochas fosfáticas permite

concluir que a disponibilidade dos elementos depende do local de extração destas rochas. Uma vez que a concentração e variedade de metais em rochas fosfáticas de determinada região possa ser conhecida e é possível avaliar o quanto destes metais potencialmente tóxicos serão transferidos aos fertilizantes e posteriormente adicionados ao meio ambiente.

#### **1.4 Legislação para elementos potencialmente tóxicos em fertilizantes e águas**

Uma das questões mais relevantes sobre a problemática de elementos tóxicos em fertilizantes é o estabelecimento de normas para regulamentar a presença e a concentração desses nessa matriz. Existe uma faixa ampla e muito variável nas legislações de diversos países sobre os limites toleráveis desses metais em fertilizantes, as taxas de adições por hectares e os teores máximos no solo.<sup>29</sup>

Nas últimas décadas vários países vêm estabelecendo limites máximos para elementos tóxicos em fertilizantes. Não há lei federal nos EUA que regule a concentração de contaminantes em fertilizantes. Dessa forma, alguns estados, a partir de seus próprios estudos, desenvolveram regulamentações.<sup>9</sup> No Canadá, a *Federal Fertilizers Act* regulamenta os limites para arsênio, cádmio, chumbo e zinco. No Japão, o máximo aceitável para cádmio é de 8 mg kg<sup>-1</sup> enquanto na Austrália o valor é de 300 mg kg<sup>-1</sup>. A Organização para Desenvolvimento e Cooperação Econômica, OECD - *Organisation for Economic Co-operation and Development*, é uma organização internacional de 36 países e admite o valor máximo para cádmio em fertilizantes fosfatados de 50 a 275 mg kg<sup>-1</sup> a depender do país. Ante a esta falta de uniformidade nas orientações para o estabelecimento de um limite tolerável de metais em fertilizantes fosfatados é evidente a grande necessidade de pesquisa na área de modo a minimizar essas discrepâncias.<sup>9,30</sup>

No Brasil, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, MAPA, apresenta a Instrução Normativa SDA n. 27, de maio de 2006, que regulamenta a concentração máxima de cádmio, chumbo, arsênio e mercúrio em fertilizantes minerais fosfatados. Os limites máximos são listados na Tabela 1.2.<sup>31</sup>

**Tabela 1 2:** Limites máximos de cádmio, chumbo, arsênio, cromo e mercúrio admitidos em fertilizantes minerais que contenham o nutriente fósforo, micronutrientes com fósforo e micronutrientes em mistura com os demais nutrientes.<sup>31</sup>

Elemento	Valor admitido ( mg kg <sup>-1</sup> ) por ponto percentual (%) de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e por ponto percentual da somatória de micronutrientes (%)		Valor máximo admitido em mg kg <sup>-1</sup> na massa total do fertilizante	
	A <sup>(1)</sup>	B <sup>(2)</sup>	C <sup>(3)</sup>	D <sup>(4)</sup>
Arsênio	2,00	500,00	250,00	4.000,00
Cádmio	4,00	15,00	57,00	450,00
Chumbo	20,00	750,00	1.000,00	10.000,00
Cromo	40,00	500,00		-
Mercúrio	0,05	10,0		-

Fonte: BRASIL, 2006. Legenda: (1) P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. (2) Somatório da garantia de nutriente. (3) Aplicável aos fertilizantes minerais mistos e complexos com garantia de macronutrientes. (4) Aplicável aos fertilizantes fornecedores exclusivamente de micronutrientes e aos fertilizantes com macronutrientes secundários e micronutrientes.

No que diz respeito a legislação em águas potáveis, no Brasil, o Fundo Nacional de Saúde, FUNASA, estabelece o valor máximo permitido de alguns metais em águas potáveis através da portaria 1499/01. A Tabela 1.3 traz alguns elementos e a concentração máxima permitida em água potável.<sup>32</sup>

**Tabela 1.3:** Concentrações máximas permitidas de alguns elementos em água potável.<sup>32</sup>

Elemento	Concentração máxima (µg L <sup>-1</sup> )
Alumínio	200
Chumbo	10
Zinco	5000
Cádmio	5
Cromo	50
Arsênio	10
Antimônio	5
Bário	700
Mercúrio	1

Fonte: Adaptado de Portaria FUNASA 1499/01

Uma quantidade maior dos elementos listados na Tabela 1.3 pode estar presente em rios não poluídos, visto que os mesmos podem se encontrar adsorvidos em partículas sólidas. Nesses rios a concentração de metais é muito baixa na ordem de  $10^{-9}$  a  $10^{-12}$  mol L<sup>-1</sup>.<sup>32</sup>

O Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA, é o órgão responsável por classificar e enquadrar os corpos d'água no Brasil assim como por estabelecer as condições dos rios e de seus afluentes pela Resolução 357/05. O objetivo é assegurar a qualidade da água compatível com a sua utilização. A maioria dos rios e efluentes se enquadram nas classes 3 e 2 de Águas Doces, estas águas podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano após tratamento convencional ou avançado. A Tabela 1.4 apresenta alguns valores de inorgânicos máximos que podem estar presentes em Águas doces de classe 3.<sup>33</sup>

**Tabela 1.4:** Concentração máxima de alguns metais permitidos em corpos d'água doce classe 3.<sup>33</sup>

Elemento	Concentração máxima ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
Arsênio	33
Chumbo	33
Cádmio	10
Cromo	50
Cobre	13
Prata	50
Urânio	20

Fonte: Adaptado de Portaria CONAMA 357/05

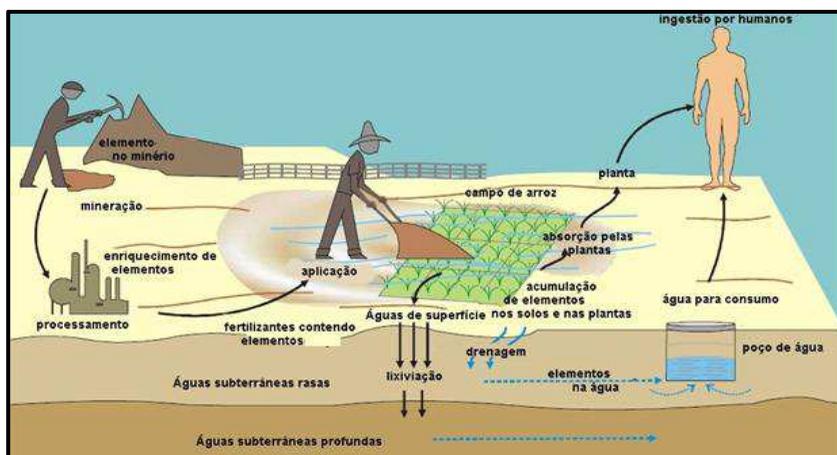
## 1.5 Disposição e contaminação ambiental por metais potencialmente tóxicos

A principal fonte de introdução de metais no solo é o material de origem, uma vez que a maioria das rochas contém um grande número de metais em sua composição. O aparecimento desses elementos no meio ambiente é causado por processos naturais como a lixiviação do solo, o intemperismo e as emissões vulcânicas.<sup>9,12</sup> As fontes antropogênicas, principalmente a utilização de fertilizantes, pesticidas e fungicidas, contribuem para o aparecimento e elevação desses elementos tóxicos no ambiente.<sup>34</sup>

Os metais potencialmente tóxicos também podem ser retidos ou apresentar certa mobilidade no solo. Portanto, podem atingir lençóis

freáticos e serem absorvidos pelas plantas alcançando a cadeia alimentar humana.<sup>14,34,35</sup> Esses metais ao serem introduzidos no organismo humano podem reagir com ligantes presentes nas membranas conferindo aos metais capacidade de se bioacumularem. O principal meio de inserção de metais no organismo humano é pela ingestão de água e de alimentos contaminados.<sup>28</sup> A Figura 1.1 ilustra o processo de introdução de metais potencialmente tóxicos provenientes de fertilizantes no ambiente e no organismo humano.<sup>28</sup>

**Figura 1.1:** Vias de introdução de elementos tóxicos no solo e cadeia alimentar.<sup>28</sup>



Fonte: Adaptado de DISSANAYAKE e CHANDRAJITH, 2009.

## 1.6 Casos de contaminação por elementos potencialmente tóxicos

São muitos os casos de contaminação no Brasil e no mundo por elementos potencialmente tóxicos. Nos próximos tópicos, alguns casos de relevância nacional são mencionados.

### 1.6.1 Caso Mariana – MG

Considerado como “o maior desastre ambiental da história do Brasil”, o rompimento da barragem de Fundão localizada no município de Mariana no estado de Minas Gerais em novembro de 2015 lançou no

meio ambiente mais de quarenta milhões de metros cúbicos de rejeitos da mineração de ferro em direção ao mar do estado do Espírito Santo. O rejeito impactou cerca de 700 km de corpos hídricos e devastou o distrito de Bento Rodrigues matando dezenove pessoas e atingindo outros milhares, além de destruir a fauna e a flora da região.<sup>36</sup>

O rio Doce, localizado no vale de mesmo nome, foi um dos mais impactados. Observou-se que após a tragédia, houve um aumento na concentração de elementos na água como, ferro, alumínio, cádmio, cromo, chumbo, arsênio, manganês, entre outros.<sup>37</sup> Após identificarem que a concentração de cádmio, chumbo e arsênio se encontrava elevada nos peixes do rio, a pesca foi proibida.<sup>38</sup>

Uma vez que o rio Doce, agora interditado, era fundamental para a subsistência, os agricultores familiares passaram a utilizar poços na região para ter água para consumo e para irrigação de plantações; porém estudos recentes revelam que além do rio, a água subterrânea também se encontra contaminada por elementos tóxicos, oferecendo riscos à saúde no longo prazo.<sup>39</sup>

### **1.6.2 Caso Brumadinho**

Três anos após o acontecimento em Mariana, mais um acidente com barragens da Vale foi registrado em Minas Gerais. No dia 25 de janeiro de 2019 o rompimento da barragem de rejeitos de Brumadinho resultou em um dos piores desastres industriais do século e no maior acidente de trabalho do Brasil.<sup>40</sup> A barragem, localizada na região do Córrego do Feijão no município de Brumadinho, a 65 km de Belo Horizonte em Minas Gerais era classificada como de “baixo risco” e “alto potencial de danos”, seu rompimento resultou em mais de 240 mortos e mesmo após cinco meses do ocorrido ainda conta com 26 desaparecidos.<sup>41</sup>

Enquanto o desastre com a barragem de Fundão, em Mariana, é o pior em termos de volume e distância percorrida o desastre em Brumadinho chama a atenção em termos de tragédia humana e fatalidade, ambas barragens estão separadas a menos de 150 km uma da outra. Estima-se que cerca de doze milhões de metros cúbicos de rejeitos foram liberados pelo rompimento da barragem, poluindo pelo menos 300 quilômetros de rios.<sup>42</sup>

Um dos rios mais impactados é o rio Paraopeba, um dos principais afluentes do rio São Francisco.<sup>43</sup> Um mês após a tragédia, a Fundação SOS Mata Atlântica apresentou um relatório notificando que em toda a extensão do rio Paraopeba foi verificada uma concentração de metais

tóxicos acima dos limites determinados pela resolução do CONAMA de nº 357 de março de 2015. Foram encontrados metais como cromo, níquel, mercúrio, cádmio, chumbo, zinco, cobre e manganês. O estudo realizado pela fundação conclui que 40 km do rio já pode ser considerado morto, os rejeitos lançados aumentaram significativamente a turbidez da água diminuindo o oxigênio impossibilitando a vida aquática e tornando a água do rio imprópria para consumo.<sup>43,44</sup>

### ***1.6.3 Caso Caetité – BA***

Em Caetité, cidade localizada a 740 km de Salvador, está a única mina de extração de urânio ativa no Brasil. A exploração é realizada desde 1998 pela estatal INB – Indústria Nucleares do Brasil S. A. que vem sendo acusada desde então por ocorrências de contaminação em águas e de câncer na população local.<sup>45</sup>

Desde 2000, diversas contaminações de águas subterrâneas e superficiais foram identificadas em Caetité segundo o Ministério da Ciência, Tecnologia Inovações e Comunicações. Uma das ocorrências registradas foi feita em outubro de 2008, pelo Greenpeace, que denunciou a contaminação por urânio e tório de dois poços de água utilizados para abastecimento da população, onde uma das amostras apresentou a concentração de urânio de  $0,11 \text{ mg L}^{-1}$ , sete vezes superior ao limite permitido pela Organização Mundial da Saúde, que é de  $0,015 \text{ mg L}^{-1}$ .<sup>45,46</sup>

Em 2007, um estudo sobre a contaminação ambiental por urânio no município de Caetité foi publicado. Neste trabalho a pesquisadora utilizou dentes humanos como bioindicadores com o objetivo de estudar a contaminação ambiental à qual os moradores da região estão expostos. O estudo avaliou a concentração de urânio nas amostras empregando a técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado. Utilizando a população de uma cidade da região metropolitana de São Paulo como controle a pesquisadora concluiu que os habitantes de Caetité apresentaram uma incorporação de urânio vinte e cinco vezes maior do que a da região controle e cem vezes maior do que a média mundial. O estudo conclui que “esses resultados são bastante consistentes com o fato de que a maior proximidade com a planta de extração e processamento de urânio, operada pela INB, resulta em maior contaminação ambiental, levando assim os habitantes de seu entorno a ingerirem relativamente mais urânio”. “(...) Admitindo-se que a correlação entre urânio incorporado e urânio ingerido seja aproximadamente linear, concluiríamos que em Caetité a população ingere cem vezes mais urânio do que a média mundial”. “(...) as populações dessas localidades, e de

Caetité em particular, estão sujeitas a riscos radiobiológicos muito superiores aos de populações de outras regiões, tanto no país como no restante do mundo. Essa circunstância pode levar a sérios problemas de saúde como a ocorrência de neoplasias”.<sup>24</sup>

#### ***1.6.4 Caso Anitápolis – SC***

No leste de Santa Catarina a 90 km da capital catarinense está localizado o município de Anitápolis. Nesta cidade se encontra a maior jazida de fosfato ainda intacta, no Brasil. A área de 300 hectares da mata atlântica é constituída por rios, florestas e comunidades. As multinacionais Bunge e Yara Brasil Fertilizantes são donas de 1,8 mil hectares de Anitápolis. Essas duas empresas formam a IFC, Indústria de Fosfato Catarinense, e entraram com o pedido de instalar uma fosfateira em Anitápolis com a finalidade de reduzir a dependência externa de fósforo diminuindo a importação desse elemento.<sup>47,48</sup>

A potencial jazida tem a capacidade de produzir 200.000 toneladas por ano de superfosfato simples, como informa o Relatório de Impacto Ambiental do Projeto da IFC. A previsão da área que será utilizada para a implantação do projeto, que tem vida útil de 33 anos, é de 360,5 hectares, abrangendo a mina à céu aberto, as barragens, bacias de rejeito, área industrial e depósitos.<sup>48</sup>

Apesar das vagas de emprego que poderão ser geradas e do crescimento econômico da região grande parte dos moradores se opõe fortemente à instalação da fosfateira em Anitápolis, principalmente após o ocorrido em Mariana e Brumadinho – MG. O projeto que se encontrava barrado na justiça desde 2009, após a ONG Montanha Viva questionar os passivos ambientais da instalação da indústria, voltou a preocupar a população recentemente, visto que uma decisão do Tribunal Regional Federal da 4ª região extinguiu o processo popular movido em 2009 permitindo a exploração da área.<sup>49</sup>

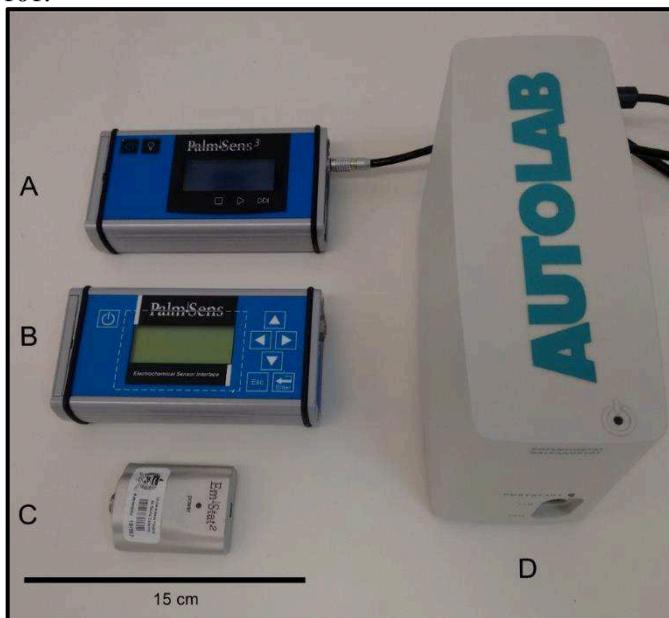
Estudos realizados pela ONG Montanha Viva mostram que pelo menos 10 municípios seriam impactados pela poluição na Bacia do Rio Pinheiros, além dos problemas gerados pela construção da barragem de rejeitos de materiais químicos. O diretor da ONG, Eduardo Bastos alerta que “a barragem iria manter dois lagos com as sobras da extração de fosfato que juntos teriam o tamanho de 90 campos de futebol. Se houvesse um rompimento, o que não é difícil de acontecer, essa lama com este material iria se espalhar por toda a região”. Além da ONG montanha viva, outras entidades são contra a instalação da fosfateira.<sup>50,51</sup>

O conhecimento das concentrações teores de metais potencialmente tóxicos em rochas, águas e fertilizantes é importante e através de técnicas sensíveis é possível determinar esses elementos com exatidão. Várias são as técnicas possíveis de se aplicar, entretanto, as voltamétricas se apresentam como uma ferramenta poderosa que aliadas ao baixo custo, simplicidade, rapidez e robustez vem ganhando mais espaço dentro do tópico quantificação de metais.

### **1.7 Técnicas voltamétricas**

As técnicas voltamétricas estão cada vez mais se consolidando como uma poderosa ferramenta para os químicos analíticos visto que apresentam elevada sensibilidade, podendo ser comparadas aos métodos que utilizam a cromatografia quando a pré concentração é utilizada, rapidez nas determinações, custo moderado, confiabilidade e seletividade.<sup>52-55</sup> Atualmente com a tecnologia disponível é possível a análise *in loco* por meio de técnicas eletroquímicas com um potenciostato de poucos gramas, um celular com *bluetooth* e eletrodos impressos, além do manuseio de apenas uma alíquota de amostra para determinar diversos analitos simultaneamente ou sequencialmente.<sup>56</sup> Quatro potenciostatos comerciais são mostrados na Figura 1.2 ilustrando a miniaturização e a portabilidade dos sistemas.

**Figura 1.2:** Miniaturização dos equipamentos na eletroanalítica. Potenciostatos: (A) PalmSens3 (B) PalmSens2 (C) EmStat2 e (D) PGSTAT101.



### ***1.7.1 Determinação simultânea e sequencial para metais empregando a voltametria***

As análises que envolvem a determinação de um único composto são as mais utilizadas, uma vez que são mais simples e atendiam as demandas num passado recente. No entanto, vem crescendo a necessidade de análises multielementares que atendam a diversas questões emergentes e que possibilitem a redução no tempo total das análises, utilizem menores quantidades de amostras e contribuam para uma Química ecologicamente correta.<sup>57</sup>

Na voltametria são duas as formas de análise multielementar, a sequencial e a simultânea. Para o desenvolvimento de um método utilizando algum desses dois modos de análise é primordial que não haja interferência entre os analitos e que uma determinação não interfira na determinação subsequente.<sup>58</sup> Na análise simultânea, os analitos são determinados durante a mesma varredura de potencial e aparecem no mesmo voltamograma. Já na análise sequencial, os analitos são

determinados em varreduras diferentes, podendo ou não aparecer no mesmo voltamograma. Em ambas as análises se utiliza sempre a mesma célula eletroquímica contendo o eletrólito suporte e a amostra.

Os primeiros trabalhos na área de análises sequenciais e simultâneas foram desenvolvidos utilizando eletrodos a base de mercúrio, em especial o eletrodo de gota pendente de mercúrio, HMDE – *hanging mercury drop electrode*. Os trabalhos desenvolvidos pelo grupo de Locatelli, são referência em determinações sequenciais utilizando o HMDE e as principais publicações envolvem a determinação de metais em matrizes ambientais e alimentícias.<sup>58-62</sup>

Um método para a determinação sequencial de oito metais foi proposto por Locatelli em 2007. Neste trabalho, o eletrodo de HMDE foi utilizado e zinco, cobre, chumbo e cádmio foram quantificados por voltametria de redissolução anódica, ASV – *anodic stripping voltammetry*. Na sequência, arsênio e selênio foram determinados empregando a voltametria de redissolução catódica, CSV – *cathodic stripping voltammetry*, e por voltametria direta, foi possível a quantificação de manganês e ferro. O método foi aplicado em amostras de alimentos e validado para matrizes de cereais.<sup>61</sup> Recentemente, em 2013, o autor relatou a determinação sequencial de irídio e chumbo com HMDE, empregando a voltametria de redissolução adsortiva, AdSV – *adsorptive stripping voltammetry*, em matrizes vegetais que funcionam como biomonitores para a poluição dos metais provenientes das emissões de veículos.<sup>62</sup>

Metais potencialmente tóxicos como cádmio, cobre, níquel, chumbo, cobalto e zinco foram determinados por Colombo e Van Der Berg, em 1997 utilizando o HMDE. Os metais foram determinados simultaneamente em água do mar por AdSV utilizando dimetilglioxima e oxima como agentes complexantes. Um dos problemas encontrados pelos autores foi que os parâmetros ótimos como pH e potencial de deposição divergem para os diferentes analitos, impactando na sensibilidade para alguns analitos levando ao aumento do limite de detecção.<sup>63</sup>

A análise sequencial pode ser explorada de diversas maneiras, um trabalho inovador foi desenvolvido por Nascimento e colaboradores onde utilizando o HMDE determinaram sequencialmente cromo, tálio, cádmio, chumbo, cobre e antimônio em concentrados de hemodálises através de um gradiente de pH da solução.<sup>64</sup> Sander e colaboradores empregaram a AdSV utilizando como complexante o ácido cloranílico para determinar simultaneamente molibdênio, urânio, vanádio e antimônio em amostras de água, sendo validado em água do mar e água potável com HMDE.<sup>65</sup> Grabarczyk e colaboradores utilizando o HMDE determinaram

simultaneamente cádmio e urânio com cupferron em amostras de águas naturais, o método foi validado em água de rio e água de torneira.<sup>66</sup> Utilizando o HMDE, Sant'Ana realizou a determinação sequencial de urânio, vanádio, antimônio, cádmio, chumbo, zinco, cromo e tálio em amostras de fertilizantes e fitoterápicos.<sup>35</sup>

A utilização de eletrodos de filmes metálicos foi realizada por Carvalho e colaboradores que elaboraram um método para a determinar chumbo, cobre e tálio simultaneamente empregando eletrodos de filme de bismuto, BiFE – *bismuth film electrode*, e eletrodos de filme de mercúrio, MFE, *mercury film electrode*, para a determinação em amostras aquosas salinas.<sup>68</sup> Guarda determinou prata, zinco, cádmio, tálio e chumbo sequencialmente empregando a mistura de dois eletrodos, inicialmente utilizou o eletrodo de carbono vítreo, GCE – *glassy carbon electrode*, para determinar prata e, sequencialmente, com a formação do filme de bismuto, determinou zinco, cádmio e chumbo. O tálio foi determinado após a adição de um complexante.<sup>23</sup> Recentemente, Jost e colaboradores, utilizando o BiFE, determinaram sequencialmente urânio, cádmio e chumbo combinando as técnicas de AdSV e ASV, empregando como complexante o cupferron, em amostras de fertilizantes comerciais. O método foi submetido aos critérios de validação e a exatidão foi verificada empregando materiais de referências de fertilizante e água.<sup>67</sup>

Diversos eletrodos tem sido utilizados para a determinação simultânea e sequencial de metais em amostras ambientais, visto que o eletrodo de trabalho é um dos componentes mais importantes em uma célula eletroquímica, a escolha deste deve ser realizada com cuidado para garantir o sucesso da análise.

## **1.8 Eletrodo de trabalho**

A voltametria é uma técnica que se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface do eletrodo de trabalho com a solução, deste modo, as propriedades deste eletrodo são essenciais para o método ser bem-sucedido. O material de composição, geometria e características da superfície do eletrodo influenciam no mecanismo da reação que ocorre durante uma análise, bem como, na sensibilidade e reprodutibilidade do sinal gerado.<sup>69</sup>

Algumas condições devem ser atendidas para que um substrato possa ser empregado como eletrodo de trabalho, dentre estas, facilidade de manipulação, reprodutibilidade de sua superfície, ser facilmente renovável, ser estável durante a análise, possuir uma ampla janela eletroquímica e baixa corrente capacitiva resultando em uma maior

sensibilidade.<sup>69</sup> A maioria destes requisitos é preenchida pelos eletrodos de mercúrio, sendo estes os eletrodos de trabalho mais explorados na voltametria. O eletrodo de mercúrio possui uma ampla janela de potencial para potenciais negativos e é capaz de formar amálgamas com seus analitos.<sup>69</sup>

Apesar do desempenho atraente, o mercúrio e suas formas químicas<sup>70</sup> são conhecidos pela alta toxicidade e sua utilização como eletrodo não é incentivada. Dessa forma há uma intensificação nas pesquisas na tentativa de apresentar um eletrodo sólido livre de mercúrio.<sup>71-73</sup> Um dos grandes desafios enfrentados pelos eletrodos sólidos é a irregularidade na superfície o que provoca alterações no comportamento desejado para uma superfície homogênea, como a do mercúrio.<sup>69,73,74</sup>

Eletrodos baseados em filmes de materiais condutores, como metais, estão contribuindo cada vez mais para o desenvolvimento da análise eletroquímica, sendo empregado com sucesso em análises onde eletrodos sólidos convencionais não são eficientes.<sup>75</sup> Uma alternativa atraente ao eletrodo de mercúrio que vem sendo explorada durante as duas últimas décadas é o eletrodo de filme de bismuto.<sup>76,77</sup> O desempenho obtido por este eletrodo pode ser comparado ao eletrodo de filme de mercúrio, em especial quando são utilizadas técnicas voltamétricas que empregam a redissolução.<sup>78</sup>

### ***1.8.1 Eletrodos modificados com filmes metálicos***

Eletrodos convencionais podem ser modificados com metais por diversas técnicas como deposição química, deposição eletroquímica, evaporação a vácuo e *sputtering*.<sup>79</sup> A técnica de deposição eletroquímica apresenta algumas vantagens em relação às demais utilizadas na produção de filmes finos metálicos, como o baixo custo dos equipamentos, além de trabalhar em temperatura ambiente e pressão atmosférica. Ademais, os filmes de alguns metais podem ser produzidos fácil e rapidamente antes da etapa de análise.<sup>80</sup>

Na preparação de eletrodos à base de filmes metálicos são necessários conhecimentos de processos de nucleação, crescimento de filmes e cinética das reações eletroquímicas, que são influenciados por fatores como a técnica eletroquímica utilizada, a temperatura, a composição, a concentração do eletrólito na solução e o material utilizado como substrato, sendo este de grande importância.<sup>81</sup>

Na literatura é possível encontrar pesquisas que visam selecionar os melhores substratos para a eletrodeposição de filmes metálicos. Dentre

os estudados para essa finalidade, se destacam ouro, diamante dopado com boro, pasta de carbono e carbono vítreo.<sup>82</sup> A grande maioria das publicações reportam esse último substrato para a eletrodeposição de bismuto em sua forma metálica.<sup>76,83</sup> O eletrodo de carbono vítreo é um excelente substrato uma vez que características únicas são obtidas com esse material como a ampla janela eletroquímica, baixa porosidade, elevado potencial para o desprendimento de hidrogênio e possibilidade de deposição de filmes metálicos em potenciais negativos relativamente alto.<sup>82</sup>

### ***1.8.2 Eletrodos de filme de bismuto (BiFE)***

Com propriedades análogas ao mercúrio o bismuto é um material atrativo na construção de filmes metálicos em eletrodos. Uma excelente estabilidade mecânica do filme metálico é obtida quando o bismuto é depositado na superfície de um eletrodo inerte, além de baixa corrente capacitiva em potenciais negativos.<sup>78,84</sup>

A eletrodeposição de bismuto sobre a superfície do substrato de carbono vítreo apresenta as vantagens de exibir sinais com correntes repetitivas e de boa resolução, os voltamogramas são bem definidos e possuem baixa corrente capacitiva. A obtenção do filme de bismuto é realizada principalmente em soluções ácidas com valores de pH entre 1 e 6, pois os sais desse metal sofrem hidrólise em condições com valores de pH superiores a 6, formando complexos insolúveis o que impossibilita a deposição uniforme de um filme metálico. Apesar de incomum, a deposição de bismuto também pode ser realizada em soluções com pH elevados, uma vez que complexos estáveis entre Bi(III) e hidroxilas podem ser formados.<sup>85</sup> O pH influencia fortemente a formação do filme metálico.<sup>76,82</sup> Um estudo importante na deposição do filme de bismuto foi realizado por Hočevár, onde o pH foi variado entre 3,5 e 6 e o sinal de Cd(II) e Pb(II) foi acompanhado. Quando valores de pH menores que 4 eram utilizados o sinal decaía ligeiramente e em valores superiores a 5 a queda era mais evidente, provavelmente devido à hidrólise do bismuto. Dessa forma os autores concluíram que o pH ideal para a formação do filme de bismuto era entre 4 e 5.<sup>82</sup>

A modificação do eletrodo com bismuto pode ocorrer por três diferentes métodos. O primeiro envolve a incorporação de micro e nanopartículas de bismuto metálico na composição do eletrodo durante a preparação deste, este método é utilizado para a produção de pastas de carbono com nanopartículas de bismuto.<sup>86</sup> O bismuto também pode ser depositado eletroquimicamente na superfície do substrato aplicando potenciais mais

negativos do que o potencial de redução do Bi(III) a Bi<sup>0</sup>. Quando a deposição é realizada em uma célula separada da célula de análise a deposição é dita *ex situ*, neste caso, o eletrodo de filme de bismuto após preparado é transferido para a célula que irá ocorrer a análise. Quando a deposição ocorre na mesma célula em que será feita a análise a deposição é dita *in situ*, nesta ocorre a co-deposição dos analitos e do filme de bismuto e na etapa de determinação o filme também é removido da superfície do substrato, a cada nova análise um filme novo é preparado.<sup>85</sup>

### ***1.8.3 Determinação de metais empregando eletrodos modificados com filme de bismuto***

Diversos materiais de eletrodos foram testados ao decorrer das décadas de 80 e 90 como alternativa aos eletrodos de mercúrio, porém nenhum deles se aproximou do excelente desempenho dos apresentados por eles. Em 2000, Wang e colaboradores apresentaram um eletrodo de filme de bismuto com atraente capacidade do eletrodo para determinações de metais em voltametria de redissolução anódica. As vantagens como insensibilidade frente ao oxigênio, material amigável ambientalmente e facilidade de preparo chamaram a atenção da comunidade eletroquímica.<sup>72</sup> Decorrido quase duas décadas, esses eletrodos continuam sendo amplamente usados e geraram pesquisas intensas na determinação de diversos analitos.<sup>87</sup>

Após os primeiros anos da introdução desse eletrodo, foi consolidada a forma de otimização do BiFE e a partir de então contribuições importantes na área de determinação de metais foram realizadas.<sup>76</sup> Os metais Zn(II), Cd(II) e Pb(II) foram os mais explorados; porém outros metais foram quantificados como o ferro, níquel, cobalto, cromo, manganês, índio, estanho e urânio.<sup>76</sup>

Alguns trabalhos mais relevantes empregando o eletrodo de filme de bismuto na determinação de elementos potencialmente tóxicos serão descritos brevemente.

Frena e colaboradores aplicaram o BiFE depositado *in situ* na determinação de Sn(IV) utilizando a ASV em amostras de biodiesel, sendo o ácido cafeico o agente complexante utilizado. O limite de detecção obtido foi de 16,6 µg L<sup>-1</sup> ao se utilizar 90 segundos de pré-concentração. A avaliação da exatidão foi realizada pelo método de comparação empregando a técnica de espectrometria de absorção atômica.<sup>88</sup>

Polímeros também foram empregados na confecção do eletrodo de filme de bismuto. O trabalho de Hu e colaboradores mostra a utilização

do Nafion sobre o BiFE depositado em GCE, o nafion é um polímero seletivo à troca de cátions e ajuda a acumulação de íons metálicos no eletrodo. Os autores determinaram cádmio por ASV em amostras de águas. O limite de detecção alcançado foi de  $0,88 \mu\text{g L}^{-1}$  com 100 segundos de tempo de pré-concentração.<sup>89</sup> Meepun e colaboradores também determinaram cádmio empregando BiFE revestido com nafion, utilizando a técnica de AdSV e cupferron como complexante. O limite de detecção obtido foi de  $0,38 \mu\text{g L}^{-1}$  com tempo de pré-concentração de 60 segundos.<sup>90</sup>

Lin e colaboradores foram os primeiros a determinar urânio em BiFE depositado sobre fibra de carbono. Utilizando a AdSV e o cupferron como complexante, alcançando um limite de detecção de  $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$  após 600 segundos de pré-concentração.<sup>90</sup> Logo após, Kefala e colaboradores, empregando o mesmo complexante e técnica, apenas se diferenciando no substrato escolhido para a deposição, eletrodo de carbono vítreo rotatório, obtiveram um limite de detecção de  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  com 480s de pré-concentração.<sup>92</sup> Jost e colaboradores também determinaram o complexo urânio-cupferron por AdSV empregando a ASV para determinar sequencialmente cádmio e chumbo. A análise sequencial foi aplicada em fertilizantes e os limites de detecção obtidos para urânio, chumbo e cádmio foram, respectivamente,  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$  com 200 s de pré-concentração,  $2,4 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  com 100 s de pré-concentração.<sup>67</sup>

Outros metais foram e podem ser determinados utilizando o eletrodo de filme de bismuto. A Tabela 1.5 mostra um panorama geral de alguns elementos quantificados, a técnica empregada e a matriz a ser investigada.

