

LARA MARTHOLLY DI MARTOS

**DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA SEQUENCIAL DE
URÂNIO, CÁDMIO E CHUMBO EM FERTILIZANTES
FOSFATADOS UTILIZANDO O ELETRODO DE FILME DE
BISMUTO**

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Santa Catarina
como requisito para obtenção do título
de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Cristiane Luisa
Jost

Florianópolis
2014

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

Martos, Lara Martholly di

Determinação voltamétrica sequencial de urânio, cádmio e chumbo em fertilizantes fosfatados utilizando o eletrodo de filme de bismuto / Lara Martholly di Martos ; orientadora, Cristiane Luisa Jost - Florianópolis, SC, 2014.

132 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Eletroanalítica. 3. Determinação voltamétrica sequencial. 4. Fertilizantes fosfatados. 5. Eletrodo de filme de bismuto. I. , Cristiane Luisa Jost. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

LARA MARTHOLLY DI MARTOS

**DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA SEQUENCIAL DE URÂNIO, CÁDMIO E
CHUMBO EM FERTILIZANTES FOSFATADOS UTILIZANDO O ELETRODO DE
FILME DE BISMUTO**

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

Florianópolis, 27 de fevereiro de 2014

Prof. Dr. Hugo Gallardo
Coordenador do Programa

BANCA EXAMINADORA:

Prof^ª. Dr^ª. Jacqueline Arguello da Silva
(UFRGS)

Prof^ª. Dr^ª. Vera Lucia A. F. Bascuñan
(UFSC)

Prof. Dr. Almir Spinelli
(UFSC)

Prof. Dr. Santiago Francisco Yunes
(UFSC)

Prof^ª. Dr^ª. Cristiane Luisa Jost
Orientadora

Dedico...

Ao meu querido irmão Yuri

A minha florzinha Aline

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Professora **Cristiane Luisa Jost**, pela sua confiança paciência ao longo destes dois anos de mestrado. Agradeço aos seus conselhos e importantes contribuições para a realização deste trabalho.

Aos meus colegas e amigos do Grupo de Estudos de Processos Eletroquímicos e Eletroanalíticos – GEPEEA – **Camila, Jamille, Edinho, Paulo, Fernando, Otoniel, Éder e Giles**, pelas trocas e discussões, por toda ajuda e apoio, por terem caminhado junto comigo no desenvolvimento deste trabalho, pelos bons e maus momentos.

À **Aline Demantova**, por estar ao meu lado durante este percurso, pelos momentos de tristeza, preocupações e felicidades compartilhados e por preparar meus lanches enquanto eu escrevia a dissertação. Muito obrigada!

Ao meu irmão, **Yuri Martholly**, que mesmo distante se fez presente em todos os momentos.

À **Ana Maria Veiga Lima e Fabiano Miguel Valério**, pelo suporte que muitas vezes foi necessário, divido com vocês a minha felicidade de concluir este curso.

Ao Professor **Almir Spinelli** pelas sugestões, ensinamentos e conselhos dados durante esses dois anos.

Ao Professor **Paulo Nascimento** e ao doutorando **Luiz Ferraz** do LACHEM, da Universidade Federal de Santa Maria pela gentileza em cederem as amostras e realizarem o procedimento de abertura.

A todos meus professores da Universidade Federal de Santa Catarina que tanto me ensinaram nesses 7 anos.

Aos Professores **Almir Spinelli, Vera Lucia Bascuñan, Santiago Francisco Yunes e Jacqueline Arguello da Silva** por aceitarem compor banca de defesa.

Ao CNPQ pela bolsa de mestrado concedida.

*Existe uma lógica na maneira como a natureza funciona,
uma lógica simples, elegante, harmoniosa.
Uma lógica cujo fascínio aumenta na medida em que é
desvendada.
Na sede de entender esta lógica o homem se confunde...
E muitas vezes explica a Natureza como ela não é!
Na pouca que conseguimos desvendar,
percebemos que deve haver umas poucas leis,
grandiosas em sua simplicidade,
que se aplicam a todas as coisas!
Desde o voar da borboleta...
... Até a origem das grandes galáxias e do Universo.*

Leopoldo de Meis e Diucênia Rangel

RESUMO

A agricultura do país atravessa uma fase onde todo o esforço para a verticalização da produção de alimentos se torna justificável, dada a expectativa do aumento no consumo de alimentos bem como do crescimento populacional. Neste sentido, a prática de fertilização assume um papel importante, sendo responsável por 50% dos ganhos de produtividade nas culturas. Apesar de indiscutível a necessidade da aplicação de fertilizantes ricos em fósforo, tais insumos podem conter certos elementos, como metais potencialmente tóxicos ao meio ambiente. A aplicação de fertilizantes derivados de rochas fosfáticas naturalmente ricas em urânio se configura como uma fonte antropogênica deste metal ao meio ambiente. Assim, a determinação de urânio em fertilizantes fosfatados é de interesse, visto que os vegetais tendem a absorver e acumular metais provenientes do solo. Desta forma, este trabalho apresenta uma metodologia eletroanalítica para determinação voltamétrica sequencial de urânio, cádmio e chumbo em amostras de fertilizantes fosfatados empregando o eletrodo de filme de bismuto (BiFE). A análise voltamétrica sequencial foi escolhida, permitindo de uma forma simples e rápida a determinação de várias espécies metálicas com a manipulação de apenas uma alíquota de amostra. O BiFE foi preparado *ex situ* em substrato de carbono vítreo em uma solução tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,5), contendo Bi(III) 200 mg L⁻¹. Aplicou-se a voltametria adsortiva de redissolução para a determinação de U(VI), utilizando cupferron como agente complexante em eletrólito suporte PIPES/KCl (pH 7,0). Os voltamogramas foram registrados a partir do uso da voltametria de pulso diferencial – o pico de redução do complexo ocorre em cerca de -1,1 V. Uma resposta linear foi alcançada na faixa de 4,0 a 20,0 µg L⁻¹, apresentando um limite de detecção de 1,0 µg L⁻¹ (200 s pré-concentração). Os íons cádmio e chumbo foram determinados utilizando a voltametria de redissolução anódica. Através da voltametria de onda quadrada, os picos de para os íons Pb(II) e Cd(II) foram observados em potenciais de -0,56 V e -0,78 V, respectivamente. As curvas de calibração apresentaram resposta linear na faixa de 10,0 a 40,0 µg L⁻¹, bem como limites de detecção de 2,43 µg L⁻¹ e 2,03 µg L⁻¹ para Pb(II) e Cd(II), respectivamente (100 s pré-concentração). A metodologia foi aplicada com êxito na determinação destes três íons metálicos em amostras de fertilizantes fosfatados, para os quais foram estimados os seguintes valores: U(VI) 37,2 – 150 mg kg⁻¹, Pb(II) 78,2 – 204 mg kg⁻¹ e Cd(II) 54,4 mg kg⁻¹. Para a validação da metodologia desenvolvida, utilizaram-se dois materiais de referência (SRM 695 e SRM 1643e).

Assim, a metodologia proposta se apresenta como um procedimento simples, preciso, exato, rápido e de baixo custo, permitindo a determinação de cádmio, chumbo e urânio em níveis traço em amostras de fertilizantes fosfatados, destacando-se como novidade a análise voltamétrica sequencial com o emprego do BiFE.

Palavras-chave: eletrodo de filme de bismuto; determinação voltamétrica sequencial; fertilizantes fosfatados; urânio; cádmio; chumbo.

ABSTRACT

The country's agriculture is going through a phase where all the effort for vertical integration of food production becomes justifiable, given the expectation of the food consumption increasing as well as population growth. This way, the practice of fertilization plays an essential role, responsible for 50% of the culture productivity. Despite the unquestionable requirement of phosphorous fertilizers, such inputs may contain certain elements, such as heavy metals, potentially toxic to the environment. The application of fertilizers derived from phosphate rocks that are naturally rich in uranium configures an anthropogenic source of uranium to the environment. Thus, the determination of uranium in phosphate fertilizers is of interest, since the plants tend to absorb and accumulate metals from the soil. Therefore, this work presents an electroanalytical methodology for the sequential voltammetric determination of uranium, cadmium and lead in phosphate fertilizers samples by using the bismuth film electrode (BiFE). The sequential voltammetric analysis was chosen, allowing a simple and fast way for a various metal species determination by the manipulation of only one aliquot portion of the sample. The BiFE was prepared *ex situ* by deposition onto the glassy carbon substrate in 0.1 mol L⁻¹ acetate buffer (pH 4.5) containing 200 mg L⁻¹ Bi(III). The adsorptive stripping voltammetry was applied for the U(VI) determination by using cupferron as complexing agent and PIPES/KCl (pH 7.0) as supporting electrolyte. The voltammograms were recorded in the differential pulse mode - the stripping peak occurs at ca. -1.1 V. Linear calibration range was observed from 4.0 to 20.0 µg L⁻¹, with a detection limit of 1.0 µg L⁻¹ (200 s deposition time). Cadmium and lead were determined by using anodic stripping voltammetry. By using the square wave mode, peaks for Pb(II) and Cd(II) were observed at -0.56 V and -0.78 V, respectively. Linear calibration ranges were obtained from 10.0 to 40.0 µg L⁻¹ for both analytes, with detection limits of 2.43 µg L⁻¹ and 2.03 µg L⁻¹, for Pb(II) and Cd(II), respectively (100 s deposition time). The methodology was successfully applied to the three metal ions determination in phosphate fertilizers samples, for which the following values were evaluated: U(VI) 37.2 - 150 mg kg⁻¹, Pb(II) 78.2 - 204 mg kg⁻¹ and Cd(II) 54.4 mg kg⁻¹. To

validate the developed methodology, two certified reference materials were employed (SRM 695 and SRM 1643e). Hence, the proposed methodology is presented as a simple, precise, accurate, rapid and low cost procedure, allowing the trace level determination of cadmium, lead and uranium in phosphate fertilizers samples, highlighting the sequential voltammetric analysis by using the BiFE as the analytical novelty.

Keywords: bismuth film electrode; sequential voltammetric determination; phosphate fertilizers; uranium, cadmium, lead.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Miniaturização dos equipamentos na eletroanalítica. Potenciostatos: (A) PalmSens (B) EmStat ²	46
Figura 4.1: Eletrodeposição do BiFE e determinação de urânio, cádmio e chumbo pela análise sequencial (1) e pela análise simultânea (2)	62
Figura 4.2: Procedimento para a análise sequencial dos íons urânio, chumbo e cádmio nos materiais estudados.....	63
Figura 5.1: CV para uma solução de Bi(III) 200 mg L ⁻¹ em tampão acetato 0,1 mol L ⁻¹ (pH 4,5) sobre GCE, $v=100$ mV s ⁻¹	66
Figura 5.2: Oxidação do filme de bismuto por DPV em solução tampão PIPES 0,01 mol L ⁻¹ , KCl 0,05 mol L ⁻¹ e cupferron 0,2 mmol L ⁻¹ (pH 7,0) depositado sobre GCE.....	67
Figura 5.3: Variação da concentração de Bi(III): (A) DPAdSV para U(VI) 30 µg L ⁻¹ em tampão PIPES 0,01 mol L ⁻¹ , KCl 0,05 mol L ⁻¹ e cupferron 0,1 mmol L ⁻¹ (pH 7,0). (B) Influência da concentração de Bi(III) na formação do BiFE.....	68
Figura 5.4: Variação do potencial de pré-concentração do BiFE: (A) DPAdSV para U(VI) 50 µg L ⁻¹ em tampão PIPES 0,01 mol L ⁻¹ , KCl 0,05 mol L ⁻¹ e cupferron 0,1 mmol L ⁻¹ (pH 7,0). (B) Influência do potencial de pré-concentração do bismuto na formação do BiFE.....	70
Figura 5.5: Variação do tempo de pré-concentração do BiFE: (A) DPAdSV para U(VI) 30 µg L ⁻¹ em tampão PIPES 0,01 mol L ⁻¹ , KCl 0,05 mol L ⁻¹ e cupferron 0,1 mmol L ⁻¹ (pH 7,0). (B) Influência do tempo de pré-concentração do bismuto na formação do BiFE.....	71
Figura 5.6: Comparação das respostas para o complexo de urânio em GCE e BiFE: DPAdSV para U(VI) 30 µg L ⁻¹ em tampão PIPES 0,01 mol L ⁻¹ , KCl 0,05 mol L ⁻¹ e cupferron 0,2 mmol L ⁻¹ (pH 7,0)	72
Figura 5.7: Comparação das respostas para os íons cádmio e chumbo em GCE e BiFE: SWASV para Pb(II) e Cd(II) 30 µg L ⁻¹ em tampão PIPES 0,01 mol L ⁻¹ , KCl 0,05 mol L ⁻¹ e cupferron 0,2 mmol L ⁻¹ (pH 7,0)	73

Figura 5.8: Esquema da análise sequencial para: (a) Determinação do complexo de urânio e (b) determinação dos íons cádmio e chumbo. (A) Filme de bismuto depositado sobre o eletrodo de carbono vítreo, (B) solução de análise contendo tampão PIPES/KCl, o complexante e íons U(VI), (C) solução de análise de B com a adição dos íons Pb(II) e Cd(II)....	74
Figura 5.9: Comparação entre as técnicas de redissolução (DPV e SWV) na presença de U(VI) 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ em tampão PIPES 0,01 mol L^{-1} , KCl 0,05 mol L^{-1} e cupferron 0,2 mmol L^{-1} (pH 7,0)	75
Figura 5.10: (A) DPAdSV para U(VI) 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ em tampão PIPES 0,01 mol L^{-1} , KCl 0,05 mol L^{-1} e cupferron 0,2 mmol L^{-1} (pH 7,0) em diferentes E_{pc} . (B) Influência do potencial de pré-concentração do complexo urânio-cupferron na intensidade de corrente	77
Figura 5.11: (A) DPAdSV para U(VI) 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ em tampão PIPES 0,01 mol L^{-1} , KCl 0,05 mol L^{-1} e cupferron 0,2 mmol L^{-1} (pH 7,0) em diferentes t_{pc} . (B) Influência do tempo de pré-concentração do complexo urânio-cupferron na intensidade de corrente	78
Figura 5.12: Investigação da necessidade de limpeza do complexo urânio-cupferron no BiFE: DPAdSV sucessivos para U(VI) 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ em tampão PIPES 0,01 mol L^{-1} , KCl 0,05 mol L^{-1} e cupferron 0,2 mmol L^{-1} (pH 7,0)	79
Figura 5.13: DPAdSV para U(VI) 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ na presença de 0,04 mmol L^{-1} de cupferron em diferentes eletrólitos suporte	81
Figura 5.14: DPAdSV para U(VI) 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ na presença de 0,15 mmol L^{-1} de ácido clorânico (pH 2,4)	83
Figura 5.15: DPAdSV para U(VI) 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ em tampão PIPES 0,01 mol L^{-1} , KCl 0,05 mol L^{-1} e cupferron 0,2 mmol L^{-1} (pH 7,0)	84
Figura 5.16: (A) DPAdSV para U(VI) 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ em tampão PIPES 0,01 mol L^{-1} , KCl 0,05 mol L^{-1} (pH 7,0) para diferentes concentrações de cupferron. (B) Influência da concentração de cupferron sobre a intensidade de corrente do analito	85
Figura 5.17: (A) DPAdSV para U(VI) 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ em tampão PIPES 0,01 mol L^{-1} , KCl 0,05 mol L^{-1} e cupferron 0,2 mmol L^{-1} (pH 7,0) para diferentes velocidades de varredura. (B) Influência da velocidade de varredura na intensidade de corrente do complexo urânio-cupferron	86