**Tabela 1.5:** Estudos empregando eletrodos de filme de bismuto para a determinação de alguns metais.

<b>Analitos</b>	<b>Técnica</b>	<b>Matriz</b>	<b>Ref.</b>
Co, Cd	AdSV, ASV	Solo	[71]
Pb, Cd, Zn, Tl	ASV	Padrão	[72]
Sn	ASV	Biodiesel	[88]
U	AdSV	Água do mar	[92]
Ni, Co	AdSV	Minério de ferro, Água de rio	[93]
Pb, Cd, Zn	ASV	Cabelo humano, água da torneira	[94]
Ga	AdSV	Padrão	[95]
Sb	AdSV	Solo	[96]
Ti	AdSV	Cabelo humano, água de torneira	[97]

Poucos são os trabalhos que relatam a análise sequencial, especialmente empregando o BiFE. Este trabalho apresenta como diferencial um método para a determinação de urânio, cádmio, chumbo, tálio e prata em amostras de águas superficiais e de fertilizantes com base em apenas uma alíquota de amostra. A determinação desses metais nestas amostras é de extrema importância, dada a toxicidade e a presença destes em insumos que com a contínua e extensa aplicação podem levar a um aumento da concentração no meio ambiente, sofrer bioacumulação e biomagnificação adentrando a cadeia alimentar humana. O emprego da análise sequencial confere versatilidade ao procedimento, diminuindo o tempo de análise, aumentando a frequência analítica e contribuindo para a minimização dos resíduos gerados. Vale ressaltar que até o momento não foi encontrado na literatura registro de trabalhos que envolvessem a determinação desses analitos sequencialmente, principalmente em filmes metálicos e, especialmente, em BiFE. O BiFE é recomendado como alternativa a eletrodos de mercúrio há quase duas décadas e continua sendo um eletrodo bastante utilizado, conferindo um ganho significativo, seja em sensibilidade, simplicidade de fabricação e utilização de reagentes de fácil aquisição e não tóxicos.



## OBJETIVOS

---

### 2.1 Objetivo Geral

Desenvolver um método simples, rápido e de baixo custo empregando o eletrodo de filme de bismuto na análise sequencial e simultânea de urânio, cádmio, chumbo, tálio e prata em amostras de fertilizantes fosfatados e águas superficiais.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Investigar os melhores parâmetros para a deposição do filme de bismuto *ex situ*, como, concentração de Bi(III), potencial e tempo de deposição acompanhando o sinal do tálio e urânio;
- Investigar as características eletroquímicas dos analitos utilizando o eletrodo de filme de bismuto em diferentes eletrólitos suporte e valores de pH;
- Verificar quais analitos podem ser determinados simultaneamente utilizando as técnicas de voltametria de redissolução anódica e voltametria de redissolução adsortiva;
- Investigar o melhor agente complexante e condições experimentais para os analitos durante a determinação por voltametria de redissolução adsortiva;
- Avaliar qual protocolo de análise simultânea e/ou sequencial pode ser empregado para a determinação de todos os analitos;
- Realizar estudos para garantir os parâmetros ótimos de pré-concentração dos analitos como o potencial e tempo de deposição;
- Selecionar a técnica apropriada para a análise: voltametria de pulso diferencial ou voltametria de onda quadrada;
- Otimizar os parâmetros para a técnica selecionada como velocidade, amplitude e incremento;
- Avaliar o efeito de potenciais interferentes, presentes na matriz, no sinal dos analitos;
- Sugerir um protocolo para um procedimento voltamétrico sequencial e/ou simultâneo para a determinação de todos os analitos em fertilizantes e águas superficiais;
- Avaliar a precisão, exatidão, sensibilidade, limite de detecção e limite de quantificação do método;
- Determinar os analitos em amostras de fertilizantes fosfatados e de águas superficiais.



## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

---

### 3.1 Instrumentação

#### 3.1.1 Célula Eletroquímica

As análises foram conduzidas em uma célula eletroquímica utilizando o volume máximo de 10 mL. Três eletrodos foram empregados, sendo o eletrodo de referência o eletrodo de Ag/AgCl, KCl (3 mol L<sup>-1</sup>), o contra eletrodo utilizado foi um fio de platina, ambos da marca ALS. Como eletrodo de trabalho foram utilizados o eletrodo de carbono vítreo da marca ALS com 3 mm de raio e o eletrodo de carbono vítreo recoberto com filme de bismuto, ou eletrodo de filme de bismuto (BiFE).

#### 3.1.2 Equipamentos

As análises eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato portátil PalmSens 2 da Palm Instruments BV (Holanda). A aquisição de dados foi feita em um notebook com o *software* PSTrace versão 4.8 e o tratamento dos dados com o *software* Origin Pro 8.0.

Para a homogeneização das soluções foi utilizado um agitador magnético da marca Hanna Instrument modelo HI-190M. O pH das soluções foi mensurado utilizando um peagâmetro da marca Ohaus ST3100-F com eletrodo combinado de vidro recarregável. Uma balança analítica Shimadzu (Filipinas) com 0,01 mg de precisão foi utilizada para a pesagem.

As extrações assistidas por ultrassom foram realizadas utilizando um banho ultrassônico da marca Unique modelo UltraCleaner USC-800. As digestões assistidas por radiação micro-ondas foram realizadas empregando um forno de micro-ondas da marca Milestone (Soriso, Itália) modelo MLS1200

Para a comparação do método foi utilizado um espectrofotômetro de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado da marca Perkin Elmer-Sciex modelo Elan 6000 (Canadá), como gás do plasma foi utilizado argônio (99,9996%, White Martins, São Paulo, Brasil)

A água ultrapura foi obtida com o sistema Milli-Q Simplicity (Millipore, USA) com resistividade mínima de 18,2 MΩ cm.

## 3.2 Reagentes, soluções e amostras

### 3.2.1 Reagentes e soluções

Todos reagentes utilizados possuem grau de pureza analítico. Foram obtidos da VETEC (Rio de Janeiro, Brasil) os seguintes reagentes: ácido acético 99,7%, ácido fosfórico 85%, ácido clorídrico 36,5%, cloreto de sódio e cloreto de potássio. Os reagentes obtidos da MERCK (Darmstadt, Alemanha) foram: peróxido de hidrogênio 30%, cupferron, EDTA (ácido etilenodiaminotetracético dissódico), hidróxido de sódio, hidrogenoftalato de potássio, acetato de sódio, ácido bórico, ácido nítrico 85%, ácido nítrico 65% (bi-destilado abaixo da temperatura de ebulição em destilador de quartzo - Kürner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha), ácido fluorídrico, solução estoque de ródio 1000 mg L<sup>-1</sup> e solução multielementar ICP III. Foram obtidos da Sigma-Aldrich (St. Louis, EUA) os seguintes reagentes: ácido clorânico, PIPES [piperazina – 1,4-bis (ácido 2-etanosulfônico)] e nitrato de bismuto pentahidratado.

As soluções padrão de metais em HNO<sub>3</sub> utilizadas foram da marca SpecSol® e as concentrações das soluções padrão são apresentadas na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1:** Soluções padrão utilizadas para o desenvolvimento do método (SpecSol®).

Solução padrão	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )
Chumbo	1005 ± 4
Cádmio	998 ± 4
Tálio	1000 ± 6
Urânio	1004 ± 4
Prata	1000 ± 5

Todas as soluções utilizadas foram preparadas a partir do reagente P.A. ou de sua solução padrão utilizando água ultrapura, com resistividade mínima de 18,2 MΩ cm.

Os analitos foram obtidos a partir da diluição em água das soluções padrão para soluções de trabalho na concentração de 1 e 10 mg L<sup>-1</sup> para serem adicionados a célula eletroquímica. Uma solução contendo 1000 mg L<sup>-1</sup> de Bi(III) foi preparada a partir de nitrato de bismuto pentahidratado em uma solução tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

As seguintes soluções foram utilizadas: tampão Britton-Robinson 0,1 mol L<sup>-1</sup> (ácido acético, ácido bórico e ácido fosfórico todos em concentração 0,1 mol L<sup>-1</sup> e NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> para ajuste de pH), tampão acetato 1 mol L<sup>-1</sup> (ácido acético 0,1 mol L<sup>-1</sup> e acetato de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup>), tampão PIPES 0,1 mol L<sup>-1</sup> (piperazina-1,4-bis (ácido 2-etanosulfônico) em NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> e pH ajustado com NaOH 10%), solução de EDTA 50 mmol L<sup>-1</sup>, solução de DTPA 100 mmol L<sup>-1</sup>, solução de cupferron 2,5 mmol L<sup>-1</sup> e solução de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

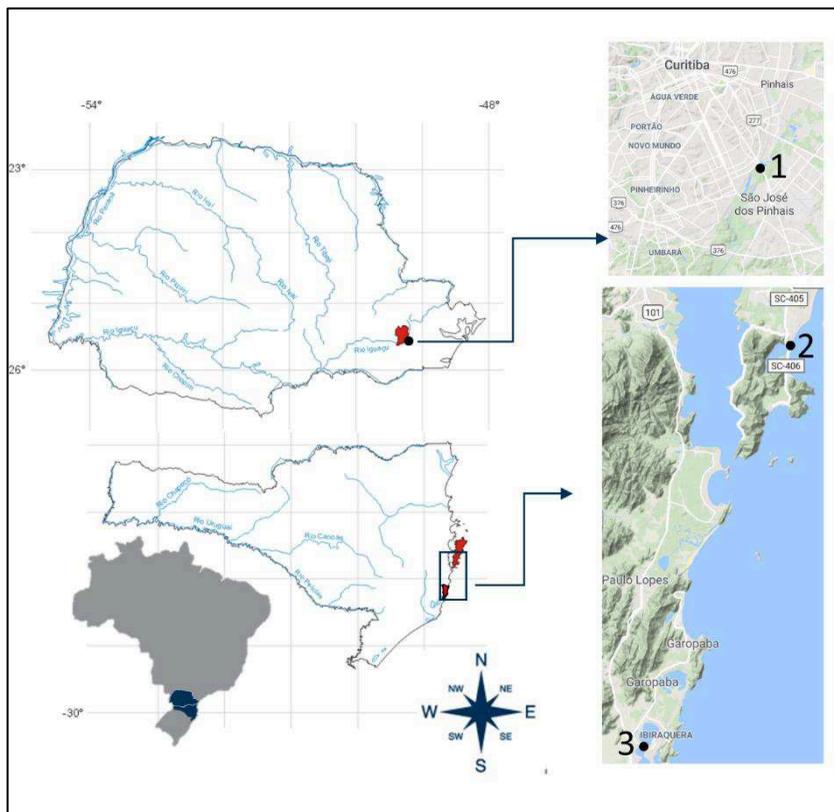
### 3.2.2 Amostras

Foram coletadas um total de três amostras de águas superficiais, sendo uma amostra de água de rio e duas amostras de água de lagoa. A coleta de águas foi realizada pela doutoranda em frascos PET devidamente descontaminado com uma solução de ácido sulfúrico 5% (v/v), a coleta de água ocorreu no meio do corpo hídrico, afastado da margem e numa profundidade de aproximadamente 30 cm da superfície. Quando necessário uma corda foi utilizada para auxiliar a coleta de água. As amostras foram armazenadas em geladeira em temperatura média de  $\pm 5^{\circ}\text{C}$ .

A amostra de água do rio foi coletada no Rio Iguaçu, na divisa das cidades de Curitiba e São José dos Pinhais no Paraná, em 14 de julho de 2016, no ponto 1 mostrado na Figura 3.1 (25° 29' 15,9" S 49° 10' 54,1" O). O Rio Iguaçu é um curso de água que atravessa o estado do Paraná, em uma região caracterizada por industrialização e urbanização. Desta forma, a área é suscetível à contaminação de seus principais afluentes por esgoto doméstico, ocupações irregulares, descarte indevido de resíduo, descarga de resíduos industriais e má utilização do solo para práticas agrícolas.

A amostra de água da lagoa do Peri foi coletada na cidade de Florianópolis - Santa Catarina, em 20 de setembro de 2016, no ponto 2 da Figura 3.1 (27° 43' 30" S e 48° 32' 18" O). A Lagoa do Peri é a maior lagoa do litoral catarinense, com uma bacia de 20,3 km<sup>2</sup>. A região não é afetada pelas oscilações das marés, pois a lagoa se encontra a 3 m acima do nível do mar. A amostra da Lagoa de Ibituba foi coletada na cidade de Ibituba – Santa Catarina, em 07 de março de 2016, no ponto 3 da Figura 3.1 (28° 07' 53,2" S e 48° 40' 32," O). A Lagoa de Ibituba está localizada em uma região de transição entre diferentes sistemas costeiros (lagoa/mar). As amostras de água foram utilizadas sem tratamento prévio de pré-concentração para evitar contaminação.

**Figura 3.1:** Pontos de amostragem. 1 - Rio Iguçu, estado do Paraná; 2 – Lagoa do Peri, estado de Santa Catarina; 3 – Lagoa de Ibraquera, estado de Santa Catarina.



Adaptado de: Google Maps. Acessado em 12 de setembro de, 2018.

As amostras de fertilizantes foram obtidas no comércio local, um total de sete amostras com diferentes concentrações de fósforo (6, 8, 10, 12, 14, 18 e 20% de  $P_2O_5$ ) foram analisadas. As amostras foram submetidas a dois procedimentos antes de serem determinadas, a extração por ultrassom e a digestão por micro-ondas.

Todas as amostras foram submetidas à extração assistida por ultrassom, para este procedimento foram pesados 0,5 g de fertilizante em um tubo de polipropileno com tampa rosqueada de capacidade de 50 mL

e após foi adicionado 5 mL de HNO<sub>3</sub> 65% (m/m). O tubo foi deixado em repouso por 30 minutos. Após, foi adicionou 5 mL de água ultrapura e o tubo foi levado à ação do ultrassom em um banho ultrassônico à temperatura de 55 ± 5°C por 30 minutos. Ao final, o volume da solução foi completado para 50 mL com água ultrapura. As amostras após submetidas à extração ainda apresentaram um corpo de fundo, não mineralizando totalmente. Desta forma, para a análise, foi utilizada a solução sobrenadante.

Algumas amostras também foram submetidas a uma decomposição ácida em forno micro-ondas. Este método de abertura foi utilizado para verificar se a extração assistida por ultrassom era o suficiente para a disponibilização dos metais para a análise. O procedimento de decomposição ácida consistiu na pesagem de 0,25 g de fertilizante e a adição de 2 mL de HNO<sub>3</sub> 65%, 1 mL de HCl 36,5 % (m/m), 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (v/v), 1 mL de HF e 5 mL de H<sub>2</sub>O. A decomposição foi efetuada em frascos fechados com o programa de aquecimento por radiação micro-ondas de 33 minutos, conforme apresentado na Tabela 3.2. Após o primeiro resfriamento foi adicionado 0,5 g de H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub> para a complexação de fluoretos. A solução foi avolumada para 25 mL.

**Tabela 3.2:** Programa de aquecimento em forno de micro-ondas.

Tempo (min)	Potência (W)	Etapa
3	250	Aquecimento
6	600	Aquecimento
3	250	Aquecimento
9	0	Resfriamento
3	250	Aquecimento
9	0	Resfriamento

### 3.2.3 *Materiais de referência*

Os materiais de referência utilizados foram: *Standard Reference Material*<sup>®</sup> 1643e *Trace Elements in Water* - SRM 1643e – e *Standard Reference Material*<sup>®</sup> 695 *Trace Elements in Multi-Nutrient Fertilizer* - SRM 695.<sup>90,91</sup>

O procedimento de extração utilizado no SRM 695 foi o mesmo aplicado as amostras de fertilizantes com extração assistida por ultrassom. O material de referência SRM 1643e, água, foi analisado sem nenhuma etapa de pré-concentração.

### 3.3 Método comparativo

Para a avaliação da exatidão, além da comparação com materiais e referências certificados e ensaios de recuperação, a comparação entre métodos foi realizada. A técnica escolhida como método comparativo foi a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, ICP-MS - *Inductively coupled plasma mass spectrometry*. As medidas foram realizadas utilizando um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado e como gás do plasma argônio (99,996%, White Martins, São Paulo, Brasil). Os isótopos monitorados foram selecionados de acordo com a abundância e a ausência de interferentes. As informações sobre as condições utilizadas durante a análise são apresentadas na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3:** Condições de operação do ICP-MS

Parâmetros	Valores
Potência da radiofrequência	1150W
Cones amostrador e skimmer	Pt
Resolução	0,7 amu (10% altura de pico)
Varreduras/Leituras	1
Leituras/Replicata	55
Replicatas	3
Dwell time	50 ms
Gás do plasma	15 L min <sup>-1</sup>
Gás auxiliar	1,2 L min <sup>-1</sup>
Gás nebulizador	1,04 L min <sup>-1</sup>
Nebulizador Pneumático de fluxo cruzado	Câmara de nebulização duplo passo
Isótopos	<sup>205</sup> Tl, <sup>208</sup> Pb, <sup>107</sup> Ag, <sup>111</sup> Cd e <sup>238</sup> U

A curva de calibração foi realizada com padrões externos utilizando o  $^{103}\text{Rh}$  como padrão interno. A faixa linear foi de 1 a  $150\ \mu\text{g L}^{-1}$  e os valores de R foram superiores a 0,9996.

### 3.4 Estudo de eletrodos de filmes metálicos

Foi realizado um estudo a respeito de alguns metais para a composição do eletrodo de trabalho. Durante o estudo dos filmes metálicos optou-se por utilizar as mesmas condições para que fosse possível uma comparação entre os eletrodos testados. Os filmes metálicos foram depositados sobre o eletrodo de carbono vítreo devido a sua janela eletroquímica adequada para a aplicação desejada e a facilidade de deposição e remoção eletroquímica dos filmes metálicos. Foram testados filmes metálicos de chumbo, bismuto e antimônio. O método de deposição escolhido foi a deposição *ex situ*, uma vez que neste tipo de deposição é possível um maior controle sobre o filme formado. O valor do pH da solução de deposição foi de 2,0 em tampão Britton-Robbinson  $0,1\ \text{mol L}^{-1}$ . Utilizou-se a concentração de  $100\ \text{mg L}^{-1}$  do metal para a formação do filme metálico e o potencial selecionado para a deposição foi de 0,5 V mais negativo do que o potencial de redução do íon metálico utilizado na formação do filme. O tempo de deposição foi de 60 segundos para todos os filmes. A avaliação dos eletrodos de filme metálicos foi realizada empregando o eletrodo na detecção de uma solução contendo  $15\ \mu\text{g L}^{-1}$  de Zn(II), Cd(II) e Pb(II) em tampão acetato  $0,1\ \text{mol L}^{-1}$  (pH = 4,5). Estes metais foram escolhidos por serem facilmente detectados empregando a voltametria de redissolução anódica. Os parâmetros da pré-concentração dos analitos e da técnica de redissolução foram selecionados e otimizados para o carbono vítreo. A pré-concentração foi realizada em -1,3 V por 15 s. A técnica de redissolução foi a DPV ( $v=50\ \text{mV s}^{-1}$ ,  $a=40\ \text{mV}$  e  $\Delta E_s=8\ \text{mV}$ ).

### 3.5 Desenvolvimento do método

#### 3.5.1 Preparação dos eletrodos de trabalho

O eletrodo de filme de bismuto foi preparado a partir do substrato de carbono vítreo (GCE). A limpeza do substrato consistiu no polimento da superfície em papel de polimento automotivo. O substrato polido foi imerso em uma solução contendo  $200\ \text{mg L}^{-1}$  de Bi(III) em tampão acetato  $0,1\ \text{mol L}^{-1}$  com pH 4,5. A eletrodeposição foi realizada em potencial constante de -0,8 V por 200 segundos com agitação magnética da solução

de 400 rpm. Para a análise, o eletrodo de filme de bismuto foi transferido para a célula contendo a solução de análise.

As condições descritas para a preparação foram determinadas após a otimização dos parâmetros. O eletrodo de filme de bismuto foi otimizado para ser reprodutível e oferecer uma máxima corrente para os analitos tálio e urânio (n=3). O eletrodo formado pode ser utilizado durante todo o método de análise sem perder a eficiência, não sendo necessário ser refeito. Visto que o BiFE não possui resistência mecânica, o eletrodo não pode ser guardado para análises posteriores, devendo ser preparado sempre no início do método.

### **3.5.2 Otimização dos parâmetros analíticos e escolha da técnica de redissolução**

Os experimentos realizados para a avaliação dos parâmetros e para a escolha da técnica de redissolução foram feitos em triplicata, foi considerado o compromisso entre corrente e perfil voltamétrico assim como a repetitividade do sinal.

Para a determinação de urânio foi utilizada a AdSV. A etapa de pré-concentração foi otimizada a fim de definir o potencial e tempo de deposição que apresenta o melhor sinal de corrente, a Tabela 3.4 apresenta a faixa avaliada para estes parâmetros. A etapa de limpeza não foi necessária, visto que todo o complexo adsorvido no eletrodo é removido na etapa de redissolução. As técnicas de redissolução testadas foram a voltametria de pulso diferencial, SWV – *square wave voltammetry*, e a voltametria de pulso diferencial, DPV *differential pulse voltammetry*. Um fator negativo enfrentado durante esta pesquisa foi a instabilidade da rede elétrica do local de trabalho e, mesmo utilizando equipamentos que estabilizassem a corrente, esta influenciou negativamente principalmente na oscilação dos sinais e geração de ruídos que foram mais acentuados na técnica de SWV. A técnica escolhida para a redissolução foi a DPV, pois apresentou melhor repetitividade de sinal.

Para a determinação de tálio, prata, chumbo e cádmio foi utilizada a técnica de ASV. O tempo e potencial de deposição, assim como o potencial e tempo de limpeza, para a total remoção dos analitos foram otimizados e a Tabela 3.4 apresenta os intervalos em que os parâmetros foram avaliados para cada etapa da análise sequencial.

**Tabela 3.4:** Intervalo dos parâmetros da técnica utilizados no desenvolvimento do método.

<b>Parâmetros</b>	<b>U(VI)</b>	<b>Pb(II), Cd(II) e Tl(I)</b>	<b>Ag(I)</b>
Potencial de deposição (V)	-0,4 – -1,0	-0,9 – -1,3	-0,3 – 0,1
Tempo de deposição (s)	50 – 500	50 – 300	50 – 300
Potencial de limpeza (V)	-	-0,4 – -0,5	0,3 – 0,5
Tempo de limpeza (s)	-	10 – 100	20 – 60
Velocidade (mV s <sup>-1</sup> )	10 – 50	10 – 70	10 – 50
Amplitude (mV)	10 – 70	10 – 70	10 – 100
Incremento (mV)	5 – 11	5 – 9	5 – 9

### 3.5.3 Procedimento analítico sequencial

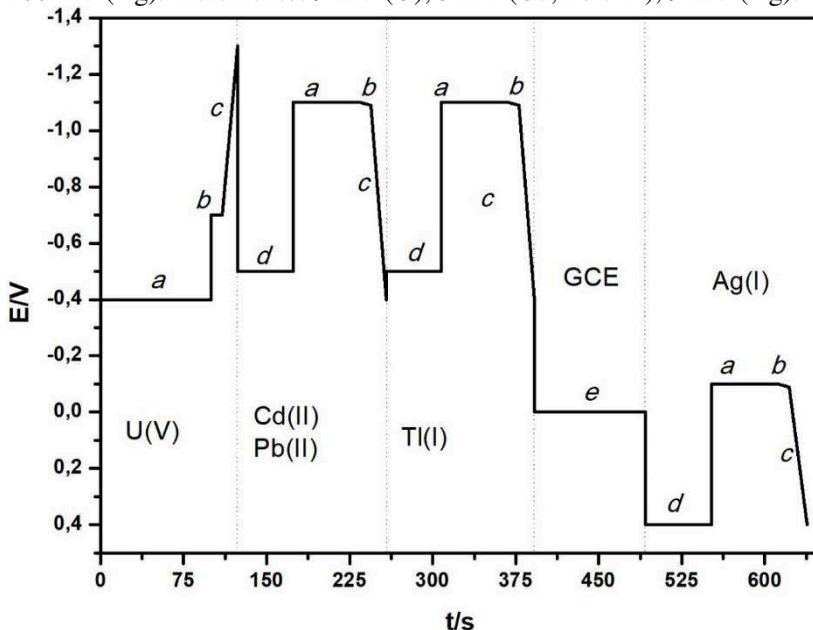
Uma alíquota variável de amostra foi transferida para a célula eletroquímica, 0,8 mL de cupferron 2,5 mmol L<sup>-1</sup> e 1 mL de ácido acético 1 mol L<sup>-1</sup> foram adicionados na célula. O pH foi ajustado para 4,5 ± 0,2 com NaOH 1% (m/V) e água foi adicionada até o volume final de 10 mL. Adicionou-se alíquotas da solução padrão de urânio a 10 mg L<sup>-1</sup> e a quantificação desse metal foi realizada.

Após a determinação de urânio, foi realizada a determinação de cádmio e chumbo adicionando alíquotas da solução padrão desses dois analitos na concentração de 10 mg L<sup>-1</sup>. Na sequência foi conduzida a determinação de tálio, uma alíquota de 0,5 mL de EDTA 50 mmol L<sup>-1</sup> foi

transferida para a célula e alíquotas da solução padrão de tálio foram adicionadas. A prata foi determinada na sequência, após a remoção do filme de bismuto eletroquimicamente aplicando o potencial de 0 V por 100 s. Alíquotas de uma solução padrão de prata a 10 mg L<sup>-1</sup> foram adicionadas à célula de análise.

Todo o procedimento analítico foi conduzido em triplicata e a repetitividade da corrente dos analitos foi avaliada. A determinação dos cinco analitos foi possível pelo emprego de um programa de potencial em condições que foram otimizadas para um protocolo de análise, em condições de compromisso para o conjunto de elementos. Na Figura 3.2 é possível observar condições para o método sequencial, os parâmetros e o programa de potencial e tempo de análise para urânio, cádmio, chumbo, tálio e prata empregando a voltametria de pulso diferencial.

**Figura 3.2:** Programa de potencial para o método sequencial voltamétrico: Etapas: a) deposição, b) equilíbrio, c) determinação, d) limpeza e e) remoção do BiFE. Velocidade: 35 mV s<sup>-1</sup> (U); 50 mV s<sup>-1</sup> (Pb, Cd, Tl) e 30 mV s<sup>-1</sup> (Ag). Amplitude: 50 mV (U); 50 mV (Pb, Cd e Tl); 100 mV (Ag). Incremento: 9 mV (U); 5 mV (Cd, Pb e Tl); 9 mV (Ag).

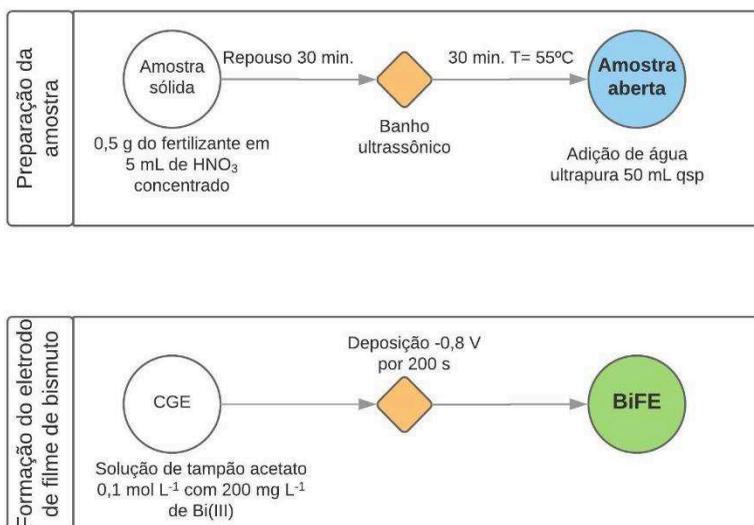


### 3.5.4 Protocolo para a determinação de U(VI), Cd(II), Pb(II), Tl(I) e Ag(I) em fertilizantes fosfatados e águas superficiais

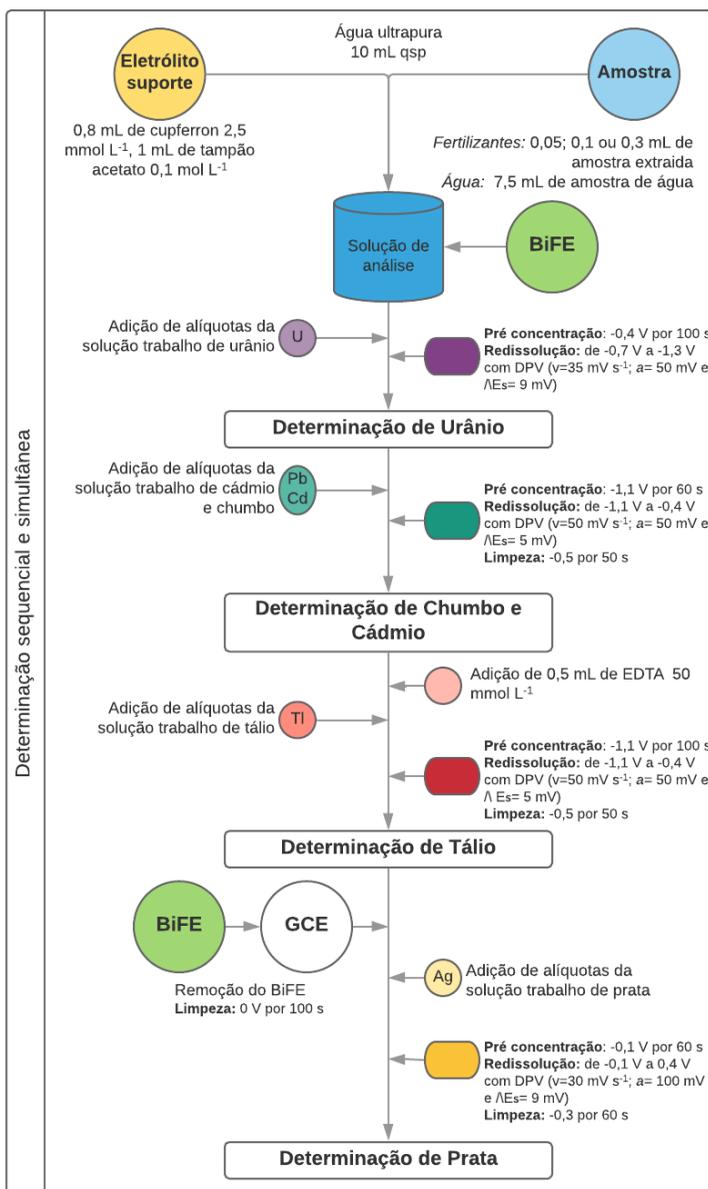
O procedimento utilizado para a extração dos analitos foi empregando um ultrassom, este procedimento apresentou dados precisos quando comparado a digestão ácida assistida por micro-ondas, visto que a extração assistida por ultrassom é mais simples e possui um custo menor, esta foi escolhida para compor o protocolo de determinação. A Figura 3.3 A apresenta as etapas necessárias para a extração dos analitos das amostras de fertilizantes. As etapas necessárias para o preparo do eletrodo de trabalho são apresentadas na Figura 3.3 B.

Na Figura 3.4 o protocolo para a determinação dos analitos em fertilizantes e águas superficiais é apresentado.

**Figura 3.3:** Protocolo para o preparo das amostras de fertilizante e do eletrodo de filme de bismuto.



**Figura 3.4:** Protocolo para a determinação de U(VI), Cd(II), Pb(II), Tl(I) e Ag(I) em fertilizantes e águas superficiais.



## RESULTADOS E DISCUSSÃO

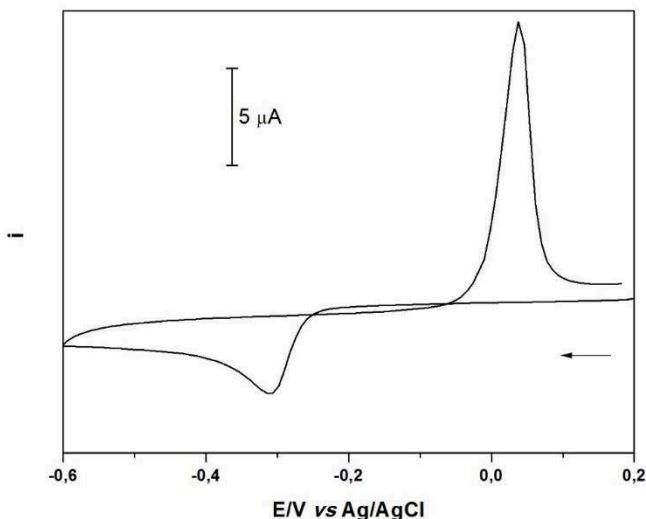
### 3.6 Estudos a respeito do eletrodo de trabalho

Foram testados filmes metálicos de chumbo, bismuto e antimônio depositados *ex situ*, em uma solução contendo como eletrólito de suporte o tampão Britton-Robbinson  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH=2). Este estudo envolveu uma primeira etapa de avaliação do perfil voltamétrico dos metais empregando a voltametria cíclica e a segunda etapa envolveu a detecção de Zn(II), Cd(II) e Pb(II) utilizando o filme metálico formado.

#### 3.6.1 Estudo do eletrodo de filme de bismuto

Um dos eletrodos de filme metálicos mais estudado é o eletrodo de filme de bismuto, BiFE. O comportamento do Bi(III) foi investigado por voltametria cíclica de uma solução contendo  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de Bi(III). A Figura 4.1 apresenta o voltamograma obtido.

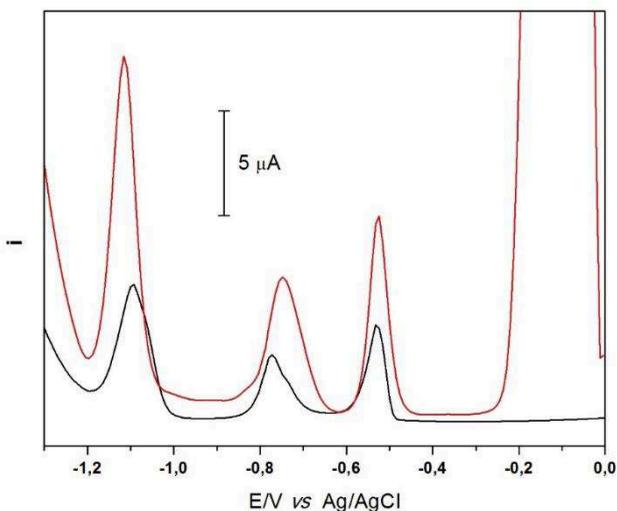
**Figura 4.1:** Voltamograma cíclico para uma solução contendo Bi(III)  $100 \text{ mg L}^{-1}$  em tampão Britton-Robinson  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 2,0 sobre GCE,  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .



Observou-se que primeiramente a varredura foi feita no sentido para potenciais mais negativos, com isso foi possível verificar o sinal analítico referente a redução do Bi(III) a Bi<sup>0</sup> no potencial de -0,3 V. A segunda varredura foi feita no sentido para potenciais menos negativos e com isso foi verificado o sinal referente a oxidação do Bi<sup>0</sup> a Bi(III) no potencial de aproximadamente 0 V. A partir deste voltamograma concluiu-se que o filme de bismuto, nas condições estudadas, só pode ser formado quando potenciais mais negativos de -0,3V fossem aplicados. Conforme padronizado, a deposição do filme foi realizada em potenciais 0,5 V mais negativos que o potencial de redução por 60 segundos, neste caso o potencial aplicado para formação do BiFE foi de -0,8 V por 60 segundos.

Após a formação do BiFE o eletrodo foi transferido para uma solução de análise contendo 15 µg L<sup>-1</sup> de Zn(II), Cd(II) e Pb(II) em tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup> e estes três metais foram detectados por DPV. A solução de análise nas mesmas condições também foi submetida a análise empregando o eletrodo de carbono vítreo. Os voltamogramas obtidos para BiFE e GCE são apresentados na Figura 4.2.

**Figura 4.2:** Voltamograma de pulso diferencial para Zn(II), Cd(II) e Pb(II) 15 µg L<sup>-1</sup> em tampão Britton-Robinson 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 2,0). Parâmetros ASV: E<sub>pc</sub> -1,3V e t<sub>pc</sub> = 15 s. Parâmetros DPV: a = 40 mV, ΔE<sub>s</sub> = 8 mV e ν = 50 mV s<sup>-1</sup>. BiFE (—) e GCE (—).

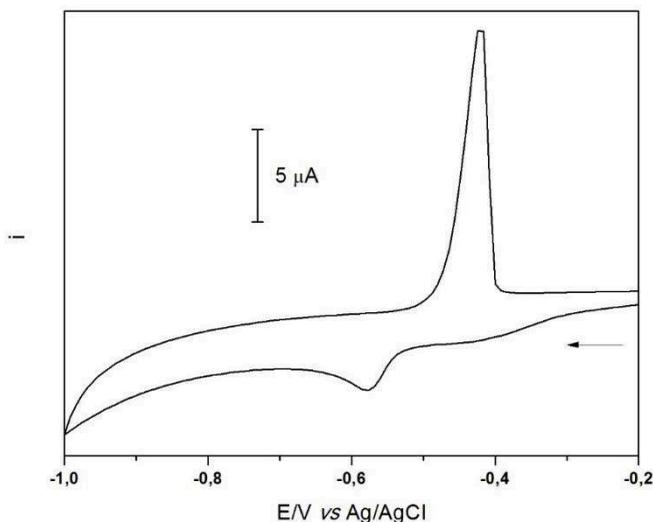


Pode-se observar que tanto o GCE quanto o BiFE foram capazes de detectar os três analitos. Uma análise do perfil voltamétrico revela que o bismuto metálico depositado na superfície do eletrodo começa a ser removido quando potenciais menos negativos de  $-0,3$  V são aplicados, limitando assim a utilização do BiFE para analitos que possuam sinal apenas em potenciais mais negativos que  $-0,3$  V. O GCE não apresenta essa limitação de potencial, porém é possível verificar que a corrente do analito obtida possui uma menor intensidade do que para BiFE. A superioridade em intensidade de sinal do BiFE frente ao GCE é devido a deposição de um filme condutor poroso e ao aumento da área superficial que aumenta a sensibilidade.

### 3.6.2 Estudo do eletrodo de filme de chumbo

O eletrodo de filme de chumbo, PbFE, assim como o BiFE também pode ser obtido *in situ* ou *ex situ*. Neste estudo o PbFE *ex situ* foi estudado. O comportamento do Pb(II) foi avaliado por voltametria cíclica de uma solução de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de Pb(II). A Figura 4.3 apresenta o voltamograma obtido após a varredura.

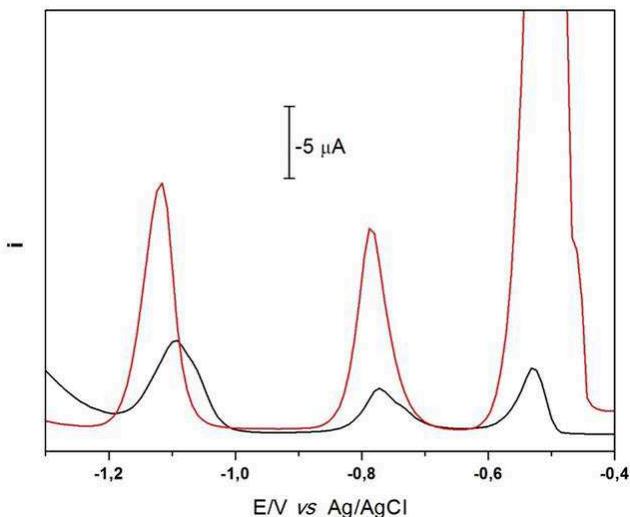
**Figura 4.3:** Voltamograma cíclico para uma solução contendo Pb(II)  $100 \text{ mg L}^{-1}$  em tampão Britton-Robinson  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 2,0), sobre GCE,  $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ .



A primeira etapa da varredura foi realizada no sentido para potenciais mais negativos, desta forma foi possível verificar o sinal referente a redução dos íons  $\text{Pb(II)}$  a  $\text{Pb}^0$ , a reação de redução ocorreu em potenciais próximos a  $-0,6$  V. A segunda varredura foi feita para potenciais menos negativos e a oxidação do  $\text{Pb}^0$  a  $\text{Pb(II)}$  ocorreu em potenciais próximos a  $-0,4$  V. Desta forma, conclui-se que para que o filme de chumbo pudesse ser formado no eletrodo potenciais mais negativos que  $-0,6$  V deviam ser empregados. Visto que a deposição do filme foi padronizada para ocorrer em potenciais  $0,5$  V mais negativos que o potencial de redução por 60 segundos, o potencial aplicado para formação do PbFE foi de  $-1,1$  V por 60 segundos.

Uma vez que o PbFE já estava depositado, o eletrodo foi transferido para uma solução contendo  $15 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  e  $\text{Pb(II)}$  em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e estes três metais foram detectados por DPV. Os voltamogramas obtidos para PbFE e GCE são apresentados na Figura 4.4.

**Figura 4.4:** Voltamograma de pulso diferencial para  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  e  $\text{Pb(II)}$   $15 \mu\text{g L}^{-1}$  em tampão Britton-Robinson  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ( $\text{pH} = 2,0$ ). Parâmetros ASV:  $E_{\text{pc}} -1,3\text{V}$  e  $t_{\text{pc}} = 15$  s. Parâmetros DPV:  $a = 40 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 8 \text{ mV}$  e  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . PbFE (—) e GCE (—).



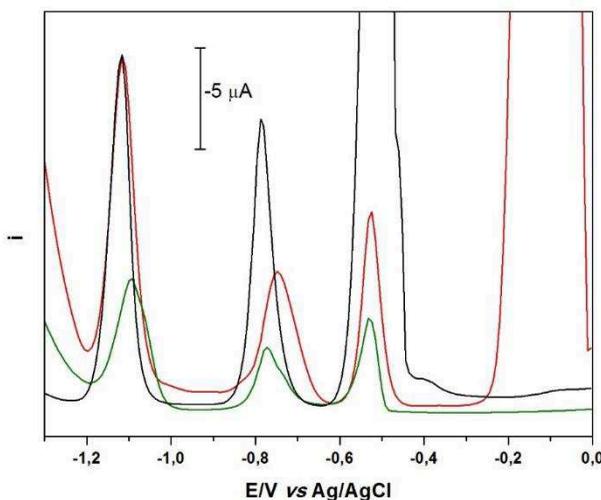
Ao contrário do que foi evidenciado para BiFE e GCE, não foi possível realizar a determinação de chumbo por ASV empregando o eletrodo de chumbo. Isso é devido ao sinal do analito ser sobreposto pelo sinal do chumbo proveniente da redissolução do filme formado. Desta forma foi possível determinar apenas Zn(II) e Cd(II), com uma sensibilidade superior do que quando estes dois metais foram determinados com GCE.

Do mesmo modo que chumbo não pode ser determinado, outros analitos que tenham sinal em potenciais mais negativos que -0,6 V também não podem quando o PbFE é utilizado. Isto ocorre pois para potenciais -0,6 V ocorre a redissolução do eletrodo, onde a integridade do eletrodo é perdida.

### 3.6.3 Comparação entre PbFE e BiFE

Uma vez que tanto o PbFE quanto o BiFE apresentaram uma sensibilidade maior que o GCE, estes dois eletrodos também foram comparados entre si. A Figura 4.5 apresenta o perfil voltamétrico obtido para GCE, PbFE e BiFE nas mesmas condições experimentais.

**Figura 4.5:** Voltamograma de pulso diferencial para Zn(II), Cd(II) e Pb(II)  $15 \mu\text{g L}^{-1}$  em tampão Britton-Robinson  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 2,0). Parâmetros ASV:  $E_{pc} -1,3\text{V}$  e  $t_{pc} = 15 \text{ s}$ . Parâmetros DPV:  $a = 40 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 8 \text{ mV}$  e  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ . BiFE (—), PbFE (—) e GCE (—).



Analisando a Figura 4.5 pode-se observar que cada eletrodo apresenta suas vantagens e desvantagens. No que diz respeito ao PbFE foi evidente a superioridade em termos de sensibilidade e definição de sinal. Já utilizando o BiFE foi possível perceber que a janela eletroquímica é maior que o PbFE e a sensibilidade é superior ao GCE, a escolha deste eletrodo permite determinar um contaminante bastante comum em fertilizantes que é o chumbo. Além disso quando estudamos a toxicidade dos íons necessários para a formação do filme metálico, o BiFE se destaca.

Outro metal estudado para a formação do filme foi o antimônio. O eletrodo de filme de antimônio, SbFE, já foi utilizado para a determinação de metais; porém não foram obtidos bons resultados na detecção de Zn(II), Cd(II) e Pb(II) quando o SbFE *ex situ* foi utilizado. Evidenciou-se que os sinais analíticos dos metais eram suprimidos quando este eletrodo foi utilizado.

Ante as informações obtidas neste estudo, optou-se por utilizar o BiFE devido a sua ampla janela eletroquímica em potenciais negativos, baixa toxicidade, fácil deposição e remoção.

### **3.7 Preparo do eletrodo de filme de bismuto**

As condições necessárias para a formação de um filme de bismuto reprodutível, sensível e robusto já foram investigadas em trabalhos anteriores publicados pelo grupo.<sup>67,83</sup> No trabalho desenvolvido em 2014 o carbono vítreo foi escolhido como substrato com condições de pH de 4,5 e solução tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup> para preparo do BiFE. Estas condições foram mantidas e o eletrodo foi novamente otimizado e teve seu desempenho avaliado acompanhando a intensidade de corrente para os analitos urânio e tálio como indicadores de sensibilidade e repetitividade.

#### **3.7.1 Escolha do método de deposição do filme de bismuto**

As formas de deposição do filme de bismuto *in situ* e *ex situ* foram consideradas. No entanto, como a determinação sequencial dos analitos deste trabalho envolve a utilização de complexantes que são adicionados à solução de análise e é possível a interação entre Bi(III) em altas concentrações e tais complexantes, o modo *ex situ* se mostrou mais viável e seguro para garantir um filme mais estável.

Uma das limitações para a utilização do BiFE *in situ* consiste que os íons Bi(III) podem ser complexados pelo cupferron, um complexante empregado para a determinação de U(VI), esta complexação leva à formação de um precipitado de coloração branca.<sup>83</sup> Além do cupferron, o EDTA também forma um complexo muito estável com Bi(III), o que pode ser inferido pelo alto valor da constante de estabilidade ( $\log K_f = 27,9$ ) para o complexo.<sup>100</sup> Com isso, pode-se concluir que a formação de um complexo com o Bi(III) complexo pode dificultar a deposição do filme de bismuto, caso o modo *in situ* seja adotado. Assim a deposição *ex situ* é a mais apropriada para o método proposto.

Apesar da deposição *ex situ* ocorrer em uma célula diferente daquela empregada na análise é possível alcançar uma maior liberdade na otimização dos parâmetros tanto da solução de eletrodeposição quanto da solução de análise. Outra vantagem da deposição *ex situ* é o maior controle sobre o filme formado, seja em composição ou em morfologia. Frente a tais informações, o modo *ex situ* foi escolhido para a deposição do filme metálico.

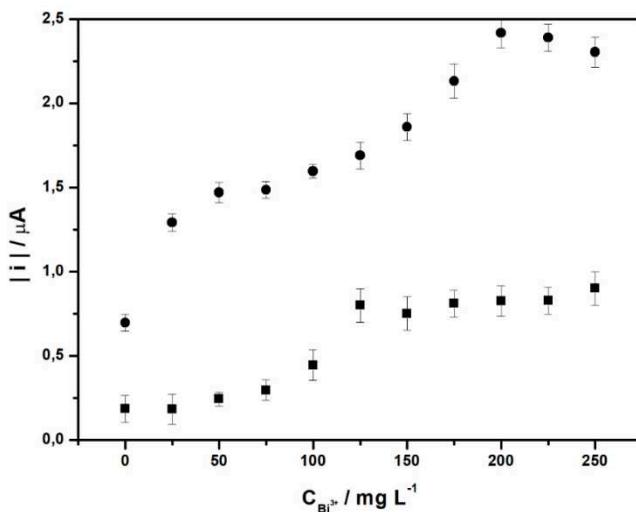
### **3.7.2 Otimização dos parâmetros para a deposição do filme de bismuto**

Algumas condições otimizadas já foram apresentadas em trabalhos anteriores<sup>83</sup>, porém alguns parâmetros como potencial e tempo de deposição e concentração de Bi(III) podem influenciar fortemente a sensibilidade de acordo com os analitos detectados.

Desta forma um estudo minucioso da concentração de íons Bi(III), do potencial de deposição ( $E_d$ ) e do tempo de deposição ( $t_d$ ) foi realizado. Os sinais analíticos do complexo urânio-cupferron e do tálio foram monitorados durante a otimização univariada das condições para o preparo do BiFE. Esses dois analitos foram escolhidos por serem os que exigem maior sensibilidade para aplicação em amostras ambientais. Todos os experimentos foram conduzidos em triplicata.

Primeiramente foi avaliada a concentração de Bi(III). A variação da concentração dos íons metálicos que formarão o filme no eletrodo influencia fortemente no recobrimento da superfície de carbono vítreo, tendo em vista que define a sua espessura.<sup>81</sup> Uma vez que mais analitos entram em contato com esta mesma superfície de eletrodo de trabalho no protocolo sequencial e/ou simultâneo, é fundamental investigar qual a concentração ideal de Bi(III) para a formação do filme. A Figura 4.6 permite verificar como a corrente de pico para o tálio e urânio varia em função do aumento da concentração de Bi(III).

**Figura 4.6:** Concentração de Bi(III) e variação da corrente de urânio ( • ) e de tálio ( ■ ). Parâmetros BiFE:  $E_d = -0,8$  V e  $t_d = 100$  s. Parâmetros AdSV e ASV:  $E_d = -0,4$  V (U) e  $-1,1$  V (TI);  $t_d = 150$  s (U) e  $100$  s (TI);  $v = 35$  mV s<sup>-1</sup> (U),  $50$  mV s<sup>-1</sup> (TI);  $a = 50$  mV;  $\Delta E_s = 9$  mV.



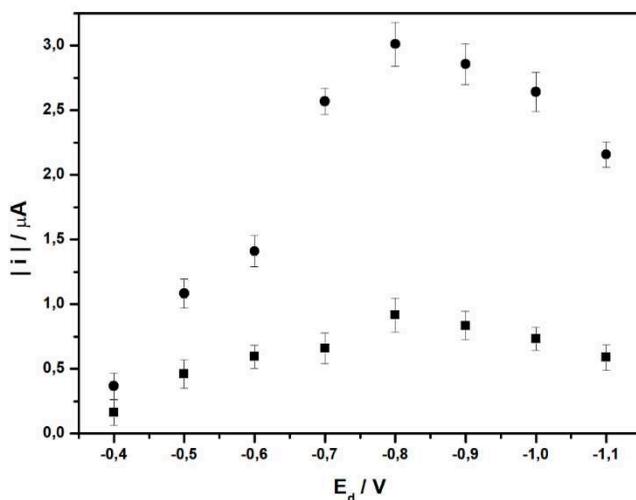
Tanto para tálio quanto para urânio, concentrações mais elevadas de Bi(III) levaram ao aumento da intensidade de corrente, devido ao maior recobrimento da superfície de carbono vítreo.<sup>79</sup> Para o tálio, se verificou que a partir da concentração de  $125 \text{ mg L}^{-1}$  de Bi(III) o aumento da concentração de íons Bi(III) e não influencia fortemente o aumento da corrente. Já para o urânio, a concentração ótima é de  $200 \text{ mg L}^{-1}$ .

Com o recobrimento da superfície do substrato por bismuto em sua forma metálica há um aumento da sensibilidade.<sup>79</sup> Já quando a concentração ótima é atingida, um aumento da espessura do filme pode influenciar negativamente alterando as propriedades elétricas do eletrodo<sup>95</sup> ou não influenciar. A escolha da concentração ótima é obtida pela intensidade de corrente. O valor escolhido para a concentração de Bi(III) foi de  $200 \text{ mg L}^{-1}$ . Este valor se apresentou satisfatório tanto para o urânio quanto para o tálio, além de permitir aderência adequada do filme no substrato de carbono vítreo.

O potencial de deposição é também um fator muito importante, pois ele irá garantir se o processo de deposição irá ocorrer ou não sobre o substrato para um determinado analito ou, no caso de determinações sequenciais e simultâneas, para um conjunto de analitos. A variação do

potencial de deposição pode influenciar a formação do filme que compõe o eletrodo de várias formas, inclusive a sua morfologia.<sup>86</sup> Dependendo do valor do potencial aplicado, o filme pode crescer de poucos ou de vários núcleos.<sup>101</sup> Desta forma, o parâmetro potencial de deposição foi estudado pela coleta de dados relativos à corrente de pico para tálio e o complexo urânio-cupferron em função do potencial de deposição. Esses dados são apresentados na Figura 4.7.

**Figura 4.7:** Potencial de deposição de Bi(III) e variação da corrente de urânio (•) e tálio (■). Parâmetros BiFE:  $C_{\text{Bi}^{3+}} = 200 \text{ mg L}^{-1}$  e  $t_d = 100 \text{ s}$ . Parâmetros AdSV e ASV:  $E_d = -0,4 \text{ V (U)}$  e  $-1,1 \text{ V (TI)}$ ;  $t_d = 150 \text{ s (U)}$  e  $100 \text{ s (TI)}$ ;  $v = 35 \text{ mV s}^{-1} \text{ (U)}$ ,  $50 \text{ mV s}^{-1} \text{ (TI)}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 9 \text{ mV}$ .

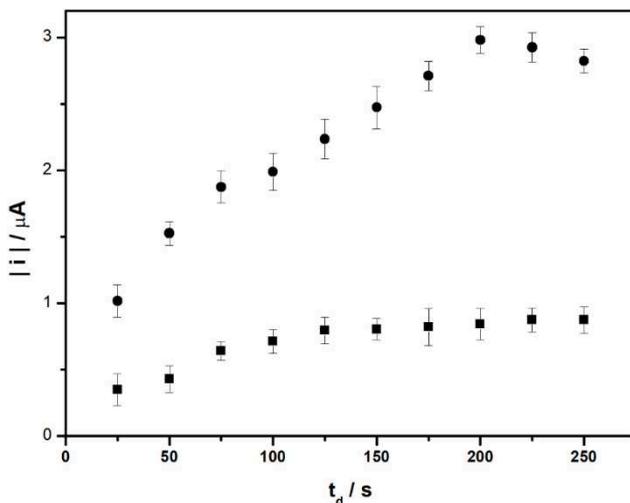


Ao observar o gráfico gerado pelas correntes de pico de urânio e tálio, pode-se notar que a intensidade de corrente de ambos os analitos aumentou com aumento do potencial de deposição até cerca de  $-0,8 \text{ V}$ . Potenciais mais negativos que o ótimo acarretaram num decréscimo de corrente e isso é devido à estabilidade do filme na superfície do substrato e também a proximidade com o potencial de desprendimento de hidrogênio.<sup>78</sup> Quando são aplicados potenciais mais negativos, porém próximos ao potencial de redução do Bi(III) a cinética de reação é lenta e os cristais maiores de bismuto metálico são formados preferencialmente. Quanto mais negativo o potencial de redução, mais rápido é o processo e

menores são os cristais de bismuto formado, com isso os filmes obtidos são mais compactos e homogêneos; porém em potenciais muito negativos os cristais são tão pequenos e finos que perdem a aderência do filme no substrato.<sup>71,86,101</sup> Assim, o potencial de deposição escolhido para a formação do filme foi de -0,8 V, com um desempenho muito semelhante àquele já evidenciado em trabalho prévio conduzido.<sup>83</sup>

O último parâmetro otimizado foi o tempo de deposição do filme de bismuto. Quando tempos de deposição mais longos são aplicados, espera-se um maior depósito de material na superfície do eletrodo. A Figura 4.8 apresenta como o tempo de deposição para a preparação do BiFE influencia na intensidade de corrente de tálio e urânio.

**Figura 4.8:** Tempo de deposição e variação da corrente de urânio (•) e de tálio (■). Parâmetros BiFE:  $C_{\text{Bi}^{3+}} = 200 \text{ mg L}^{-1}$  e  $E_d = -0,8 \text{ V (U)}$ . Parâmetros AdSV e ASV:  $E_d = -0,4 \text{ V (U)}$  e  $-1,1 \text{ V (TI)}$ ;  $t_d = 150 \text{ s (U)}$  e  $100 \text{ s (TI)}$ ;  $v = 35 \text{ mV s}^{-1} \text{ (U)}$ ,  $50 \text{ mV s}^{-1} \text{ (TI)}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 9 \text{ mV}$ .



Analisando o perfil dos dados de corrente com o estudo do tempo de deposição, verificou-se respostas diferenciadas para os analitos tálio e urânio. Para o tálio, um filme formado em um valor ótimo de 100 segundos já é adequado para o processo de troca de elétrons. A partir desse valor, observou-se um *plateau*, onde a variação do tempo não causou uma variação significativa na corrente de pico do analito. Já para

o urânio, o tempo de deposição de 200 segundos foi considerado ótimo, pois a corrente aumenta continuamente até esse valor. Outro fator importante é que este parâmetro impactou muito mais o sinal do urânio do que do tálio. Isso pode ser notado pela comparação na magnitude do valor da corrente de pico para esses dois analitos. A diferença de comportamento pode ser explicada porque o mecanismo de deposição do tálio é diferente do urânio. Enquanto o urânio é adsorvido sob a superfície do eletrodo como um complexo o tálio é depositado na sua forma metálica.

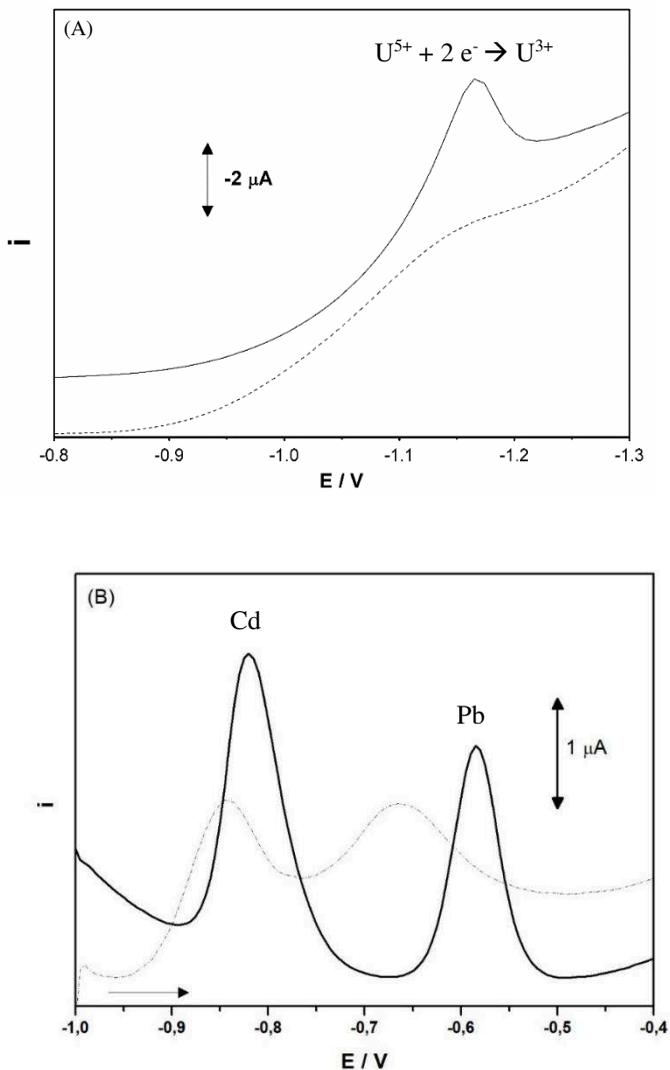
O tempo escolhido para a deposição do filme foi de 200 segundos. Mesmo que a corrente do tálio já tenha se estabilizado em 100 segundos, a adição de 100 segundo no tempo de deposição aumenta significativamente a sensibilidade do eletrodo para a determinação de urânio.

O filme que proporcionou melhor resposta analítica foi aquele depositado em  $-0,8$  V por 200 segundos em uma solução contendo  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de Bi(III), sendo estes os parâmetros escolhidos para as análises posteriores.

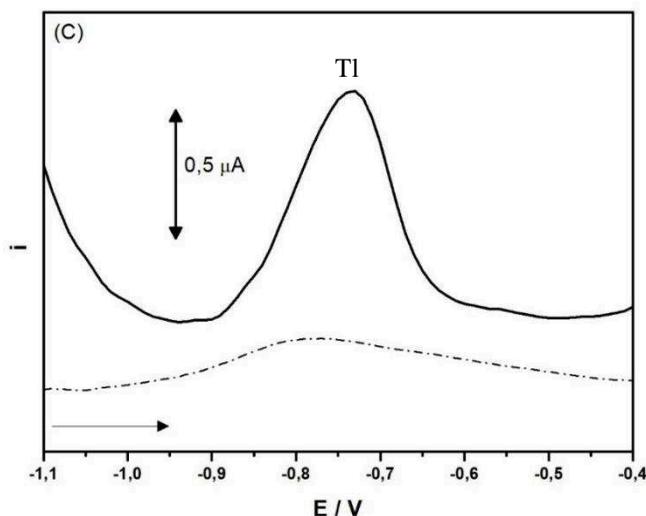
### ***3.7.3 Comparação entre a sensibilidade do eletrodo de filme de bismuto e do GCE utilizado como substrato***

Posteriormente a escolha dos parâmetros ótimos empregados na deposição do filme de bismuto uma comparação entre a resposta dos analitos em BiFE e GCE foi realizada. Nesta comparação buscou-se evidenciar que o tempo necessário para a formação do filme de bismuto compensava o ganho de sensibilidade para todos analitos que são determinados utilizando o BiFE. A comparação foi realizada utilizando uma solução de análise contendo cada um dos analitos separadamente. Os voltamogramas mostrados na Figura 4.9 permitem comparar a intensidade da corrente de pico obtida nos diferentes eletrodos.

**Figura 4.9:** Resposta dos analitos em CGE (---) e BiFE (—) em tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup> e cupferron 0,2 mmol L<sup>-1</sup>. (A) DPAdSV para 30 μg L<sup>-1</sup> de urânio. (B) DPASV para 30 μg L<sup>-1</sup> de cádmio e chumbo. (C) DPASV para 40 μg L<sup>-1</sup> de tálio. Parâmetros AdSV e ASV: E<sub>d</sub> = -0,4 V (U) e -1,1 V (Cd, Pb e Tl); t<sub>d</sub> = 150 s (U), 60 s (Pb e Cd) e 100 s (Tl); v = 35 mV s<sup>-1</sup> (U), 60 mV s<sup>-1</sup> (Pb, Cd e Tl); a = 50 mV, ΔE<sub>s</sub> = 9 mV (U) e 5 mV (Cd, Pb e Tl).



**Figura 4.9** Resposta dos analitos em CGE (---) e BiFE (—) em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e cupferron  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ . (A) DPAdSV para  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  de urânio. (B) DPASV para  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  de cádmio e chumbo. (C) DPASV para  $40 \mu\text{g L}^{-1}$  de tálio. Parâmetros AdSV e ASV:  $E_d = -0,4 \text{ V}$  (U) e  $-1,1 \text{ V}$  (Cd, Pb e Tl);  $t_d = 150 \text{ s}$  (U),  $60 \text{ s}$  (Pb e Cd) e  $100 \text{ s}$  (Tl);  $v = 35 \text{ mV s}^{-1}$  (U),  $60 \text{ mV s}^{-1}$  (Pb, Cd e Tl);  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 9 \text{ mV}$  (U) e  $5 \text{ mV}$  (Cd, Pb e Tl). (cont. Fig. 4.9)



O comportamento voltamétrico do complexo urânio-cupferron é apresentado na Figura 4.9 – A. Quando comparado ao substrato o BiFE proporcionou um aumento na corrente cerca de 5 vezes superior em relação ao GCE. Comprovadamente a utilização do BiFE é justificada frente a este aumento de sensibilidade. Em trabalhos desenvolvidos anteriormente<sup>83</sup> o BiFE também se mostrou um eletrodo viável na determinação deste analito ao aumentar a corrente do complexo de urânio em 6,5 vezes frente ao GCE utilizando o tampão PIPES (pH = 7) como eletrólito suporte. Também foi verificado um ganho na corrente de pico para cádmio e chumbo como mostrado na Figura 4.9 – B. Além do acréscimo de cerca de 2 vezes na corrente de cádmio e de 3 vezes na corrente de chumbo, pode-se verificar o deslocamento do potencial de oxidação dos analitos em BiFE para valores mais positivos. O tálio

apresentou um excelente ganho de corrente empregando o BiFE, visto que o uso do filme ocasionou um aumento da corrente de pico de cerca de 4,5 vezes frente ao GCE como é visto na Figura 4.9 – C. A utilização do BiFE na determinação do tálio é essencial para que limites de detecção apropriados possam ser atingidos uma vez que na ausência deste filme seria necessário um tempo de pré-concentração bastante longo podendo inviabilizar a aplicação do método proposto para a determinação do tálio.

O excelente desempenho do eletrodo de filme de bismuto confere a esse trabalho um ganho substancial no que diz respeito à sensibilidade e tempo de análise total. Esse eletrodo é de fácil e rápido preparo e pode ser utilizado durante todo o método sem perda de resposta se sua janela eletroquímica for respeitada.

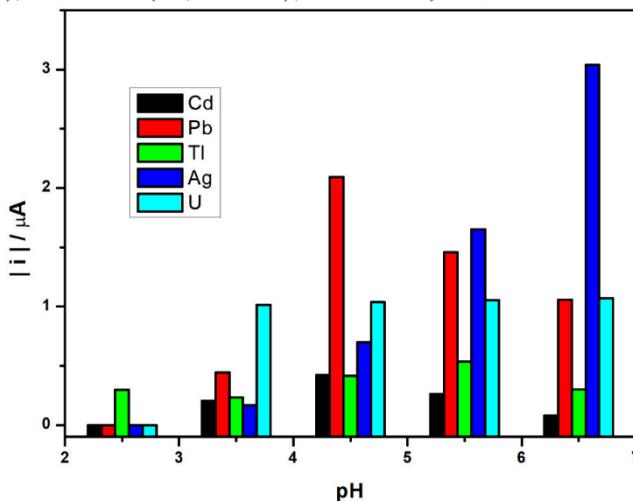
### **3.8 Estudo da solução de análise**

A deposição do filme de bismuto e a análise foram realizadas em células diferentes, o modo *ex situ* permite maior liberdade na composição da solução de análise e na variação dos parâmetros. A solução de análise foi otimizada quanto ao seu pH observando o comportamento de todos os analitos. A composição do eletrólito de suporte foi estudada em trabalhos anteriores<sup>83</sup>. O eletrólito suporte escolhido foi a solução que possuísse uma capacidade tamponante no pH selecionado.

#### **3.8.1 Seleção do pH e do eletrólito suporte**

Primeiramente investigou-se a influência do pH na intensidade da corrente de pico corrente dos analitos. Os valores de pH avaliados foram de 2,5; 3,5; 4,5; 5,5 e 6,5. O eletrólito de suporte utilizado para realizar esse estudo foi o tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Na Figura 4.10 a intensidade de pico de cada analito frente aos valores de pH testados é apresentada.

**Figura 4.10:** Valores de pH da solução de análise e intensidade de corrente para 30  $\mu\text{g L}^{-1}$  de prata, urânio, cádmio e chumbo e 40  $\mu\text{g L}^{-1}$  de tálio. Parâmetros AdSV e ASV:  $E_d = -0,4 \text{ V (U)}$ ,  $0 \text{ V (Ag)}$  e  $-1,1 \text{ V (Pb, Cd e Tl)}$ ;  $t_d = 150 \text{ s (U)}$ ,  $60 \text{ s (Pb, Cd e Ag)}$  e  $100 \text{ s (Tl)}$ ;  $v = 35 \text{ mV s}^{-1}$  (Ag e U),  $50 \text{ mV s}^{-1}$  (Pb, Cd e Tl);  $a = 50 \text{ mV}$ ,  $\Delta E_s = 9 \text{ mV}$ .