- Figura 5.18:** (A) DPAdSV para U(VI) $50 \mu\text{g L}^{-1}$ em tampão PIPES $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e cupferron $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ (pH 7,0) para diferentes amplitudes de pulso. (B) Influência da amplitude de pulso de potencial na intensidade de corrente do complexo urânio-cupferron 87
- Figura 5.19:** (A) DPAdSV para U(VI) $50 \mu\text{g L}^{-1}$ em tampão PIPES $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e cupferron $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ (pH 7,0) para diferentes incrementos de potencial. (B) Influência do incremento de potencial na intensidade de corrente do pico de redissolução do complexo urânio-cupferron 88
- Figura 5.20:** Comparação entre as técnicas de redissolução (DPV e SWV) para os íons cádmio e chumbo na presença e de Cd(II) e Pb(II) $50 \mu\text{g L}^{-1}$ em tampão PIPES $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e cupferron $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ (pH 7,0) 89
- Figura 5.21:** (A) SWASV para Cd(II) e Pb(II) $30 \mu\text{g L}^{-1}$ em tampão PIPES $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e cupferron $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ (pH 7,0) em diferentes E_{pc} . (B) Influência do potencial de pré-concentração na intensidade de corrente dos íons cádmio e chumbo 90
- Figura 5.22:** Investigação da eficácia da etapa de limpeza dos metais cádmio e chumbo no BiFE: SWV sucessivos para Cd(II) e Pb(II) $20 \mu\text{g L}^{-1}$ em tampão PIPES $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e cupferron $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ (pH 7,0) 91
- Figura 5.23:** (A) SWASV para Cd(II) e Pb(II) $50 \mu\text{g L}^{-1}$ em tampão PIPES $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e cupferron $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ (pH 7,0) para diferentes frequências. (B) Influência da frequência na intensidade de corrente do pico de redissolução para cádmio e chumbo 93
- Figura 5.24:** (A) SWASV para Cd(II) e Pb(II) $50 \mu\text{g L}^{-1}$ em tampão PIPES $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e cupferron $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ (pH 7,0) para diferentes amplitudes de pulso. (B) Influência da amplitude de pulso na intensidade de corrente do pico de redissolução para cádmio e chumbo..... 94
- Figura 5.25:** Curva de calibração para U(VI). (A) DPAdSV para o íon uranila complexado com cupferron $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução tampão PIPES $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0) em BiFE. (---) ausência e (—) presença de íons uranila nas concentrações: (a) $4,0 \mu\text{g L}^{-1}$, (b) $6,0 \mu\text{g L}^{-1}$, (c) $8,0 \mu\text{g L}^{-1}$, (d) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$, (e) $12,0 \mu\text{g L}^{-1}$, (f) $14,0 \mu\text{g L}^{-1}$, (g) $16,0 \mu\text{g L}^{-1}$, (h) $18,0 \mu\text{g L}^{-1}$, (i) $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$. (B) Dependência da corrente em função da concentração da íons uranila 96

Figura 5.26: Curva de calibração para Cd(II) e Pb(II). (A) SWASV para os íons Pb(II) e Cd(II) em solução tampão PIPES 0,01 mol L⁻¹, KCl 0,05 mol L⁻¹, cupferron 0,2 mmol L⁻¹ e U(VI) 20 µg L⁻¹ (pH 7,0) em BiFE. (---) ausência e (—) presença de íons cádmio e chumbo nas concentrações: (a) 10,0 µg L⁻¹, (b) 15,0 µg L⁻¹, (c) 20,0 µg L⁻¹, (d) 25,0 µg L⁻¹, (e) 30,0 µg L⁻¹, (f) 35,0 µg L⁻¹, (g) 40,0 µg L⁻¹. (B) Dependência da corrente em função da concentração dos íons chumbo e cádmio..... 97

Figura 5.27: Teste de recuperação para U(VI). (A) DPAdSV para uma amostra simulada contendo U(VI) 10 µg L⁻¹, Cd(II) e Pb(II) 30 µg L⁻¹ e cupferron 0,2 mmol L L⁻¹ em solução tampão PIPES 0,01 mol L L⁻¹, KCl 0,05 mol L L⁻¹ (pH 7,0) em BiFE. Concentrações de U(VI): (a) amostra simulada, (b) 5,0 µg L⁻¹, (c) 10,0 µg L⁻¹, (d) 15,0 µg L⁻¹, (e) 20,0 µg L⁻¹, (f) 25,0 µg L⁻¹, (g) 30,0 µg L⁻¹, (h) 35,0 µg L⁻¹. (B) Curva de adição de padrão para íons uranila..... 100

Figura 5.28: Curva de adição de padrão de Pb(II) sobre o SRM 695. (A) SWASV para o SRM 695 em solução tampão PIPES 0,01 mol L⁻¹, KCl 0,05 mol L⁻¹, cupferron 0,2 mmol L⁻¹ (pH 7,0) em BiFE para diferentes concentrações de Pb(II): (a) SRM 695, (b) 8,0 µg L⁻¹, (c) 16,0 µg L⁻¹, (d) 24,0 µg L⁻¹, (e) 32,0 µg L⁻¹. (B) Curva de adição de padrão para Pb(II) – SRM 695..... 102

Figura 5.29: Teste de recuperação de U(VI) sobre o SRM 695. (A) DPAdSV para o SRM 695 fortificado com íons uranila em solução tampão PIPES 0,01 mol L⁻¹, KCl 0,05 mol L⁻¹, cupferron 0,2 mmol L⁻¹ (pH 7,0) em BiFE para diferentes concentrações de U(VI): (a) SRM fortificado, (b) 2,0 µg L⁻¹, (c) 4,0 µg L⁻¹, (d) 6,0 µg L⁻¹, (e) 8,0 µg L⁻¹. (B) Curva de recuperação por adição de padrão para U(VI) – SRM 695 104

Figura 5.30: Teste de recuperação de Cd(II) sobre o SRM 695. (A) SWASV para o SRM 695 fortificado com cádmio e chumbo em solução tampão PIPES 0,01 mol L⁻¹, KCl 0,05 mol L⁻¹, cupferron 0,2 mmol L⁻¹ (pH 7,0) em BiFE para diferentes concentrações de Cd(II): (a) SRM fortificado, (b) 8,0 µg L⁻¹, (c) 16,0 µg L⁻¹, (d) 24,0 µg L⁻¹, (e) 32,0 µg L⁻¹. (B) Curva de recuperação por adição de padrão para Cd(II) – SRM 695..... 105

Figura 5.31: Determinação de U(VI), Cd(II) e Pb(II) nas amostra do fertilizante A em solução tampão PIPES 0,01 mol L⁻¹, KCl 0,05 mol L⁻¹, cupferron 0,2 mmol L⁻¹ (pH 7,0). (A) DPAdSV com adição de U(VI): (a) amostra, (b) 10,0 µg L⁻¹, (c) 20,0 µg L⁻¹, (d) 30,0 µg L⁻¹, (e) 40,0 µg L⁻¹. (B) Curva de adição de padrão para U(VI) na amostra A. (C) SWASV com adição de Pb(II): (a) amostra, (b) 8,0 µg L⁻¹, (c) 16,0 µg L⁻¹, (d) 24,0

$\mu\text{g L}^{-1}$, (e) $32,0 \mu\text{g L}^{-1}$. (D) Curva de adição de padrão para Pb(II) na amostra A..... 108

Figura 5.32: Determinação de U(VI), Cd(II) e Pb(II) nas amostra do fertilizante B em solução tampão PIPES $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, cupferron $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ (pH 7,0). (A) DPAdSV com adição de U(VI): (a) amostra, (b) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$, (c) $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$, (d) $30,0 \mu\text{g L}^{-1}$, (e) $40,0 \mu\text{g L}^{-1}$, (f) $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$. (B) Curva de adição de padrão para U(VI) na amostra B ... 110

Figura 5.33: Determinação de U(VI), Cd(II) e Pb(II) nas amostra do fertilizante C em solução tampão PIPES $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, cupferron $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ (pH 7,0). (A) DPAdSV com adição de U(VI): (a) amostra, (b) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$, (c) $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$, (d) $30,0 \mu\text{g L}^{-1}$, (e) $40,0 \mu\text{g L}^{-1}$. (B) Curva de adição de padrão para U(VI) na amostra C. (C) SWASV com adição de Pb(II): (a) amostra, (b) $8,0 \mu\text{g L}^{-1}$, (c) $16,0 \mu\text{g L}^{-1}$, (d) $24,0 \mu\text{g L}^{-1}$, (e) $32,0 \mu\text{g L}^{-1}$. (D) Curva de adição de padrão para Pb(II) na amostra C. (E) Curva de adição de padrão para Cd(II) na amostra C..... 111

Figura 5.34: Voltamogramas de pulso diferencial para: (A) tampão PIPES $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e cupferron $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ (branco) e (B) branco na presença de U(VI) $50 \mu\text{g L}^{-1}$ (pH 7,0) 117

Figura 5.35: (A): Voltamogramas cíclicos para U(VI) $50 \mu\text{g L}^{-1}$ em tampão PIPES $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e cupferron $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ (pH 7,0). (B) Variação do E_{pr} do complexo urânio-cupferron com o aumento de v 118

Figura 5.36: Variação da função corrente do pico de redução do complexo urânio-cupferron com v 119

Figura 5.37: Função da diferença entre o potencial de pico e o potencial de meia altura com v para o cálculo de αn para processos irreversíveis 120

Figura 5.38: (A) Variação de i_{pc} com a raiz quadrada de v . (B) Variação do $\log | -i_{pc} |$ com o $\log v$ 121

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Estudos empregando eletrodos modificados com bismuto para a determinação de metais	36
Tabela 2.2: Agentes complexantes utilizados para a determinação de íons metálicos por AdSV.....	48
Tabela 4.1: Procedência dos reagentes utilizados nos experimentos.....	56
Tabela 4.2: Estudo dos parâmetros experimentais da DPV para a redissolução do complexo de urânio.....	60
Tabela 4.3: Estudo dos parâmetros experimentais da SWV para a redissolução dos metais cádmio e chumbo.....	61
Tabela 5.1: Parâmetros para a preparação <i>ex situ</i> do BiFE em tampão acetato 0,1 mol L ⁻¹ (pH 4,5)	71
Tabela 5.2: Parâmetros da etapa de pré-concentração do complexo urânio cupferron em tampão PIPES 0,01 mol L ⁻¹ , KCl 0,05 mol L ⁻¹ e cupferron 0,2 mmol L ⁻¹ (pH 7,0)	79
Tabela 5.3: Otimização dos parâmetros experimentais por DPV para análise do complexo urânio–cupferron.....	88
Tabela 5.4: Parâmetros da etapa de pré-concentração do íons cádmio e chumbo em tampão PIPES 0,01 mol L ⁻¹ , KCl 0,05 mol L ⁻¹ e cupferron 0,2 mmol L ⁻¹ (pH 7,0)	92
Tabela 5.5: Otimização dos parâmetros experimentais por SWV para análise dos íons cádmio e chumbo.....	94
Tabela 5.6: Parâmetros obtidos da curva de calibração para a determinação de urânio ($t_{pc} = 200$ s), cádmio e chumbo ($t_{pc} = 100$ s)	99
Tabela 5.7: Resultados encontrados para Pb(II), Cd(II) e U(VI) – SRM 695. ($n=3$).....	103
Tabela 5.8: Resultados dos ensaio de recuperação de U(VI), Cd(II) e Pb(II) – SRM 695 ($n=4$)	106
Tabela 5.9: Resultado dos valores médios encontrados para Pb(II), Cd(II) e U(VI) – SRM 1643e ($n=3$)	106
Tabela 5.10: Resultados dos ensaio de recuperação de U(VI), Cd(II) e Pb(II) – SRM 1643e ($n=3$)	107
Tabela 5.11: Resultados obtidos para a quantificação de U(VI), Cd(II) e Pb(II) em amostras de fertilizantes fosfatados ($n=3$) e ensaios de recuperação ($n=4$)	114
Tabela 5.12: Limite máximo permitido dos contaminantes cádmio e chumbo, em fertilizantes. Brasil	115

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

v	Velocidade de varredura de potencial
a	Amplitude de potencial de pulso
AdSV	(do inglês <i>adsorptive stripping voltammetry</i>) – Voltametria adsortiva de redissolução
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASV	(do inglês <i>anodic stripping voltammetry</i>) – Voltametria de redissolução anódica
ATSDR	(do inglês <i>Agency of Toxic Substances and Disease Registry of United States</i>) – Agência Norte-americana de Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças
BiFE	(do inglês <i>bismuth film electrode</i>) – Eletrodo de filme de bismuto
CA	(do inglês <i>chronoamperometry</i>) – Cronoamperometria
CAA	Ácido cloranílico
CE	(do inglês <i>counter electrode</i>) – Contra eletrodo
CF	(do inglês <i>carbon fiber</i>) – Fibra de carbono
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CP	(do inglês <i>carbon paste</i>) – Pasta de carbono
CSV	(do inglês <i>cathodic stripping voltammetry</i>) – Voltametria de redissolução catódica
CV	(do inglês <i>cyclic voltammetry</i>) – Voltametria cíclica
DCAdSV	(do inglês <i>direct current adsorptive stripping voltammetry</i>) – Voltametria adsortiva de redissolução por corrente contínua
DPAdSV	(do inglês <i>differential pulse adsorptive stripping voltammetry</i>) – Voltametria adsortiva de redissolução por pulso diferencial
DPASV	(do inglês <i>differential pulse anodic stripping voltammetry</i>) – Voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial
DPV	(do inglês <i>differential pulse voltammetry</i>) – Voltametria de pulso diferencial
E	Potencial
E_c	Potencial de condicionamento
EPA	(do inglês <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

$E_{pr/2}$	Potencial de pico de redução à meia altura
EQM	Eletrodos quimicamente modificados
f	Frequência de pulso
GCE	(do inglês <i>glassy carbon electrode</i>) – Eletrodo de carbono vítreo
HMDE	(do inglês <i>hanging mercury drop electrode</i>) – Eletrodo de mercúrio de gota pendente
i	Corrente
IG	(do inglês <i>impregnated graphite</i>) – Grafite impregnado
i_{pa}	Corrente anódica
i_{pc}	Corrente catódica
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
NIST	(do inglês <i>National Institute of Standards and Technology</i>) – Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia
R	Coefficiente de correlação angular
RE	(do inglês <i>reference electrode</i>) – Eletrodo de referência
RSD	(do inglês <i>relative standard deviation</i>) – Desvio padrão relativo
s	Desvio padrão absoluto
S	(do inglês <i>slope</i>) – coeficiente angular; inclinação da curva
SCE	(do inglês <i>saturated calomel electrode</i>) – Eletrodo de calomelano saturado
SRM	<i>Standard Reference Material</i>
SWAdSV	(do inglês <i>square wave adsorptive stripping voltammetry</i>) – Voltametria adsortiva de redissolução por onda quadrada
SWASV	(do inglês <i>square wave anodic stripping voltammetry</i>) – Voltametria de redissolução anódica por onda quadrada
SWV	(do inglês <i>square wave voltammetry</i>) – Voltametria de onda quadrada
t_c	Tempo de condicionamento
t_{pc}	Tempo de pré-concentração
WE	(do inglês <i>working electrode</i>) – Eletrodo de trabalho
WHO	(do inglês <i>World Health Organization</i>) – Organização Mundial de Saúde
ΔE_s	Incremento de potencial
Δi	Corrente na voltametria de onda quadrada

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	29
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
2.1 ELETRODO DE TRABALHO	31
2.1.1 Eletrodo de carbono vítreo	32
2.1.2 Eletrodos quimicamente modificados	32
2.1.3 Eletrodo de filme de bismuto	33
2.2 CARACTERÍSTICAS DOS METAIS ANALISADOS	38
2.2.1 Chumbo	39
2.2.2 Cádmio	40
2.2.3 Urânio	41
2.3 FERTILIZANTES	42
2.4 TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS	45
2.4.1 Voltametria de redissolução	46
2.4.2 Voltametria de redissolução anódica (ASV)	47
2.4.3 Voltametria adsortiva de redissolução	48
2.4.4 Análise simultânea e sequencial	49
2.5 VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA	50
2.5.1 Linearidade	50
2.5.2 Sensibilidade	51
2.5.3 Precisão	51
2.5.4 Limite de detecção	51
2.5.5 Limite de Quantificação	52
2.5.6 Exatidão	52
3 OBJETIVOS	53
3.1 OBJETIVO GERAL	53
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	53
4 MATERIAIS E MÉTODOS	55

4.1 INSTRUMENTAÇÃO.....	55
4.1.1 Célula Eletroquímica	55
4.1.2 Equipamentos.....	55
4.2 REAGENTES E SOLUÇÕES	55
4.2.1 Reagentes	55
4.2.2 Soluções.....	57
4.2.3 Amostras	58
4.2.4 Materiais de referência.....	58
4.3 METODOLOGIA	59
4.3.1 Técnicas Voltamétricas.....	59
4.3.2 Obtenção do eletrodo de filme de bismuto.....	61
4.3.3 Desenvolvimento da metodologia eletroanalítica para a análise de Urânio (VI), Cádmio (II) e Chumbo (II)	61
4.3.4 Determinação Sequencial de Urânio (VI), Cádmio (II) e Chumbo (II) nas amostras e materiais de referência.....	62
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1 METODOLOGIA DE PREPARO DO BIFE E ESTUDOS COMPARATIVOS COM CGE.....	65
5.1.1 Escolha do substrato e do eletrólito suporte para a eletrodeposição do filme de bismuto.....	65
5.1.2 Preparo do BiFE e o seu comportamento frente aos analitos.....	65
5.2 DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA	73
5.2.1 Desenvolvimento da metodologia para a determinação de íons uranila	75
5.2.2 Desenvolvimento da metodologia para a determinação de íons cádmio e chumbo.....	88
5.2.3 Faixa linear de trabalho e características analíticas	95
5.2.4 Avaliação de interferentes	99
5.3 VALIDAÇÃO DA EXATIDÃO DA METODOLOGIA PARA A DETERMINAÇÃO DE URÂNIO, CÁDMIO E CHUMBO UTILIZANDO MATERIAIS DE REFERÊNCIA.....	101

5.3.1 Análise do SRM 695	101
5.3.2 Análise do SRM 1643e	106
5.4 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA PARA A DETERMINAÇÃO DE URÂNIO, CÁDMIO E CHUMBO EM AMOSTRAS DE FERTILIZANTES	107
5.5 ESTUDO DO MECANISMO DE REDUÇÃO E DO COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DO COMPLEXO URANIO-CUPFERRON	115
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	123
7 REFERÊNCIAS	125

1 INTRODUÇÃO

O impacto das atividades agrícolas na qualidade da água e do solo tem despertado o interesse de pesquisadores no mundo inteiro. Práticas como fertilização, irrigação e aplicação de pesticidas são fontes com potencial para a introdução e o acúmulo de metais pesados e outros elementos em solos cultiváveis e água potável. Apesar de necessária a aplicação de fertilizantes ricos em fósforo, essencial à nutrição de plantas, animais e solos cultivados com carência de minerais, tais aditivos podem conter elementos potencialmente tóxicos ao meio-ambiente.