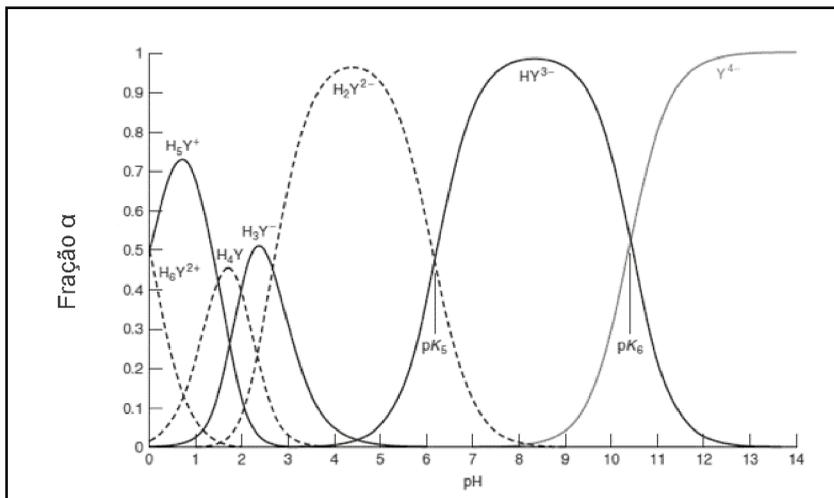
A escolha do pH ótimo levou em consideração alguns fatores como a intensidade de corrente de todos os analitos e a viabilidade do pH na análise sequencial, ou seja, na presença dos complexantes utilizados.

O valor de pH 4,5 se mostrou ótimo para cádmio, chumbo e urânio. Em pH 5,5 ocorre uma maior intensidade de corrente para o tálio; no pH 6,5 a prata possui o sinal com maior intensidade. Como se pode verificar, houve mais do que um valor de pH ótimo para os analitos; porém, uma condição de compromisso foi selecionada com a finalidade de simplificar o método e evitar etapas adicionais.

Um fator importante que é a influência do pH da solução de análise no comportamento do complexante EDTA. Como o tálio e o cádmio apresentam sinal analítico no mesmo valor de potencial de oxidação, foi necessário o uso de EDTA como agente mascarante, para complexar o cádmio, assim o valor de pH da solução é condição para complexar o cádmio e não o tálio. O EDTA é um agente quelante com a capacidade de formar complexos com muitos metais; por ser um ácido fraco hexaprótico ele se dissocia produzindo espécies aniônicas. O EDTA possui seis constantes de equilíbrio de desprotonação ( $\text{pK}_{a1} = 0,00$ ;  $\text{pK}_{a2}$

$=1,5$ ;  $pK_{a3}= 2,0$ ;  $pK_{a4}= 2,69$ ;  $pK_{a5}= 6,13$ ;  $pK_{a6}= 10,37$ ).<sup>102</sup> À medida que o valor de pH da solução aumenta, aumenta o número de espécies quelantes e, com isso, a constante de formação efetiva aumenta.<sup>102</sup> A Figura 4.11 apresenta o gráfico de distribuição de espécies para o EDTA em função do valor de pH.

**Figura 4.11:** Composição de uma solução de EDTA em função do pH.<sup>102</sup>



Fonte: Adaptado de BACCAN, 1979<sup>102</sup>

Pode-se observar que o pH influi fortemente na formação de quelatos. Caso um valor de pH levemente superior ao pH ideal seja utilizado, o EDTA pode complexar o tálio o que influenciaria negativamente na determinação deste analito, podendo mesmo conduzir a conclusões erradas ao ocultar a presença desse metal em meios contaminados.

Os valores de pH que apresentaram ótimos foram 4,5, 5,5 e 6,5. Em pH de 6,5 o quinto pKa da desprotonação do EDTA é atingida, portanto este pH não é adequado para a determinação dos analitos com esse complexante. Entre os valores de pH 4,5 e 5,5 optou-se por utilizar o pH de 4,5 pois neste valor os analitos mostraram sinais satisfatórios e não há o risco de complexação do tálio pelo EDTA, dada a baixa constante de estabilidade entre o metal e o ligante ( $\log K_f = 6,53$ )<sup>100</sup> e a baixa concentração de EDTA na forma totalmente desprotonada.

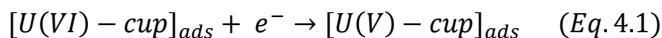
O eletrólito suporte deve apresentar algumas características para ser considerado ideal para aplicações eletroanalíticas tais como alta solubilidade, alto grau de ionização e ser estável química e eletroquimicamente no solvente a ser empregado.<sup>103</sup> O estudo do comportamento voltamétrico do urânio frente à diferentes eletrólitos suporte foi realizado anteriormente,<sup>83</sup> quatro eletrólitos suporte foram avaliados, tampão acetato (pH 4,5), tampão PIPES/KCl (pH 7,0), tampão McIlvaine (pH 4,5) e tampão hidrogenoftalato de potássio (pH 5,0). Foi verificado que o urânio não pôde ser detectado em tampão hidrogenoftalato de potássio e isso é devido a formação de um complexo entre o urânio e o ftalato no pH avaliado.<sup>104</sup> Também não se verificou a detecção do urânio em tampão McIlvaine, visto que um dos componentes desta solução é o ácido cítrico e sua base conjugada, o citrato, pode complexar o urânio, deslocando o potencial de redução no pH estudado.<sup>105,106</sup> Ainda com relação ao estudo, dois eletrólitos apresentaram sinal para o urânio. O tampão PIPES/KCl apresentou a maior intensidade de sinal; porém este tampão não oferece capacidade tamponante no pH selecionado para o presente estudo, pH = 4,5. Foi possível verificar o sinal de redução do urânio em tampão acetato, e o eletrólito suporte apresenta uma maior capacidade tamponante na faixa de pH desejada (pKa = 4,74<sup>102</sup>). Dessa forma, o tampão acetato foi escolhido como eletrólito suporte.

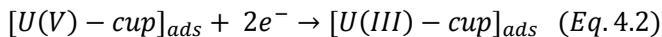
### 3.9 Características dos analitos

#### 3.9.1 Urânio

O comportamento eletroquímico do urânio já foi mostrado em trabalhos anteriores.<sup>67,83</sup> O urânio é determinado empregando a redissolução adsorviva com a utilização de complexantes adequados como o ácido cloranílico ou o cupferron.<sup>65,107</sup> O complexo urânio-ácido cloranílico é formado em pH ácido, aproximadamente 2,5, enquanto que o complexo entre urânio e cupferron é formado em uma ampla faixa de valores de pH.<sup>83</sup>

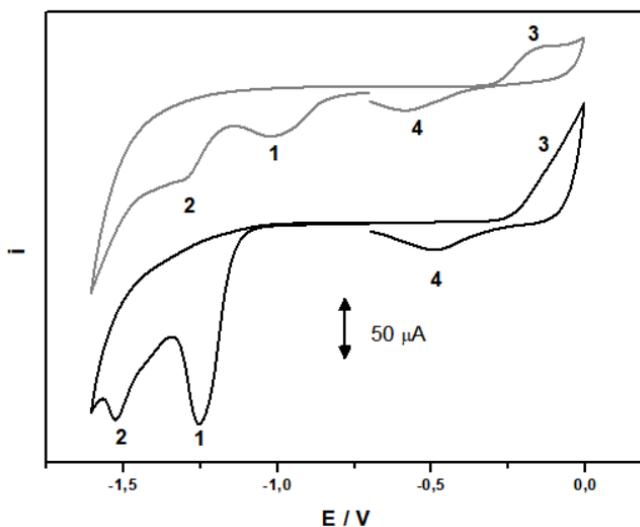
As reações que ocorrem durante a análise, envolvem a adsorção do complexo formado entre o ligante e o metal na superfície do eletrodo e a redissolução do complexo urânio-cupferron que ocorre com a redução do urânio complexado. Essas reações são equacionadas a seguir:<sup>107</sup>





Para compreender o comportamento eletroquímico do complexo urânio-cupferron foi realizado um estudo com a voltametria cíclica em tampão acetato (pH=4,5) e comparado com o resultado obtido em tampão PIPES (pH = 7,0).<sup>67</sup> A Figura 4.12 apresenta dois voltamogramas cíclicos obtidos para o complexo urânio-cupferron em diferentes solução tampão. A varredura ocorre em três partes sendo a primeira de -0,7 a -1,65 V, a segunda de -1,65 V a 0 V e a terceira de 0V a -0,7 V.

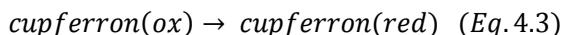
**Figura 4.12:** Voltamograma cíclico para 100 µg L<sup>-1</sup> de urânio na presença de 0,2 mmol L<sup>-1</sup> de cupferron em (—) PIPES/KCl (pH =7,0)<sup>67</sup> e (---) tampão acetato (pH = 4,5). Parâmetros CV e AdSV: E<sub>d</sub> = -0,35 V; t<sub>d</sub> = 100 s; v = 100 mV s<sup>-1</sup>. (1) Pico redução U(V) a U(III), (2) Pico redução cupferron a fenilhidrazina, (3) Pico de oxidação do bismuto, (4) Pico referente ao oxigênio dissolvido.



Pode-se observar que em ambos os voltamogramas quatro picos são observados; a diferença entre os voltamogramas consiste nos valores dos potenciais de pico 1 e 2 que se desenvolvem em valores menos negativos para o tampão acetato quando comparado com o tampão PIPES. Isso é devido à diferença no valor do pH das duas soluções. Outro detalhe

é que o pico 1 é mais intenso no tampão PIPES/KCl do que no tampão acetato.

Analisando os voltamogramas cíclicos da Figura 4.12, a primeira varredura acontece do potencial -0,7 V até -1,65 V, verifica-se dois picos; o primeiro referente à redução do U(V) a U(III) e, o segundo, relacionado à redução do agente complexante, conforme a equação 4.3.<sup>91,107</sup>

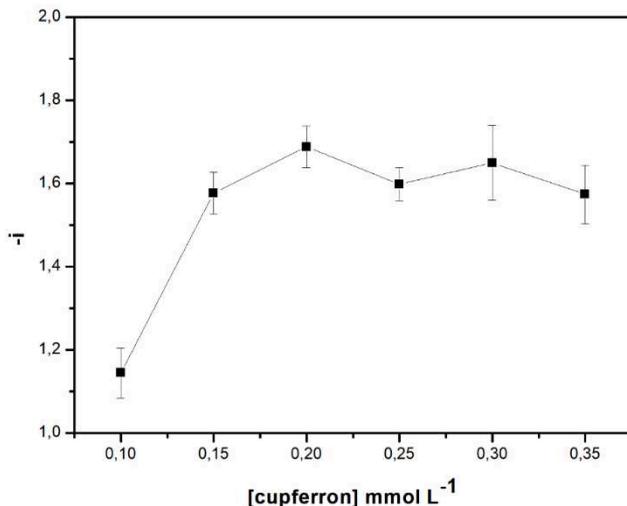


A redução do U(VI) a U(V) não pôde ser observada, pois para isso seria necessário a aplicação de potenciais de acumulação menos negativos do que permite a janela eletroquímica do filme de bismuto. Quando é realizada a varredura inversa, apenas o pico 3 é evidenciado durante essa análise, sendo este referente à redissolução do filme de bismuto,  $\text{Bi}^0 \rightarrow \text{Bi(III)} + 3 e^-$ . A terceira parte do voltamograma cíclico vai de 0 V à -0,7 V, onde o pico 4 é visualizado. Este pico é devido ao oxigênio dissolvido em solução e, possivelmente, uma redução do bismuto que foi redissolvido do eletrodo de trabalho.

Diversos agentes complexantes já foram empregados para a determinação de urânio como oxinas, catecol, ácido cloranílico e cupferron,<sup>56</sup> sendo os dois últimos os mais empregados. Já foi reportado que empregando o ácido cloranílico não obtém-se um sinal estável e o complexo se forma em valores de pH próximos a 2,5.<sup>83</sup> Assim, a utilização do ácido cloranílico seria inviável neste trabalho, dado que outros analitos não apresentam uma boa sensibilidade neste valor de pH, dessa forma, optou-se pelo uso do cupferron.

Como houve uma adaptação da metodologia para a determinação de urânio, avaliou-se o efeito da concentração do complexante cupferron no sinal domesmo. A Figura 4.13 apresenta os valores de correntes para cada concentração de cupferron.

**Figura 4.13:** Concentração de cupferron e variação da corrente para a solução de urânio  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  em tampão acetato. Parâmetros AdSV:  $E_d = -0,4 \text{ V}$ ;  $t_d = 60 \text{ s}$ ;  $v = 35 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 9 \text{ mV}$ .



É possível observar que a intensidade corrente máxima para o complexo-urânio cupferron é obtida na concentração de  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ . Esse comportamento também foi evidenciado para o complexo urânio-cupferron em eletrólitos com pH igual a 7.<sup>83</sup> Quando uma concentração menor de complexante é utilizada a formação do complexo é comprometida e isso pode ser evidenciado pelos baixos valores de intensidade de corrente para o complexo. Concentrações acima de  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$  influem muito pouco na corrente de pico do complexo urânio-cupferron. A concentração de  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$  foi utilizada para estudos posteriores.

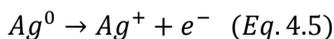
### 3.9.2 Prata

Dentre os metais analisados, a prata é o único analito que apresenta um sinal fora da janela eletroquímica do eletrodo de filme de bismuto; por esse motivo; o analito foi determinado com o eletrodo de carbono vítreo. No mecanismo de oxirredução da prata apenas um elétron está envolvido.

A pré-concentração da prata é promovida pela redução do metal na superfície do eletrodo. A reação de redução da prata é indicada pela equação 4.4:

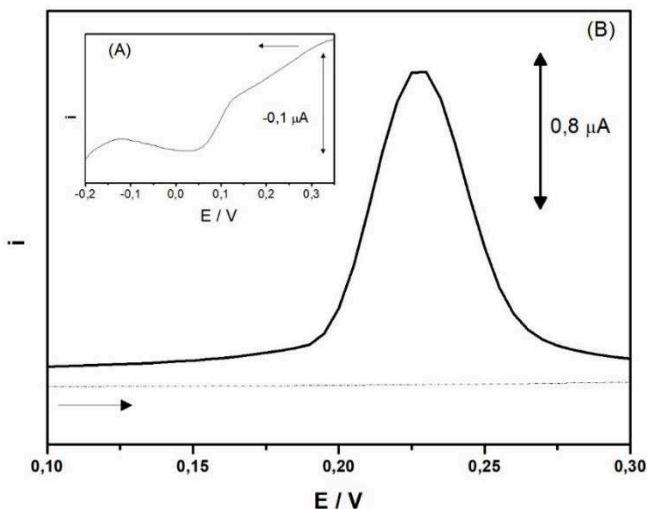


A etapa de redissolução é realizada empregando uma varredura para potenciais mais positivos e dessa forma a prata que foi reduzida é oxidada, conforme indicado na equação 4.5, e a corrente anódica é registrada no voltamograma.



Voltamogramas de pulso diferencial da prata em tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup> realizados nos dois sentidos de varredura são apresentados na Figura 4.14.

**Figura 4.14:** Voltamograma de pulso diferencial para 40 µg L<sup>-1</sup> de prata em tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH=4,5). (A) redução da prata e (B) oxidação da prata. Parâmetros ASV: E<sub>d</sub> = -0,1 V; t<sub>d</sub> = 60 s; v = 35 mV s<sup>-1</sup>; a = 50 mV e ΔE<sub>s</sub> = 5 mV.



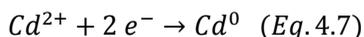
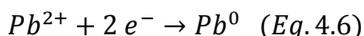
Na Figura 4.14 – A, pode-se ver o sinal de redução da prata, a redução ocorre conforme a Eq. 4.4, acontece em potencial próximo a 0 V.

A pré-concentração da prata é mais eficiente em potenciais negativos, pois assim a reação de redução é favorecida e a prata metálica se deposita na superfície do eletrodo. A prata foi determinada pela voltametria de redissolução anódica, primeiramente a prata foi depositada no eletrodo de carbono vítreo, em seguida redissolvida e o voltamograma registra seu pico de oxidação, a reação acontece conforme a Eq. 4.5 e é ilustrada pela Figura 4.14 – B. O pico de oxidação da prata em tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup> se desenvolve próximo a 0,23 V e a remoção total da prata do eletrodo pode ser obtida aplicando potenciais mais positivos que 0,25 V onde a oxidação é favorecida.

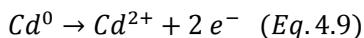
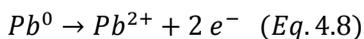
### 3.9.3 *Cádmio e Chumbo*

Assim como que para o urânio, o comportamento do cádmio e do chumbo já foi reportado.<sup>67,83</sup> O cádmio e o chumbo são determinados simultaneamente utilizando redissolução anódica. A deposição de cádmio e chumbo é possível aplicando potenciais mais negativos que o potencial de redução que é de -0,8 V e -0,6 V, respectivamente.

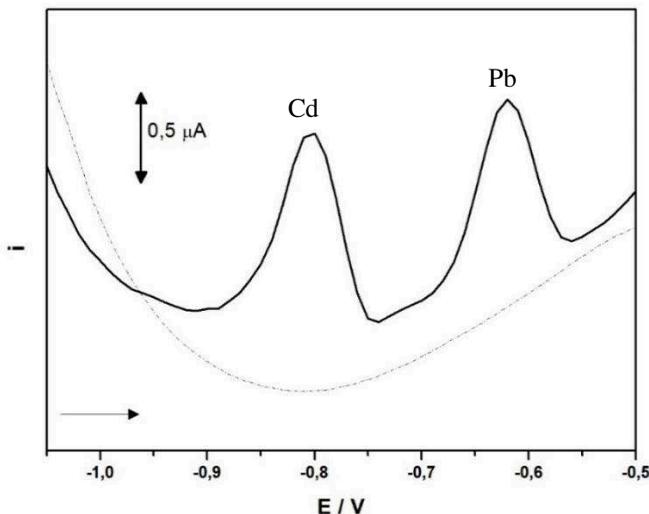
As equações 4.6 e 4.7 ilustram as reações que ocorrem na etapa de deposição dos metais.



Após a deposição, uma varredura no sentido para potenciais mais positivos é realizada e a oxidação desses metais pode ser visualizada na Figura 4.15. As reações de oxidação que ocorrem para chumbo e cádmio são dadas pelas equações 4.8 e 4.9, respectivamente.



**Figura 4.15:** Voltamograma de pulso diferencial para  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  de chumbo e cádmio em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 4,5). Parâmetros ASV:  $E_d = -1,1 \text{ V}$ ;  $t_d = 60 \text{ s}$ ;  $v = 40 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ .



Como é possível observar ao variar o potencial entre  $-1,1 \text{ V}$  e  $-0,5 \text{ V}$  dois picos são visíveis, um com máximo em potencial de  $-0,82 \text{ V}$  e outro em  $-0,62 \text{ V}$  referentes à oxidação do cádmio e do chumbo, respectivamente. De modo a limpar o eletrodo removendo todo o cádmio e chumbo que foi depositado sobre a superfície, potenciais menos negativos que  $-0,55 \text{ V}$  devem ser aplicados.

O cádmio e o chumbo podem ser determinados por outras técnicas como a voltametria de redissolução adsorptiva, porém, neste trabalho a voltametria de redissolução anódica foi escolhida por ser mais simples e não necessitar de complexantes.

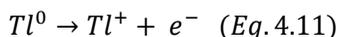
### 3.9.4 Tálíio

Grande parte das publicações para a determinação voltamétrica de tálíio utilizam a voltametria de redissolução anódica e esta técnica também foi selecionada neste trabalho. O tálíio apresenta um sinal ótimo em valores de pH próximos a  $4,5$ <sup>108</sup> e este foi um dos fatores decisivos para a escolha do eletrólito suporte, tampão acetato, que apresenta máxima capacidade tamponante em pH  $4,74$ .<sup>102</sup>

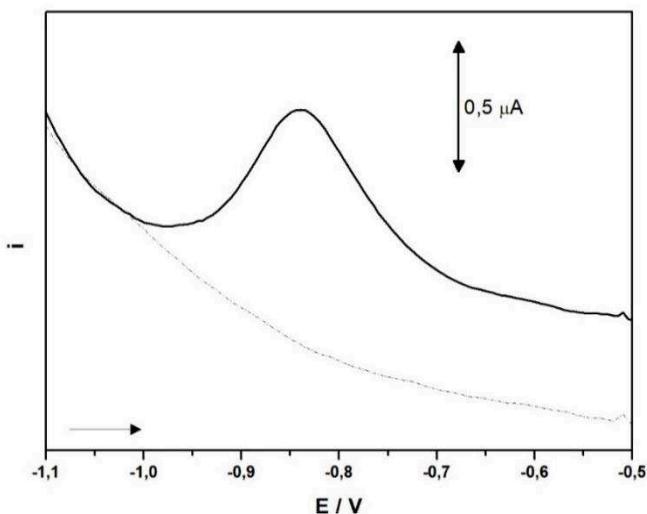
A primeira etapa da voltametria de redissolução anódica é a redução do metal na superfície do eletrodo, a equação de redução do tálio é ilustrada pela equação 4.10.



Após, o tálio que foi reduzido é oxidado e o sinal de oxidação é registrado no voltamograma. A oxidação do tálio é dada pela equação 4.11 e na Figura 4.16 é apresentado o voltamograma de oxidação obtido para  $40 \mu\text{g L}^{-1}$  de tálio em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .



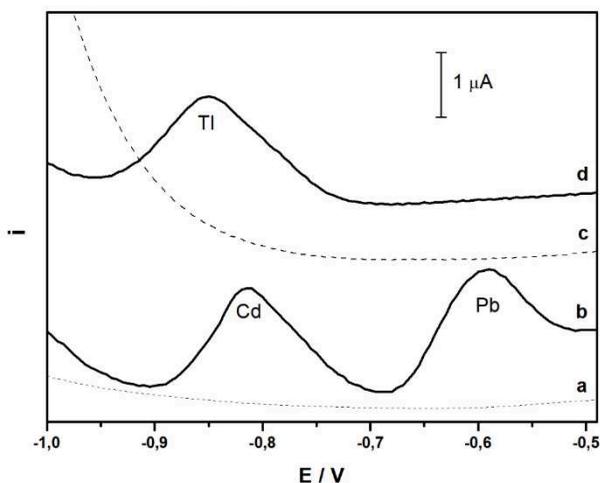
**Figura 4. 16:** Voltamograma de pulso diferencial para  $40 \mu\text{g L}^{-1}$  de tálio em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH=4,5). Parâmetros ASV:  $E_d = -1,1 \text{ V}$ ;  $t_d = 100 \text{ s}$ ;  $v = 40 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ .



O sinal analítico referente à reação de oxidação do tálio uma corrente de pico em potenciais próximos a  $-0,85 \text{ V}$ . A deposição do tálio deve ocorrer em potenciais mais negativos que  $-0,9 \text{ V}$  e a remoção desse metal da superfície do eletrodo ocorre com a aplicação de potenciais menos negativos que  $-0,65 \text{ V}$ .

Ao visualizar as Figuras 4.9 e 4.10, pode-se concluir que o sinal do tálio se desenvolve muito próximo ao do cádmio e isso leva à sobreposição dos sinais impedindo a determinação de tálio na presença de cádmio. Como neste trabalho os dois analitos são determinados, uma etapa adicional é necessária. Nesta etapa, EDTA foi escolhido para ser adicionado e mascarar o sinal do cádmio e do chumbo, pois estes dois metais apresentam um valor de constante de formação alto com EDTA ( $\log K_f = 16,46$  para cádmio e  $\log K_f = 18,04$  para chumbo)<sup>100</sup>, assim, há a formação de complexos estáveis com esses dois metais. O tálio não forma ou forma um complexo pouco estável com o EDTA uma vez que a constante de estabilidade do complexo é baixa ( $\log K_f = 6,53$ ), assim como a constante de formação condicional.<sup>100</sup> O Tl(I) se comporta como um metal alcalino quando complexantes oxigenados, como o EDTA, são utilizados não formando complexos ou formando complexos fracos.<sup>23,108</sup> O complexo formado pelo EDTA e o cádmio e o EDTA e o chumbo apresentam um potencial de oxidação mais negativo do que o do cádmio e do chumbo livre, esse novo potencial de oxidação não interfere na determinação de tálio, e assim, o tálio pode ser determinado.<sup>108</sup> A Figura 4.17 apresenta as etapas para a determinação sequencial de chumbo, cádmio e tálio com a adição do EDTA como agente mascarante.

**Figura 4.17:** Voltamogramas de pulso diferencial em tampão acetato. a) branco; b) adição de  $15 \mu\text{g L}^{-1}$  de Cd(II) e Pb(II), c) adição de EDTA  $2 \text{ mmolL}^{-1}$  e d) adição de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de Tl(I). Parâmetros ASV:  $E_d = -1,1 \text{ V}$ ;  $t_d = 60 \text{ s}$  (Cd e Pb) e  $100 \text{ s}$  (Tl);  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 70 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ .



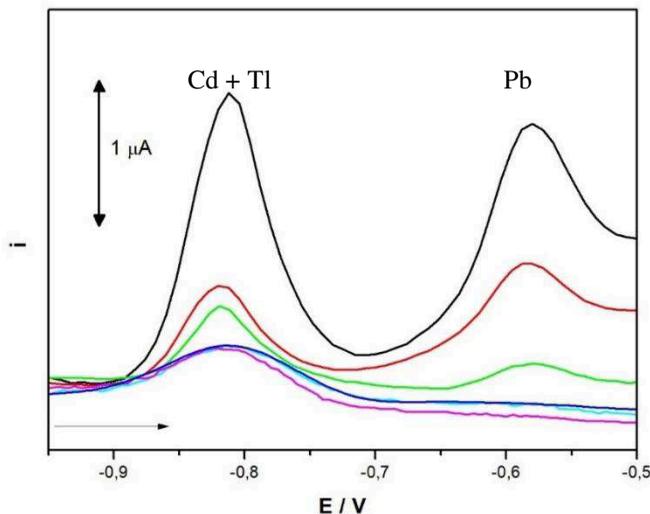
Nos voltamogramas da Figura 4.17 é possível verificar a varredura para o tampão acetato, mostrado na curva *a*. No voltamograma *b* dois picos são visualizados um próximo de -0,8 V, referente ao processo de oxidação do cádmio o outro próximo de -0,6 V referente ao processo de oxidação do chumbo. A adição de EDTA ao eletrólito suporte é realizada antes do voltamograma *c* ser obtido e é possível observar que o EDTA oculta o sinal do cádmio e chumbo. Isso ocorre, pois, o EDTA complexa esses dois metais deslocando seus potenciais de oxidação para valores mais negativos.<sup>108</sup> Uma vez que não há a presença de sinal o tálio pode ser determinado. Com a adição de 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  de tálio, o pico de oxidação pode ser verificado no voltamograma *d* próximo ao potencial de -0,85 V.

As determinações de cádmio e tálio puderam ser realizadas na mesma análise empregando o método sequencial. Um dos fatores importantes é o pH que não deve ser maior que 6,1, pois neste ocorre a desprotonação do EDTA podendo acarretar na complexação indesejada do tálio.<sup>102</sup>

Na análise sequencial primeiramente as concentrações de cádmio e chumbo são determinadas; após, o EDTA é adicionado e o sinal do tálio é detectado com posterior determinação. O sinal de tálio não influencia na determinação de cádmio. Cabe ressaltar que a concentração de tálio em amostras ambientais não contaminada por esse metal, geralmente, é muito baixa.

A concentração de EDTA foi avaliada. Para isso uma solução contendo 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  de tálio foi preparada. Esse metal foi depositado em -1,0 V por 60 segundos e o sinal de oxidação de tálio foi obtido em triplicata; após, foi adicionado 75  $\mu\text{g L}^{-1}$  de cádmio e de chumbo à solução e a pré concentração ocorreu em -1,0 V por 60 segundos. O sinal de oxidação dos três metais foi obtido e em seguida alíquotas de EDTA foram adicionadas à célula de análise. A intensidade do sinal dos analitos em função da adição de EDTA foi verificada. Esse estudo está ilustrado na Figura 4.18.

**Figura 4.18:** Voltamogramas de pulso diferencial para solução de cádmio, tálio e chumbo em diferentes concentrações de EDTA em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  na presença de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de Tl (—); adição de  $75 \mu\text{g L}^{-1}$  de Cd e Pb (—); adição de EDTA nas concentrações: (—)  $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ; (—)  $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ; (—)  $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ; (—)  $2,0 \text{ mmol L}^{-1}$  e (—)  $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ . Parâmetros ASV:  $E_d = -1,1 \text{ V}$ ;  $t_d = 60 \text{ s}$ ;  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 30 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ .



Com a adição de tálio observa-se um pico de oxidação em  $-0,82 \text{ V}$ . Após a adição de chumbo e cádmio dois picos são registrados, o primeiro em  $-0,83 \text{ V}$  referente à oxidação de cádmio e tálio e o segundo próximo a  $-0,6 \text{ V}$  referente à oxidação de chumbo.

Pode-se verificar nos voltamogramas que, com a adição sucessiva de EDTA, a intensidade dos picos diminui consideravelmente. Esta queda é devido a complexação do chumbo e do cádmio pelo EDTA. A concentração de EDTA escolhida foi de  $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ , sendo o excesso do complexante usado para que todos os metais interferentes na corrente do tálio pudessem ser complexados com segurança.

### 3.10 Projeto da análise sequencial

A ideia inicial deste trabalho era desenvolver um método para determinar sequencialmente e/ou simultaneamente o maior número de

contaminantes metálicos em fertilizantes possíveis em apenas uma análise. Os íons Zn(II), Cd(II), Tl(I), Pb(II), Bi(III), Sb(III) e Ag(I) foram selecionados e analisados por voltametria de redissolução anódica. Já o U(VI) foi analisado por voltametria de redissolução adsorviva. A prioridade foi dada para os analitos que podem ser determinados pela ASV, visto que esta é uma técnica mais simples que a AdSV por não ser necessário o uso de complexante para acumular o analito no eletrodo.

Como o objetivo do trabalho é a determinação de diversos analitos de forma simples e em uma única análise, acredita-se que quanto menos modificações na solução, como a mudança de pH, adição de complexantes ou de agentes precipitantes, forem requeridas maior será a chance de sucesso. Assim, primeiramente os sinais dos analitos, possíveis de serem detectados pela ASV, foram investigados e de preferência em solução de mesmo pH.

Nos estudos iniciais empregou-se o eletrodo de carbono vítreo para a detecção de Ag(I), Bi(III) e Sb(III) e para a detecção de Zn(II), Cd(II), Pb(II) e Tl(I) o eletrodo de filme de bismuto depositado *in situ*, na concentração de 30  $\mu\text{g L}^{-1}$ , foi utilizado. O BiFE *ex situ* foi usado na detecção de U(VI).

Os analitos Zn(II), Cd(II), Pb(II) e Ag(I) foram determinados individualmente e simultaneamente. A determinação de Tl(I) foi investigada na presença de Cd(II) e Pb(II) e também individualmente. Já os íons Sb(III) e Bi(III) foram determinados separadamente e simultaneamente. A determinação de U(VI) sequencialmente com Cd(II) e Pb(II) foi reportado e desta forma a incorporação de mais analitos na metodologia da análise foi investigada.<sup>83</sup>

Os íons Zn(II), Sb(III) e Bi(III) foram inicialmente selecionados, no entanto durante o desenvolvimento do método não foi possível incluí-los na análise sequencial, devido aos problemas relatados a seguir. Na tabela 4.1 são apresentadas as condições experimentais para a detecção destes três íons.

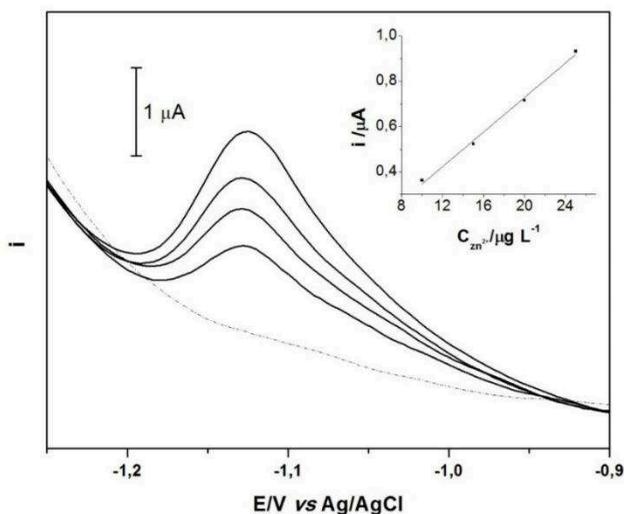
**Tabela 4.1:** Condições experimentais para a detecção dos analitos.

Analito	$E_{pc}$ (V)	$t_{pc}$ (s)	$f$ (Hz)	$\nu$ ( $\text{mV s}^{-1}$ )	$\Delta E_s$ (mV)	$a$ (mV)
Zn(II)	-1,3	60	40	-	10	40
Bi(III)	-1,1	60		40	10	70
Sb(III)	-1,1	60		40	10	70

O zinco é um metal que pode ser detectado com sucesso tanto em GCE quanto em BiFE. Nos voltamogramas obtidos, mostrado na Figura 4.19, pode-se verificar que o pico de oxidação para este metal ocorre em  $-1,12$  V.

A detecção de Zn(II) só é possível ao se aplicar sobrepotenciais para a pré-concentração acima de  $-1,3$  V. Potenciais muito negativos não são adequados, pois podem provocar o desprendimento de hidrogênio dependendo do material do eletrodo, provocando a formação de cavidades, assim o filme formado é danificado e não pode se garantir uniformidade na quantidade de analito depositada.

**Figura 4.19:** Voltamogramas de SWASV para zinco em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com BiFE *in situ*. Parâmetros limpeza:  $E_c = 0 \text{ V}$  e  $t_c = 20 \text{ s}$ . Outras condições experimentais estão listadas na Tabela 4.1. Canto superior direito: curva de calibração para zinco.



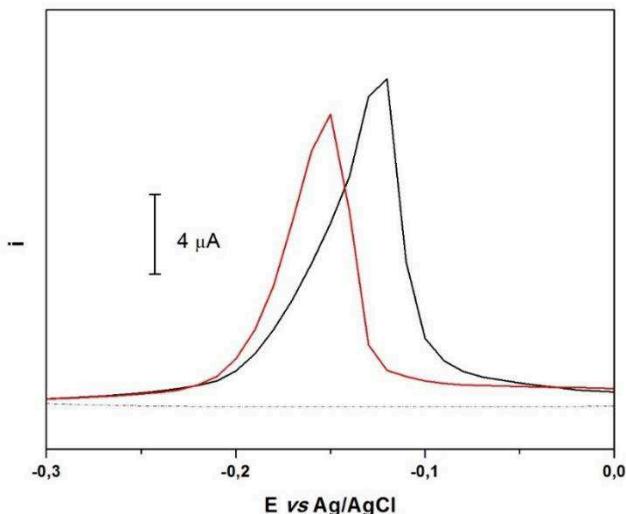
Verificou-se que a intensidade da corrente do pico aumentou linearmente com a concentração de Zn(II) adicionada, obtendo-se uma boa curva de calibração no intervalo de concentração experimentado. A curva, apesar de não otimizada, apresentou excelente linearidade com um coeficiente de correlação de 0,9967.

O Zn(II) é um metal que pode estar presente em amostras de fertilizantes fosfatados e apesar de não ser um elemento tóxico, pode-se

mostrar como um interferente nas análises. Este metal não foi incluído no método proposto pois em concentrações acima de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  interferiu na intensidade de corrente do complexo urânio-cupferron. Outro problema em incluir esse metal na análise sequencial é o alto potencial requerido para a pré-concentração. Como a deposição do zinco precisa ocorrer em potenciais maiores que  $-1,3 \text{ V}$  foi constatado que isso interferia negativamente na repetitividade do cádmio e chumbo, visto que nesse potencial há a formação de cavidades de hidrogênio que podem resultar numa deposição irregular dos metais na etapa de pré-concentração.

O antimônio e o bismuto apresentam picos de oxidação próximos e a determinação ou detecção desses íons não pode ser realizada em conjunto. A Figura 4.20 apresenta os voltamogramas de onda quadrada obtidos para  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  de Bi(III) e Sb(III) em uma solução de HCl  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ . O potencial de pico de oxidação do Sb(III) foi registrado em  $-0,131 \text{ V}$ , já o do Bi(III) em  $-0,147 \text{ V}$ .

**Figura 4.20:** Voltamogramas de pulso diferencial para  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  de Bi(III) (—) e Sb(III) (—) em HCl  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  com GCE. Os parâmetros estão indicados na Tabela 4.1



A análise de Sb(III) e Bi(III), observa-se que há sobreposição dos picos e a determinação de qualquer um desses metais estará

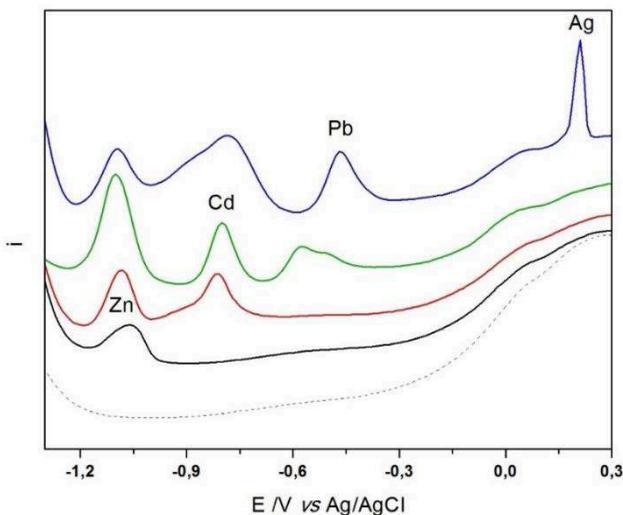
comprometida neta condição. Como o eletrodo de trabalho utilizado no desenvolvimento do método é a base de bismuto a quantificação de antimônio é prejudicada.

O antimônio não foi incluído na análise primeiro devido ao potencial de pico e segundo pela necessidade de se empregar soluções de pH muito baixo e de preferência em um meio onde a concentração de cloreto seja alta. Esta condição se faz necessária pois os íons de Sb(III) não são estáveis em soluções aquosas e hidrolisam facilmente, assim um meio fortemente ácido garantirá a solubilidade do íon e com a adição de cloretos, clorocomplexos são formados com o Sb(III) conferindo estabilidade.<sup>108,109</sup>

#### **4.4.1 *Influência da prata na análise***

Foi verificado que a Ag(I) pode interferir no sinal analítico dos íons Zn(II), Cd(II) e Pb(II), assim foi estudado a melhor condição para a análise. Ao se adicionar Ag(I) os sinais dos analitos são distorcidos, conforme pode se verificar na Figura 4.21. Portanto, a determinação de Zn(II), Cd(II) e Pb(II) em GCE fica condicionada à concentração de Ag(I). O mesmo ocorre quando se utiliza o BiFE, a presença, em determinadas concentrações, de prata não permite que outros metais como o Zn(II), Cd(II), Pb(II) e o Tl(I) sejam determinados, já que a prata forma uma liga muito estável com o bismuto e o bismuto tem preferência em se associar à prata do que com os outros metais.

**Figura 4.21:** Interferência de prata no sinal analítico de outros analitos. SWV para zinco, cádmio, chumbo e prata em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com GCE. Parâmetros SWASV:  $f = 20 \text{ Hz}$ ,  $a = 25 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ ;  $E_d = -1,3 \text{ V}$ ,  $t_d = 60 \text{ s}$ ,  $E_c = 0,5 \text{ V}$  e  $t_c = 20 \text{ s}$ . Adição sucessiva de  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  de Zn(II) (—), Cd(II) (—), Pb(II) (—) e  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ag(I) (—).



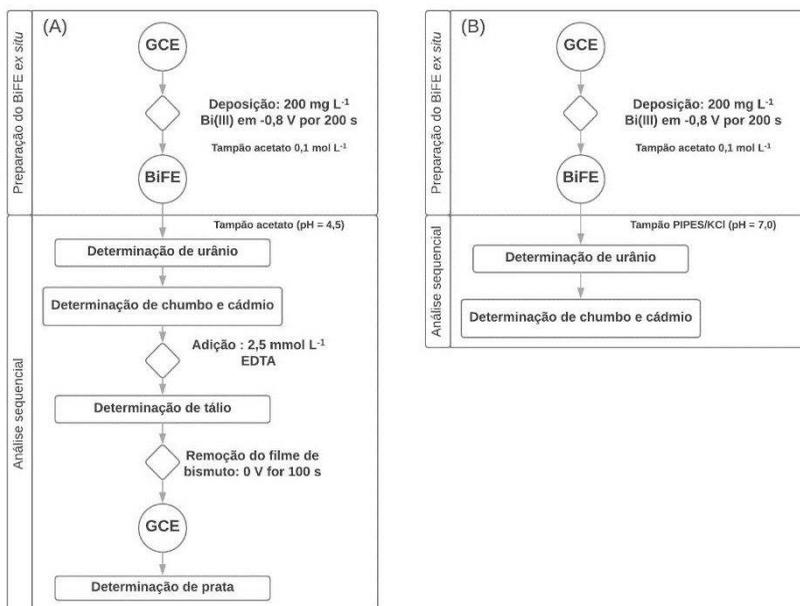
## 4.5 Protocolo da análise sequencial

Este trabalho traz um grande diferencial na determinação de metais em fertilizantes ao unificar a determinação de metais como prata, chumbo e cádmio, já bastante estudados individualmente com o tálcio e o urânio em uma análise sequencial que permite a determinação destes em uma única alíquota de amostra de forma rápida, seletiva e principalmente sensível.

Algumas adversidades foram encontradas e soluções para tal foram levantadas e experimentalmente comprovadas. O objetivo deste trabalho foi sugerir um método para a determinação desses metais de uma forma simplificada para que pudesse ser utilizada em indústrias e por órgãos de fiscalização no monitoramento desses contaminantes em insumos como o fertilizante e como a verificação em locais possivelmente contaminados como águas de rios, lagoas e poços próximo a lavouras. A portabilidade e o baixo custo dos equipamentos utilizados pelo método proposto são um

destaque, assim como a facilidade de produção e a sensibilidade do eletrodo. Para complementar essas qualidades, a análise sequencial foi pensada de modo que a execução pudesse ser realizada rapidamente característica valiosa, principalmente em indústrias.

**Figura 4.22:** (A) Método desenvolvido no presente trabalho e (B) Método desenvolvido anteriormente<sup>93</sup>.



Quando uma análise sequencial é sugerida, é mandatório que os analitos determinados na primeira etapa não interfiram na etapa seguinte. Neste método, urânio, cádmio, chumbo e tálio foram determinados com o eletrodo de filme de bismuto e a prata com o eletrodo de carbono vítreo. Para o desenvolvimento do método o trabalho desenvolvido anteriormente foi utilizado como base o trabalho do grupo previamente reportado.<sup>83</sup> A sequência de análise dos dois trabalhos é mostrada na Figura 4.22. Resumo comparativo entre as etapas para a análise sequencial.

A sequência mostrada na Figura 4.22 – A foi fruto de diversas questões. Uma das mais importantes foi a ordem de determinação. Como mencionado no tópico anterior, a prata é um interferente na análise de cádmio, chumbo e tálio, dessa forma esses três metais devem ser determinados antes da prata.<sup>23</sup> Caso o procedimento se iniciasse pela prata, seria necessário adicionar um agente complexante que diminuísse essa interferência, como o selênio. O selênio forma um composto estável com a prata ( $\text{Ag}_2\text{Se}$ ), porém altas concentrações de selênio levam à formação de ligações do tipo Se – Se o que iria novamente tornar a prata disponível e um possível interferente.<sup>110</sup> Assim, a prata foi o último metal a ser determinado.

A oxidação da prata ocorre em um potencial positivo e não há formação de filme metálico de bismuto. Assim, é necessário limpar o eletrodo para garantir a repetitividade do sinal da prata. Para tal, antes da determinação da prata, um potencial foi aplicado para a remoção de qualquer composto presente na superfície do eletrodo que pudesse interferir na análise.

O urânio foi escolhido para ser determinado na primeira etapa com o BiFE. Como o urânio é determinado na presença de um complexo que também pode complexar o cádmio<sup>111</sup> e o chumbo<sup>112</sup>, altas concentrações desses dois metais poderiam influenciar negativamente no sinal do urânio gerando picos próximos ao do urânio e acarretando na diminuição da corrente desse último, assim, preferiu-se determinar o urânio antes do cádmio e chumbo.

O tálio sofre interferências do sinal do cádmio e do chumbo; apesar de sua contribuição na corrente desses ser muito pequena o contrário não é verdade.<sup>23</sup> Assim, para a determinação do tálio o EDTA, um complexante capaz de formar complexos com o cádmio e o chumbo e não formar com o tálio foi adicionado.<sup>102</sup> Salienta-se que o EDTA não interfere na determinação da prata.

Em função destas considerações e exaustivos testes o método foi desenvolvido. Primeiramente o BiFE foi formado e o urânio foi determinado em uma varredura catódica por AdSV na presença de cupferron. A determinação de cádmio e chumbo foi realizada na sequência por ASV. Adicionou-se EDTA para suprimir totalmente o sinal de cádmio e chumbo e o tálio pode ser determinado na mesma janela eletroquímica por ASV. O filme de bismuto foi removido da superfície do eletrodo de carbono vítreo eletroquimicamente. A prata foi determinada por ASV com a aplicação de um potencial mais negativo que seu potencial de redução, porém não tão negativo que levasse à formação do BiFE, pois durante a redissolução do bismuto poderia ocorrer o

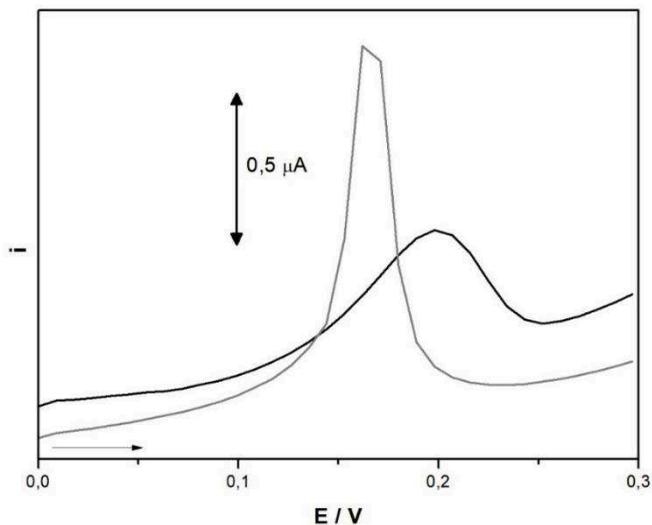
desprendimento da prata acarretando em baixa repetitividade do sinal. Após a escolha da sequência a técnica de redissolução foi escolhida e os parâmetros foram otimizados.

## 4.6 Escolha dos parâmetros da técnica

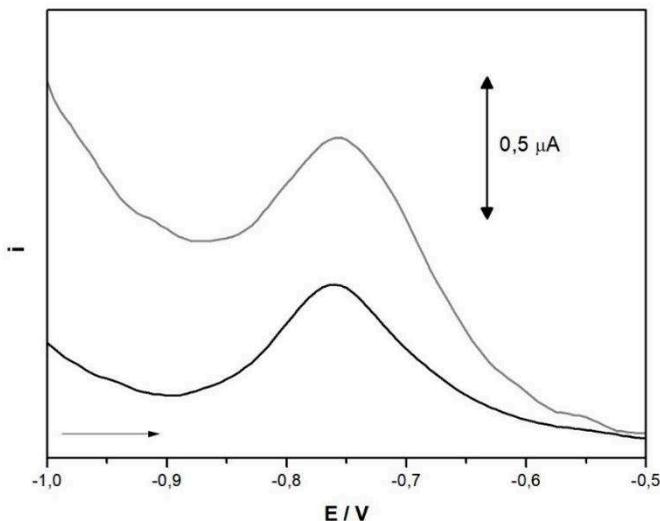
### 4.6.1 Escolha da técnica de redissolução

As técnicas voltamétricas para redissolução mais sensíveis são a voltametria de pulso diferencial e a voltametria de onda quadrada.<sup>69</sup> Ambas foram testadas após uma breve otimização. O perfil voltamétrico obtido para o urânio, chumbo e cádmio foi o mesmo observado em outros trabalhos.<sup>83</sup> O sinal obtido para o urânio utilizando a voltametria de pulso diferencial apresenta melhor definição em relação a SWV, pois como o processo redox do urânio é irreversível e lento e, como a técnica de SWV é mais rápida, há a deformação do pico de redução. Já a corrente obtida para o cádmio e chumbo foi maior na SWV do que na DPV, o mesmo foi observado para os outros metais determinados por ASV como apresentado nas Figuras 4.23 e 4.24.

**Figura 4.23:** Perfil voltamétrico de  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  de prata nas técnicas DPV (—) e SWV (---) em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Parâmetros ASV:  $E_d = -0,2 \text{ V}$ ;  $t_d = 100 \text{ s}$ ;  $E_c = 0,3 \text{ V}$ ;  $t_c = 60 \text{ s}$   $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ ;  $f = 50 \text{ Hz}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ .



**Figura 4.24:** Perfil voltamétrico de  $40 \mu\text{g L}^{-1}$  de tálio nas técnicas DPV ( ) e SWV (—) em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Parâmetros ASV:  $E_d = -1,1 \text{ V}$ ;  $t_d = 60 \text{ s}$ ;  $E_c = -0,5 \text{ V}$ ;  $t_c = 60 \text{ s}$ ;  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 70 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ ;  $f = 70 \text{ Hz}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ .



Como podemos observar nos voltamogramas das Figuras 4.23 e 4.24 a intensidade do sinal usando a técnica de SWV é maior que a DPV. Na ASV o analito já se encontra depositado na superfície do eletrodo e não precisa se difundir para o eletrodo. A SWV é aplicada com melhores resultados para processos redox reversíveis, como no caso do tálio, chumbo, cádmio e prata. Porém a técnica de DPV foi escolhida para o andamento do trabalho pois apresentou uma melhor repetitividade do sinal. Esta característica foi considerada mais importante do que o aumento da corrente.

#### **4.6.2 Otimização dos parâmetros da técnica de voltametria de redissolução adsorptiva para a determinação de urânio**

##### **4.6.2.1 Parâmetros da etapa de pré-concentração**

Os parâmetros de pré-concentração investigados na determinação de urânio foram o potencial e o tempo de acúmulo do complexo na superfície do eletrodo e a necessidade de uma etapa de limpeza para a

remoção do complexo adsorvido na superfície do eletrodo, garantindo assim, a renovação da superfície do BiFE a cada análise.

A influência do potencial de acumulação ( $E_d$ ) na intensidade de corrente do complexo urânio-cupferron foi avaliada. Observou-se que potenciais menos negativos tem a influencia positivamente na intensidade do pico do complexo. Pode-se concluir que, quanto mais próximo o potencial de acumulação do potencial de pico do urânio, menor será a quantidade de complexo adsorvido na superfície do eletrodo.<sup>91</sup> Assim, o potencial de -0,4 V foi escolhido, valor este muito próximo já reportado pelo grupo.<sup>67,83</sup> Esse potencial é o menos negativo que pode ser utilizado de forma segura para que não haja a remoção ou danos ao filme de bismuto depositado na superfície do eletrodo.

O tempo de deposição ( $t_d$ ) pode ser variado para abranger diferentes faixas de concentração do analito, pois ele influencia diretamente na quantidade de material que será adsorvido na superfície do eletrodo. A corrente de pico do urânio é proporcional ao tempo de acúmulo, conforme já relatado em estudos prévios.<sup>67,83</sup> A intensidade da corrente do complexo urânio-cupferron aumentou linearmente até aproximadamente 250 segundos, com aumento menos acentuado até 450 segundos.

O estudo da necessidade de uma limpeza eletroquímica foi realizado; porém, observou-se que a mesma não seria necessária uma vez que o complexo não fica adsorvido na superfície do eletrodo após a etapa de redissolução. Foram realizadas varreduras consecutivas, sem uma etapa de limpeza, e observou-se que a precisão das medidas foi ótima. Isso ocorre, pois uma velocidade lenta foi utilizada na DPV e permitiu que todo o analito adsorvido fosse redissolvido sem a necessidade adicional de uma etapa de limpeza. Dessa forma, não foi necessária uma etapa de limpeza para a determinação de urânio.

#### **4.6.2.2 Parâmetros da etapa de redissolução**

A voltametria de pulso diferencial foi escolhida como o modo de redissolução do complexo urânio-cupferron que foi adsorvido na superfície do eletrodo na etapa de pré-concentração. A otimização dos parâmetros da técnica fornece melhores respostas para os analitos conferindo sensibilidade ao método. Os parâmetros otimizados da DPV foram: velocidade de varredura ( $v$ ), amplitude ( $a$ ) e incremento ( $\Delta E_s$ ). A intensidade de corrente do pico de redução e o perfil voltamétrico foram acompanhados. Nenhuma mudança significativa foi observada no voltamograma de redução do urânio durante esta etapa e dessa forma os

parâmetros foram selecionados com base na intensidade de corrente. A otimização foi univariada, onde primeiramente a velocidade ótima foi definida seguida da amplitude e do incremento.

A velocidade de varredura na DPV geralmente assume valores baixos, visto que em velocidades maiores ocorre uma perda de resolução do voltamograma.<sup>113</sup> À medida que a velocidade de varredura aumenta se observa um aumento na corrente de redução do complexo de urânio; este aumento ocorre até a velocidade de  $35 \text{ mV s}^{-1}$  então, a corrente começa a decrescer. O decréscimo na corrente, apesar de ser pequeno é influenciado pelo sinal do cupferron. Assim a velocidade considerada ótima e utilizada no método foi de  $35 \text{ mV s}^{-1}$ , apresentando comportamento muito semelhante àquele utilizado em estudos prévios conduzidos pelas autoras em outras condições de pH e eletrólito suporte.<sup>67,83</sup>

A otimização da amplitude foi realizada entre 10 e 70 mV. Este parâmetro tem influência direta na corrente de pico; porém, o aumento da amplitude também acarreta o alargamento da base do pico.<sup>56</sup> À medida que a amplitude aumenta a corrente aumenta, quando o valor de 50 mV é atingido um decréscimo da corrente é observado. Assim o valor de 50 mV foi selecionado por fornecer maior sensibilidade para o método. Em estudos prévios conduzidos pelas autoras em outras condições de pH e eletrólito suporte,<sup>67,83</sup> foi utilizada uma amplitude de pulso de 75 mV.

O incremento é um parâmetro limitado pela velocidade e neste trabalho foi estudado na faixa de 5 a 11 mV. A maior intensidade de sinal foi obtida para 9 mV, sendo este valor selecionado para a determinação do complexo de urânio.

A Tabela 4.2 apresenta os parâmetros otimizados da etapa de pré-concentração e redissolução para o complexo urânio-cupferron em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (pH=4,5).

**Tabela 4.2:** Parâmetros da etapa de pré-concentração e de redissolução para a determinação de urânio.

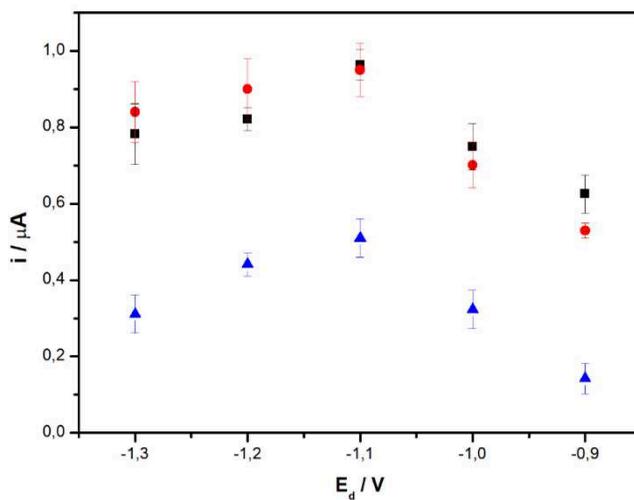
Parâmetros	Valores
Potencial de deposição (V)	-0,4
Potencial de limpeza (V)	-
Tempo de limpeza (s)	-
Velocidade ( $\text{mV s}^{-1}$ )	35
Amplitude (mV)	50
Incremento (mV)	9

### 4.6.3 Otimização dos parâmetros da técnica de voltametria de redissolução anódica para a determinação de cádmio, chumbo e tálio

#### 4.6.3.1 Parâmetros da etapa de pré-concentração

Foram investigados os seguintes parâmetros de pré-concentração para a determinação de tálio, cádmio e chumbo: potencial e tempo de deposição e potencial e tempo de limpeza. Ao contrário do que foi visto para o complexo de urânio, a limpeza na ASV é um parâmetro fundamental pois garante a repetitividade da resposta. Nesta técnica nem sempre todo o metal depositado na superfície do eletrodo é oxidado na etapa de redissolução; caso a remoção do analito não seja total pode ocorrer a deposição irregular do analito na próxima análise. No que diz respeito à etapa de deposição, a Figura 4.25 apresenta a influência dos potenciais de deposição na corrente de tálio, cádmio e chumbo.

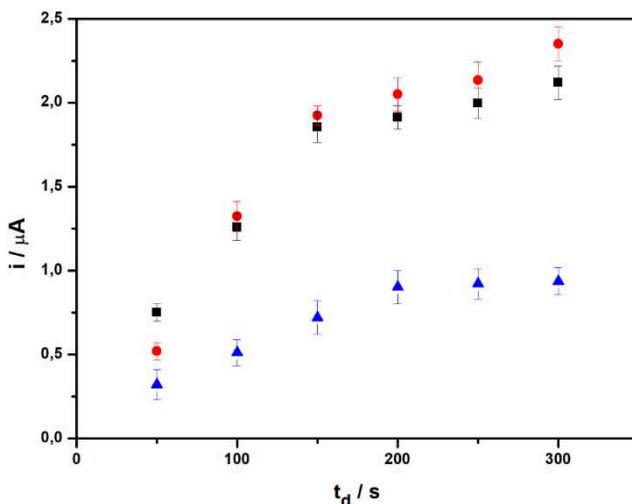
**Figura 4.25:** Potencial de deposição e variação de corrente de  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  de tálio ( $\blacktriangle$ ), cádmio ( $\blacksquare$ ) e chumbo ( $\bullet$ ) em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Parâmetros ASV:  $t_d = 60 \text{ s}$  (Cd, Pb) e  $100 \text{ s}$  (Tl);  $E_c = -0,4 \text{ V}$ ,  $t_c = 100 \text{ s}$ ;  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 70 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ .



Acompanhando o gráfico da Figura 4.25, verifica-se que potenciais menos negativos não são tão eficientes, principalmente para cádmio e tálio, pois a deposição desses metais necessita de potenciais mais negativos que de sua redução, aproximadamente  $-0,8$  V. O potencial de deposição que apresentou melhor resultado para o cádmio, o chumbo e o tálio foi de  $-1,1$  V, o mesmo utilizado em trabalhos já reportado pelo grupo. Quando potenciais mais negativos são aplicados o valor de corrente sofre uma queda, provavelmente ocasionada por uma deposição ineficiente dos analitos, visto que a formação de hidrogênio afeta negativamente a área para deposição.<sup>101</sup>

Na Figura 4.26 a influência do tempo de deposição pode ser observada para os sinais de cádmio, chumbo e tálio.

**Figura 4.26:** Tempo de deposição e variação de corrente para  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  de tálio ( $\blacktriangle$ ) e  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  de cádmio ( $\blacksquare$ ) e chumbo ( $\bullet$ ) em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Parâmetros DPASV:  $E_d = -1,1$  V;  $E_c = -0,4$  V,  $t_c = 100$  s;  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 70 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$



O tempo de deposição é proporcional à quantidade de material que será depositado na superfície do eletrodo e dessa forma pode-se observar uma correlação positiva entre a intensidade do sinal e o tempo de deposição. Para cádmio e chumbo a corrente aumenta significativamente até o tempo de deposição de 150 segundos e após este ainda é observável

um aumento da corrente com o tempo, porém menor do que observado para tempos até 150 s.

Para tálio a saturação ocorre em 200 segundos, até este tempo a corrente aumenta com uma menor inclinação do que a obtida para o cádmio e o chumbo antes do *plateau* ser atingido. A variação do tempo de deposição permite conseguir adequar o método para a concentração de analito na amostra; esse parâmetro não é fixo e este estudo visa compreender quando ocorre a saturação do eletrodo e a faixa de concentração adequada para cada tempo de deposição.

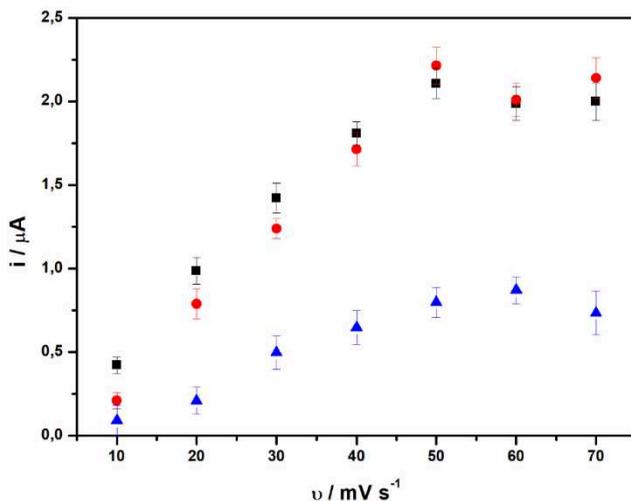
A limpeza foi realizada para os três analitos, pois a etapa de redissolução não foi suficiente para a remoção dos analitos depositados na sua forma metálica da superfície do eletrodo. Os parâmetros de limpeza selecionados foram de -0,5 V por 50 s, estes são suficientes para garantir a repetitividade do sinal para os três analitos, onde não foi observada uma variação significativa mesmo após cinco medidas de cada analito.

#### **4.6.3.2 Parâmetros da etapa de redissolução**

Para a redissolução de tálio, cádmio e chumbo a DPV foi selecionada por ser a técnica com melhor repetitividade, essa característica garante a precisão dos dados obtidos. Para que a DPV se torne mais sensível é possível otimizar parâmetros como a velocidade de varredura, a amplitude e o incremento. Neste trabalho estes parâmetros foram estudados através da otimização univariada.

O primeiro parâmetro a ser otimizado foi a velocidade de varredura e na Figura 4.27 é possível verificar como a corrente do pico de oxidação dos três metais varia à medida que a velocidade é alterada.

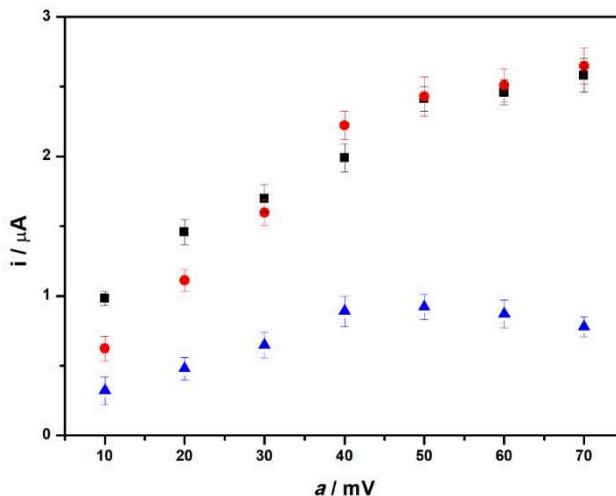
**Figura 4.27:** Velocidade de varredura e corrente de pico de oxidação de  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  de tálio ( $\blacktriangle$ ), cádmio ( $\blacksquare$ ) e chumbo ( $\bullet$ ). Parâmetros AdSV:  $E_d = -1,1 \text{ V}$ ;  $t_d = 100 \text{ s}$ ;  $E_c = -0,5 \text{ V}$ ,  $t_c = 100 \text{ s}$ ;  $a = 70 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ .



Analisando a Figura 4.27 se verifica um aumento na corrente de oxidação do cádmio e do chumbo até a velocidade de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Para o tálio a velocidade ótima é de  $60 \text{ mV s}^{-1}$  sendo que após essa uma ligeira queda de corrente foi observada. Uma condição de compromisso foi escolhida para a redissolução destes três analitos. Assim a velocidade de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  foi a que ofereceu um melhor compromisso na sensibilidade para o cádmio, o tálio e o chumbo, sendo essa escolhida para a sequência dos estudos.

A amplitude foi estudada na faixa de 10 a 70 mV para os três analitos e a intensidade de corrente do pico de oxidação é apresentada na Figura 4.28.

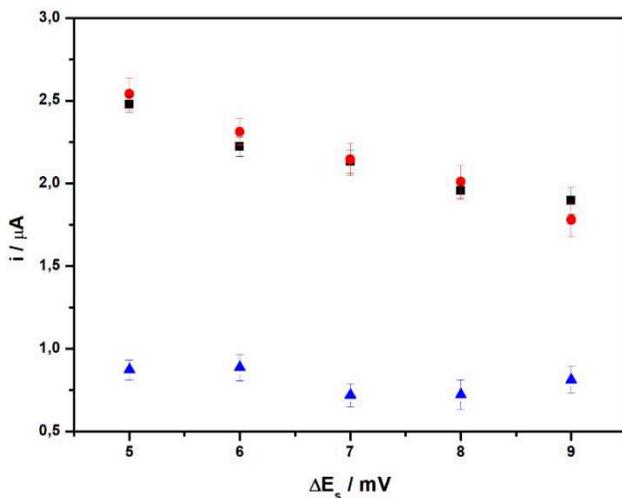
**Figura 4.28:** Amplitude e corrente de pico de oxidação de  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  de tálio ( $\blacktriangle$ ), cádmio ( $\blacksquare$ ) e chumbo ( $\bullet$ ). Parâmetros DPAdSV:  $E_d = -1,1 \text{ V}$ ;  $t_d = 100 \text{ s}$ ;  $E_c = -0,5 \text{ V}$ ,  $t_c = 100 \text{ s}$ ;  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ .



A intensidade de corrente aumentou gradativamente para o cádmio e para o chumbo com o aumento da amplitude; para o tálio, esse aumento ocorreu até o valor de 50 mV, após este uma queda foi observada. O valor de 50 mV foi selecionado para os estudos seguintes.

O último parâmetro da técnica otimizado foi o incremento. A Figura 4.29 apresenta o comportamento da corrente de pico dos analitos em função do incremento.

**Figura 4.29:** Incremento e corrente de pico de oxidação  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  de tálio ( $\blacktriangle$ ), cádmio ( $\blacksquare$ ) e chumbo ( $\bullet$ ). Parâmetros ASV:  $E_d = -1,1 \text{ V}$ ;  $t_d = 100 \text{ s}$ ;  $E_c = -0,5 \text{ V}$ ,  $t_c = 100 \text{ s}$ ;  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$  e  $a = 50 \text{ mV}$ .



O incremento, ao contrário da amplitude apresentou uma queda para o cádmio e o chumbo à medida que o seu valor era aumentado, o decréscimo na intensidade do pico pode ocorrer pois com o aumento do incremento, aumenta o intervalo de potencial em que o voltamograma é registrado e com isso, algum ponto pode ser perdido. Nenhum comportamento de tendência foi observado para o tálio, assim o valor selecionado de incremento foi de 5 mV para a determinação de cádmio, chumbo e tálio.

A Tabela 4.3 apresenta os parâmetros ótimos da etapa de pré-concentração e redissolução para cádmio, chumbo e tálio em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$

**Tabela 4.3:** Parâmetros da etapa de pré-concentração e de redissolução para a determinação de chumbo, cádmio e tálio

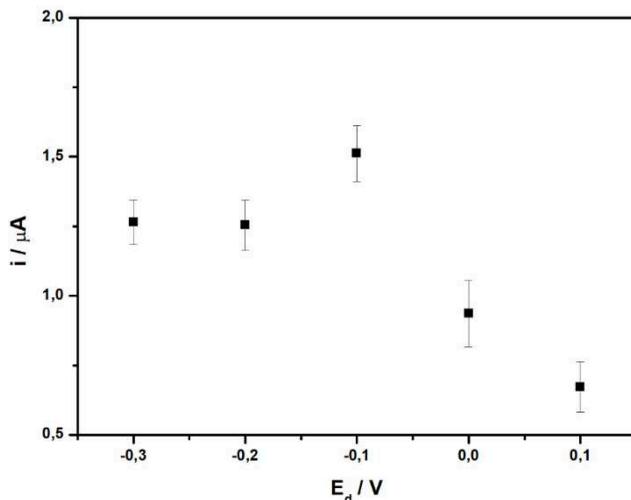
Parâmetros	Valores
Potencial de deposição (V)	-1,1
Potencial de limpeza (V)	-0,5
Tempo de limpeza (s)	50
Velocidade (mV s <sup>-1</sup> )	50
Amplitude (mV)	50
Incremento (mV)	5

#### *4.6.4 Otimização dos parâmetros da técnica de voltametria de redissolução anódica para a determinação de prata*

##### **4.6.4.1 Parâmetros da etapa de pré-concentração**

A prata é determinada por ASV e, assim como no caso do tálio, cádmio e chumbo os parâmetros avaliados na etapa de pré-concentração foram o potencial e tempo de deposição e o potencial ( $E_c$ ) e o tempo de limpeza ( $t_c$ ). Na Figura 4.30 é apresentado o comportamento da corrente de oxidação da prata com a variação do potencial de deposição.