Atualmente, as principais fontes de fósforo são os fertilizantes fosfatados, os quais são obtidos a partir do tratamento ácido de rochas fosfatadas, como a apatita. Nas rochas fosfatadas ocorre a presença de cádmio, metal pesado prejudicial à saúde, o qual pode estar presente como contaminante em variadas proporções. Além do cádmio, tais rochas se constituem, ainda, em fontes de urânio.

Rochas sedimentares fosfatadas apresentam uma concentração considerável de urânio (30-120 mg kg⁻¹). Dependendo do processo de produção do fertilizante e da fonte da rocha, os fertilizantes fosfatados apresentam uma concentração de até 390 mg de urânio por quilo de fertilizante.

A longa e contínua aplicação de fertilizantes fosfatados e seus produtos pode redistribuir e elevar a concentração de metais pesados e outros elementos em solos e, conseqüentemente, sua biodisponibilidade para plantas com subsequente transferência para a cadeia alimentar humana. A contaminação pode ocorrer pela ingestão de vegetais cultivados em solos tratados com fertilizantes fosfatados que possuem urânio em sua constituição e/ou pelo consumo de água potável, uma vez que metais pesados depositados no solo, podem migrar e atingir reservas hídricas subterrâneas causando a contaminação das mesmas.

Em 2013, foram comercializados no mercado brasileiro cerca de 31 milhões de toneladas de fertilizantes. Calcula-se que, naquele ano, no mínimo 90 toneladas de urânio foram dispersas no meio ambiente, sem considerar o uso de fosfatos na alimentação de rebanho.

Ante ao exposto, o conhecimento da concentração de metais como o urânio em fertilizantes é de interesse, uma vez que informações úteis ao monitoramento da contaminação ambiental são obtidas. Devido ao crescente interesse no aumento da produção de fertilizantes no Brasil, faz-se necessária a investigação de possíveis danos ambientais gerados pelo uso contínuo de insumos contaminados por urânio, através da análise de amostras de fertilizantes fosfatados.

Neste sentido, as técnicas voltamétricas são amplamente utilizadas para a determinação de metais, pois estas apresentam vantagens como baixo custo, simplicidade operacional, portabilidade, seletividade, sensibilidade, possibilidade de análise em diversas matrizes sem tratamento prévio da amostra e de determinação de espécies de forma simultânea e sequencial. A determinação de urânio pode ser realizada pela voltametria adsortiva de redissolução, sendo esta conhecida por conferir excelente sensibilidade, uma vez que utiliza etapas de pré-concentração.

Apesar da análise sequencial ser uma das grandes vantagens das técnicas voltamétricas, são encontrados poucos trabalhos sobre o assunto, ainda mais, empregando eletrodos de filme de bismuto (BiFE). Os eletrodos de filme de bismuto tem sido utilizados como eletrodos alternativos aos de mercúrio uma vez que o BiFE não apresenta a toxicidade do mercúrio, é considerado ambientalmente correto, fácil de ser obtido, viável economicamente e possui propriedades físico-químicas semelhantes às do mercúrio.

Na literatura, não se encontram trabalhos para a determinação de urânio empregando BiFE em análise sequencial ou simultânea. Como é sabido, além do urânio, é possível encontrar outros metais pesados em rochas fosfáticas e, conseqüentemente, em fertilizantes derivados desta. Deste modo, este trabalho teve como objetivo desenvolver uma metodologia sequencial para a determinação de urânio e também de outros metais, possíveis contaminantes, como o chumbo e o cádmio, empregando o eletrodo de filme de bismuto, em fertilizantes fosfatados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ELETRODO DE TRABALHO

O mercúrio é um metal do grupo 12 da classificação periódica dos elementos que apresenta estados de oxidação I e II. Na temperatura ambiente é encontrado no estado líquido. O mercúrio foi amplamente empregado como eletrodo de trabalho, na forma de filme ou de gota pendente, devido a suas excelentes propriedades analíticas, que promovem um ótimo desempenho em análises eletroquímicas. Os eletrodos de mercúrio se destacam por sua capacidade de formar amálgamas, assim como, por possuir uma ampla janela de potencial, variando de +0,3 a -2,3 V vs eletrodo de calomelano saturado (SCE – do inglês saturated calomel electrode), conforme o meio utilizado.¹ Apesar desses eletrodos fornecerem um desempenho atraente, a alta toxicidade do mercúrio restringe o uso contínuo deste metal como material de eletrodo e intensifica as pesquisas na tentativa de apresentar um eletrodo sólido livre de mercúrio.²⁻⁴

O material a partir do qual o eletrodo de trabalho (WE – do inglês working electrode) é construído, bem como a sua geometria e condições de sua superfície determinam o mecanismo da reação no eletrodo e, em particular, a sensibilidade e reprodutibilidade da corrente medida.⁶ Diferentes alternativas de materiais de eletrodo tem sido investigadas, incluindo formas de carbono, ouro, irídio, diamante dopado com boro, etc. Esses eletrodos oferecem sinal útil para vários metais; porém, os eletrodos sólidos apresentam uma superfície irregular provocando desvios no comportamento esperado para uma superfície homogênea, como a do mercúrio.^{4, 5,7}

Um eletrodo de trabalho ideal deve satisfazer as seguintes condições:⁶

- ◆ facilidade de manipulação;
- ◆ superfície reprodutível ou de fácil condicionamento;
- ◆ estabilidade durante a análise;
- ◆ ampla faixa de potencial útil para reações de redução e oxidação;
- ◆ baixa corrente residual resultando em uma alta sensibilidade.

A maioria desses requisitos é preenchido pelos eletrodos de mercúrio;⁶ porém, este é um elemento altamente tóxico, assim, torna-se de extrema importância a busca por novos eletrodos que apresentem as características mencionadas acima, aliadas a baixa toxicidade, facilidade de produção e principalmente alta sensibilidade aos analitos.

Como alternativa ao eletrodo de mercúrio, nas duas últimas décadas tem se apresentado o eletrodo de filme de bismuto.^{8,9} Os dados relevantes existentes sugerem que o desempenho do eletrodo de filme de bismuto é comparável ao eletrodo de filme de mercúrio empregando técnicas voltamétricas de redissolução.

Neste trabalho, foram utilizados dois WE: eletrodo de carbono vítreo (GCE – *glassy carbon electrode*) e eletrodo de filme de bismuto (BiFE – *bismuth film electrode*). Estes eletrodos serão abordados nos tópicos seguintes.

2.1.1 Eletrodo de carbono vítreo

Um dos elementos mais abundantes, o carbono, é encontrado na natureza na forma cristalina como grafite ou diamante. Eletrodos de carbono são amplamente usados em eletroanalítica, pois possuem uma larga faixa de potencial, baixo custo, inércia química, baixa corrente de fundo, relativa reprodutibilidade e estão disponíveis em várias formas. Entre os eletrodos fabricados com carbono estão os de carbono vítreo, pasta, fibra, filme ou compósitos de carbono.¹⁰

A cinética de transferência de elétrons no carbono é dependente da estrutura e da preparação da superfície, as reações eletroquímicas são normalmente mais lentas em carbono do que em eletrodos metálicos. Este material tem uma atividade superficial elevada, sendo suscetível à contaminação por compostos orgânicos e problemas de interferência e de seletividade.^{7, 11}

O eletrodo de carbono vítreo (GCE) possui uma baixa porosidade, permeabilidade e taxa de oxidação.¹² Para que este eletrodo seja reprodutível, é necessário um tratamento prévio em sua superfície. Este tratamento é realizado polindo a superfície do GCE em pó de alumina. Em meio neutro, a janela de potencial do GCE se estende de -1,2 a +1,3 V (*vs* SCE).⁶

Na literatura, encontra-se uma grande variedade de estudos que demonstram a versatilidade do GCE tanto para a determinação de compostos, orgânicos e inorgânicos, quanto para modificações em sua superfície.²⁰⁻³¹

2.1.2 Eletrodos quimicamente modificados

Introduzido em 1975 por MURRAY *et al.*¹³ o termo eletrodo quimicamente modificado (EQM) é utilizado para designar eletrodos com espécies químicas ativas, imobilizadas sobre uma superfície, com o

objetivo de pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução. A modificação da superfície do eletrodo possibilita o desenvolvimento de eletrodos com resposta adequada para vários propósitos e aplicações.¹⁴

Os EQM são em sua maior parte utilizados em técnicas voltamétricas e amperométricas. Um analito deve ter sua sensibilidade aumentada para que assim possa se justificar o emprego de um EQM. A escolha do material para o eletrodo base, cuja superfície sofrerá modificação, é um aspecto importante da preparação destes eletrodos. O substrato deve apresentar características eletroquímicas apropriadas e também ser adequado para o método de imobilização selecionado. Entre os materiais mais utilizados, cita-se o ouro, platina, carbono vítreo, mercúrio na forma de filme, fibras e pasta de carbono.¹³

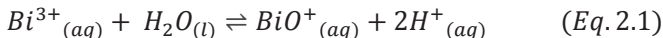
Existem vários agentes modificadores de eletrodos que são empregados em análises voltamétricas de metais com fins analíticos para quantificação. Dentre estes, encontra-se o bismuto que vem sendo utilizado por possuir algumas características semelhantes às do eletrodo de mercúrio, sem o inconveniente da toxicidade, além do fácil manuseio.⁷

2.1.3 Eletrodo de filme de bismuto

O bismuto metálico apresenta algumas propriedades similares às do mercúrio metálico, das quais decorrem semelhanças no comportamento e desempenho do BiFE em relação aos eletrodos de mercúrio. Por exemplo, a habilidade de formar filmes com elevada estabilidade mecânica, o que proporciona ao BiFE baixa corrente de fundo em potenciais negativos, favorecendo a determinação catódica e possibilitando a análise por redissolução de íons metálicos.¹³

Os eletrodos à base de filme são os mais empregados em análises de metais. Este eletrodo é obtido a partir de uma eletrodeposição de um filme de bismuto metálico sobre a superfície de um substrato.¹⁵ A formação do filme ocorre em duas etapas: primeiramente são formados os núcleos de crescimento e, em seguida, o crescimento do filme a partir desses núcleos. O número de núcleos formados é dependente da qualidade da superfície do substrato, do potencial de deposição do filme e da composição da solução de eletrodeposição.¹⁶

A eletrodeposição de bismuto em um substrato ocorre em meio ácido. Em meios neutros e alcalinos, os sais de bismuto se hidrolisam rapidamente, conforme a equação 2.1.



A acidificação do meio desloca o equilíbrio para a esquerda, disponibilizando assim os íons Bi(III) para a eletrodeposição. O íon bismutílica, BiO^+ , forma sais insolúveis com a maioria dos íons, como o cloreto de bismutílica. Existe a possibilidade de eletrodeposição de íons Bi(III) em meio fortemente alcalino, conforme estudos, pois nestas condições ocorre a formação de complexos estáveis entre Bi(III) e OH^- , conforme mostra a equação 2.2.



A deposição do filme sobre a superfície do substrato se dá em algumas etapas até a completa formação do filme, pois os íons metálicos se encontram solvatados por moléculas de água no seio da solução e na dupla camada elétrica. Primeiramente, o íon metálico é adsorvido à superfície do eletrodo sendo neutralizado, total ou parcialmente, tornando-se um ad-átomo¹, estando em estado intermediário entre o iônico e o metálico. Este ad-átomo se desloca até encontrar algum defeito, impureza, rugosidade ou núcleo de crescimento na superfície do substrato.⁷

Basicamente existem três formas de modificar o eletrodo com bismuto:

- a) Eletrodeposição *ex situ*: a formação do filme e a determinação do analito ocorrem em soluções diferentes. Primeiramente, tem-se a eletrodeposição do bismuto metálico à superfície do substrato em meio, geralmente, ácido, com uma concentração adequada de Bi(III), potencial e tempo de deposição apropriados para a formação do filme. Depois ocorre a transferência do BiFE para a solução contendo o analito.¹⁷
- b) Eletrodeposição *in situ*: na solução contendo a amostra, adiciona-se íons Bi(III). O filme é eletrodepositado na superfície do eletrodo durante a análise. As condições para a deposição do filme são determinadas pelas condições de análise. Para ocorrer a formação do filme, aplica-se um potencial suficiente para ocorrer a redução tanto dos íons Bi(III) quanto do analito na superfície do substrato; desse modo, o filme é composto por bismuto metálico assim como pelo

¹ Ad-átomo caracterizado pelo estado intermediário entre o estado iônico na solução e metálico no depósito

analito. Após esta etapa, realiza-se uma varredura de potencial no sentido oposto ao da deposição, a fim de oxidar o analito, possibilitando a sua quantificação. Além da oxidação do analito, ocorre a oxidação do Bi metálico, acarretando na redissolução do filme. Em cada análise o filme é regenerado. Apesar desta técnica tornar a análise mais rápida, possui limitações pois os analitos e possíveis aditivos, como complexantes, não podem ser influenciados pelo íon Bi(III), assim como a análise deve ser realizada em meio ácido, para não provocar a hidrólise dos íons Bi(III).¹⁵

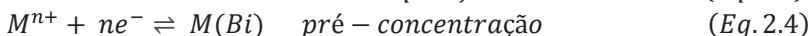
- c) Incorporação do agente modificador diretamente no corpo do eletrodo durante a preparação de eletrodos de pasta de carbono. Este eletrodo simplifica o procedimento experimental por promover um filme de bismuto sem a utilização de sais do íon, além de ser de fácil fabricação.¹⁷

Neste trabalho, a técnica que demonstrou melhor desempenho e se mostrou adequada para a determinação sequencial de U(VI), Cd(II) e Pb(II) foi a eletrodeposição *ex situ*.

2.1.3.1 Eletrodos modificados com bismuto para a determinação de metais

Os eletrodos produzidos *ex situ* tem como característica a formação do filme sobre o substrato. Este recobrimento da superfície transfere as propriedades do bismuto ao eletrodo base. Ao se utilizar este tipo de eletrodeposição, o processo de revestimento do eletrodo é complicado e uma cobertura ineficiente da superfície do eletrodo pode levar à degradação do eletrodo.² Por isso os parâmetros de deposição do filme de bismuto devem ser otimizados, garantindo reprodutibilidade e sensibilidade à análise.

O mecanismo envolvido na deposição do bismuto sobre a superfície do carbono vítreo é descrita pela Equação 2.3. As reações que ocorrem durante a análise de um metal (M) utilizando este eletrodo são representadas pelas Equações 2.4 e 2.5.¹²



Alguns trabalhos encontrados na literatura, envolvendo a utilização de BiFE para a determinação de metais, são apresentados na Tabela 2.1.

TABELA 2.1: Estudos empregando eletrodos modificados com bismuto para a determinação de metais.

<i>Analitos</i>	<i>Técnica de redissolução</i>	<i>Matriz</i>	<i>Substrato</i>	<i>Ref.</i>
Pb, Cd, Zn, Tl	SWASV	Padrão	GC, CF	[4]
Pb, Cd, Zn, In, Cu	SWASV	Padrão	GC	[20]
Pb, Cd, Zn	SWASV	Cabelo humano, água da torneira	GC, IG, CP	[21]
Cd, Pb	DPASV	Água de rio e amostras de sangue	GC	[22]
Cd, Pb, Zn	SWASV	Água de torneira	Grafite	[23]
Pb, Cd	DPASV	Água mineral, potável e urina	CP com Bi ₂ O ₃	[24]
Fe	-	Amostras de efluentes industriais	GC	[25]
Co, Cd	DCAdSV, SWASV	Solo	GC	[27]
Ni, Co	SWAdSV	Minério de ferro, Água de rio	GC	[28]
U	SWAdSV	Água do mar	GC	[29]
Cd	DPASV	Águas ambientais	GC	[30]
Sn	SWASV	Biodiesel	GC	[31]

GC (do inglês – *glassy carbon*) carbono vítreo; CF (do inglês – *carbon fiber*) fibra de carbono; IG (do inglês – *impregnated graphite*) grafite impregnado e CP (do inglês – *carbon paste*) pasta de carbono.

A apresentação do uso do BiFE para a determinação de metais foi realizada por WANG *et al.* (2000); neste trabalho os autores reportaram que empregando apenas o eletrodo sem modificação não foi possível a visualização do sinal de redissolução para soluções contendo 50 µg L⁻¹ de Pb(II), Cd(II) e Zn(II). Utilizando o eletrodos com filme de bismuto, estes metais apresentaram picos bem definidos para a mesma concentração.¹⁸

No trabalho de BOBROWSKI *et al.* (2005), os autores pela primeira vez descrevem um eletrodo de filme de bismuto para a determinação de ferro complexado com trietanolamina. A metodologia desenvolvida apresentou alta sensibilidade com curvas bem definidas para a determinação de ferro.²⁵

Utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com óxido de bismuto, PAULIUKAITÈ *et al.* (2002) desenvolveram um eletrodo contendo 1% de Bi₂O₃ para a determinação de Pb(II) e Cd(II) em urina, água mineral e água potável. O eletrodo foi empregado com êxito e a menor concentração quantificável foi 5 µg L⁻¹ (t_{pc} = 240 s) de ambos metais.²⁴

HU *et al.* (2010), utilizaram um eletrodo de filme de bismuto revestido com nafion depositado sobre o substrato de GC para a determinação de Cd(II). Utilizou-se o eletrodo em amostras de águas ambientais e a faixa de concentração investigada de Cd(II) foi de 2 -100 µg L⁻¹ (t_{pc} = 100 s).²⁹ Outro trabalho desenvolvido para a determinação de Cd(II) foi realizado por WANG *et al.* (2010) onde se realizou a determinação simultânea de Cd(II) e Pb(II). O substrato empregado foi o GC modificado com um filme de nanofibras de grafite; sobre este, depositou-se o filme de bismuto. Alcançaram-se limites de detecção de 90 ng L⁻¹ para Cd(II) e 20 ng L⁻¹ para Pb(II). A metodologia foi empregada com sucesso em amostras reais como água de rio e sangue humano.²²

Outro trabalho que demonstra a aplicabilidade do BiFE na determinação de íons metálicos foi desenvolvido por SPINELLI *et al.* (2011) No trabalho, os autores determinaram Sn(IV) por voltametria de redissolução anódica em amostras de biodiesel. A exatidão foi evidenciada a partir de comparações com dados gerados pela técnica de espectrometria de absorção atômica.³¹

O primeiro trabalho para a determinação de U(VI) utilizando o BiFE foi desenvolvido por KEFALA *et al.* (2005); neste trabalho os autores apresentam uma metodologia para a determinação do complexo formado entre U(VI) e cupferron. O limite de detecção encontrado foi de 0,1 µg L⁻¹ (t = 480 s) para U(VI). A metodologia foi empregada em amostras de água do mar.²⁹

2.2 CARACTERÍSTICAS DOS METAIS ANALISADOS

Nesta seção serão apresentadas as características e os riscos, ao meio ambiente e à saúde, associados aos metais urânio, cádmio e chumbo, que são o foco deste trabalho de mestrado.

No homem, bem como em outros seres vivos, os metais são encontrados constituindo um grande número de substâncias. O ferro, por exemplo, faz parte da estrutura da hemoglobina; o cálcio, da estrutura óssea; o potássio e o sódio são responsáveis pelo controle da pressão osmótica, etc. Porém, existe uma série de metais, conhecidos como metais pesados, que provocam vários danos ao homem, quando ingeridos.¹⁷

O termo “metal pesado” foi empregado para se referir aos elementos que possuem densidade maior que 4 g cm^{-3} ; porém, este termo nunca foi reconhecido pelos órgãos oficiais na área de Química.²⁰ Assim, o termo “elemento traço” tem sido utilizado com mais frequência em publicações que tratam de assuntos relacionados a metal pesado. A definição de elemento traço é utilizada para metais que normalmente estão presentes em baixas concentrações no ambiente, geralmente menores que 1 g kg^{-1} .³⁷

Elementos essenciais são aqueles que participam dos processos bioquímicos no organismo humano e são fundamentais para o desenvolvimento e a manutenção da vida. Uma dieta carente destes elementos pode levar à patologias, assim como o excesso pode provocar um processo de intoxicação. Já os elementos que não possuem funções fisiológicas e geralmente apresentam efeitos tóxicos, são denominados elementos não essenciais. A toxicidade está relacionada com o grau e o tempo de exposição, quantidades ingeridas e capacidade de desintoxicação de cada indivíduo.³³

Do ponto de vista biológico, os metais podem ser classificados como:³⁴

- a) Elementos traço importantes: possuem baixa toxicidade. Ex.: molibdênio (Mo), manganês (Mn) e ferro (Fe).
- b) Elementos traço com moderada importância: apresentam toxicidade em concentrações levemente acima da considerada essencial ao organismo. Ex.: zinco (Zn), níquel (Ni), cobalto (Co); cobre (Cu), Vanádio (V), tungstênio (W) e cromo (Cr).
- c) Elementos traço tóxicos: tóxicos em qualquer concentração. Ex.: arsênio (As), antimônio (Sb), prata (Ag), mercúrio (Hg), cádmio (Cd), chumbo (Pb) e urânio (U).

A poluição por metais pesados é proveniente principalmente de efluentes industriais, da mineração e das lavouras. Visto que os metais não são degradáveis, a poluição aquática por metais é considerada como uma das formas mais nocivas de poluição ambiental, dada a tendência deste de se acumular nos organismos vivos, alterando a biota e causando a intoxicação e envenenamento dos seres vivos. Outro ponto crítico em relação à contaminação por metais pesados advém da capacidade de retenção destes pelo solo e as suas mobilidades neste meio. Isto faz com que esses metais atinjam lençóis freáticos e possam ser absorvidos pelas plantas, podendo, desta forma, atingir a cadeia alimentar. Nos seres vivos tais elementos reagem com ligantes presentes em membranas, o que muitas vezes, lhes conferem propriedades de bioacumulação e biomagnificação na cadeia alimentar, persistindo no ambiente e provocando distúrbios nos processos metabólicos.^{34, 35, 36}

A disposição destes elementos ocorre por fontes naturais ou antropogênicas. Os principais meios de inserção desses elementos no organismo humano são pela ingestão de água e alimentos contaminados. Os elementos estudados neste trabalho, chumbo, cádmio e urânio, são acumulados pelo organismo humano e causam diversos danos à saúde como saturnismo, distúrbios vasculares e danos aos rins, respectivamente.³⁷ Estes metais estão presentes em diversos tipos de matrizes e a sua determinação possui relevância, seja do ponto de vista toxicológico ou ambiental. A seguir algumas características destes metais serão apresentadas.

2.2.1 Chumbo

O chumbo é um metal cinzento, dúctil e maleável. Encontrado na natureza principalmente como sulfeto, carbonato, sulfato e clorofosfato.³⁸ A exposição ocupacional ao chumbo pode ocorrer em minas, fundições e fábricas de baterias. Este metal também é utilizado em produtos como baterias, agentes biocidas, pigmentos, corantes, cosméticos, etc.¹¹

O chumbo não apresenta função fisiológica. É considerado um dos principais poluentes ambientais, sendo um metal tóxico com tendência a se acumular nos tecidos dos seres vivos.³⁵ Sua toxicidade, quando em água, é afetada pelo pH, matéria orgânica, pela presença de outros metais, dureza e oxigênio dissolvido. A biodisponibilidade deste metal diminui com o aumento da dureza, pois apresenta menor solubilidade nesse meio do que em águas moles, e aumenta com a diminuição do oxigênio dissolvido.^{28, 38}

O chumbo pode causar danos à saúde através da inalação, ingestão ou contato com a pele,⁹ sendo a principal via de absorção a respiratória. No pulmão, este metal é absorvido na forma de fumos ou partículas finas. A exposição por via oral é dependente da solubilidade e do tamanho das partículas.^{34, 36}

A acumulação deste metal ocorre nos ossos e dentes, através da substituição do cálcio, fígado, rins, cérebro, baço e pulmões.³⁹ A presença, acima dos padrões ambientais, pode acarretar em efeitos nocivos tais como: anemia, disfunção neurológica, enfraquecimento renal, paralisia dos nervos, nefrite saturnina, câncer, mutação e teratogênese.³⁶

A Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana (EPA-*Environmental Protection Agency*) recomenda que a concentração de chumbo não exceda $50 \mu\text{g L}^{-1}$ nos mananciais de água para abastecimento público, e que seja menor que $150 \mu\text{g L}^{-1}$ na água para o consumo humano. A concentração considerada segura para a proteção da vida aquática é de no máximo $30 \mu\text{g L}^{-1}$ de chumbo.³⁹ Segundo a Legislação Brasileira, de acordo com a Portaria nº 357 da resolução do CONAMA (2005), o teor máximo permitido é de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ em águas naturais.⁴⁰

2.2.2 Cádmi

O cádmio é um metal branco, brilhante e bastante maleável, ocorrendo amplamente na natureza como sulfeto, ou cádmio combinado, geralmente como uma impureza em minério de zinco – chumbo.²² Este metal aparece no meio ambiente como resultado de emissões vulcânicas,⁹ sendo também um contaminante encontrado em fertilizantes fosfatados.²⁵ O cádmio é usado em galvanização, esmaltes cerâmicos, pigmentação, baterias Ni-Cd, reagentes fotográficos e reatores nucleares. Sais de cádmio são empregados como agentes acaricidas, nematocidas, anti-helmínticos e antissépticos.^{9, 38}

Ainda que o cloreto, nitrato e sulfato de cádmio sejam altamente solúveis em água, o carbonato e o hidróxido são insolúveis, assim, em meios com valores de pH elevados, ocorre a precipitação deste metal.³⁸

A intoxicação por cádmio se dá principalmente por via respiratória, oral ou parenteral, sendo a principal via de absorção a respiratória, onde cerca de 55% do cádmio que se encontra depositado nos pulmões é absorvido.⁹ A absorção gastrointestinal é influenciada pela carência nutricional. Este metal é distribuído pelo corpo geralmente ligado com a albumina, acumulando-se principalmente no fígado e nos rins.³⁵ Uma vez

que este metal entre no organismo, é provável que permaneça. A sua presença em níveis acima dos padrões ambientais é responsável por efeitos nocivos como: paralisia respiratória e colapso cardíaco em caso de intoxicação aguda, afinamento dos ossos, doença Itai-Itai (alteração do sistema renal-urinário com grande perda de cálcio), disfunção renal, aterosclerose, tumores nos testículos e alterações fisiológicas em organismos aquáticos semelhante às aquelas observadas para o homem.³⁸

O consumo diário de cádmio pelo homem pode variar de 4 a 60 μg , dependendo dos elementos ingeridos, sendo as principais fontes os alimentos do mar e grãos. Em águas não poluídas, a concentração de cádmio é normalmente menor que $1 \mu\text{g L}^{-1}$. O cádmio age sinergicamente com outras substâncias aumentando a sua toxicidade. Concentrações de cádmio superiores a $30 \mu\text{g L}^{-1}$ combinadas com zinco $150 \mu\text{g L}^{-1}$ são responsáveis pela morte de peixes.³⁸ Na Legislação Brasileira, a concentração máxima admitida para cádmio é de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ em águas naturais.⁴⁰

2.2.3 Urânio

Último elemento químico natural da tabela periódica, o urânio é um metal radioativo, branco acinzentado e possui densidade e dureza elevada. O urânio era utilizado como corante e mordente, na indústria de couro. Atualmente, a sua principal aplicação é na geração de energia como combustível para usinas nucleares.³⁵ Este metal, é extraído da uranita e de outros minérios contendo fosfatos e arseniats uraníferos. Estes minérios aparecem geralmente em rochas ígneas e especialmente em rochas sedimentares.⁴¹

Este metal é encontrado, em água, como íon uranila, UO_2^{2+} , formando compostos estáveis com fosfatos e carbonatos. A similaridade entre os raios iônicos e a mobilidade do íon uranoso e do íon cálcio contribui para que o urânio seja depositado por substituição isomórfica em rochas fosfatadas.⁴¹

O urânio entra na cadeia alimentar principalmente como consequência da sua presença em rochas fosfáticas, que são utilizadas como matéria prima na fabricação de fertilizantes e ração animal. O fosfato é utilizado como nutriente para reposição em solos empobrecidos por atividades agrícolas intensas. A contínua utilização destes fertilizantes resulta na absorção de certas quantidades de minerais por plantas e, portanto, torna-se uma fonte de urânio na dieta alimentar humana.⁴¹

A utilização do fosfato na composição de suplementos de ração animal propicia o acúmulo do urânio à massa corpórea dos animais que serão consumidos pelos humanos, tornando-se, portanto outra rota de entrada na cadeia alimentar e sujeitando os consumidores à ingestão crônica do metal.⁴¹

O organismo humano contém, em média, 90 µg de urânio, incorporados através do consumo normal de água e alimento, e também por ar inalado. Aproximadamente 66% se encontram no esqueleto, 16% no fígado, 8% em rins e 10% em outros tecidos. Na excreção urinária ou nas fezes elimina-se mais de 95% do urânio que entra no corpo.⁴²

Tipicamente, entre 0,2 e 2% do urânio contido nos alimentos e na água é absorvido pelo trato gastrointestinal. Do urânio que é absorvido no sangue, aproximadamente 67% é filtrado pelos rins e excretado pela urina, nas primeiras 24 horas. Como o urânio transita majoritariamente pelos rins, seu efeito toxicológico mais importante é a nefrotoxicidade. Ainda que os rins sejam o órgão onde o urânio exerça sua toxicidade química mais importante, os ossos são considerados pontos críticos para os estudos dos efeitos a longo prazo da exposição ao urânio, já que apresentam afinidade pelo mesmo, retendo-o por grandes períodos e prolongando a exposição, pois durante o remodelamento da estrutura óssea o elemento é liberado.⁴¹

A EPA recomenda que a concentração de urânio em água para consumo humano não exceda 30 µg L⁻¹.³⁹ No que diz respeito a águas naturais, a Legislação Brasileira prevê uma concentração máxima de urânio de 20 µg L⁻¹, enquanto que o valor máximo admitido para águas salinas é de 500 µg L⁻¹.⁴⁰

2.3 FERTILIZANTES

A agricultura brasileira atravessa uma fase na qual, mais do que em qualquer época, torna-se justificável todo e qualquer esforço para a verticalização da produção, objetivando atingir ganhos em produtividade que permitam tornar o processo produtivo mais rentável. Neste contexto, as práticas de adubação e irrigação assumem um lugar de destaque, sendo responsáveis por cerca de 50% dos ganhos de produtividade destas culturas.⁴³

Desde 1950, a aplicação de nutrientes para plantas, incluindo fertilizantes fosfatados, tem aumentado substancialmente. Os fertilizantes estão definidos pela Legislação Brasileira como substâncias minerais ou orgânicas, naturais ou sintéticas, fornecedoras de um ou mais nutrientes

das plantas. Tem como função repor ao solo os elementos retirados em cada colheita, com a finalidade de manter ou ampliar o potencial produtivo.⁴³

Os fertilizantes inorgânicos estão classificados em três categorias: fertilizantes com macronutrientes, fertilizantes secundários e fertilizantes contendo micronutrientes. Os fertilizantes fosfatados se encaixam como fertilizantes com macronutrientes, pois suprem nutrientes primários, os quais incluem nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K).⁴⁴

O fósforo é encontrado na natureza como fosfato de rochas nas jazidas, sedimentares e ígneas, que ocorrem por todo o mundo. As maiores reservas mundiais estão em países como Marrocos (60%), China (15%), Estados Unidos (4%), África do Sul (4%) e Jordânia (2%), que detêm 85% das reservas de rochas fosfáticas.⁴⁴ O Brasil é o sétimo produtor mundial de fosfato e possui uma reserva estimada de 273 milhões de toneladas. Essas reservas estão concentradas, principalmente, nos Estados de Minas Gerais com 67,9% desse total, seguido de Goiás com 13,8%, São Paulo com 6,1%, que juntos participam com 87,8% das reservas do País. O restante é relativo à contribuição dos Estados de Santa Catarina, Ceará, Pernambuco, Bahia, Paraíba e Tocantins, e entre outros como, Maranhão, Piauí, Mato Grosso do Sul e Rio Grande do Norte com possibilidades potenciais verificadas por trabalhos de pesquisa realizados.⁴⁵