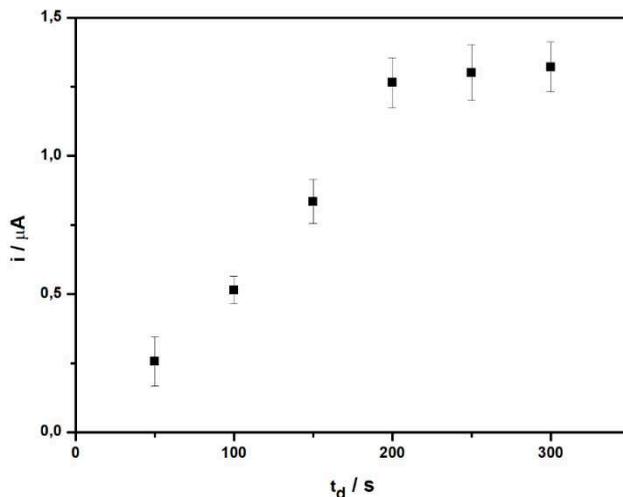
**Figura 4.30:** Potencial de deposição e corrente de pico de oxidação para  $40 \mu\text{g L}^{-1}$  de prata em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Parâmetros ASV:  $t_d = 100 \text{ s}$ ;  $E_c = 0,3 \text{ V}$ ;  $t_c = 60 \text{ s}$ ;  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ .



Observa-se que quanto mais próximo é o potencial de deposição de  $-0,1 \text{ V}$  maior é a intensidade de corrente gerada pela oxidação da prata. Como já mencionado é necessário que ocorra a redução da prata para que a mesma seja depositada no eletrodo e isso ocorre sempre em potenciais mais negativos que a redução, ou seja, mais negativos que  $0 \text{ V}$ . O decréscimo visualizado em potenciais mais negativos que  $-0,1 \text{ V}$  pode decorrer por uma eventual deposição de bismuto, presente em solução, que afeta negativamente o sinal da prata ocasionando um desprendimento da prata metálica sem que a mesma tenha sido oxidada. O potencial de  $-0,1 \text{ V}$  foi selecionado para a deposição da prata, pois este é um potencial suficientemente negativo para a redução do analito, que ocorre em potencial de  $0 \text{ V}$ , e suficientemente positivo para que não ocorra a interferência do bismuto.

A quantidade de material depositada na superfície do eletrodo pode ser alterada com o tempo de deposição. Uma correlação positiva entre a intensidade do sinal da prata e o tempo de deposição pode ser observada como é mostrado na Figura 4.31.

**Figura 4.31:** Tempo de deposição e corrente de pico de oxidação de  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  de prata em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Parâmetros ASV:  $E_d = -0,1 \text{ V}$ ;  $E_c = 0,3 \text{ V}$ ;  $t_c = 60 \text{ s}$ ;  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ .



A saturação do eletrodo de carbono vítreo ocorre em 200 segundos, após este tempo não é possível observar um aumento significativo da corrente da prata. A prata é um metal bastante sensível e nos primeiros segundos de deposição já é possível notar um grande aumento na corrente do pico de oxidação. Foi possível estudar a faixa de concentração adequada para cada tempo de deposição e este estudo é mostrado nos próximos tópicos.

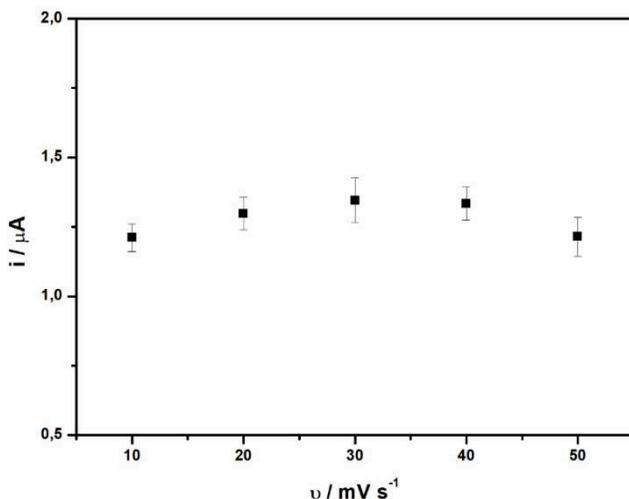
A etapa de limpeza é necessária para a remoção da prata metálica que possivelmente possa estar depositada no eletrodo, para tal um potencial de  $0,3 \text{ V}$  foi aplicado por 60 segundos e com isso foi possível renovar a superfície do eletrodo de carbono vítreo garantindo a remoção do metal remanescente no eletrodo, a repetitividade do sinal da prata foi verificada mesmo após cinco análises consecutivas.

#### **4.6.4.2 Parâmetros da etapa de redissolução**

A redissolução da prata foi realizada empregando a voltametria de pulso diferencial. Nesta técnica parâmetros como a velocidade de varredura, amplitude e incremento podem ser otimizados para conferir

maior sensibilidade ao método. Primeiramente, o estudo da influência da velocidade na corrente de pico da prata foi realizado. Na Figura 4.32, é possível observar a variação da corrente de oxidação da prata em função da velocidade de varredura de potencial.

**Figura 4.32:** Velocidade de varredura de potencial e corrente de pico de oxidação de  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  de prata, em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Parâmetros ASV:  $E_d = -0,1 \text{ V}$ ;  $t_d = 100 \text{ s}$ ;  $E_c = 0,3 \text{ V}$ ;  $t_c = 60 \text{ s}$ ;  $a = 50 \text{ mV s}^{-1}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ .

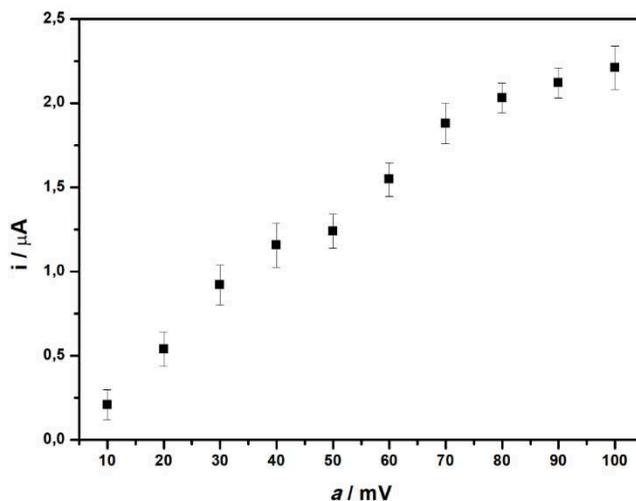


A velocidade de varredura foi estudada entre  $10$  e  $50 \text{ mV s}^{-1}$ ; a maior intensidade de sinal é observada em  $30 \text{ mV s}^{-1}$ , logo esta foi selecionada para estudos posteriores. A amplitude foi o parâmetro que apresentou maior influência na corrente da prata. Na Figura 4.33 é possível ver a relação entre este parâmetro e a intensidade de corrente da prata.

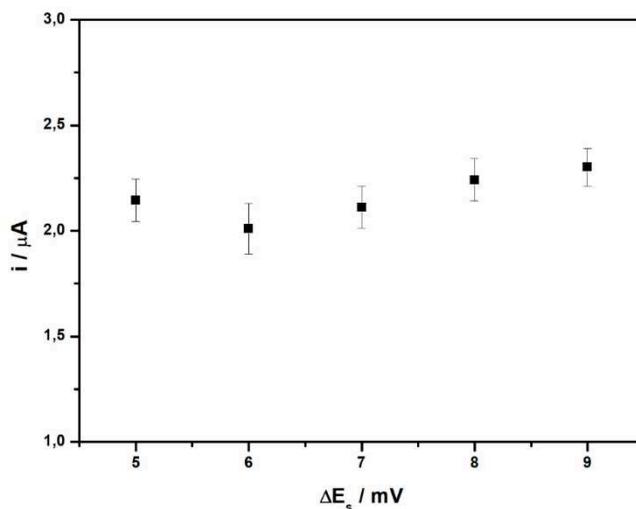
A medida que a amplitude é aumentada ocorre também um acréscimo da corrente de oxidação do analito. A amplitude máxima estudada foi  $100 \text{ mV}$  e este valor foi selecionado para a análise da prata.

O último parâmetro estudado foi o incremento. Assim como a velocidade, o incremento não influenciou fortemente a intensidade de corrente da prata. O valor de  $9 \text{ mV}$  foi escolhido pois apresentou a melhor resposta frente aos outros valores estudados. Na Figura 4.34 o estudo do incremento pode ser observado.

**Figura 4.33:** Amplitude e corrente de pico de oxidação de  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  de prata em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Parâmetros ASV:  $E_d = -0,1 \text{ V}$ ;  $t_d = 100 \text{ s}$ ;  $E_c = 0,3 \text{ V}$ ;  $t_c = 60 \text{ s}$ ;  $\nu = 30 \text{ mV s}^{-1}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ .



**Figura 4.34:** Incremento e corrente de pico de oxidação de  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  de prata em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Parâmetros ASV:  $E_d = -0,1 \text{ V}$ ;  $t_d = 100 \text{ s}$ ;  $E_c = 0,3 \text{ V}$ ;  $t_c = 60 \text{ s}$ ;  $\nu = 30 \text{ mV s}^{-1}$  e  $a = 100 \text{ mV}$ .



A Tabela 4.4 resume os parâmetros ótimos da etapa de pré-concentração e redissolução para prata em tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

**Tabela 4.4:** Parâmetros da etapa de pré-concentração e de redissolução para a determinação de prata.

Parâmetros	Valores
Potencial de deposição (V)	-0,1
Potencial de limpeza (V)	0,3
Tempo de limpeza (s)	60
Velocidade (mV s <sup>-1</sup> )	30
Amplitude (mV)	100
Incremento (mV)	9

#### 4.7 Características analíticas

Após a otimização do método e dos parâmetros das técnicas voltamétricas foram construídas curvas de calibração para os analitos em dois tempos de deposição com a finalidade de diminuir o limite de detecção e apresentar a ampla faixa linear do método.

Os voltamogramas foram registrados utilizando o BiFE *ex situ*, este foi transferido para uma solução tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup> na presença de cupferron na concentração de 0,2 mmol L<sup>-1</sup>.

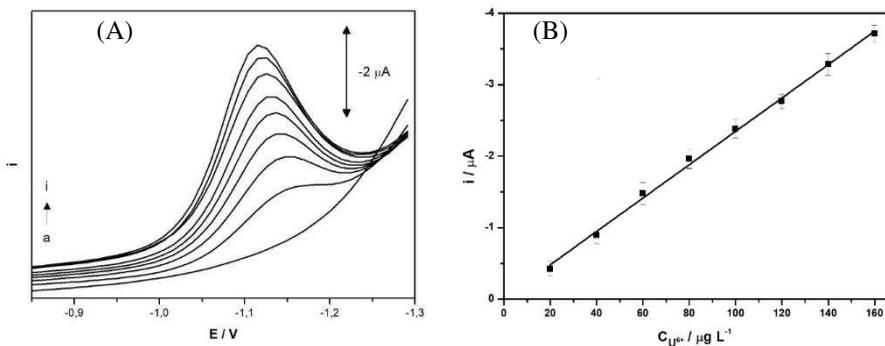
Primeiramente, urânio foi determinado por AdSV na forma do complexo urânio-cupferron onde a redução pode ser observada em aproximadamente -1,1 V. Em seguida cádmio e chumbo foram determinados empregando a ASV, onde o pico do cádmio aparece próximo a -0,8 V e do chumbo próximo a -0,6 V. A adição de EDTA na concentração de 2,5 mmol L<sup>-1</sup> na célula eletroquímica foi realizada, com a total supressão do sinal de cádmio e chumbo. Sequencialmente, tálio foi determinado por ASV apresentando um pico de oxidação em -0,8 V. Então, o BiFE foi removido da superfície do eletrodo de carbono vítreo em 0 V por 100 segundos e a prata foi determinada por ASV onde a oxidação foi observada em aproximadamente 0,2 V.

A determinação de urânio foi investigada na faixa de concentração de 20 a 160 µg L<sup>-1</sup> empregando 60 segundos de deposição. Os voltamogramas obtidos podem ser observados na Figura 4.35 juntamente com a curva de calibração.

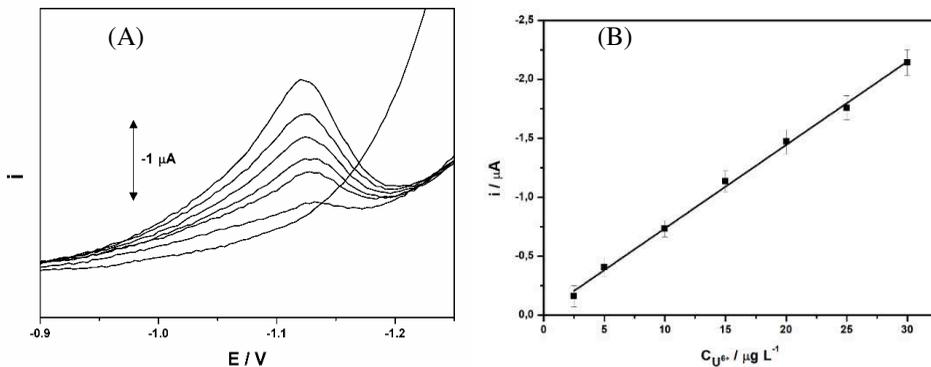
Para aplicações que exigem maior sensibilidade, uma etapa de deposição mais prolongada é recomendada. Desta maneira, com a

finalidade de diminuir o valor do limite de detecção outra faixa de valores de concentração foi investigada para o urânio utilizando o tempo de deposição de 200 segundos; observou-se uma faixa linear entre 2,5 a 30  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Os voltamogramas e a curva de calibração são apresentados na Figura 4.36.

**Figura 4.35:** (A) Voltamogramas de DPAdSV para urânio em tampão acetato 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  na presença de 0,2 mmol  $\text{L}^{-1}$  de cupferron com BiFE *ex situ*. Concentração de urânio em  $\mu\text{g L}^{-1}$ : (a) 0; (b) 20; (c) 40; (d) 60; (e) 80; (f) 100; (g) 120; (h) 140 e (i) 160. Parâmetros DPAdSV:  $E_d = -0,4$  V;  $t_d = 60$  s;  $v = 35$   $\text{mV s}^{-1}$ ;  $a = 50$  mV e  $\Delta E_s = 9$  mV. (B) Curva de calibração para urânio.



**Figura 4.36:** (A) Voltamogramas de DPAdSV para urânio em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  na presença de  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$  de cupferron com BiFE *ex situ*. Concentração de urânio em  $\mu\text{g L}^{-1}$ : (a) 0; (b) 2,5; (c) 5; (d) 10; (e) 15; (f) 20; (g) 25 e (h) 30. Parâmetros DPAdSV:  $E_d = -0,4 \text{ V}$ ;  $t_d = 200 \text{ s}$ ;  $v = 35 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 9 \text{ mV}$ . (B) Curva de calibração para urânio.



Na Tabela 4.5 os parâmetros obtidos a partir das curvas de calibração para o urânio são apresentados.

**Tabela 4.5:** Parâmetros obtidos a partir das curvas de calibração para o urânio.

Analito	$t_d$	Faixa Linear	Coef. Angular	Coef. Linear	Desvio do intercepto	R	LD	LQ
Urânio	60	20-150	0,0233	0,0126	0,0472	0,999	6,1	20,2
	200	2,5-30	0,0707	0,0321	0,0269	0,999	1,1	3,8

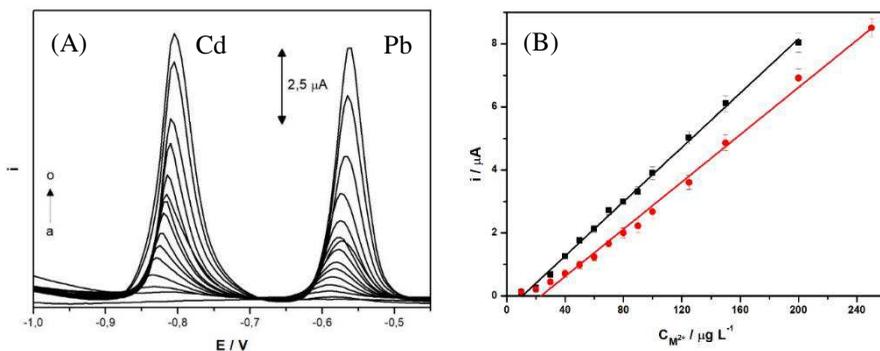
Tempo de deposição ( $t_d/\text{s}$ ); Faixa Linear ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ); Coeficiente angular ( $\mu\text{A L } \mu\text{g}^{-1}$ ); Coeficiente linear ( $\mu\text{A}$ ); Desvio do intercepto ( $\mu\text{A}$ ); Coeficiente de correlação (R); Limite de detecção ( $\text{LD}/\mu\text{g L}^{-1}$ ) e Limite de Quantificação ( $\text{LQ}/\mu\text{g L}^{-1}$ ).

Cádmio e chumbo foram determinados simultaneamente e a concentração foi investigada na faixa de concentração de 10 a  $250 \mu\text{g L}^{-1}$ , para ambos os analitos, empregando 60 segundos de deposição. Os

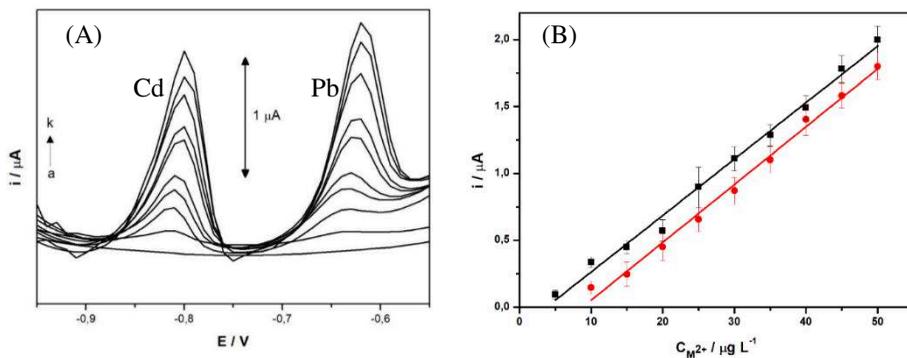
voltamogramas obtidos podem ser observados na Figura 4.37 assim como a curva de calibração.

Outra curva de calibração foi realizada empregando o tempo de deposição de 100 segundos; a faixa linear desta curva foi de 5 a 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  para cádmio e de 10 a 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  para chumbo. Na Figura 4.38 são apresentados os voltamogramas e a curva de calibração para ambos os analitos.

**Figura 4.37:** (A) Voltamogramas de DPASV para cádmio e chumbo em tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup> na presença de 0,2 mmol L<sup>-1</sup> de cupferron com BiFE *ex situ*. Concentração de cádmio e chumbo em  $\mu\text{g L}^{-1}$ : (a) 0; (b) 10; (c) 20; (d) 30; (e) 40; (f) 50; (g) 60; (h) 70; (i) 80; (j) 90; (k) 100; (l) 125; (m) 150; (n) 200 e (o) 250. Parâmetros DPASV:  $E_d = -1,1 \text{ V}$ ;  $t_d = 60 \text{ s}$ ;  $E_c = -0,5 \text{ V}$ ;  $t_c = 50 \text{ s}$ ;  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ . (B) Curva de calibração para cádmio (■) e chumbo (●).



**Figura 4.38:** (A) Voltamogramas de DPASV para cádmio e chumbo em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  na presença de  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$  de cupferron com BiFE *ex situ*. Concentração de cádmio e chumbo em  $\mu\text{g L}^{-1}$ : (a) 0; (b) 5; (c) 10; (d) 15; (e) 20; (f) 25; (g) 30; (h) 35; (i) 40; (j) 45 e (k) 50. Parâmetros DPASV:  $E_d = -1,1 \text{ V}$ ;  $t_d = 100 \text{ s}$ ;  $E_c = -0,5 \text{ V}$ ;  $t_c = 50 \text{ s}$ ;  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ . (B) Curva de calibração para cádmio (■) e chumbo (●).



Um resumo dos parâmetros obtidos a partir de ambas as curvas de calibração é apresentado na Tabela 4.6.

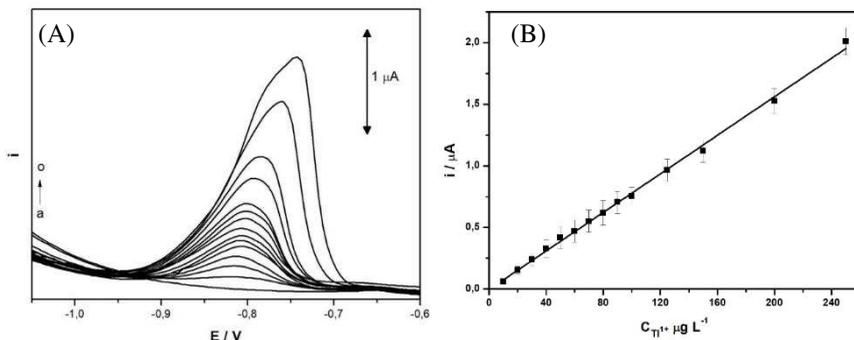
**Tabela 4.6:** Parâmetros obtidos a partir das curvas de calibração para cádmio e chumbo.

Analito	$t_d$	Faixa Linear	Coef. angular	Coef. Linear	Desvio do intercepto	R	LD	LQ
Cádmio	60	10-200	0,0431	-0,454	0,0567	0,999	4,0	13,2
	100	5-50	0,0422	-0,158	0,0396	0,996	2,8	9,4
Chumbo	60	20-250	0,0375	-0,876	0,101	0,997	8,1	27,0
	100	10-50	0,0430	-0,374	0,0438	0,996	3,1	10,2

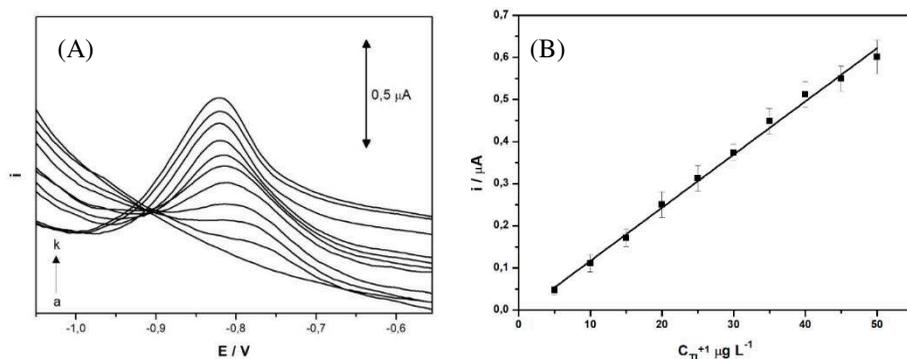
Tempo de deposição ( $t_d/s$ ); Faixa Linear ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ); Coeficiente angular ( $\mu\text{A L } \mu\text{g}^{-1}$ ); Coeficiente linear ( $\mu\text{A}$ ); Desvio do intercepto ( $\mu\text{A}$ ); Coeficiente de correlação (R); Limite de detecção (LD/ $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e Limite de Quantificação (LQ/ $\mu\text{g L}^{-1}$ )

A concentração do tálio foi investigada entre 10 e 250  $\mu\text{g L}^{-1}$  empregando 100 segundos de deposição, bem como entre 5 a 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  utilizando 200 segundos de deposição. Os voltamogramas para estas duas faixas, assim como a curva de calibração, são apresentados nas Figuras 4.39 e 4.40.

**Figura 4.39:** (A) Voltamogramas de DPASV para tálio em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  na presença de  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$  de cupferron com BiFE *ex situ*. Concentração de tálio em  $\mu\text{g L}^{-1}$ : (a) 0; (b) 10; (c) 20; (d) 30; (e) 40; (f) 50; (g) 60; (h) 70; (i) 80; (j) 90; (k) 100; (l) 125; (m) 150; (n) 200 e (o) 250. Parâmetros DPASV:  $E_d = -1,1 \text{ V}$ ;  $t_d = 100 \text{ s}$ ;  $E_c = -0,5 \text{ V}$ ;  $t_c = 50 \text{ s}$ ;  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ . (B) Curva de calibração para tálio.



**Figura 4.40:** (A) Voltamogramas de DPASV para tálio em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  na presença de  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$  de cupferron com BiFE *ex situ*. Concentração de tálio em  $\mu\text{g L}^{-1}$ : (a) 0; (b) 5; (c) 10; (d) 15; (e) 20; (f) 25; (g) 30; (h) 35; (i) 40; (j) 45 e (k) 50. Parâmetros DPASV:  $E_d = -1,1 \text{ V}$ ;  $t_d = 200 \text{ s}$ ;  $E_c = -0,5 \text{ V}$ ;  $t_c = 50 \text{ s}$ ;  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ . (B) Curva de calibração para tálio.



Um resumo dos parâmetros extraídos das curvas de calibração nas Figuras 4.39 e 4.40 é mostrado na Tabela 4.7.

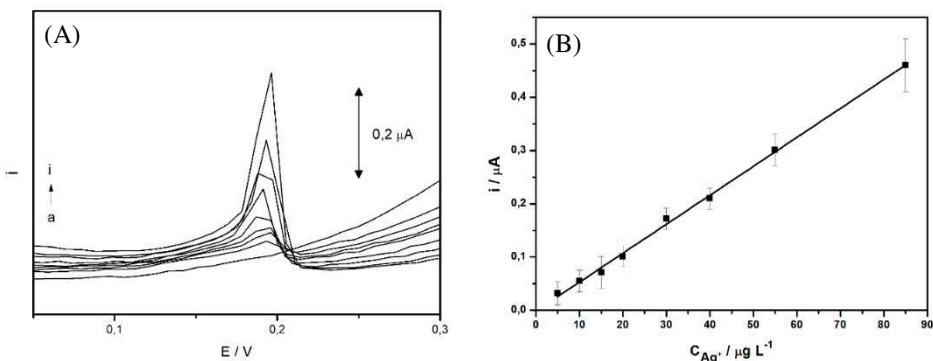
**Tabela 4.7:** Parâmetros obtidos a partir da curva de calibração para o tálio.

Analito	$t_d$	Faixa Linear	Coef. angular	Coef. Linear	Desvio do intercepto	R	LD	LQ
Tálio	100	10-240	0,00780	-0,0040	0,0125	0,999	4,8	16,0
	200	5-50	0,0126	-0,0096	0,00869	0,998	2,1	6,9

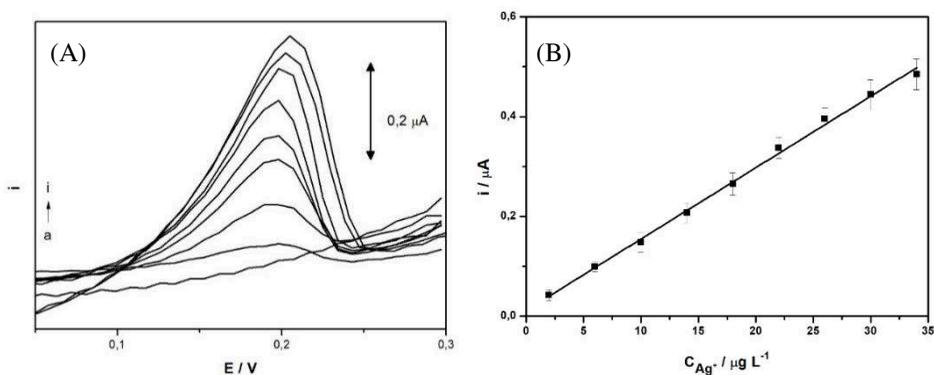
Tempo de deposição ( $t_d/s$ ); Faixa Linear ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ); Coeficiente angular ( $\mu\text{A L } \mu\text{g}^{-1}$ ); Coeficiente linear ( $\mu\text{A}$ ); Desvio do intercepto ( $\mu\text{A}$ ); Coeficiente de correlação (R); Limite de detecção ( $\text{LD}/\mu\text{g L}^{-1}$ ) e Limite de Quantificação ( $\text{LQ}/\mu\text{g L}^{-1}$ )

A análise da prata foi explorada também em dois tempos de deposição, de 30 e 150 segundos. No primeiro tempo, foi estudada a faixa de concentração de 5 a 85  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Os voltamogramas e a curva obtida podem ser verificados na Figura 4.41. Pelo emprego de um tempo de deposição mais longo, a concentração foi variada entre 2 e 34  $\mu\text{g L}^{-1}$  e os voltamogramas e a curva de calibração são mostrados na Figura 4.42.

**Figura 4.41:** (A) Voltamogramas de DPASV para prata em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  na presença de  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$  de cupferron com BiFE *ex situ*. Concentração de prata em  $\mu\text{g L}^{-1}$ : (a) 0; (b) 5; (c) 10; (d) 15; (e) 20; (f) 30; (g) 40; (h) 55 e (i) 85. Parâmetros DPASV:  $E_d = -0,1 \text{ V}$ ;  $t_d = 30 \text{ s}$ ;  $E_c = 0,3 \text{ V}$ ;  $t_d = 60 \text{ s}$ ;  $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 100 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 9 \text{ mV}$ . (B) Curva de calibração para prata.



**Figura 4.42:** (A) Voltamogramas de DPASV para prata em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  na presença de  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$  de cupferron com BiFE *ex situ*. Concentração de prata em  $\mu\text{g L}^{-1}$ : (a) 0; (b) 2; (c) 6; (d) 10; (e) 14; (f) 18; (g) 22; (h) 28 e (i) 34. Parâmetros DPASV:  $E_d = -0,1 \text{ V}$ ;  $t_d = 150 \text{ s}$ ;  $E_c = 0,3 \text{ V}$ ;  $t_d = 60 \text{ s}$ ;  $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 100 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 9 \text{ mV}$ . (B) Curva de calibração para prata.



A Tabela 4.8 apresenta um resumo dos parâmetros obtidos a partir das curvas de calibração para a prata.

**Tabela 4.8:** Parâmetros obtidos a partir das curvas de calibração para prata

Analito	$t_d$	Faixa Linear	Coef. angular	Coef. Linear	Desvio do intercepto	R	LD	LQ
Prata	30	5-85	0,00543	-0,0014	0,00423	0,998	2,3	7,8
	150	2-34	0,0143	0,00117	0,00588	0,999	1,2	4,1

Tempo de deposição ( $t_d/s$ ); Faixa Linear ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ); Coeficiente angular ( $\mu\text{A L } \mu\text{g}^{-1}$ ); Coeficiente linear ( $\mu\text{A}$ ); Desvio do intercepto ( $\mu\text{A}$ ); Coeficiente de correlação (R); Limite de detecção (LD/ $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e Limite de Quantificação (LQ/ $\mu\text{g L}^{-1}$ )

#### 4.7.1 Linearidade

Por meio da linearidade é possível verificar se os resultados obtidos, para um método, são diretamente proporcionais à concentração do analito em um intervalo de concentração delimitado. A linearidade é avaliada pelo coeficiente de determinação ou pelo coeficiente de correlação resultante da regressão de, no mínimo, cinco concentrações diferentes.<sup>114</sup>

Como podemos observar nas Tabelas 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8, todos os coeficientes de correlação para esse método se encontram dentro do exigido pela ANVISA que é de, no mínimo, 0,99.<sup>115</sup>

#### 4.7.2 Limite de detecção e de quantificação

O valor do limite de detecção (LD) para cada um dos analitos foi estimado pela respectiva curva de calibração através da razão do desvio padrão do intercepto para os dados de corrente (s) e a inclinação da curva de calibração (S).<sup>114,115</sup>

A partir das curvas de calibração para cada um dos analitos, observa-se que valores de limite de detecção menores são obtidos em tempos de deposição maiores, uma vez que se permite que uma maior massa de analito se deposite ou sofra adsorção na superfície do eletrodo. Os limites de detecção propiciados pelo método proposto foram de 1,1 para urânio, 2,8 para cádmio, 3,1 para chumbo, 2,1 para tálio e 1,2 para

prata, dados em  $\mu\text{g L}^{-1}$  empregando o maior tempo de deposição para as curvas de calibração. Os limites de detecção também podem ser expressos em  $\text{mg kg}^{-1}$ , este tipo de apresentação de dado é relevante quando são utilizadas amostras de fertilizantes, assim os LD em  $\text{mg kg}^{-1}$  são 2,3 para urânio, 5,6 para cádmio, 6,1 para chumbo, 9,6 para tálio e 2,5 para a prata, empregando o maior tempo de deposição apresentado para as curvas de calibração. Os valores de LQ em  $\text{mg kg}^{-1}$  são 7,6 para urânio, 18,8 para cádmio, 20,4 para chumbo, 13,8 para tálio e 8,2 para a prata, empregando o maior tempo de deposição apresentado para as curvas de calibração.

Em geral, métodos empregando análises sequenciais e simultânea apresentam um limite de detecção superior do que análises monoelementares, isso é esperado, visto que as condições são otimizadas para um conjunto de analitos quando métodos de análise multielementares são utilizados. Hu e colaboradores determinaram cádmio em BiFE recoberto com nafion e conseguiram um limite de detecção de  $0,88 \mu\text{g L}^{-1}$  empregando 100 segundos de deposição.<sup>81</sup> Kefala e colaboradores determinaram urânio complexado com cupferron e após 480 segundo de pré-concentração obtiveram um limite de detecção de  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ .<sup>92</sup> O limite de detecção para chumbo obtido por Wang e colaboradores em BiFE foi de  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$  após 120 segundo de pré-concentração.<sup>72</sup> O tálio foi determinado por Korolczuk e colaboradores em BiFE e o limite de detecção foi de  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  após 300 segundo de pré-concentração.<sup>115</sup>

Apesar dos limites encontrados neste trabalho serem superiores aos obtidos em análises monoelementares e também a trabalhos anteriores com urânio, cádmio e chumbo<sup>83</sup>, o método proposto atende perfeitamente a legislação para águas de rios e fertilizantes fosfatados utilizadas no país e podem ser empregadas com êxito na determinação desses metais quando em concentrações irregulares. Salienta-se que quanto maior for o tempo de pré-concentração, menor será o limite de detecção.