A extração brasileira de minérios de rochas fosfáticas correspondeu a aproximadamente 6,2 milhões de toneladas em 2010.⁴⁶ Dispendios com insumos importados (concentrado de rocha, ácido fosfórico e produtos intermediários para fertilizantes) atingiram 1,6 bilhões de dólares em 2010, uma vez que o mercado interno brasileiro não supre a demanda.⁵⁷ No Brasil, observa-se uma produção de rochas fosfáticas aumentada de 4,3 para 6,2 milhões de toneladas entre 1998 e 2010.⁴⁶ Os valores oscilam de acordo com a situação apresentada pelo setor de grãos, especialmente lavouras de soja e milho, decorrentes do peso de participação de cada uma no consumo de insumos. Devido à carência frente à demanda interna e em meios de diminuir a necessidade de importação de insumos, investimentos em complexos industriais já existentes também estão previstos ou em atual desenvolvimento, gerando um aumento na capacidade de produção na ordem de milhões de toneladas ao ano.⁴⁶

Apesar de ampla e continuamente empregados, os fertilizantes fosfatados são manufaturados a partir de rochas sedimentares (originárias de resíduos orgânicos), que podem conter vários metais pesados como micronutrientes (Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn), fluoreto, assim como

metais considerados tóxicos (As, Al, Cd, Pb e Hg). Órgãos legisladores geralmente apresentam normas apenas para a composição de nutrientes, mas não regulamentam a concentração de outros elementos, possivelmente presentes como contaminantes. As rochas fosfatadas também são naturalmente ricas em urânio, sendo este largamente retido no fertilizante durante o manufaturamento das rochas por etapas de lavagem ácida. A atividade específica de radionucleotídeos naturais, como o urânio, em produtos manufaturados, é dependente da concentração destes na rocha não-manufaturada, em ácidos empregados e na partição radioquímica dos mesmos durante o manufaturamento.⁴⁷ De forma geral, observa-se uma relação entre o teor de urânio e a concentração de fosfato em insumos originários de rochas sedimentares.^{48,49} Urânio pode ser depositado por substituição isomórfica como apatita na estrutura de rochas sedimentares por similaridade de raio iônico entre Ca^{2+} e UO_2 , uma vez que fosfatos estão normalmente associados ao cálcio.⁴⁹ Como uma considerável concentração de urânio ($30\text{-}120 \text{ mg U kg}^{-1}$) é apresentada por muitas rochas sedimentares fosfatadas^{50, 51} e a contínua aplicação de seus derivados é executada em culturas, os níveis do radionucleotídeo devem se elevar ao longo dos anos em solos cultivados que apresentam carência de nutrientes. Sendo assim, a fertilização configura-se como uma fonte antropogênica de urânio para o meio-ambiente dependendo do processo de produção do fertilizante, da fonte da rocha não-manufaturada e da quantidade de fertilizante aplicada no cultivo.^{50, 52}

A longa e contínua aplicação de fertilizantes fosfatados e seus produtos pode redistribuir e elevar a concentração de metais pesados e outros elementos em solos e, conseqüentemente, sua biodisponibilidade para plantas com subseqüente transferência para a cadeia alimentar humana, o que ocorre principalmente em solos com caráter ácido. Formas solúveis podem migrar para lençóis freáticos, sofrer absorção por plantas e organismos aquáticos ou evaporar, influenciadas por características físico-químicas do solo, como potencial redox, pH, temperatura, textura, presença de compostos orgânicos/inorgânicos, umidade e atividade microbiana, e que afetam a solubilidade do urânio no solo. Sendo assim, faz-se necessário o conhecimento da proporção de tal transferência devido a implicações para a saúde de animais e seres-humanos.⁵² A ingestão crônica do radionucleotídeo através do consumo diário de vegetais e água potável é conseqüência da transferência de urânio do solo para a cadeia alimentar, sendo a absorção gastrointestinal aumentada em recém-nascidos, de acordo com estudos realizados em animais.^{53, 54}

A alteração do teor natural de metais pesados nos solo pela aplicação de fertilizantes tende a ser observada após décadas. Entretanto, é necessário avaliar o potencial de risco do uso de fertilizantes além de outras fontes de metais pesados, tais quais pulverizações com agroquímicos, irrigações com água proveniente de rios que recebem grande carga poluidora e uso de lodo de esgotos e de esterco animal como fertilizante.³⁵

2.4 TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS

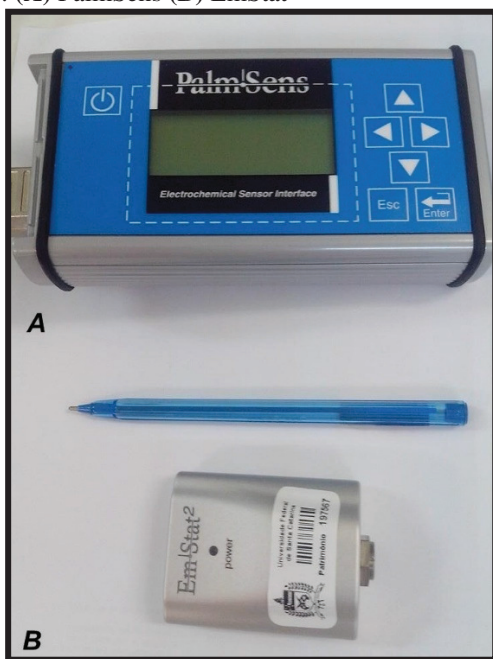
O crescimento tecnológico gerou um grande desenvolvimento da instrumentação analítica, o que contribuiu intensamente na melhoria da sensibilidade dos métodos eletroanalíticos. Atualmente os limites de detecção já podem ser comparados aos métodos cromatográficos, quando se utilizam técnicas de pulso e de redissolução. Em eletroanalítica, cada espécie possui um potencial de oxidação ou redução particular, em uma determinada condição, o que minimiza a interferência de outras espécies.²⁵

Os métodos eletroanalíticos permitem o estabelecimento de relações diretas entre a concentração do analito e propriedades elétricas como potencial, resistência ou carga elétrica. Estes se constituem como uma poderosa ferramenta para os químicos analíticos na resolução de problemas, especialmente devido à algumas características vantajosas como elevada sensibilidade, rapidez nas determinações, custo moderado, confiabilidade e seletividade. Uma das principais vantagens destes métodos é a possibilidade da análise ser realizada diretamente na amostra solubilizada sem a necessidade de extrações prévias. Ainda é possível a análise de amostras coloridas ou contendo partículas sólidas.^{46, 47, 58}

A versatilidade das técnicas voltamétricas também merece destaque, visto que é possível controlar as reações eletródicas modificando a interface eletrodo-solução e selecionando o potencial aplicado à célula. A facilidade de automação, a portabilidade, a miniaturização do sistema analítico e a possibilidade de determinação simultânea e sequencial de diversos compostos, colocam as técnicas voltamétricas como alternativas atraentes para a determinação *in loco*.^{46, 58} A Figura 2.1 ilustra a miniaturização dos equipamentos eletroanalíticos, apresentando dois potenciostatos, que associados à uma célula eletroquímica e um computador portátil, permitem a determinação *in loco* dos compostos.

As técnicas voltamétricas que apresentam maior sensibilidade são aquelas que utilizam processos de pré-concentração eletroquímica da substância que será determinada. Neste trabalho, utilizaram-se duas técnicas voltamétricas de redissolução: a anódica e a adsortiva.

FIGURA 2.1: Miniaturização dos equipamentos na eletroanalítica. Potenciostatos: (A) PalmSens (B) EmStat²



2.4.1 Voltametria de Redissolução

A análise de redissolução é uma técnica extremamente sensível, utilizada para determinações em nível traço. Sua excelente sensibilidade é atribuída a combinação de uma etapa efetiva de pré-concentração com um processo de redissolução que gera uma razão sinal-ruído extremamente favorável.¹¹ Nesta técnica, os analitos são pré-concentrados no eletrodo por fatores de 100 a 1000; então, os limites de detecção sofrem um decréscimo para 2 a 3 ordens de magnitude comparados às análises voltamétricas diretamente na solução.⁸ Esta técnica possui no nome o termo “*stripping*” (redissolução), pois durante

a determinação, ocorre a redissolução do analito que foi pré-concentrado no eletrodo de trabalho.³⁵

A voltametria de redissolução compreende vários procedimentos eletroquímicos. Primeiramente, o analito é depositado sob agitação no eletrodo. Esta etapa é denominada pré-concentração. Na pré-concentração, uma fração do analito é depositada no eletrodo e para que esta quantidade seja sempre similar, gerando uma intensidade de corrente reprodutível, certos fatores como o tempo e o potencial de pré-concentração, a superfície do eletrodo e a velocidade de agitação devem ser otimizados. A pré-concentração é realizada pela aplicação de um potencial constante e pode ocorrer pela redução ou oxidação eletrolítica dos analitos ou pela adsorção destes na superfície do eletrodo.¹⁰

Após um período, a pré-concentração é interrompida e realiza-se uma varredura de potencial na qual o analito será redissolvido na solução; esta etapa é chamada de redissolução. Geralmente, as técnicas voltamétricas empregadas para a redissolução dos analitos são as técnicas de pulso como a voltametria de pulso diferencial (DPV – *differential pulse voltammetry*) e a voltametria de onda quadrada (SWV – *square wave voltammetry*).

A voltametria de redissolução compreende as técnicas de voltametria de redissolução anódica (ASV – *anodic stripping voltammetry*), de redissolução catódica (CSV – *cathodic stripping voltammetry*) ou ainda, voltametria adsorptiva de redissolução (AdSV – *adsorptive stripping voltammetry*).⁶

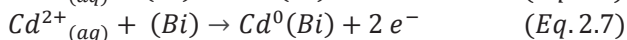
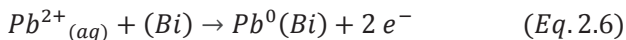
2.4.2 Voltametria de Redissolução Anódica (ASV)

A voltametria de redissolução anódica (ASV) é a forma de análise mais utilizada em técnicas de redissolução. Aplicada geralmente para metais, estes são pré-concentrados por eletrodeposição sobre o eletrodo. A deposição do metal é realizada se controlando o tempo e o potencial. Geralmente, o potencial de pré-concentração é 0,3 – 0,5 V mais negativo do que o E° para o íon metálico menos facilmente reduzido a ser determinado. O analito é transportado para a superfície do eletrodo por difusão e, quando se utiliza a agitação ou um eletrodo rotatório, por convecção também.¹¹

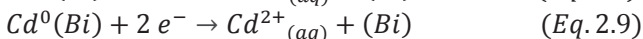
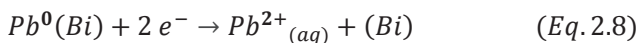
A concentração do analito que será pré-concentrada é proporcional ao tempo de pré-concentração e a concentração do analito na amostra. Assim, o tempo de pré-concentração é um fator que pode ser alterado de acordo com a concentração do analito na amostra de modo a garantir o máximo de linearidade do sinal no intervalo de concentração estudado.³⁵

Uma das técnicas mais utilizadas para a determinação de metais pesados como cádmio e chumbo é a voltametria de redissolução anódica (ASV). A etapa de pré-concentração é realizada reduzindo os íons em solução à forma metálica sobre a superfície do BiFE. Na etapa seguinte ocorre a redissolução destes metais para a solução.⁶

Neste trabalho os íons Pb(II) e Cd(II) foram determinados por ASV. A pré-concentração é feita sob agitação constante para concentrar os metais na superfície do eletrodo. A reação que ocorre no eletrodo nesta etapa é descrita por pelas Equações 2.6 e 2.7



Após a pré-concentração a solução é deixada em repouso por alguns segundos para o sistema entrar em equilíbrio e na etapa seguinte procede-se à varredura de potencial para valores mais positivos, redissolvendo os metais na solução devido a oxidação dos mesmos. O mecanismo da redissolução é dado pelas Equações 2.8 e 2.9



2.4.3 Voltametria Adsorptiva de Redissolução

A técnica de voltametria adsorptiva de redissolução (AdSV) é uma poderosa ferramenta para determinação em níveis traço de uma variedade de íons metálicos (e seus complexos), compostos orgânicos e organometálicos. A etapa de deposição é realizada pela adsorção das espécies eletroativas na superfície do eletrodo.⁶

A determinação de íons metálicos como cobalto, níquel e urânio pode ser realizada adicionando à solução um composto orgânico que funcionará como complexante destes metais. O complexo formado pode ser acumulado na superfície do eletrodo, assim, a etapa de deposição será dependente da adsorção deste complexo.³⁵

A Tabela 2.2 apresenta alguns agentes complexantes utilizados para a determinação de íons metálicos por voltametria adsorptiva de redissolução.⁶

Na voltametria adsorptiva por redissolução também há a possibilidade do ligante sofrer redução ou oxidação no processo de redissolução do complexo adsorvido, se o ligante usado for uma espécie

eletroativa. Assim, o seu sinal também poderá ser usado para a determinação do metal. Para o caso de substâncias orgânicas, o processo é análogo. A etapa de pré-concentração na AdSV é realizada aplicando um potencial de deposição durante um determinado tempo sob agitação. A agitação é responsável pela homogeneidade do sistema, fazendo com que a concentração na superfície do eletrodo seja igual àquela presente no seio da solução.⁵⁵

TABELA 2.2: Agentes complexantes utilizados para a determinação de íons metálicos por AdSV.

<i>Agente Complexante</i>	<i>Elementos</i>
Catecol	U, Cu, Fe, V, Ge, Sb, Sn, As
Dimetilglioxima	Co, Ni, Pd
Oxina	Mo, Cu, Cd, Pb, U
Tropolona	Mo, Sn
Ácido Cloranílico	U, Mo, Sn, V, Sb
Cupferron	U, Mo, Tl

2.4.4 Análise simultânea e sequencial

As determinações sequenciais são de grande interesse, pois em comparação às determinações individuais, a análise sequencial requer uma menor quantidade de volume da amostra, além de conferir uma redução do tempo total da análise.⁵⁹

A análise sequencial pode ser utilizada quando não há interferência mútua entre os analitos e quando as determinações anteriores não prejudicam as posteriores. Apesar de ser uma vantagem das técnicas voltamétricas, a análise sequencial é pouco explorada principalmente no que concerne à utilização do filme de bismuto. LOCATELLI *et. al.* (2006) exploraram o uso da análise sequencial para determinação voltamétrica de Pt(II), Pd(II), Rh(III) por AdSV e Pb(II) por ASV em matrizes ambientais empregando o eletrodo de mercúrio de gota pendente (HMDE).⁶⁰ Este mesmo autor (2006), com o mesmo eletrodo realizou a determinação sequencial dos íons Zn(II), Cr(VI), Cu(II), Sn(II), Sb(III), Pb(II), Fe(III), Mo(VI) e Mn(II) em alimentos, empregando a ASV nos seis primeiros metais.⁶¹

Trabalhos envolvendo a análise simultânea foram publicados por SANDER (1999) que empregando a AdSV realizou a determinação simultânea de Mo(VI), U(VI), V(V) e Sb(III) em amostras aquáticas⁶² e recentemente GRABARCZYK (2012) realizou a determinação

simultânea de Cd(II) e U(VI) na presença de cupferron em amostras de águas naturais.⁶³ Ambos trabalhos empregaram como eletrodo de trabalho o HMDE.

No que concerne aos trabalhos acadêmicos empregando a análise sequencial, não se encontrou estudo que utilizasse o BiFE. Utilizando o HMDE, SANT'ANA (2011) em sua dissertação de mestrado realizou a determinação sequencial de U, V, Sb, Cd, Pb, Zn, Cr e Tl em amostras de fertilizantes e formulações fitoterápicas. A análise simultânea foi explorada por SCHNEIDER (2010) onde, utilizando o mesmo eletrodo de mercúrio, realizou a determinação dos metais Cr, Tl, Cd, Pb, Cu e Sb em concentrado polieletrólítico para hemodiálise.^{59, 35}

A utilização do BiFE foi realizada por CARVALHO *et al.* (2007) que elaboraram uma metodologia para a determinação simultânea de Pb, Cu e Tl utilizando eletrodos de filme de bismuto e filme de mercúrio para a determinação em amostras salinas.⁶⁴

Nenhum trabalho foi encontrado sobre determinação sequencial ou determinação simultânea de U(VI) e qualquer outro metal empregando BiFE.

2.5 VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA ANALÍTICA

Um processo analítico pode ser dividido em desenvolvimento do método, validação e fase de aplicação. O objetivo de uma análise é gerar informações confiáveis, exatas e interpretáveis sobre a amostra e garantir que o método analítico preencha estes requisitos.^{65, 66}

Neste trabalho, foram investigados os seguintes critérios: linearidade, sensibilidade, precisão, limite de detecção, limite de quantificação e exatidão. A seguir, faz-se uma breve descrição destes parâmetros.

2.5.1 Linearidade

Através deste critério, é possível demonstrar que os resultados obtidos, para uma metodologia, são diretamente proporcionais à concentração do analito em um intervalo de concentração delimitado. Recomenda-se que sejam utilizadas pelo menos cinco concentrações diferentes para a análise da linearidade. A relação matemática entre o sinal e a concentração da espécie de interesse é chamada de curva de calibração.

A linearidade pode ser verificada pelo quadrado do coeficiente de correlação angular, R^2 , resultante da regressão para, no mínimo, cinco concentrações diferentes.⁶⁵

2.5.2 Sensibilidade

A sensibilidade pode ser determinada por intermédio da curva de calibração, observando o valor do coeficiente angular. Desta forma, quanto maior o ângulo de inclinação, mais sensível é a metodologia desenvolvida. Este critério indica a capacidade do método de discriminar concentrações de um analito muito próximas.⁶⁶

2.5.3 Precisão

A precisão é a avaliação da proximidade dos resultados obtidos em uma série de medidas para uma mesma amostra. Esta, geralmente, é expressa como repetitividade. A repetitividade constitui na precisão estudada no mesmo laboratório, em um pequeno intervalo de tempo, no mesmo dia, considerando o mesmo equipamento e o mesmo analista.

A precisão pode ser expressa através da estimativa do desvio padrão relativo (RSD – *relative standard deviation*), conhecido também como coeficiente de variação em termos percentuais. A fórmula para cálculo do RSD é dada pela Equação 2.10.⁶⁵

$$RSD (\%) = \frac{s}{\bar{X}} \times 100 \quad (\text{Eq. 2.10})$$

Onde s é o desvio padrão absoluto e \bar{X} é a média dos resultados para as determinações. Em metodologias desenvolvidas para análise traço ou de impurezas, RSD de até 25% são aceitos dependendo da complexidade da amostra.⁶⁵

2.5.4 Limite de detecção

Este critério define a menor quantidade do analito presente na amostra que pode ser detectada, porém não necessariamente quantificada, sob as condições experimentais estabelecidas.⁶⁶

A determinação do limite de detecção (LD) pode ser realizada pelo desvio padrão da média aritmética das concentrações obtidas, conforme mostrado na Equação 2.11.⁶⁵

$$LD = 3,3 \times \frac{s}{S} \quad (\text{Eq. 2.11})$$

Onde s é a estimativa do desvio padrão do coeficiente linear da equação da reta, e S é a inclinação (*slope*) ou coeficiente angular da curva de calibração. O número 3,3 corresponde a um valor estatístico escolhido de acordo com o nível de confiabilidade de 99,7%.⁶⁶

2.5.5 Limite de Quantificação

O limite de quantificação (LQ) se refere à menor quantidade de um analito que pode ser quantificada com exatidão utilizando um determinado procedimento experimental.⁶⁵

O LQ pode ser calculado utilizando o método visual, onde o primeiro valor da curva analítica é considerado o valor de LQ, a relação sinal-ruído ou a relação entre a estimativa do desvio padrão da amostra (s) e a inclinação da curva de calibração (S), sendo esta última apresentada na Equação 2.12.⁶⁵

$$LQ = 10 \times \frac{s}{S} \quad (\text{Eq. 2.12})$$

A curva analítica deve conter a concentração correspondente ao LQ.⁵⁰

2.5.6 Exatidão

A exatidão de uma metodologia analítica é o grau de concordância entre o valor médio obtido de uma série de resultados e o valor de referência aceito. A exatidão pode ser demonstrada pela comparação dos resultados obtidos com material de referência certificado ou com outro método já validado. Outra forma de investigação é o estudo de recuperação de quantidades conhecidas do analito adicionado em uma matriz da amostra.⁶⁶

A exatidão pode ser calculada como a porcentagem de recuperação de uma quantidade conhecida do analito adicionado à amostra, ou como a diferença percentual entre as médias e o valor de referência. O grau de compatibilidade pode ser determinado conforme indica a Equação 2.13.⁶⁶

$$\text{Compatibilidade (\%)} = \frac{\text{média dos valores obtidos}}{\text{valor de referência}} \times 100 \quad (\text{Eq. 2.13})$$

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver uma metodologia eletroanalítica para a determinação sequencial dos cátions metálicos Cd(II), Pb(II) e U(VI) empregando as técnicas de voltametria de redissolução e utilizando o eletrodo de BiFE depositado sobre o substrato de carbono vítreo.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ◆ Estudar o comportamento eletroquímico do Bi(III) sobre o eletrodo de carbono vítreo;
- ◆ Otimizar os parâmetros, potencial e tempo de deposição e concentração de Bi(III), para a deposição ex situ do filme de bismuto;
- ◆ Selecionar um complexante, ácido clorânico ou cupferron, para a determinação de U(VI) por voltametria adsorbtiva de redissolução;
- ◆ Investigar a concentração ideal de complexante;
- ◆ Realizar o estudo de pH e de eletrólito suporte;
- ◆ Otimizar os parâmetros de pré-concentração, potencial e tempo de deposição da voltametria de redissolução para os íons Cd(II), Pb(II) e para o complexo de U(VI);
- ◆ Escolher as técnicas adequadas para a redissolução dos analitos: voltametria de pulso diferencial ou voltametria de onda quadrada;
- ◆ Otimizar os parâmetros das técnicas empregadas na etapa de redissolução;
- ◆ Estudar o comportamento eletroquímico dos íons Cd(II), Pb(II) e do complexo de urânio no eletrólito suporte selecionado;
- ◆ Estudar a interferência dos íons Cd(II), Pb(II) e U(VI), que podem estar presentes nas amostras, na metodologia desenvolvida;
- ◆ Realizar ensaios de recuperação dos analitos em água, amostras e materiais de referência;
- ◆ Avaliar as características analíticas para a metodologia proposta;
- ◆ Demonstrar a exatidão da metodologia desenvolvida empregando materiais de referência.
- ◆ Determinar Cd(II), Pb(II) e U(VI) em amostras de fertilizantes fosfatados.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 INSTRUMENTAÇÃO

4.1.1 Célula Eletroquímica

As medidas eletroanalíticas foram conduzidas em uma célula eletroquímica com capacidade de 10 mL contendo três eletrodos. Como eletrodo de referência, utilizou-se o eletrodo de Ag/AgCl, KCl (3 mol L⁻¹) e como contra eletrodo, fez-se uso do eletrodo de fio de platina, ambos da marca ALS. O eletrodo de filme de bismuto, utilizado como eletrodo de trabalho, foi preparado a partir de um substrato de carbono vítreo da marca ALS com 6 mm de diâmetro.

4.1.2 Equipamentos

Para as análises voltamétricas, foi utilizado um Potenciostato/Galvanostato portátil PalmSens da Palm Instruments BV (Holanda), acoplado a um computador comercial equipado com o *software* PStTrace versão 2.5.2, para a aquisição dos dados, conectado a célula eletroquímica descrita no tópico anterior. Os dados foram processados através do programa Origin Pro 8.0.

Para a medida do pH das soluções, foi utilizado um pHmetro da marca Hanna Instrument HI 2221 com eletrodo de vidro combinado com eletrodo de referência Ag/AgCl.

A massa dos reagentes sólidos foi determinada utilizando uma balança analítica Shimadzu (Filipinas) com 0,01 mg de precisão.

Para a limpeza do eletrodo de carbono vítreo e a dissolução de alguns reagentes, foi usado um ultrassom da marca Unique modelo UltraCleaner. A agitação das soluções foi realizada por um agitador magnético da marca Hanna Instrument HI 190M.

4.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

4.2.1 Reagentes

Todos os reagentes utilizados para a elaboração deste trabalho foram de grau de pureza analítica (PA) e estão listados na Tabela 4.1.

TABELA 4.1: Procedência dos reagentes utilizados nos experimentos.

<i>Reagente</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Marca</i>
Acetato de sódio	$C_2H_3NaO_2$	Fmaia
Ácido acético 99,7%	$C_2H_4O_2$	VETEC
Ácido bórico	H_3BO_3	Acros Organics
Ácido cloranílico (2,5-dicloro-3,6-dihidroxi-p-benzoquinona)	$C_6H_2Cl_2O_4$	Sigma Aldrich
Ácido clorídrico 36,5%	HCl	QUIMEX
Ácido fosfórico 85%	H_3PO_4	Grupo Química
Ácido nítrico 85,0%	HNO_3	MERCK
Ácido sulfúrico 98,0%	H_2SO_4	QUIMEX
Cloreto de potássio	KCl	VETEC
Cloreto de sódio	NaCl	VETEC
Cupferron (N-nitroso-N-fenil hidroxilamina de amônio)	$C_6H_9N_3O_2$	MERCK
Fosfato dissódico	Na_2HPO_4	LabSynt
Hidrogenoftalato de potássio	$C_8H_5KO_4$	MERCK
Hidróxido de Sódio	NaOH	MERCK
Peróxido de Hidrogênio	H_2O_2	VETEC
Solução Padrão de Bismuto (1002 mg $L^{-1} \pm 5$ mg L^{-1})	-	SpecSol®
Solução Padrão de Cádmiu (998 mg $L^{-1} \pm 4$ mg L^{-1})	-	SpecSol®
Solução Padrão de Chumbo (1005 mg $L^{-1} \pm 4$ mg L^{-1})	-	SpecSol®
Solução Padrão de Urânio (1004 mg $L^{-1} \pm 4$ mg L^{-1})	-	SpecSol®
Solução tampão PIPES	$C_8H_{18}N_2O_6S_2$	Sigma-Aldrich

4.2.2 Soluções

Todas as soluções utilizadas foram preparadas a partir do reagente P.A. ou de sua solução padrão. A água utilizada para o preparo das soluções foi destilada e, posteriormente, desionizada.

4.2.2.1 Soluções de eletrodeposição

Preparadas a partir da solução padrão de Bi(III) 1002 mg L⁻¹ em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,5).

4.2.2.2 Soluções tampão

Solução tampão Britton-Robinson (B-R): Preparada pela mistura de ácido acético, ácido bórico e ácido fosfórico inicialmente todos em concentração de 0,1 mol L⁻¹, e pH ajustado com NaOH 0,1 mol L⁻¹.

Solução tampão McIlvaine: Obtida pela mistura de fosfato dissódico 0,2 mol L⁻¹ e de ácido cítrico 0,1 mol L⁻¹ em proporções adequadas para os tampões de pH 4,0; 4,5 e 5,0.

Solução tampão acetato 0,1 mol L⁻¹: A solução foi preparada pela mistura da solução de ácido acético 0,1 mol L⁻¹ e acetato de sódio 0,1 mol L⁻¹, apresentando pH 4,5.

Solução tampão PIPES 0,1 mol L⁻¹: Preparada pela dissolução de 1,512 g do reagente Piperazina-1,4-bis (ácido 2-etanosulfônico) em 50 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹, pH ajustado para 7,0 com adição de pequenas alíquotas de NaOH 10 %.

Solução de KCl 1,0 mol L⁻¹: Obtida pela dissolução de 3,728 g do reagente cloreto de potássio em 50 mL de água.

Solução tampão de ftalato ácido de potássio 0,1 mol L⁻¹: Preparada pela dissolução de 2,042 g de ftalato de potássio ácido em 100 mL de água. Adicionou-se NaOH 0,1 mol L⁻¹ até pH 4,0; 4,5; 5,0 e 5,5.

4.2.2.3 Soluções dos íons metálicos

Soluções estoque de U(VI) 1 mg L⁻¹ e 10 mg L⁻¹: Preparadas diariamente a partir da diluição da solução padrão de U(VI) 1004 mg L⁻¹.

Soluções estoque de Pb(II) e Cd(II) ambos 1 mg L⁻¹ e 10 mg L⁻¹: Preparadas diariamente a partir da diluição da solução padrão de Pb(II) 1005 mg L⁻¹ e Cd(II) 998 mg L⁻¹.

4.2.2.4 Soluções dos complexantes

Solução de ácido clorânico 0,2 mmol L⁻¹: Preparada no início de cada período do dia (manhã e/ou tarde) a partir de 2,09 mg de ácido clorânico dissolvidos em 50 mL de água desionizada.

Solução de cupferron 2,5 mmol L⁻¹: Preparada diariamente pela diluição de 1,94 mg de cupferron em 5 mL de água desionizada.

4.2.2.5 Soluções de limpeza

Para lavagem das vidrarias de trabalho, prepararam-se soluções de ácido nítrico 10%.

4.2.3 Amostras

As amostras de fertilizantes fosfatados minerais utilizadas neste trabalho foram obtidas e preparadas no Laboratório de Análises Químicas (LACHEM), da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

4.2.3.1 Abertura das amostras

As amostras foram submetidas a um procedimento de abertura por digestão ácida (HNO₃/H₂O₂) conforme o método 3050B⁽ⁱ⁾ da *United States Environmental Protection Agency* (EPA).

Em um frasco Kjeldahl, contendo uma massa da amostra, adicionou-se uma alíquota de 10 mL de ácido nítrico concentrado. Empregando um bloco digestor, o sistema foi aquecido até 95 °C e mantido nesta temperatura até a total liberação de vapores nitrosos. Posteriormente a amostra foi resfriada e adicionou-se 2 mL de peróxido de hidrogênio 30%. O sistema foi novamente aquecido a 100 °C e mantido nesta temperatura até o total desprendimento de gás. Diluíram-se as amostras para um volume de 50 mL, sendo as mesmas acondicionadas em frascos adequados.

4.2.4 Materiais de referência

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados dois materiais de referência: *Standard Reference Material*[®] 1643e *Trace*

Elements in Water - SRM 1643e⁽ⁱⁱ⁾ – e Standard Reference Material[®] 695 Trace Elements in Multi-Nutrient Fertilizer - SRM 695⁽ⁱⁱⁱ⁾.

4.2.4.1 Material de referência SRM 695

O material de referência SRM 695 foi submetido a procedimento de abertura por digestão ácida, de forma idêntica àquela utilizada para as amostras, descrita no tópico 4.2.3.1. Empregou-se uma massa de 0,506g.

4.2.4.2 Material de referência SRM 1643e

O material de referência SRM 1643e, água, foi submetido a procedimento de diluição diretamente na célula eletroquímica. Utilizou-se uma alíquota de 6 mL deste material para cada análise.

4.3 METODOLOGIA

4.3.1 Técnicas Voltamétricas

Neste tópico estão apresentadas as técnicas voltamétricas utilizadas e suas aplicações na elaboração deste trabalho.

4.3.1.1 Voltametria adsortiva de redissolução (AdSV)

Esta técnica foi utilizada para a determinação de íons uranila. A otimização da etapa de pré-concentração considerou os seguintes parâmetros: potencial e tempo de pré-concentração do complexo de urânio. A etapa de redissolução foi realizada empregando a voltametria de pulso diferencial.

4.2.1.2 Voltametria de redissolução anódica (ASV)

A determinação dos íons cádmio e chumbo foi realizada empregando a ASV. Os parâmetros potencial e tempo de deposição foram estudados a fim de obter os valores mais adequados para a etapa de pré-concentração. A redissolução foi realizada pela voltametria de onda quadrada.

4.3.1.3 Voltametria cíclica (CV)

A voltametria cíclica foi empregada para investigar os processos de oxidação e redução dos íons metálicos bismuto, cádmio, chumbo e urânio, bem como o comportamento dos complexantes utilizados (ácido clorantônico e cupferron). A velocidade de varredura foi otimizada para cada analito assim como o intervalo de potencial em que cada íon metálico e complexante foram estudados.

4.3.1.4 Cronoamperometria (CA)

A eletrodeposição do bismuto sobre o substrato de carbono vítreo foi realizada pela técnica cronoamperométrica. A partir dos dados obtidos, foi possível avaliar qual era o intervalo de potencial ideal para a realização da deposição do filme de bismuto.

A combinação entre tempo e potencial para a formação do BiFE foi selecionada observando o pico de redução do complexo de urânio utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial.

4.3.1.5 Voltametria de pulso diferencial (DPV)

O desenvolvimento da metodologia para a análise da redução do complexo urânio-cupferron foi realizado utilizando a DPV como técnica de redissolução da AdSV. A Tabela 4.2 apresenta os parâmetros e os intervalos de valores investigados para a otimização da técnica.

TABELA 4.2: Estudo dos parâmetros experimentais da DPV para a redissolução do complexo de urânio.