Recomenda-se que a curva de calibração contenha o valor do limite de quantificação ou um valor muito próximo a ele.<sup>114,115</sup> Este método apresentou os seguintes valores de LQ: 3,8 para o urânio, 9,4 para o cádmio, 10,2 para o chumbo, 6,9 para o tálio e 4,1 para a prata, dados em  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

#### ***4.7.3 Avaliação de potenciais interferentes***

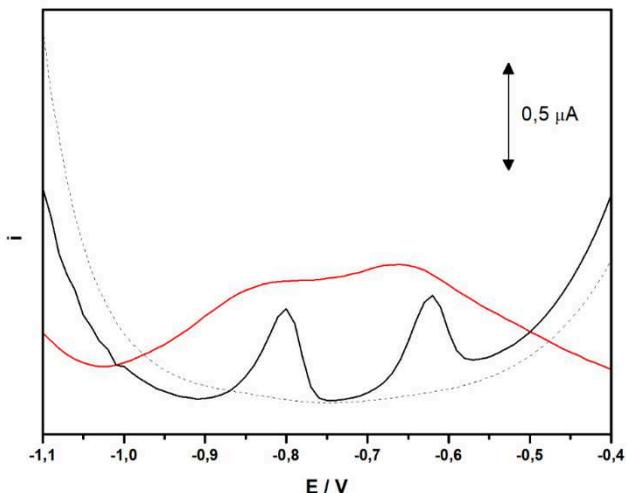
A influência de potenciais interferentes foi avaliada. Para tal, um estudo bibliográfico dos contaminantes mais comuns foi realizado e na

seqüência, adicionou-se estes metais na célula eletroquímica para investigar como eles influenciam o sinal dos analitos. Os metais estudados foram: zinco, alumínio, molibdênio, níquel, antimônio, prata e cobre. Com relação a intensidade de pico dos analitos, admitiu-se uma variação de  $\pm 10\%$ , ou seja, quando uma variação maior que 10% foi sentida na intensidade de pico dos analitos foi considerado que o contaminante seria um interferente no método. Também foi avaliado o perfil voltamétrico dos analitos. Caso o contaminante levasse a distorção do voltamograma obtido para o analito, o mesmo foi considerado um potencial interferente. As seguintes conclusões foram obtidas:

Nenhuma alteração de perfil voltamétrico ou variação maior que 10% na intensidade de corrente de tálio, urânio, chumbo, cádmio ou prata foi sentida para concentrações de até  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  na célula eletroquímica de zinco, alumínio, níquel, molibdênio e antimônio.

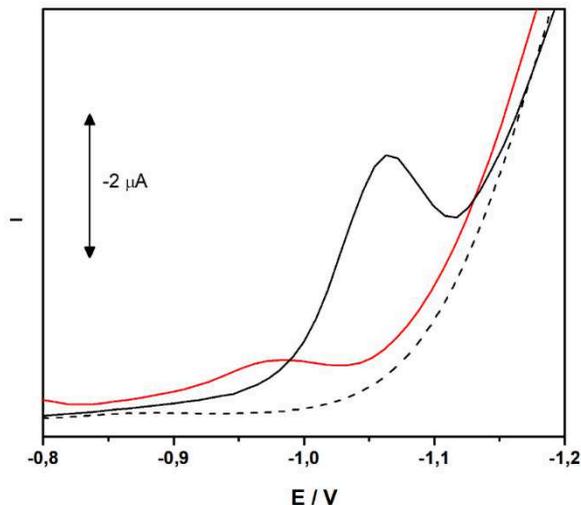
Não se observou variação maior que 10% na intensidade de corrente dos analitos para concentrações até  $75 \mu\text{g L}^{-1}$  de cobre na célula eletroquímica, concentrações superiores a esta podem interferir nos sinais de cádmio e chumbo deformando os mesmos como podemos observar na Figura 4.43. O cobre também pode ser determinado por ASV e possui um potencial de oxidação próximo à  $-0,25 \text{ V}$ . Este metal se deposita no eletrodo de bismuto e quando em altas concentrações interfere na etapa de deposição dos metais cádmio e chumbo, ambos determinados por ASV. Não foi sentida interferência no sinal de tálio, isso porque o cobre nesta etapa está complexado com o EDTA e não se comporta como um interferente.

**Figura 4.43:** Interferência de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de cobre no sinal analítico de chumbo e cádmio. DPV para  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  cádmio e chumbo em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com BiFE. Parâmetros DPASV:  $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ ;  $E_d = -1,1 \text{ V}$ ,  $t_d = 60 \text{ s}$ ,  $E_c = -0,5 \text{ V}$  e  $t_c = 20 \text{ s}$ . Branco (---), Adição de Pb(II) e Cd(II) (—), e adição de Cu(II) (—).



Apesar da prata ser um analito, constatou-se que concentrações superiores a  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ , na célula eletroquímica, causam uma variação maior que 10% na intensidade de pico do urânio, este comportamento é mostrado na Figura 4.44. O que ocorre é que durante a etapa de pré-concentração do complexo urânio-cupferron, a prata em altas concentrações se deposita na superfície do eletrodo de bismuto alterando assim a composição do mesmo e isso interfere na pré-concentração do complexo.

**Figura 4.44:** Interferência de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de prata no sinal analítico de urânio. DPV para  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  de urânio em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com BiFE. Parâmetros DPASV:  $\nu = 35 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 9 \text{ mV}$ ;  $E_d = -0,4 \text{ V}$ ,  $t_d = 60 \text{ s}$ . Branco (---), adição de U(VI) (—), adição de Ag(I) (—).



Além de diminuir a corrente para urânio, a prata em concentrações superiores a  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  na célula causa a deformação do pico para cádmio e chumbo. Assim como observado para o complexo urânio-cupferron a prata em altas concentrações se deposita no BiFE e com isso a superfície do eletrodo é alterada e os analitos não foram otimizados para esta composição de eletrodo. A prata é encontrada em concentrações muito menores do que a considerada interferente, deste modo este método, permite que a prata possa ser um analito e não interferir nos outros analitos, visto que a mesma é determinada na última etapa.

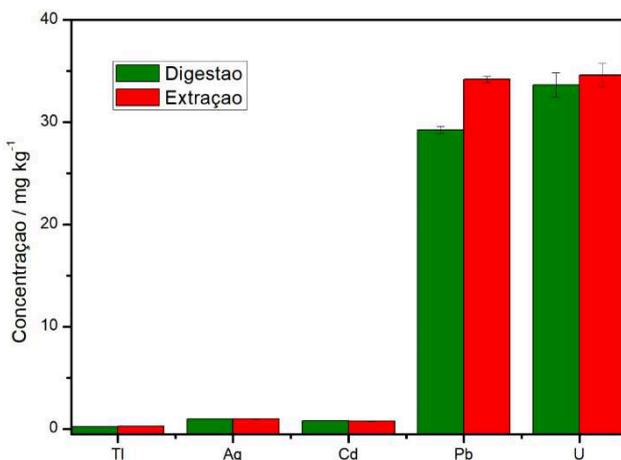
## 4.8 Validação do método de analítico e verificação do método de extração

### 4.8.1 Verificação do método de extração

A avaliação do método de extração foi feita utilizando a técnica de ICP-MS para ver se os valores obtidos utilizando a extração assistida por ultrassom eram concordantes com os das amostras submetidas a digestão

no micro-ondas. A técnica ICP-MS foi utilizada para a comparação, pois com ela foi possível obter os valores para todos os analitos por possuir uma maior sensibilidade do que o método de voltametria. Na Figura 4.45, são apresentados os dados obtidos após a análise do mesmo fertilizante submetido diferentes métodos de preparo de amostra, a digestão em micro-ondas e a extração assistida por ultrassom, a concentração é expressa como média  $\pm$  desvio padrão instrumental.

**Figura 4.45:** Avaliação da eficiência do método de preparo de amostra de fertilizante: extração assistida por ultrassom e digestão por forno de micro-ondas.



Testes estatísticos foram aplicados para avaliar se a extração assistida por ultrassom apresentava valores similares aos da digestão em forno de micro-ondas. Encontrou-se que o  $t$  calculado para tálio, prata, cádmio e urânio ( $t_{TI}=0$ ,  $t_{Ag}=0,05$ ,  $t_{Cd}=1,7$ ,  $t_U=0,96$ ) foram menores do que o  $t$  teórico ( $t_4=2,78$ ). Logo não há diferenças entre as médias de concentrações para estes analitos nos métodos comparados; porém, para o chumbo o  $t$  calculado foi de 18,7 (Pb), maior do que o teórico. Mesmo que as concentrações não sejam equivalentes, pode-se concluir que a extração foi eficiente, uma vez que a concentração de chumbo foi maior quando o método utilizado para o preparo da amostra foi a submissão da mesma ao ultrassom. O objetivo deste estudo foi verificar se a extração

por ultrassom é um método eficiente para a extração dos analitos em uma matriz de fertilizante e concluiu-se este método é eficiente para a extração de cádmio, chumbo, tálio, urânio e prata em amostras de fertilizantes.

#### **4.8.2 Validação do método analítico**

A precisão e a exatidão foram avaliadas, pois são parâmetros fundamentais para a validação de um método analítico. A precisão é a avaliação da proximidade dos resultados obtidos em uma série de medidas para uma mesma análise e geralmente é expressa como repetitividade. A repetitividade diz respeito a precisão levando em conta que as análises são realizadas no mesmo dia, com o mesmo equipamento e analista.<sup>108</sup> Neste trabalho a precisão foi expressa através da estimativa do desvio padrão relativo (RSD – *relative standard deviation*), conhecido também como coeficiente de variação e é expresso em porcentagem.<sup>108</sup> Valores de RSD de até 25% são aceitos dependendo da complexidade da amostra.<sup>108</sup> A precisão também foi expressa como o intervalo de confiança utilizando valores tabelados para um nível de confiança de 95%.<sup>114</sup>

A exatidão mede a concordância entre o valor médio obtido de uma série de resultados e o valor de referência aceito.<sup>114</sup> Neste trabalho a exatidão foi demonstrada pela comparação dos resultados obtidos com material de referência para os elementos certificados e pela comparação dos resultados obtidos no método para os elementos não certificados com os resultados obtidos pela técnica de ICP – MS. Para amostras cujos dados se mostraram abaixo do valor do limite de quantificação, o estudo de recuperação foi aplicado, pela adição de quantidades conhecidas do analito na matriz da amostra.

#### **4.8.3 Análise do material de referência SRM 695 por DPV**

O SRM 695 possui similaridade com as amostras deste trabalho, ambos são amostras de fertilizantes, e em sua composição apresenta o cádmio e o chumbo, sendo este último em uma concentração quase 20 vezes maior do que do primeiro. Previamente ao processo de análise, o SRM 695 foi submetido ao processo de abertura ácida em banho ultrassônico conforme exemplificado à Fig. 3.3. Após, uma alíquota de 50 µL foi adicionada à célula de análise. O chumbo pode ser determinado após coleta de dados em triplicata; porém, o cádmio apresentou-se em uma concentração abaixo do limite de quantificação para o método proposto. Na Tabela 4.9 os resultados obtidos para esta análise estão expressos.

**Tabela 4.9:** Resultados obtidos para a análise do SRM 695.

<i>Analito</i>	<i>Concentração certificada (mg kg<sup>-1</sup>)</i>	<i>Concentração determinada (mg kg<sup>-1</sup>)</i>	<i>Compatibilidade (%)</i>	<i>RSD (%)</i>
Cd	16,9 ± 0,2	<LQ	-	-
Pb	273,0 ± 17,0	260,4 ± 22,5	95	3,4

Concentração expressa como: média ± intervalo de confiança (95%); LQ (Cd) = 18,8 mg kg<sup>-1</sup> n=3 e t=4,303

O teste F foi utilizado para a avaliação da precisão ( $F = s_{\text{maior}}^2 / s_{\text{menor}}^2$ ). O F *calculado* foi de 1,7 e o F *tabelado* para 95% de limite de confiança é  $F_{2,2} = 19,0$ . Como o F *calculado* é menor que o F *tabelado*, conclui-se que não há diferenças significativas com relação a precisão do método para chumbo. O resultado obtido para chumbo também demonstrou uma boa concordância com os valores apresentados no certificado considerando o teste t *student* com um nível de confiança de 95% onde o t *calculado* foi de 1,92 e o valor de t *tabelado* é  $t_4 = 2,78$ .

Para os analitos que não estavam presentes no SRM ou não apresentavam concentração dentro do limite de quantificação, um ensaio de recuperação foi realizado. Neste processo, fez-se a adição de uma alíquota de 100 µL de cada analito, a partir da respectiva solução estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup>, ao SRM 695, previamente ao processo de digestão. Os analitos foram determinados em triplicata. Na Tabela 4.10 estão apresentados os resultados obtidos para estas análises com um nível de confiança de 95%.

**Tabela 4.10:** Resultados obtidos para o ensaio de recuperação - SRM 695 por DPV.

<i>Analito</i>	<i>Conc. adicionada</i> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	<i>Conc. esperada</i> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	<i>Conc. determinada</i> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	<i>Recuperação</i> (%)	<i>RSD</i> (%)
Tl	10,0	10,0	9,1 $\pm$ 1,5	91	6,6
Ag	10,0	10,0	8,4 $\pm$ 1,2	84	6,0
U	10,0	10,0	10,2 $\pm$ 2,0	100	7,7
Cd	10,0	10,8	8,6 $\pm$ 0,7	80	3,2

Concentração expressa como: média  $\pm$  intervalo de confiança (95%);  $n=3$  e  $t=4,303$

Verifica-se que a recuperação foi abaixo de 100% para os analitos com exceção do urânio. No entanto, a recuperação do cádmio foi a de menor valor. Apesar do mesmo estar presente na amostra sua recuperação foi inferior à 80%; porém, os dados foram os mais precisos, segundo os valores de RSD. O urânio apresentou o maior valor de RSD; porém, este valor é aceito e se encontra dentro dos limites para a validação do método.<sup>114</sup> O método ofereceu recuperação aceitável, dentro dos limites de 70 e 120%,<sup>114</sup> e dados precisos, com RSD menores que 8%, para a determinação de tálio, cádmio, urânio e prata em fertilizantes. O valor obtido para a determinação de chumbo no SRM estava dentro do intervalo de confiança, com boa compatibilidade e precisão.

#### 4.8.4 *Análise do material de referência SRM 1643e por DPV*

O SRM 1643e foi utilizado sem ser submetido a qualquer processo de abertura de amostra. Como um dos objetivos do método é a portabilidade, uma etapa de abertura inviabilizaria a análise *in loco*. O SRM 1643e é uma amostra de água e foi utilizado para validar o método para aplicação à determinação dos analitos em águas superficiais próximas a lavouras e mineradoras. Foram utilizados 7,5 mL de amostra para cada análise, sendo o SRM 1643e empregado substituindo a água ultrapura na célula eletroquímica. Na Tabela 4.11 são apresentados os valores tabelados e os valores determinados para cádmio, chumbo, tálio e prata.

**Tabela 4.11:** Resultados obtidos para o SRM 1643e por DPV.

<i>Analito</i>	<i>Concentração certificada</i> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	<i>Concentração determinada</i> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	<i>Compatibilidade</i> (%)	<i>RSD</i> (%)
Cd	6,4	<LQ		
Pb	19,2 $\pm$ 0,2	18,4 $\pm$ 1,7	96	3,7
Tl	7,3	<LQ		
Ag	1,0	<LQ		

Concentração expressa como: média  $\pm$  intervalo de confiança (95%); LQ (Cd) = 18,8 mg kg<sup>-1</sup>; LQ (Tl) = 13,8 mg kg<sup>-1</sup>; LQ (Ag) = 8,2 mg kg; n=3 e t=4,303

Pode-se observar que o limite de quantificação do método não permitiu a determinação de tálio, cádmio e prata pois a concentração desses metais é muito pequena em água sem contaminação. O chumbo pode ser determinado e desta forma aplicou-se o teste F para a avaliação da precisão ( $F = s^2_{\text{maior}} / s^2_{\text{menor}}$ ). O *F calculado* foi de 72 e o *F tabelado* para 95% de limite de confiança é  $F_{2,2} = 19,0$ . Como o *F calculado* é maior que o *F tabelado*, conclui-se que há diferenças estatísticas entre as variâncias. O resultado obtido para chumbo mostrou uma boa concordância com os valores apresentados no certificado considerando o teste *t student* com um nível de confiança de 95% onde o *t calculado* foi de 0,77 e o valor de *t tabelado* é  $t_4 = 2,78$ .

Uma adição dos analitos foi realizada previamente ao protocolo de análise sequencial e simultânea e os metais que não foram abrangidos pelo limite de quantificação puderam ser determinados, assim como o urânio que não estava presente no SRM. Na Tabela 4.12 estão resumidos os dados obtidos a partir das análises conduzidas em triplicata.

**Tabela 4.12:** Resultados obtidos para o ensaio de recuperação - SRM 1643e por DPV

<i>Analito</i>	<i>Conc. adicionada</i> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	<i>Conc. esperada</i> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	<i>Conc. determinada</i> ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	<i>Recuperação</i> (%)	<i>RSD</i> (%)
Tl	10,0	15,4	13,9 $\pm$ 0,8	90	2,3
Ag	10,0	10,7	9,3 $\pm$ 1,0	86	4,2
U	10,0	10,0	10,0 $\pm$ 0,4	100	1,8
Cd	10,0	15,7	14,2 $\pm$ 1,1	90	6,9

Concentração expressa como: média  $\pm$  intervalo de confiança (95%);  $n=3$  e  $t=4,303$

Os valores para os dados de recuperação relativos a todos os analitos se apresentaram dentro da faixa aceita, assim como os valores de RSD. Observou-se que os dados foram mais precisos em água do que em fertilizantes e apresentaram maior exatidão. Conclui-se que o método desenvolvido é adequado para a determinação de urânio, cádmio, chumbo, tálio e prata em amostras de fertilizante e de água contaminada, atendendo os quesitos necessários para a validação de um método.

#### **4.8.5 Determinação de cádmio, chumbo, tálio, urânio e prata pelo método comparativo**

Além de utilizar amostras de materiais certificados a exatidão do método pode ser verificada empregando a comparação entre os resultados obtidos pelo método com os resultados de um segundo método conhecido. Optou-se por utilizar a técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, ICP-MS. A curva de calibração construída utilizando a técnica de ICP-MS foi realizada com a adição sucessiva de padrão em uma faixa linear de concentração de 1 a 150  $\mu\text{g L}^{-1}$  para urânio, cádmio, tálio, chumbo e prata, os valores de R foram superiores a 0,9996. Duas amostras de fertilizante fosfatado (4 e 6% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) foram selecionadas para o estudo comparativo. Na Tabela 4.13 estão apresentados os dados obtidos para a determinação de cádmio, urânio, chumbo, tálio e prata para ambos os métodos.

**Tabela 4.13:** Determinação de urânio, cádmio, chumbo, tálio e prata por ICP-MS e DPV em fertilizante contendo 4% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

<i>Analito</i>	<i>Concentração encontrada para ICP- MS (mg kg<sup>-1</sup>)</i>	<i>Concentração encontrada para DPV (mg kg<sup>-1</sup>)</i>	<i>t</i>	<i>F</i>
Urânio	33,48 ± 0,23	34,93 ± 0,66	3,5	8,1
Cádmio	0,80 ± 0,01	< LQ	-	-
Chumbo	30,00 ± 1,10	33,81 ± 1,53	3,2	1,8
Tálio	0,20 ± 0,04	< LQ	-	-
Prata	0,92 ± 0,10	< LQ	-	-

Concentração expressa como: média ± desvio padrão; LQ (Cd) = 18,8 mg kg<sup>-1</sup>; LQ (Tl) = 13,8 mg kg<sup>-1</sup>; LQ (Ag)=8,2 mg kg;  $n_{ICP} = 3$ ;  $n_{DPV} = 2$ ; Valores teóricos 95% de confiança:  $F_{1,2} = 199,5$ ;  $t_1=12,7$ ;  $t_2=4,3$ .

Os dados apresentados para a amostra de fertilizante fosfatado com 4% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para a técnica de ICP foram calculados considerando duas determinações (n=2) e para a técnica de DPV foram consideradas três determinações (n=3). Comparando os resultados obtidos entre as duas técnicas, é possível verificar que os valores são concordantes, para urânio e chumbo, considerando o teste t e o teste F para um nível de confiança de 95%. Na Tabela 4.14 são apresentados os dados obtidos para a amostra de fertilizante contendo 6% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pelas técnicas de ICP-MS e DPV.

**Tabela 4.14:** Determinação de urânio, cádmio, chumbo, tálio e prata por ICP-MS e DPV em fertilizante contendo 6% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

<i>Analito</i>	<i>Concentração encontrada para ICP- MS (mg kg<sup>-1</sup>)</i>	<i>Concentração encontrada para DPV (mg kg<sup>-1</sup>)</i>	<i>t</i>	<i>F</i>
Urânio	29,82 ± 1,01	31,88 ± 1,76	1,6	3,0
Cádmio	1,02 ± 0,01	< LQ	-	-
Chumbo	33,22 ± 2,11	36,13 ± 0,95	1,8	4,9
Tálio	0,37 ± 0,53	< LQ	-	-
Prata	1,0 ± 0,4	< LQ	-	-

Concentração expressa como: média ± desvio padrão; LQ (Cd) = 18,8 mg kg<sup>-1</sup>; LQ (Tl) = 13,8 mg kg<sup>-1</sup>; LQ (Ag)=8,2 mg kg;  $n_{ICP} = 3$ ;  $n_{DPV} = 2$ ; Valores teóricos 95% de confiança:  $F_{1,2} = 199,5$ ;  $t_1=12,7$ ;  $t_2=4,3$ .

Os resultados obtidos para a amostra de fertilizante fosfatado com 6% de  $P_2O_5$  utilizando a técnica de ICP foram calculados considerando duas determinações ( $n=2$ ) e para a técnica de DPV foram consideradas três determinações ( $n=3$ ). Pela análise dos resultados obtidos com as duas técnicas, é possível verificar a concordância entre os valores para urânio e chumbo, considerando o teste t e o teste F para um nível de confiança de 95%. Com base no apresentado pelo método comparativo, pode-se concluir que o método proposto é exato, conferindo valores semelhantes para ambas as amostras de fertilizante e preciso.

#### **4.9 Aplicação analítica**

Neste trabalho, foram avaliadas seis amostras de fertilizantes comerciais com diferentes porcentagens de  $P_2O_5$ , conforme mencionado à seção 3.2.2. As amostras, adquiridas no comércio local, foram submetidas a um processo de extração em banho ultrassônico, como exemplificado na Fig. 3.3.

Também, foram analisadas três amostras de águas superficiais, sendo duas coletadas em lagoas e uma coletada em um rio, conforme mencionado à seção 3.2.2. As amostras de água foram utilizadas sem tratamento prévio (como abertura ácida ou irradiação ultravioleta).

##### **4.9.1 Amostras de Fertilizante**

Fertilizantes comerciais com diferentes concentrações de  $P_2O_5$  foram submetidas ao protocolo de análise sequencial e simultânea após abertura em banho ultrassônico. As análises foram conduzidas em triplicata onde cada análise teve a adição de pelo menos três concentrações diferentes de analitos para a construção da curva de calibração. Na tabela 4.15 são apresentados os resultados obtidos para cada amostra. Como pode ser observado, os valores de concentração para tálio e prata se encontram abaixo do limite de detecção pelo método proposto.

**Tabela 4.15:** Resultados obtidos para a quantificação dos analitos em fertilizantes.

<i>Amostra</i>	<i>Analito</i>	<i>Concentração média na amostra (mg kg<sup>-1</sup>)</i>	<i>RSD (%)</i>
4% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Chumbo	33,8 ± 4,7	4,5
	Cádmio	<LQ	-
	Urânio	34,9 ± 2,0	1,9
	Tálio/ Prata	<LQ	-
6% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Chumbo	36,1 ± 2,9	2,6
	Cádmio	<LQ	-
	Urânio	33,9 ± 4,9	4,7
	Tálio/ Prata	<LQ	-
8% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Chumbo	76,7 ± 5,5	2,9
	Cádmio	<LQ	-
	Urânio	36,2 ± 6,8	7,6
	Tálio/ Prata	<LQ	-
10% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Chumbo	<LQ	-
	Cádmio	<LQ	-
	Urânio	52,5 ± 2,9	2,2
	Tálio/ Prata	<LQ	-
14% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Chumbo	<LQ	-
	Cádmio	41,4 ± 5,8	5,7
	Urânio	54,4 ± 9,0	6,6
	Tálio/ Prata	<LQ	-
18% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Chumbo	166,4 ± 18,2	6,0
	Cádmio	Detectável	-
	Urânio	23,0 ± 5,4	4,9
	Tálio/ Prata	<LQ	-
20% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Chumbo	204,0 ± 30,0	5,9
	Cádmio	Detectável	-
	Urânio	144,0 ± 17,4	4,9
	Tálio/ Prata	<LQ	-

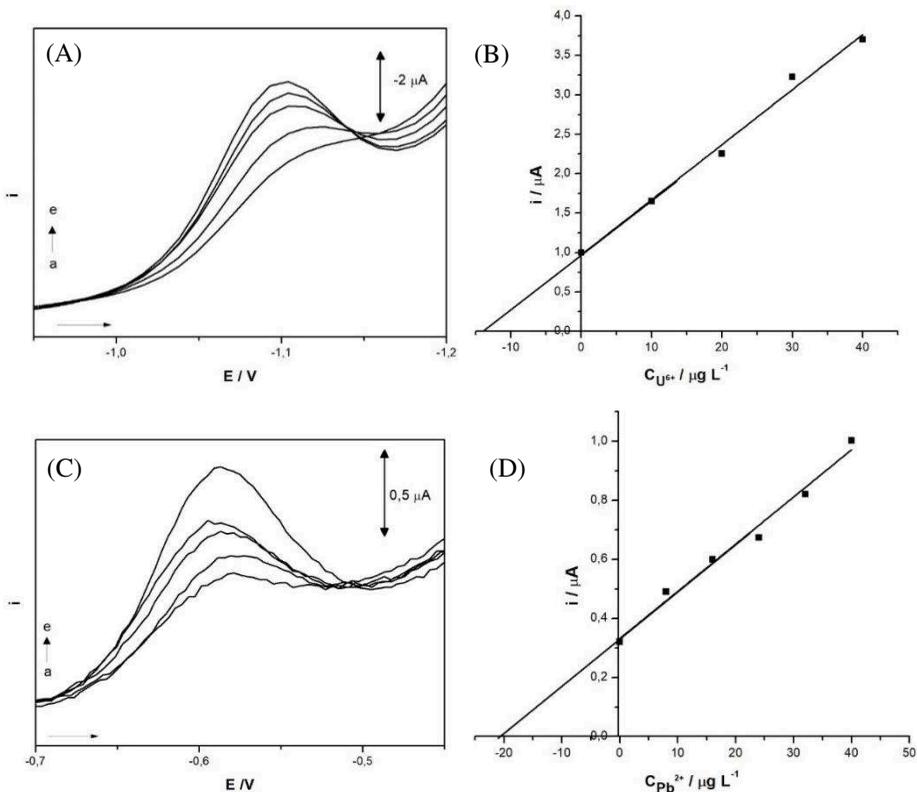
$n=3$ ;  $t = 4,3$ . LQ (Cd) = 18,8 mg kg<sup>-1</sup>, LQ (Tl) = 13,8 mg kg<sup>-1</sup>, LQ (Pb) = 20,4 mg kg<sup>-1</sup> e LQ (Ag) = 8,2 mg kg<sup>-1</sup>

Como se verifica na Tabela 4.15 o urânio está presente em todas as amostras de fertilizantes. A presença de urânio é devido à similaridade do raio iônico de compostos de urânio com o cálcio. Desta forma ocorre a substituição de cálcio nas rochas fosfáticas pelo urânio e este urânio é transferido para os fertilizantes durante o processo de acidulação, indispensável para tornar o fósforo das rochas disponível para as plantas.<sup>67</sup>

Cádmio e chumbo puderam ser detectados e quantificados nestas amostras comerciais. Considerando estes analitos, os valores se encontraram dentro do permitido pela legislação do MAPA. A legislação permite a concentração máxima de  $57 \text{ mg kg}^{-1}$  de cádmio e de  $1000 \text{ mg kg}^{-1}$  de chumbo.<sup>31</sup> Tálho e prata não foram detectados nas amostras pelo protocolo de análise sequencial e simultânea. Estes dois contaminantes estão presentes em concentrações muito menores em fertilizantes, apesar de relatos sobre concentrações elevadas de tálho em certos insumos de diferentes localidades.<sup>26</sup>

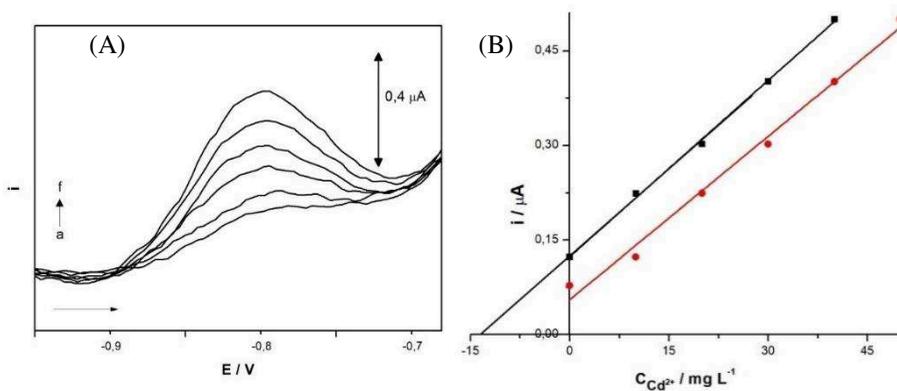
Na Figura 4.46 são apresentados os voltamogramas e as curvas de calibração para a determinação de urânio e chumbo para a amostra de fertilizante com 20% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

**Figura 4.46:** Determinação de urânio e chumbo na amostra de fertilizante (20% de  $P_2O_5$ ) em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  na presença de  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$  de cupferron. (A) DPAdSV com adição de urânio (em  $\mu\text{g L}^{-1}$ ): (a) amostra, (b) 10; (c) 20; (d) 30 e (e) 40. Parâmetros DPAdSV:  $E_d = -0,4 \text{ V}$ ;  $t_d = 100 \text{ s}$ ;  $v = 35 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 9 \text{ mV}$ . (B) Curva de calibração para urânio. (C) DPASV com adições de chumbo (em  $\mu\text{g L}^{-1}$ ): (a) amostra; (b) 8; (c) 16; (d) 24; (e) 32 e (f) 40. Parâmetros DPASV:  $E_d = -1,1 \text{ V}$ ;  $t_d = 60 \text{ s}$ ;  $E_c = -0,5 \text{ V}$ ;  $t_c = 50 \text{ s}$ ;  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ . (D) Curva de calibração para chumbo.



No que diz respeito à amostra contendo 20% de  $P_2O_5$  e pelos valores de limite de detecção e quantificação, pode-se afirmar que cádmio foi apenas detectado. Assim, um ensaio de recuperação foi realizado para a determinação deste analito. Para uma concentração adicionada de  $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , uma concentração de  $14,0 \pm 2,1 \mu\text{g L}^{-1}$  foi verificada, com RSD de 2,27%. Tendo em vista que a concentração de cádmio verificada para esta amostra foi superior à concentração adicionada, acredita-se que a diferença entre os valores se refira à concentração de cádmio originalmente presente na amostra. Na Figura 4.47 são apresentados dados relativos ao ensaio de recuperação para cádmio.

**Figura 4.47:** Ensaio de recuperação para cádmio na amostra de fertilizante (20% de  $P_2O_5$ ) em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  na presença de  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$  de cupferron. (A) DPASV com adições de cádmio (em  $\mu\text{g L}^{-1}$ ): (a) amostra; (b) amostra fortificada; (c) 10; (d) 20; (e) 40 e (f) 50. Parâmetros DPASV:  $E_d = -1,1 \text{ V}$ ;  $t_d = 60 \text{ s}$ ;  $E_c = -0,5 \text{ V}$ ;  $t_c = 50 \text{ s}$ ;  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ . (B) Curva analítica para a determinação de  $\text{Cd(II)}$  na amostra de fertilizante (●) Curva analítica após a adição de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  no ensaio de recuperação (■).



As amostras de fertilizantes apresentam os micronutrientes indispensáveis para as plantas, mas também elementos considerados tóxicos como cádmio, chumbo e urânio nas mais variadas concentrações. Uma vez que as reservas de fosfato se encontram espalhadas pelo mundo e a composição das rochas difere substancialmente, é compreensível aceitar que anualmente uma quantidade considerável de elementos potencialmente tóxicos se torna biodisponível em todo o planeta. No presente estudo foram encontrados valores de concentrações de até  $204 \pm$

30 mg kg<sup>-1</sup> para chumbo, 41 ± 6 mg kg<sup>-1</sup> para cádmio e 144 ± 17 mg kg<sup>-1</sup> para urânio. Salienta-se que, em todas as amostras, foi quantificado urânio. Apesar dos fertilizantes analisados se adequarem à legislação, no que diz respeito às concentrações de cádmio e chumbo, estes dados mostram que um controle maior destes insumos, principalmente de elementos como o urânio, que não são abrangidos pela legislação, se faz necessário.

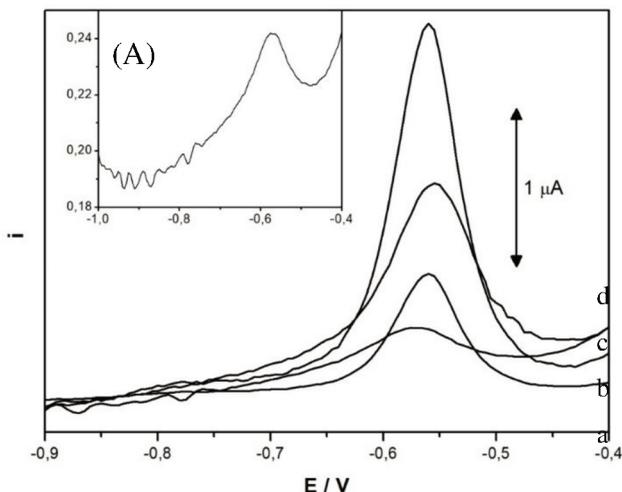
#### **4.9.2 Amostras de Água**

Em relação aos dados obtidos para as amostras de águas superficiais, não foi evidenciado o efeito antropogênico, tendo em vista, inclusive, que uma das amostras foi coletada em um ponto de conservação ambiental.

No que diz respeito à amostra de rio, a mesma foi coletada em um ponto na região metropolitana de Curitiba. Após o protocolo sequencial e simultâneo, foi apenas detectado chumbo nesta amostra (tempo de deposição de 150 segundos). Como o valor se encontra abaixo do limite de quantificação, um ensaio de recuperação para este analito foi conduzido.

Na Figura 4.48 (*inset*), se observa o sinal para o chumbo na amostra do rio Iguaçu. Nesta mesma figura são apresentados os voltamogramas relativos ao ensaio de recuperação.

**Figura 4.48:** Ensaio de recuperação para chumbo na amostra do rio Iguaçu em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  na presença de  $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$  de cupferron. (A) *Inset*: sinal obtido para a amostra. (B) DPASV com adições de chumbo (em  $\mu\text{g L}^{-1}$ ): (a) amostra fortificada; (b) 15; (c) 30 e (d) 40. Parâmetros DPASV:  $E_d = -1,1 \text{ V}$ ;  $t_d = 150 \text{ s}$ ;  $E_c = -0,5 \text{ V}$ ;  $t_c = 50 \text{ s}$ ;  $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$ ;  $a = 50 \text{ mV}$  e  $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$ .



A Tabela 4.16 resume os resultados obtidos para as amostras de água de rio e de lagoa pelo protocolo de análise sequencial e simultânea.

**Tabela 4.16:** Resultados obtidos para as amostras de água e recuperação em água.

<i>Amostra</i>	<i>t<sub>d</sub></i>	<i>Analito</i>	<i>Conc. na amostra (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</i>	<i>Conc. adicionada (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</i>	<i>Conc. verificada (<math>\mu\text{g L}^{-1}</math>)</i>	<i>RSD</i>
Rio Iguaçu	150	Chumbo	<LQ	10,0	$10,5 \pm 0,7$	2,6
Lagoa Peri	-	Não detectado	<LQ	-	-	-
Lagoa de Ibiraquera	-	Não detectado	<LQ	-	-	-

Concentração expressa como: média  $\pm$  intervalo de confiança (95%);  $n=3$ . LQ (Cd) =  $18,8 \text{ mg kg}^{-1}$ , LQ (Tl) =  $13,8 \text{ mg kg}^{-1}$ , LQ (Pb) =  $20,4 \text{ mg kg}^{-1}$ , LQ (U) =  $7,6 \text{ mg kg}^{-1}$  e LQ (Ag) =  $8,2 \text{ mg kg}^{-1}$

De acordo com os dados da Tabela 4.16, verifica-se que apenas a amostra do Rio Iguaçu apresentou indicativo de presença de metais potencialmente tóxicos, como os determinados por este método. A concentração verificada após o ensaio de recuperação é de um valor ligeiramente superior àquele adicionado. Não foi identificada contaminação, no que diz respeito ao conjunto de analitos foco deste trabalho, i.e., não foi identificado o efeito antropogênico. Desta maneira, é possível afirmar que as amostras coletadas atendem à legislação, de acordo com o CONAMA, para águas de classe 3 que podem ser destinadas para o abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; à pesca amadora; à recreação de contato secundário e à dessedentação de animais.<sup>33</sup>

Um estudo de recuperação foi realizado pela adição de 15 µg L<sup>-1</sup> de cada analito às amostras de águas superficiais para demonstrar a aplicabilidade do protocolo sequencial e simultâneo para a determinação dos analitos foco deste trabalho nestas matrizes. Os resultados são apresentados na Tabela 4.17.

**Tabela 4.17:** Valores para o ensaio de recuperação ( $n=3$ ) para urânio, cádmio, chumbo, tálio e prata em amostras de águas superficiais.

Amostra de água	Urânio	Cádmio	Chumbo	Tálio	Prata
----- recuperação (%)-----					
Rio Iguaçu	97-99	88-94	103-107	97-105	85-95
Lagoa do Peri	97-106	100-110	89-99	97-95	86-92
Lagoa de Ibiraquera	98-102	97-107	102-104	81-87	95-99

Conclui-se que o método proposto é adequado para atender a legislação de águas doces de classe 3, a qual é destinada para consumo após devido tratamento. Na classe 3 (água doce), a concentração máxima permitida é de 10,0 µg L<sup>-1</sup> para cádmio, 33,0 µg L<sup>-1</sup> para chumbo, 20,0

$\mu\text{g L}^{-1}$  para urânio e  $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$  para prata. A concentração máxima de tálio não é legislada para águas doces e este analito não foi detectado pelo protocolo de análise sequencial e simultâneo.

Baseado nos resultados apresentados, o protocolo de análise sequencial e simultâneo pode ser considerado adequado para a quantificação de urânio, tálio, chumbo cádmio e prata tanto em amostras de fertilizantes fosfatados bem como de águas superficiais.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

---

A análise sequencial foi empregada com sucesso utilizando o BiFE, um eletrodo de fácil preparo e sensibilidade elevada para os analitos, conferindo um aumento de até 5 vezes na corrente de pico frente ao GCE. A construção do eletrodo foi otimizada, optando pelo modo de deposição *ex situ* sobre o GCE. Após estudos o pH 4,5 e o tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup> foram escolhidos. A técnica de redissolução e os parâmetros de pré-concentração e redissolução foram otimizados. Na análise primeiramente, o urânio foi determinado por AdSV na presença de 0,2 mmol L<sup>-1</sup> de cupferron, após o cádmio e o chumbo foram quantificados utilizando a ASV. A adição de EDTA à solução de análise garantiu a complexação do cádmio e chumbo e assim o tálio pode ser determinado na mesma janela eletroquímica por ASV. Em seguida o bismuto foi removido da superfície do eletrodo e a prata pode ser determinada por ASV. Os limites de detecção atingidos no método foram de 1,1 µg L<sup>-1</sup> para o urânio, 3,1 µg L<sup>-1</sup> para o chumbo, 2,8 µg L<sup>-1</sup> para o cádmio, 2,1 µg L<sup>-1</sup> para o tálio com e 1,2 µg L<sup>-1</sup> para a prata. O estudo de interferente foi realizado assim como a avaliação da exatidão e precisão utilizando o SRM 695 de matriz fertilizante fosfatado e SRM 1643e de matriz água. A compatibilidade entre os resultados obtidos e tabelado foram de 95% para o chumbo no SRM 695 e 96% no SRM 1643e e a recuperação dos outros analitos na faixa de 79,5 a 100% para o SRM 695 e 86,3 a 100% para o SRM 1643e. A exatidão também foi realizada empregando a comparação de método entre a técnica ICP-MS e a DPV, utilizada no método proposto; valores concordantes entre as duas técnicas foram encontrados A precisão foi avaliada através do cálculo de RSD, encontrando-se de acordo com o estabelecido para a determinação em nível traço.

O método foi aplicado em amostras de fertilizantes comerciais com diferentes concentrações de fósforo e em amostras de águas superficiais. Na amostra coletada do Rio Iguaçu, Curitiba - PR, chumbo foi detectado, porém em concentrações abaixo do limite de quantificação, porém dentro do permitido pela CONAMA para águas doces de classe 3. No que diz respeito aos fertilizantes foi possível determinar urânio em todas as amostras, estando o mesmo presente na faixa de concentração de 23 a 144 mg kg<sup>-1</sup>. A determinação de chumbo também forneceu valores de até 204 mg kg<sup>-1</sup> e a de cádmio de 41,4 mg kg<sup>-1</sup>. Tálio e prata não foram detectados nas amostras analisadas. A legislação brasileira que baliza a produção de fertilizantes fosfatados determina que a concentração máxima de cádmio

e chumbo nesses insumos é de 57 e 1000 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Na legislação brasileira, não há valores limite para prata, tálio ou urânio no que diz respeito a fertilizantes fosfatados.

Durante o doutorado, foram ministradas palestras, comunicações orais, além da apresentação de trabalhos em forma de resumos e painéis em congressos. Dois artigos foram publicados em revistas da área de meio ambiente e eletroanalítica. Apesar da conscientização ambiental ser um processo introspectivo, pesquisas na área servem como um meio de instrução e educação, através do qual condutas podem ser revistas e métodos legislativos criados a fim de minimizar os prejuízos causados ao meio ambiente devido a exploração humana descuidada.

Frente aos resultados apresentados, verifica-se que é de extrema importância um monitoramento de mais nos insumos agrícolas, em especial os fertilizantes, pois estes se caracterizam como uma fonte de contaminação por metais potencialmente tóxicos que podem adentrar a cadeia alimentar humana através da bioacumulação e biomagnificação. Métodos de baixo custo, rápidos e de fácil execução auxiliariam na fiscalização destes contaminantes e o protocolo de análise sequencial e simultâneo aqui proposto se mostra como uma alternativa promissora para a análise de águas contaminadas e de fertilizantes fosfatados. Devido ao reduzido tamanho dos equipamentos, as determinações podem ser realizadas *in loco*. Ademais, a análise sequencial e simultânea também requer uma menor quantidade de amostra, gerando poucos resíduos e o eletrodo, preparado a partir de um material ambientalmente amigável, confere sensibilidade adequada à resolução do problema analítico.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

1. UNITED NATIONS. Department of Economic and Social Affairs. Population Division. **World population prospects: The 2015 Revision.** World population 2015 wall chart. 2015. Disponível em: <[http://esa.un.org/unpd/wpp/Publications/Files/World\\_Population\\_2015\\_Wallchart.pdf](http://esa.un.org/unpd/wpp/Publications/Files/World_Population_2015_Wallchart.pdf)>. Acesso em: 27 de agosto de 2017.
2. UNITED NATIONS. Food and agriculture organization. **FAO in the 21st Century: Ensuring food security in a changing world.** Roma, 2011. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/015/i2307e/i2307e.pdf>>. Acesso em: 27 de agosto de 2015.
3. ISHERWOOD, K.F. **O uso de fertilizantes minerais e o meio ambiente.** Tradução de ANDA – Associação Nacional para Difusão de Adubos. Paris, 2000. Título original: Mineral fertilizer use and the environment. Disponível em: <[http://www.anda.org.br/boletins/fertilizantes\\_meio\\_ambiente.pdf](http://www.anda.org.br/boletins/fertilizantes_meio_ambiente.pdf)>. Acesso em: 18 de outubro de 2015.
4. LOPES, A.S.; GUILHERME, L.R.G. **Uso eficiente de fertilizantes e corretivos agrícolas: aspectos agronômicos.** 3 ed. São Paulo: ANDA, 2000. 72p. (Boletim Técnico, 4).
5. CAMARGO, M.S. A importância do uso dos fertilizantes para o meio ambiente. *Pesquisa e Tecnologia*, Campinas, julho/dez 2012, 9, 1-5.
6. GUILHERME, L.R.G.; MARCHI, G. **Metais em fertilizantes inorgânicos: avaliação de risco à saúde após a aplicação.** São Paulo: ANDA, 2007. 154 p.
7. FONTOURA, S.M.V. et al. Eficiência técnica de fertilizantes fosfatados em latossolos sob plantio direto. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 2010, 34, 1907-1914.
8. FAQUIN, V. **Nutrição mineral de plantas.** Lavras: UFLA/FAEPE, 2005. 183 p.

9. VALLE, L.A.R. **Avaliação de elementos-traço em fertilizantes e corretivos**. 2012. 78f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo). Universidade federal de Lavras, Lavras.
10. CAMPOS, M.L. et al. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em Fosfatos de Rocha. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*. 2005, 40 (4), 361-367.
11. MARCHI, G. et al. **Elementos-traço e sua relação com qualidade e inocuidade de fertilizantes, corretivos agrícolas e resíduos orgânicos no Brasil**. Planaltina: Embrapa Cerrado, 2009. 45 p.
12. GUILHERME, L.R.G. et al. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. *Tópicos em ciência do solo*, 2005, 4, 345-390
13. SEMEDO, M.F.F.R. **Importância Médico-legal dos metais essenciais: cobre e zinco**. 2014. 89f. Dissertação (Mestrado em Medicina Legal). Instituto de Ciências Biomédicas Abel Salazar, Universidade do Porto, Porto – Portugal.
14. NIES, D.H. Microbial heavy-metal resistance. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 1999, 51, 730-750.
15. SAMPAIO, A.C.S. **Metais pesados na água e sedimento dos rios da bacia do alto do Paraguai**. 2003. 76f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental e Recursos Hídricos). Universidade Federal do Mato Grosso, Campo Grande.
16. AGENCY FOR TOXICITY SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Priority list of hazardous substances**. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/spl/>>. Acesso em: 15 de dezembro de 2015.
17. UNITED NATIONS. Environmental Protection Agency. **Water Quality Criteria**. Washington D.C.: U.S. Government Printing Office. 1972. 595p.

18. BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookman. 2011. 844 p.
19. TAVARES, T.M.; CARVALHO, F.M. Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: Exemplo do Recôncavo Baiano. *Química Nova*, 1992, 15, 147–154.
20. CENTRE FOR RESEARCH INTO ENVIRONMENT AND HEALTH. **Silver water disinfection and toxicity**. 2014. Disponível em: <[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/Silver\\_water\\_disinfection\\_toxicity\\_2014V2.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/Silver_water_disinfection_toxicity_2014V2.pdf)>. Acesso em: 18 de dezembro de 2015
21. UNITED NATIONS. World Health Organization. **Guidelines for drinking-water quality**. 4<sup>th</sup> ed. Geneva: WHO Press. 2011. 541 p.
22. SAVAZZI, E.A. **Sugestão de valores de referência de qualidade para os elementos químicos cobalto, estanho, fósforo, lítio, molibdênio, níquel, prata, tálio, titânio e vanádio em amostras de água subterrânea coletadas nos Aquíferos Bauru e Guarani conforme Resolução CONAMA 396**. 2013, 36 f. Tese (Doutorado em Ciências). Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, Rio Preto.
23. GUARDA, A.F. **Determinação voltamétrica de contaminantes metálico em concentrado polieletrólítico utilizando eletrodos sólidos**. 2012. 85f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade de Santa Maria, Santa Maria.
24. PRADO, G. R. **Estudo de contaminação ambiental por urânio no município de Caetité-BA, utilizando dentes humanos como bioindicadores**. 2007. 178f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio ambiente). Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus.
25. MALAVOLTA, E. et al. **Micronutrientes e metais pesados - essencialidade e toxidez**. In: PATERNIANI, E. (Ed.). *Ciência*,

*agricultura e sociedade*, Brasília: EMBRAPA Informação Tecnológica, 2006, 117–154.

26. KABATA-PENDIAS, A. **Trace Elements in Soils and Plants**. Boca Raton: CRC Press, 2011. 505 p.
27. BURAK, D.L. **Geoquímica e distribuição de metais pesados em solos na região de Unai, Paracatu e Vazante, MG**. 2008. 173f. Tese (Doutorado em solos e nutrição de plantas). Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
28. DISSANAYAKE, C.B.; CHANDRAJITH, R. Phosphate mineral fertilizers, trace metals and human health. *Journal of the National Science Foundation of Sri Lanka*, 2009, 37(3), 153–165.
29. MOURA, T.A. **Relatório Parcial CNPq**. Disponível em :< [http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/10F798CF/RelatorioParcial\\_Mapas\\_CNPq\\_ThiagoAugustoMouraEsalq\\_Usp.pdf](http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/10F798CF/RelatorioParcial_Mapas_CNPq_ThiagoAugustoMouraEsalq_Usp.pdf)>. Acesso em: 18 de dezembro de 2015
30. MALAVOLTA, E.; MORAES, M.F. Sobre a sugestão dos metais pesados tóxicos em fertilizantes e sobre a portaria 49 de 25/04/2005 da Secretaria de Defesa Agropecuária do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. *Informações Agronômicas*. 2006, 114, 10.
31. BRASIL Instrução Normativa SDA n. 27, de 05 de maio de 2006. Dispõe sobre a importação ou comercialização, para produção, de fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes. Disponível em: <<https://www legisweb.com.br/legislacao/?id=76854> >. Acesso em: 02 de dezembro de 2015.
32. MELO, G.M.P; MELO V.P; MELO, J. Metais pesados no ambiente decorrente da aplicação de lodo de esgoto em solo agrícola. *3ª reunião do GT Lodo de esgoto*. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/CB5F6214/LODOMETAL.pdf>>. Acesso em: 20 de setembro de 2017.

33. BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: [www.mma.conama.gov.br/conama](http://www.mma.conama.gov.br/conama). Acesso em: 15 de janeiro de 2018.
34. AGUIAR, M.R.M.P.; NOVAES A.C.; GUARINO, A.W.S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, 2002, 25(6), 1145-1154.
35. SANT’ANA, C.S. **Determinação sequencial de contaminantes inorgânicos em formulações minerais e fitoterápicas empregando métodos voltamétricos**. 2011. 73f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria
36. BRASIL, L. M; PIRES, V. O que a lama nos deixou: Reflexões sobre a tragédia de Mariana, a mídia e a mineração no Brasil. *Chroniques des Amériques*, 2017, 17(3), 1-10.
37. BRASIL; Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. **Laudo Técnico Preliminar: Impactos ambientais decorrentes do desastre envolvendo o rompimento da barragem de Fundão, em Mariana, Minas Gerais, 2015**. Disponível em: [http://www.ibama.gov.br/phocadownload/barragemdefundao/laudos/laudo\\_tecnico\\_preliminar\\_ibama.pdf](http://www.ibama.gov.br/phocadownload/barragemdefundao/laudos/laudo_tecnico_preliminar_ibama.pdf). Acesso em: 12 de setembro de 2017.
38. INSTITUTO CHICO MENDES. **ICMBio conclui análise sobre contaminação no Rio Doce**. Disponível em: <http://www.icmbio.gov.br/portal/ultimas-noticias/20-geral/7950-icmbi-conclui-analise-sobre-contaminacao-na-foz-do-rio-doce>. Acesso em 12 de setembro de 2017.
39. GREENPEACE. **Relatório Final: Contaminação por metais pesados na água utilizada por agricultores familiares na Região do Rio Doce**. Disponível em: [http://www.greenpeace.org.br/hubfs/Campanhas/Agua\\_Para\\_Qu](http://www.greenpeace.org.br/hubfs/Campanhas/Agua_Para_Qu)

em/documentos/greenpeace\_estudo\_agua\_riodoce%20.pdf>.  
Acesso em 12 de setembro de 2017.

40. PASSARINHO, N. **Tragédia com barragem da Vale em Brumadinho pode ser a pior do mundo em 3 décadas.** Disponível em: <<https://www.bbc.com/portuguese/brasil-47034499>>. Acessado em 30 de abril de 2019.
41. ESTADO DE MINAS. **Veja a lista de pessoas que ainda estão desaparecidas em Brumadinho.** Disponível em: <[https://www.em.com.br/app/noticia/gerais/2019/05/29/interna\\_gerais,1057523/veja-a-lista-de-pessoas-que-ainda-estao-desaparecidas-em-brumadinho.shtml](https://www.em.com.br/app/noticia/gerais/2019/05/29/interna_gerais,1057523/veja-a-lista-de-pessoas-que-ainda-estao-desaparecidas-em-brumadinho.shtml)>. Acessado em 30 de maio de 2019
42. JORNAL NACIONAL. **Técnicos avaliam extensão do dano ambiental de rompimento da barragem.** Disponível em: <<https://g1.globo.com/jornal-nacional/noticia/2019/01/26/tecnicos-avaliam-extensao-do-dano-ambiental-de-rompimento-da-barragem.ghtml>>. Acessado em: 25 de maio de 2019
43. SOS MATA ATLÂNTICA. **Observando rios. O retrato da qualidade da água na bacia do rio Paraopeba após o rompimento da barragem Córrego do Feijão.** Disponível em: <[https://www.sosma.org.br/wp-content/uploads/2019/02/SOSMA\\_Expedicao-Paraopeba\\_Relatorio.pdf](https://www.sosma.org.br/wp-content/uploads/2019/02/SOSMA_Expedicao-Paraopeba_Relatorio.pdf)>. Acesso em 25 de maio de 2019
44. GREENPEACE. **A extensão da morte do rio Paraopeba.** Disponível em: <<https://www.greenpeace.org/brasil/blog/a-extensao-da-morte-do-rio-paraopeba/>>. Acesso em 25 de maio de 2019.
45. LOPES, M. **Urânio: Mineração em Caetité/BA e suas consequências.** Disponível em: <https://tecnicoemineracao.com.br/mineracao-de-uranio-em-caetite/>. Acesso em 13 de setembro de 2017.

46. GREENPEACE. **Ciclo do perigo: Impactos da produção de combustível nuclear no Brasil.** Disponível em: <<http://www.greenpeace.org/brasil/Global/brasil/report/2008/10/ciclo-do-perigo.pdf>>. Acesso em 06 de dezembro de 2017.
47. NONOMURA, E. **Mina vira alvo de protestos em SC.** Disponível em: <<http://www.estadao.com.br/noticias/geral,mina-vira-alvo-de-protestos-em-sc,438002.>> Acesso em: 06 de dezembro de 2017.
48. GHISLENI, J. L. A. **Impactos Ambientais na mineração e beneficiamento de fosfato no município de Anitápolis – SC.** 2011. 71 p. monografia (Engenharia Sanitária e Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina.
49. PEREIRA, T. **Instalação de fosfateira em Anitápolis pode gerar impacto em toda a região.** Disponível em: <<https://www.noticiasinfoco.com.br/artigo/instalacao-de-fosfateira-em-anitapolis-pode-gerar-impacto-em-toda-a-regiao>>. Acesso em 25 de maio de 2019.
50. FOLTRAN, M. **População de Anitápolis reage à instalação de mineradora.** Disponível em: <<http://dc.clicrbs.com.br/sc/noticias/noticia/2015/11/populacao-de-anitapolis-reage-a-instalacao-de-mineradora-4901519.html>>. Acesso em 02 de dezembro de 2017.
51. DIÁRIO CATARINENSE. **Impacto ambiental de instalação de fosfateira em Anitápolis preocupa moradores.** Disponível em: <<http://anoticia.clicrbs.com.br/sc/noticia/2009/07/imp-actto-ambiental-de-instalacao-de-fosfateira-em-anitapolis-preocupa-moradores-2583470.html>> Acesso em 02 de dezembro de 2017.
52. PACHECO, W.F. et al. Voltametria: uma breve revisão sobre os conceitos. *Revista Virtual de Química*, 2013,5(4), 516-537.
53. JOST, C. L. **Aplicação de métodos voltamétricos de análise na especiação de cromo, selênio e antimônio em matrizes salinas.**

2010. 146 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.
54. CORREIA, D. **Determinação voltamétrica de 1,4-benzodiazepínicos e dietilpropiona como adulterantes em fitoterápicos para emagrecimento.** 2008. 102f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.
  55. SANTOS, M.M.C.; FAMILA, V.; GONÇALVES, M.L.S. Square-wave voltammetric techniques for determination of psychoactive 1, 4-benzodiazepine drugs. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002, 374, 1074-1081.
  56. HENZE, G. THOMAS F. G. **Introduction to voltammetric analysis: Theory and practice.** Collingwood, Victoria: CSIRO Publishing, 2001. 264 p.
  57. ALENCAR, L. M. **Determinação rápida e simultânea de paracetamol, ácido acetilsalicílico e cafeína em medicamentos empregando análise por injeção em batelada (BIA) com detecção por amperometria de múltiplos pulsos.** 2015. 42f. Monografia (Graduação em Química). Universidade Federal da Grande Dourados. Dourados.
  58. LOCATELLI, C. Possible interference in the sequential Voltammetric determination at trace and ultratrace concentration level of platinum group metals (PGMs) and lead: Application to environmental matrices. *Electrochimica Acta*, 2006, 52, 614-622.
  59. LOCATELLI, C. Sequential voltammetric determination of ultratrace osmium, ruthenium, and iridium. Application to superficial water. *Electroanalysis*, 2001, 23(6), 1329-1336.
  60. LOCATELLI, C. Voltammetric methods for the simultaneous determination of trace metals in foods, plant tissues and soils. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2007, 87(2), 305-312.

61. LOCATELLI, C. Heavy metals in matrices of food interest: Sequential voltammetric determination at trace and ultratrace level of copper, lead, cadmium, zinc, arsenic, selenium, manganese, and iron in meals. *Electroanalysis*, 2004, 16(18), 1478-1486.
62. LOCATELLI, C. Iridium and lead as vehicle emission pollutants: Their sequential voltammetric determination in vegetable environmental bio-monitors. *Microchemical Journal*, 2013, 106, 282-288.
63. COLOMBO, C; VAN DER BERG, C. M. G. Simultaneous determination of several trace metals in seawater using cathodic stripping voltammetry with mixed ligands. *Analytica Chimica Acta*. 1997, 337(1), 29-40.
64. NASCIMENTO, P. C. et al. Sequential voltammetric determination of chromium, thallium, cadmium, lead, copper and antimony in saline hemodialysis concentrates using electrolyte pH gradient. *Journal Brazilian Chemical Society*, 2011, 22 (5), online.
65. SANDER, S. Simultaneous adsorptive stripping voltammetric determination of molybdenum(VI), uranium(VI), vanadium(V), and antimony(III). *Analytica Chimica Acta*, 1999, 394, 81-89.
66. GRABARCZYK, M.; KOPER, A. Simultaneous determination of trace uranium(VI) and cadmium(II) by adsorptive stripping voltammetry in the presence of cupferron as a complexing agent. *Electroanalysis*, 2012, 24, 907-910.
67. JOST, C. L. et al. Sequential voltammetric determination of uranium, cadmium and lead by using the *ex situ* bismuth film electrode: application to phosphate fertilizers. *Electroanalysis*. 2016, 28(2), 287-295.
68. CARVALHO, L. M. et al. Simultaneous determination of cadmium, lead, copper and thallium in highly saline samples by anodic stripping voltammetry using mercury-film and bismuth-film electrodes. *Electroanalysis*, 2007, 19, 1719-1726.

69. BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. **Electrochemical Methods, fundamentals and applications**. New York: John Wiley & Sons Inc, 1980. 718 p.
70. HWANG, G. H. et al. Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a bismuth-modified carbon nanotube electrode. *Talanta*, 2008, 76, 301–308.
71. HUTTON, E. A. et al. Validation of bismuth film electrode for determination of cobalt and cadmium in soil extracts using ICP-MS. *Talanta*, 2004, 63, 849–855.
72. WANG, J.; LU, J.; HOČEVAR, S. B.; FARIAS, P. A. M. Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry. *Analytical Chemistry*, 2000, 72, 3218–3222.
73. JORGE, E. O.; NETO, M. M. M.; ROCHA, M. M. A mercury-free electrochemical sensor for the determination of thallium based on the rotating-disc bismuth film electrode. *Talanta*, 2007, 72, 1392–1399
74. BRETT, C. M. A.; PAULIUKAITÈ, R. Characterization and application of bismuth-film modified carbon film electrodes. *Electroanalysis*, 2005, 17, 1354-1359.
75. KISSINGER, P.T.; HEINEMAN, W.R. **Laboratory techniques in electroanalytical chemistry**. New York: Marcel Dekker Inc. 1996. 986 p.
76. ŠVANCARA, et al. A decade with bismuth-based electrodes in electroanalysis. *Electroanalysis*, 2010, 22(13), 1405-1420
77. VENDRAME, Z.B. **Eletrodos modificados e não modificados na determinação de compostos sulfurados – um estudo comparativo**. 2004. 183 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.
78. BERNADELLI, J. K. B. **Preparo e caracterização de eletrodos compósitos a base de carbono, bismuto e poliuretano para**

- determinação de metais.** 2009. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal Tecnológica do Paraná, Curitiba.
79. BOLDO, E.M. **Estudo de filmes finos e multicamadas metálicas por difratometria de raio-X.** 2000. 96f. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
80. RÓZ, A.L. et al. **Nanoestruturas: Coleção nanociência e nanotecnologia princípios e aplicações.** Rio de Janeiro: CAMPUS – Elsevier. 2015. 320 p.
81. NASCIMENTO, V.B.; ANGNES L. Eletrodos Fabricados por “Silk-Screen. *Química Nova*, 1998, 21(5), 614-629.
82. HOCEVAR, S; OGOREVC, B; WANG, J. A study on operational parameters for advanced use of bismuth film electrode in anodic stripping voltammetry. *Electroanalysis*, 2002, 14, 1707-1712.
83. MARTOS, L.M. **Determinação Voltamétrica Sequencial De Urânio, Cádmio E Chumbo Em Fertilizantes Fosfatados Utilizando O Eletrodo De Filme De Bismuto.** 2014. 132 f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
84. WANG, J. et al. Insights into the anodic stripping voltammetric behavior of bismuth film electrodes. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 434, 29–34.
85. LIMA, C. A. **Determinação eletroanalítica do hormônio progesterona em fármacos utilizando eletrodo de filme de bismuto.** 2012. 97f. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
86. KRÓLICKA, A.; BOBROWSKI, A. Bismuth film electrode for adsorptive stripping voltammetry – electrochemical and microscopic study. *Electrochemistry Communications*, 2004, 6, 99–104.

87. JOVANOVSKI, V.; HOCEVAR, S. B. OGOREVC, B. Review Article Bismuth electrodes in contemporary electroanalysis. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2017, 3, 114 – 122.
88. FRENA, A. et al. In situ bismuth-film electrode for square-wave anodic stripping voltammetric determination of tin in biodiesel. *Electrochimica Acta*, 2011, 56, 4678–4684.
89. HU, X. et al. Determination of cadmium with a sequential injection lab-on-valve by anodic stripping voltammetry using a nafion coated bismuth film electrode. *Talanta*, 2010, 80, 1959–1963.
90. MEEPUN, N.; SIRIKET, S.; DEJMANEE, S. Adsorptive stripping voltammetry for determination of cadmium in the presence of cupferron on a nafion-coated bismuth film electrode. 2012, 7, 10582 – 10591
91. LIN, L. et al. Adsorptive stripping voltammetric measurements of trace uranium at the bismuth film electrode. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 535, 9-13.
92. KEFALA, G.; ECONOMOU, A.; VOULGAROPOULOS, A. 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*, 2005, 18(3), 223-230
93. MORFOBOS. M.; ECONOMOU A.; VOULGAROPOULOS A. Simultaneous determination of nickel (II) and cobalt (II) by square wave adsorptive stripping voltammetry on a rotating-disc bismuth film electrode. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 519, 57–64.
94. KEFALA, G. et al. A study of bismuth-film electrodes for the detection of trace metals by anodic stripping voltammetry and their application to the determination of Pb and Zn in tapwater and human hair. *Talanta*, 2003, 61, 603–610.

95. GRABARCZYK, M.; WASAG J. Determination of trace amounts of Ga(III) by adsorptive stripping voltammetry with in situ plated bismuth film electrode. *Talanta*, 2015, 144, 1091-1095.
96. SU, J. et al. Determination of trace antimony by square-wave adsorptive cathodic stripping voltammetry at an ex situ prepared bismuth film electrode. *Journal of the Electrochemical Society*. 2014, 161(9), H512- H516.
97. CUI, H. et al. Determination of trace titanium(IV) by differential pulse catalytic adsorptive stripping voltammetry at a bismuth film electrode. *Analytical Methods*. 2013, 5(7), 1784-1789.
98. MACKEY, E. A. et al. Development and certification of the new SRM 695 trace elements in multi-nutrient fertilizer. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2007, 387(7), 2401-2409.
99. NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. Certificate of Analysis- Standard Reference Material® 1643e. Disponível em: <https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/archive/1643e.pdf>. Acesso em: 12 de setembro de 2018
100. DOJINGO. **Chelate table of stability constants**. Disponível em: <[https://www.dojindo.com/Images/Product%20Photo/Chelate\\_Table\\_of\\_Stability\\_Constants.pdf](https://www.dojindo.com/Images/Product%20Photo/Chelate_Table_of_Stability_Constants.pdf)>. Acesso em 01 de janeiro de 2018.
101. OLIVEIRA F. C. N. **Desenvolvimento de sensores eletroanalíticos utilizando eletrodos modificados com filme de bismuto**. 120 f. 2008. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química). Universidade de São Paulo, São Paulo.
102. BACCAN, N. et al. *Química Analítica Quantitativa Elementar*. Campinas: Edgar Blücher Ltda. 1979. 245 p.
103. AGOSTINHO, S. M. L.; VILLAMIL, R. F. V. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. *Química Nova*, 2004, 27, 813-817

104. FARGHALY, O. A.; GHANDOUR, M. A. Cathodic adsorptive stripping voltammetric determination of uranium with potassium hydrogen phthalate. *Talanta*, 1999, 49, 31-40.
105. SRIVASTAVA, A. et al. Redox speciation of uranyl in citrate medium: kinetics and reduction mechanism with in situ spectroelectrochemical investigation. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41, 15094-15104.
106. MORITA, T.; ASSUMPCÃO, R. M. V. Manual de soluções e reagentes. 2ª Ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2007.
107. PANELI, M. et al. Study of the reduction mechanism and the adsorption properties of uranium (VI)-cupferron complexes using various electrochemical techniques. *Analytica Chimica Acta*, 1995, 304(2), 177-186.
108. SCHNEIDER, A. B. **Determinação sequencial de cromo, tálio, cádmio, chumbo, cobre e antimônio em concentrado polieletrólítico para hemodiálise por voltametria de redissolução através de um gradiente de pH.** 104 f. 2010. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.
109. ZONG, P.; NAGAOSA, Y. Determination of Antimony (III) and (V) in Natural Water by Cathodic Stripping Voltammetry with in-situ Plated Bismuth Film Electrode. *Microchimica Acta*, 2009, 166, 139-144
110. SHARMA, S. K. Structural transformation in films of binary alloys. *Journal of materials science*, 1969, 4, 184-194.
111. GRABARCZYK, M. Direct Determination of Cadmium Traces in Natural Water by Adsorptive Stripping Voltammetry in the Presence of Cupferron as a Chelating Agent. *Electroanalysis*, 2011, 24(1), 33-36.
112. GRABARCZYK, M. Sensitive adsorptive stripping voltammetric method for direct determination of trace concentration of lead in

the presence of cupferron in natural water samples. *Environmental Analytical Chemistry*, 2013, 93(9), 1008-1018.

113. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, J. F. **Fundamentals of analytical chemistry**. 6<sup>th</sup>, Philadelphia: Saunders College Publishing, 1992.
114. RIBANI, M. *et al.* Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, 2004, 27(5), 771-780.
115. LEITE, F. **Validação em análise química**. Campinas: Átomo. 2008. 278 p.
116. KOROLCZUK, M.; SURMACZ, W.; TYSZCZUK, K. Determination of Thallium in a Flow System by Anodic Stripping Voltammetry at a Bismuth Film Electrode. *Electroanalysis*, 2007, 19(21), 2217 – 2221.