<i>Parâmetros</i>	<i>Intervalo de valores</i>
Velocidade (mV s^{-1})	5 – 40
Amplitude (mV)	25 – 100
Incremento (mV)	5 – 11

4.3.1.6 Voltametria de onda quadrada (SWV)

Esta técnica foi selecionada para a determinação e o estudo do processo de oxidação dos íons Cd(II) e Pb(II) através da redissolução destes metais ao empregar a ASV. Os parâmetros da técnica e os valores estudados estão apresentados na Tabela 4.3.

TABELA 4.3: Estudo dos parâmetros experimentais da SWV para a redissolução dos metais cádmio e chumbo.

<i>Parâmetros</i>	<i>Intervalo de valores</i>
Frequência (Hz)	10 – 100
Amplitude (mV)	10-70
Incremento (mV)	5

4.3.2 Obtenção do eletrodo de filme de bismuto

O eletrodo de carbono vítreo (CGE) foi empregado como substrato para a deposição do filme de bismuto. A superfície do substrato foi polida mecanicamente em alumina 0,05 μm e, em seguida, lavada. Posteriormente, colocou-se o eletrodo em banho de ultrassom por 1 minuto em água desionizada para a remoção da possível alumina aderida à superfície.

Em seguida, inseriu-se o GCE na célula eletroquímica contendo a solução de Bi(III) 200 mg L^{-1} em tampão acetato 0,1 mol L^{-1} . A deposição do filme foi realizada aplicando um potencial de -0,8 V por 200 s sob constante agitação. Após a deposição, o eletrodo de trabalho foi transferido para a célula de análise.

4.3.3 Desenvolvimento da metodologia eletroanalítica para a análise de Urânio (VI), Cádmio (II) e Chumbo (II)

O BiFE foi transferido para uma célula eletroquímica contendo o eletrólito suporte (solução tampão e complexante) e voltamogramas do branco foram obtidos. Dois procedimentos de análise foram estudados:

Determinação simultânea dos cátions uranila, chumbo e cádmio: adicionaram-se alíquotas destes três metais à célula de análise contendo o branco e varreduras no sentido de potenciais mais negativos foram realizadas, empregando a DPV e a SWV.

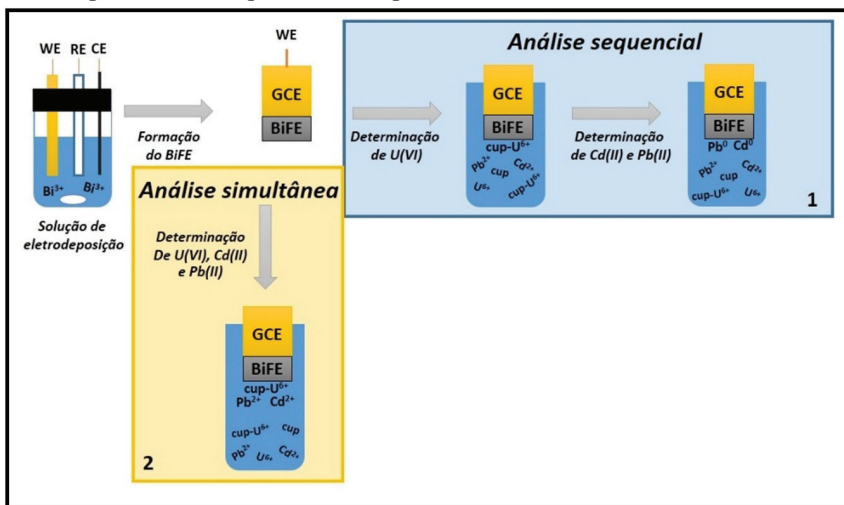
Determinação sequencial dos cátions uranila, chumbo e cádmio: adicionaram-se, ao branco, alíquotas da solução estoque de U(VI). Empregando a técnica a ser testada, realizaram-se varreduras no sentido de potenciais mais negativos. Após o registro dos voltamogramas contendo o pico de redução do urânio, realizou-se a análise no sentido de potenciais mais positivos, registrando o branco (solução tampão, complexante e alíquotas de U(VI)). Em seguida, alíquotas da solução de Cd(II) e Pb(II) foram adicionadas à célula eletroquímica e, com a técnica

escolhida, obtiveram-se os voltamogramas com os picos de oxidação do cádmio e chumbo.

Em todas as medidas, tomou-se a precaução para que a janela de trabalho do BiFE fosse respeitada e o filme permanecesse sobre o substrato de CGE. As variáveis pH, eletrólito suporte, complexante e metodologia de análise foram otimizadas para o desenvolvimento da metodologia.

A Figura 4.1 exemplifica a obtenção do BiFE, assim como os procedimentos de análise estudados: sequencial (1) e simultâneo (2).

FIGURA 4.1: Eletrodeposição do BiFE e determinação de urânio, cádmio e chumbo pela análise sequencial (1) e pela análise simultânea (2).

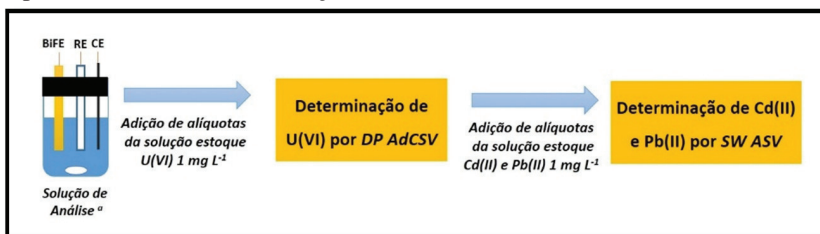


4.3.4 Determinação Sequencial de Urânio (VI), Cádmio (II) e Chumbo (II) nas amostras e materiais de referência

Em uma célula eletroquímica, foram adicionados 0,5 mL de KCl 1 mol L⁻¹, 1,0 mL de tampão PIPES 0,1 mol L⁻¹, 0,8 mL da solução de cupferron 2,5 mmol L⁻¹. Essa solução foi nomeada “branco”. Utilizou-se um branco para a análise de cada uma das soluções de interesse. As alíquotas da solução de interesse adicionadas ao branco foram: 200 µL da amostra A, 200 µL da amostra B, 50 µL da amostra C, 50 µL da solução do SRM 695 ou 6 mL do SRM 1643e.

A solução de análise (branco + solução de interesse) foi avolumada com água para 10 mL. Os íons U(VI) foram determinados por adição de padrão empregando a AdSV. A segunda etapa da análise sequencial foi realizada por ASV, também por adição de padrão, quantificando as espécies Pb(II) e Cd(II) em solução. A Figura 4.2 esquematiza o processo de análise sequencial dos analitos.

FIGURA 4.2: Procedimento de análise sequencial dos íons urânio, chumbo e cádmio nos materiais estudados. *a.* solução de análise em pH 7,0 (0,5 mL de KCl 1,0 mol L⁻¹, 1,0 mL de tampão PIPES 0,1 mol L⁻¹, 0,8 mL de cupferron 2,5 mmol L⁻¹ + solução de interesse).



5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 METODOLOGIA DE PREPARO DO BIFE E ESTUDOS COMPARATIVOS COM CGE

5.1.1 Escolha do substrato e do eletrólito suporte para a eletrodeposição do filme de bismuto

O substrato escolhido para o desenvolvimento deste trabalho foi o eletrodo de carbono vítreo, uma vez que na literatura se encontram diversos estudos comparando o desempenho do BiFE de acordo com a superfície utilizada para a deposição do filme de bismuto. Dentre os substratos ouro, fibra de carbono, diamante dopado com boro, pasta de carbono e carbono vítreo; este último se destaca por apresentar uma ampla janela eletroquímica e baixa porosidade.⁶⁷ O BiFE depositado sobre a superfície de carbono vítreo possui as vantagens de exibir sinais repetitivos e com boa resolução, voltamogramas bem definidos e com baixa corrente de fundo. Outro benefício deste substrato é a facilidade de preparação da superfície do eletrodo para a deposição do filme.^{67, 68}

A solução de eletrodeposição foi escolhida com base em estudos encontrados na literatura, os quais mostraram que o desempenho do BiFE é dependente do pH da solução.^{4, 9, 67, 68} Como evidenciado por HOČEVAR *et al.* (2002)⁶⁷ as correntes para os íons Cd(II) e Pb(II) obtidas por ASV apresentam valores maiores para filmes obtidos em pH entre 4 e 5. Observou-se que para pHs menores que 4 as correntes dos analitos apresentavam um leve decréscimo, assim como para pHs maiores que 6 devido ao efeito de hidrólise do Bi(III) que prejudica a formação do BiFE. Portanto, optou-se pelo uso do tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,5) como eletrólito suporte para a eletrodeposição do filme de bismuto.

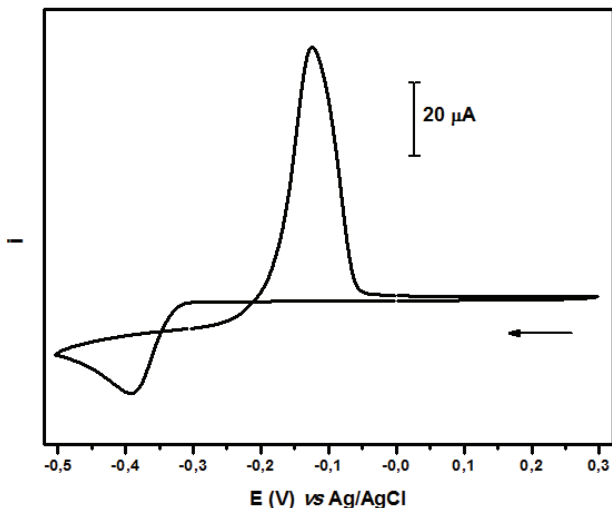
5.1.2 Preparo do BiFE e o seu comportamento frente aos analitos.

Com o propósito de determinar a metodologia apropriada para a deposição do BiFE, *in situ* ou *ex situ*, observou-se o comportamento da mistura entre a solução contendo os analitos e o complexante com a solução de eletrodeposição. Notou-se a formação de um precipitado branco na solução tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,5) quando os íons Bi(III) e o complexante cupferron estavam presentes. Isto ocorre devido ao cupferron ser um agente precipitante e os íons Bi(III) serem complexados por este em meio ácido, sendo o complexo formado parcialmente insolúvel.⁶⁹

Em soluções com pH acima de 6, a solubilidade dos íons de Bi(III) é prejudicada devido à hidrólise deste cátion gerando o íon bismutita, BiO^+ , que em solução forma sais insolúveis com a maioria dos íons. Assim, para que Bi(III) permaneça em solução, é necessário a acidificação do meio.⁷⁰ Analisando esses fatores, optou-se por realizar a deposição *ex situ* do BiFE, onde a solução de eletrodeposição ocorre em uma célula diferente da que os analitos estão presentes e, conseqüentemente, de onde é realizada a análise, permitindo uma maior liberdade quanto à otimização das soluções de análise e de eletrodeposição.

O comportamento para os íons bismuto na solução de eletrodeposição, tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, foi estudado. A Figura 5.1 apresenta o voltamograma cíclico para Bi(III) empregando como eletrodo de trabalho, o GCE.

FIGURA 5.1: CV para uma solução de Bi(III) 200 mg L^{-1} em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,5) sobre GCE, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

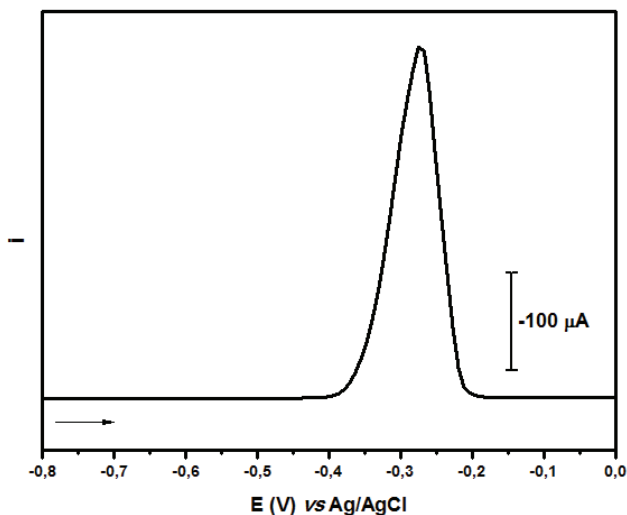


A primeira varredura ocorre no sentido de potenciais mais negativos ($0,3 \text{ V} \rightarrow -0,5 \text{ V}$) sendo observado um pico de redução na região de $-0,39 \text{ V}$. A segunda varredura é realizada após o potencial de varredura ser atingido ($-0,5 \text{ V}$). O sentido da varredura de potencial é alterado ($-0,5 \text{ V} \rightarrow 0,3 \text{ V}$) e um pico de oxidação em $-0,13 \text{ V}$ é registrado. Com base nestes valores, verifica-se que, para ocorrer a deposição de

bismuto metálico sobre a superfície do GCE é necessário a aplicação de potenciais mais negativos que $-0,39$ V.

A fim de que o BiFE não fosse removido ou danificado por potenciais onde ocorreria a oxidação do bismuto, estudou-se o comportamento do eletrodo no eletrólito suporte escolhido, tampão PIPES $0,01$ mol L^{-1} , KCl $0,05$ mol L^{-1} e cupferron $0,2$ mmol L^{-1} , para a determinação dos analitos em pH 7,0. O voltamograma de pulso diferencial obtido é mostrado na Figura 5.2.

FIGURA 5.2: Oxidação do filme de bismuto por DPV em solução tampão PIPES $0,01$ mol L^{-1} , KCl $0,05$ mol L^{-1} e cupferron $0,2$ mmol L^{-1} (pH 7,0) depositado sobre GCE. Parâmetros DPV: $\nu = 35$ mV s^{-1} , $a = 75$ mV e $\Delta E_s = 9$ mV.



Observa-se que a janela de potencial do BiFE é limitada pela oxidação do filme, onde o pico tem o máximo de corrente em potencial de $-0,27$ V, o início da oxidação do bismuto ocorre em potenciais próximos de $-0,35$ V. Desta forma, como garantia, potenciais menos negativos que $-0,35$ V não foram utilizados a fim de preservar a integridade do BiFE.

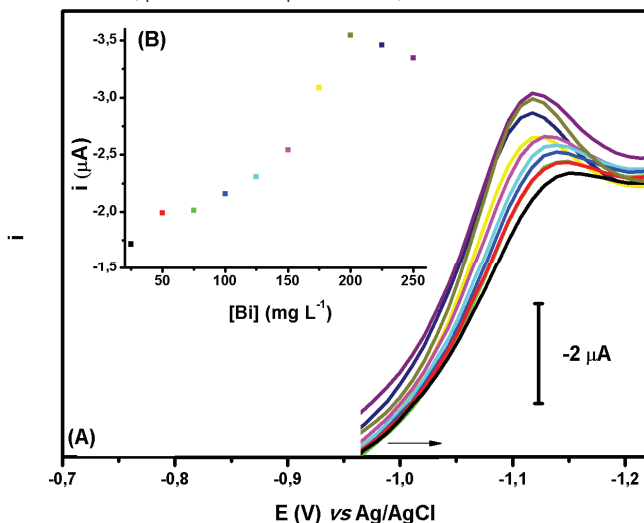
Visando a obtenção de uma melhor resposta para a determinação de íons uranila, parâmetros como concentração de Bi(III), potencial de pré-concentração, E_{pc} , e tempo de pré-concentração, t_{pc} , do BiFE foram otimizados.

5.1.2.1 Otimização dos parâmetros para a preparação BiFE

O eletrodo de trabalho influencia tanto o formato dos picos quanto a intensidade da corrente dos analitos na etapa de análise. Neste caso, o BiFE foi otimizado observando o pico de redução do complexo urânio cupferron que ocorre em potenciais próximos a $-1,1$ V, onde estão envolvidos a transferência de dois elétrons, referente à redução do metal $U(V) \rightarrow U(III)$, conforme o mecanismo detalhado no tópico 5.5.

Sabe-se que a variação da concentração do metal que irá ser depositado sobre o substrato para a formação do eletrodo, no caso de bismuto, influencia a corrente do analito, pois gera superfícies com perfis diferentes. Observa-se, na Figura 5.3, a influência da concentração de Bi(III) sobre a corrente de redução do complexo de urânio para eletrodos preparados a partir de soluções de eletrodeposição contendo diferentes concentrações de íons bismuto.

FIGURA 5.3: Variação da concentração de Bi(III): (A) DPAdSV para U(VI) $30 \mu\text{g L}^{-1}$ em tampão PIPES $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e cupferron $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ (pH 7,0). Parâmetros DPAdSV: $t_{pc} = 100\text{s}$, $E_{pc} = -0,4 \text{ V}$, $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 75 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 11 \text{ mV}$. (B) Influência da concentração de Bi(III) na formação do BiFE ($t_{pc} = 200 \text{ s}$ e $E_{pc} = -0,8 \text{ V}$).



Tanto baixas quanto altas concentrações interferem negativamente na formação de sítios de nucleação do bismuto na superfície do carbono

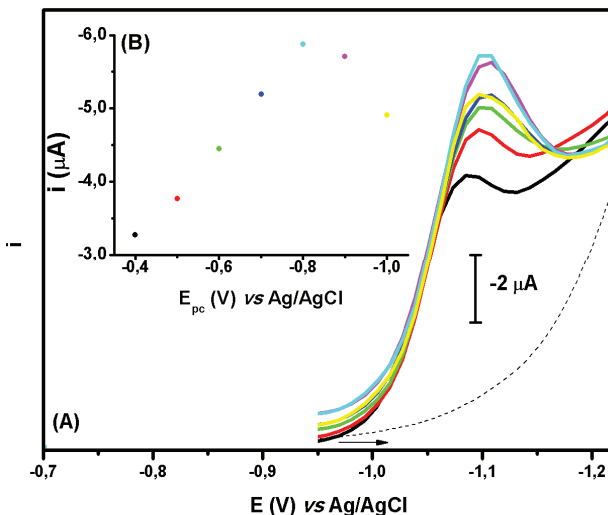
vítreo.¹¹ Com uma concentração pequena, a quantidade de íons Bi(III) que chega ao eletrodo por unidade de tempo é baixa, formando, poucas áreas recobertas com bismuto. Já ao aumentar a concentração de Bi(III), ocorre um aumento na intensidade de corrente.⁷¹ Observa-se que os eletrodos formados em soluções com concentrações inferiores a 200 mg L⁻¹ apresentam uma menor corrente. Pode-se creditar a isto o recobrimento insuficiente da superfície do substrato de carbono vítreo pelo bismuto metálico, visto que o recobrimento do GCE com bismuto aumenta a sensibilidade da técnica.⁴

Para os filmes obtidos em soluções com concentrações de Bi(III) superiores a 200 mg L⁻¹, houve uma discreta queda no valor da corrente para o analito, mostrando, desse modo, uma dependência entre o decréscimo do pico do analito e o aumento da espessura do filme a partir de uma dada concentração de Bi(III).^{21, 72} A espessura do filme é influenciada tanto pela concentração de Bi(III) quanto pelo tempo de deposição. Visto que o bismuto é um metalóide, uma camada espessa deste poderá comprometer as propriedades elétricas da superfície do eletrodo.⁷¹

O voltamograma com melhor perfil e com maior intensidade de corrente para o complexo urânio-cupferron é obtido em concentração de Bi(III) 200 mg L⁻¹. Conclui-se que esta é a concentração na qual o recobrimento da superfície do substrato e a espessura do filme formado apresentam os melhores resultados, além de uma boa aderência do filme no GCE.

Outro parâmetro importante para a formação do filme é o potencial no qual ocorrerá a deposição do bismuto, E_{pc} , pois este influencia as condições de desenvolvimento do BiFE, dado que, dependendo do potencial o processo pode ser controlado pela cinética da reação ou pelo transporte do material do seio da solução para a superfície.^{9, 68, 71, 72, 73} A Figura 5.4 apresenta os voltamogramas e os resultados obtidos para o complexo urânio-cupferron, ao variar o potencial de deposição para o bismuto.

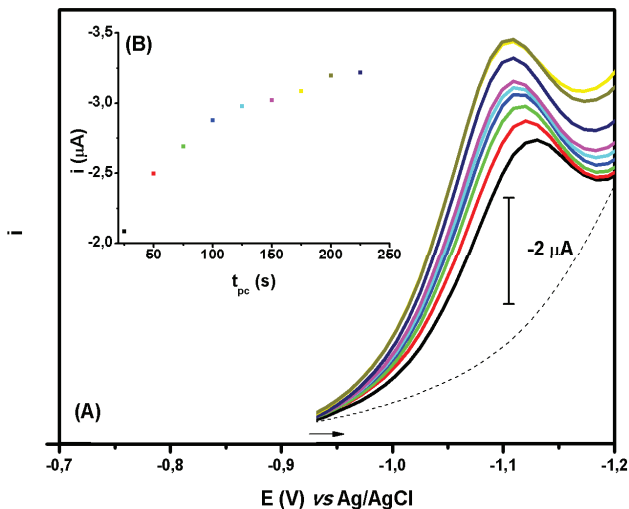
FIGURA 5.4: Variação do potencial de pré-concentração do BiFE: (A) DPAdSV para U(VI) $50 \mu\text{g L}^{-1}$ em tampão PIPES $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e cupferron $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ (pH 7,0). Parâmetros DPAdSV: $t_{pc} = 100\text{s}$ e $E_{pc} = -0,35 \text{ V}$, $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 75 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 11 \text{ mV}$. (B) Influência do potencial de pré-concentração do bismuto na formação do BiFE ($t_{pc} = 200 \text{ s}$ e $[\text{Bi(III)}] = 200 \mu\text{g L}^{-1}$).



Nota-se que a intensidade do sinal do complexo aumenta com o deslocamento de E_{pc} para potenciais mais negativos; porém, quando um dado potencial é atingido ocorre um decréscimo na intensidade da corrente. Conforme apontado anteriormente, o potencial influencia as características do filme. Ao serem utilizadas condições que o favoreçam, como, por exemplo, valores de potencial de deposição muito negativos e longo intervalo de tempo, proporcionam ao filme uma superfície irregular, apresentando assim, uma área superficial grande. Entretanto, o BiFE irá apresentar uma baixa estabilidade mecânica, podendo acarretar na precipitação do filme antes mesmo da realização da etapa de redissolução.⁷¹ Escolheu-se o E_{pc} que apresenta o melhor perfil e também maior intensidade de corrente para o analito em $-0,8 \text{ V}$.

O último parâmetro avaliado para a otimização do eletrodo de trabalho foi o tempo de pré concentração do bismuto, t_{pc} . Na Figura 5.5, observa-se o perfil e as correntes obtidas ao variar o t_{pc} do bismuto metálico sobre o GCE.

FIGURA 5.5: Variação do tempo de pré-concentração do BiFE: (A) DPAdSV para U(VI) $30 \mu\text{g L}^{-1}$ em tampão PIPES $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e cupferron $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ (pH 7,0). Parâmetros DPAdSV: $t_{pc} = 100\text{s}$, $E_{pc} = -0,35 \text{ V}$, $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 75 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 11 \text{ mV}$. (B) Influência do tempo de pré-concentração do bismuto na formação do BiFE ($E_{pc} = -0,8 \text{ V}$ e $[\text{Bi(III)}] = 200 \mu\text{g L}^{-1}$).



A corrente do analito sofre um aumento significativo entre 25 e 100 s. Credita-se a este comportamento o recobrimento da superfície do GCE, tendo-se em tempo menores uma cobertura insuficiente ou então uma espessura inadequada. Após 100 s, nota-se que ainda há o aumento da corrente, porém o aumento da sensibilidade é muito menor. Escolheu-se 200 s como t_{pc} para a obtenção do eletrodo de trabalho, pois este voltamograma apresentou um perfil adequado e uma corrente satisfatória para o complexo urânio-cupferron.

Na Tabela 5.1 estão apresentados os parâmetros otimizados para a elaboração do eletrodo de trabalho obtido pela técnica *ex situ*.

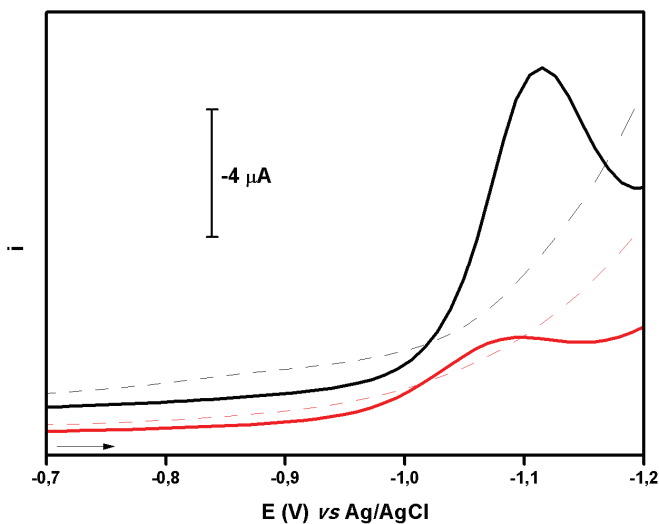
TABELA 5.1: Parâmetros para a preparação *ex situ* do BiFE em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,5).

<i>Parâmetros</i>	<i>Valor ideal</i>
Concentração de Bi(III)	200 mg L^{-1}
Tempo de deposição	200 s
Potencial de deposição	-0,8 V

5.1.2.2 Comparação da resposta do íon uranila em GCE e BiFE

Com os parâmetros da técnica de preparação do eletrodo de trabalho otimizados, procurou-se comparar o comportamento dos analitos no BiFE frente ao GCE a fim de comprovar que a sensibilidade obtida compensa a etapa de preparação do eletrodo de trabalho. Essa comparação pode ser vista pelos voltamogramas obtidos por voltametria de pulso diferencial para o íon uranila, mostrados na Figura 5.6, onde se observa que a intensidade do sinal teve um aumento cerca de 6,5 vezes no BiFE otimizado.

FIGURA 5.6: Comparação das respostas para o complexo de urânio em GCE e BiFE: DPAdSV para U(VI) $30 \mu\text{g L}^{-1}$ em tampão PIPES $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e cupferron $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ (pH 7,0). Parâmetros DPAdSV: $t_{pc} = 100\text{s}$, $E_{pc} = -0,35 \text{ V}$, $v = 30 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 75 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 11 \text{ mV}$. (—) GCE e (—) BiFE

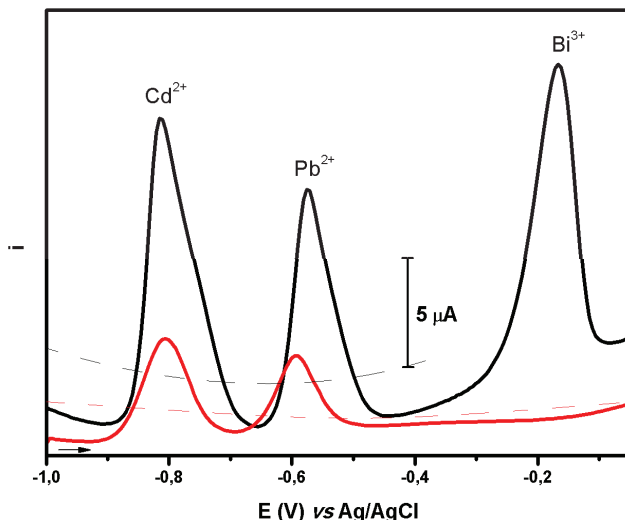


5.1.2.3 Comparação da resposta dos íons cádmio e chumbo em GCE e BiFE

Embora a otimização do filme tenha sido realizada para o íon uranila, os perfis dos voltamogramas em BiFE e GCE para os íons cádmio e chumbo também foram comparados. Utilizou-se a voltametria de onda quadrada com os parâmetros otimizados, resultados mostrados no Tópico 5.2.2.2. Observou-se o ganho na sensibilidade ao se utilizar o BiFE, visto

que a corrente aumentou cerca de três vezes para Pb(II) e para Cd(II) em comparação ao GCE, mostrado na Figura 5.7.

FIGURA 5.7: Comparação das respostas dos íons cádmio e chumbo em GCE e BiFE: SWASV para Pb(II) e Cd(II) $30 \mu\text{g L}^{-1}$ em tampão PIPES $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e cupferron $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ (pH 7,0). Parâmetros SWASV: $t_{pc} = 100\text{s}$, $E_{pc} = -1,1 \text{ V}$, $f = 70 \text{ Hz}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E = 5 \text{ mV}$. (—) GCE e (—) BiFE.



A adição dos analitos deslocou o potencial de pico de oxidação do bismuto para valores mais positivos ampliando, assim, a janela de potencial do eletrodo. Porém, durante a análise, não foram empregados potenciais mais positivos que $-0,35 \text{ V}$ para não ocasionar possíveis danos ao BiFE.

5.2 DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA

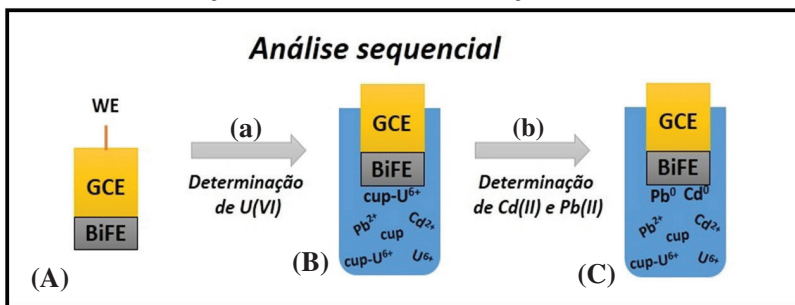
Para o desenvolvimento deste trabalho, fatores como pH, técnicas voltamétricas e parâmetros das técnicas, complexantes (para o íon uranila) e eletrólitos suporte foram estudados a fim de se obter um compromisso entre a intensidade de corrente e a qualidade do sinal para os analitos.

Uma das grandes vantagens das técnicas voltamétricas é a possibilidade da determinação simultânea ou sequencial de vários

analitos. Esse tipo de análise apresenta como vantagens o menor volume de amostra utilizado, a redução do tempo de análise e de custos comparados aos métodos individuais.⁶²

A análise voltamétrica sequencial é possível quando os eletrólitos dos analitos não interferem um no outro, ou que não haja interferência entre os analitos e as determinações anteriores não prejudiquem as posteriores.⁵⁹ Para o desenvolvimento desta metodologia, a interferência foi investigada e, deste modo, foi possível o estudo das análises simultâneas e sequenciais. O método que apresentou melhor resultado e que foi escolhido para o desenvolvimento deste trabalho foi a análise sequencial, apresentada na Figura 5.8. Empregando a análise simultânea, não foi possível obter o pico de redução do Pb(II), provavelmente devido ao potencial de acumulação escolhido ser desfavorável para este analito.

FIGURA 5.8: Esquema da análise sequencial empregada para a determinação do complexo de urânio (a) e na determinação dos íons cádmio e chumbo (b). (A) filme de bismuto depositado sobre o eletrodo de carbono vítreo. (B) solução de análise contendo tampão PIPES/KCl, o complexante e íons U(VI). (C) solução de análise de B com a adição dos íons Pb(II) e Cd(II).



Neste trabalho, a análise sequencial ocorre após a formação do BiFE que é transferido para a solução de análise contendo a solução tampão, complexante (exemplificado por “cup”) e íons U(VI). Na solução, ocorre a formação do complexo entre U(VI) e o complexante. Emprega-se a voltametria adsortiva de redissolução. Durante a etapa de pré-concentração do analito, o complexo formado é adsorvido na superfície do BiFE e, na etapa de redissolução catódica, esse é detectado. Após a determinação de U(VI), realiza-se a determinação dos íons cádmio e chumbo. Para isso, adicionam-se alíquotas da solução padrão de Cd(II) e Pb(II) na mesma célula eletroquímica e utiliza-se a voltametria de redissolução anódica. Na etapa de pré-concentração, ocorre a deposição

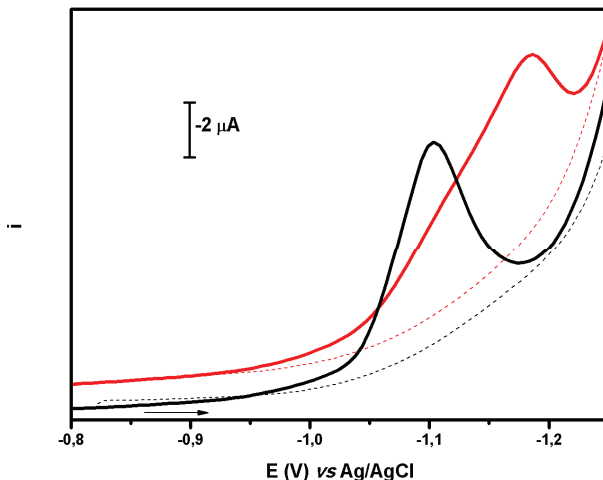
do cádmio e do chumbo na forma metálica sobre o BiFE; na redissolução anódica, a detecção destes dois metais.

5.2.1 Desenvolvimento da metodologia para a determinação de íons uranila

Com finalidade de determinar a técnica voltamétrica mais sensível para a redissolução dos íons uranila, a voltametria de onda quadrada (SWV) e a voltametria de pulso diferencial (DPV) foram investigadas.

Pode-se observar na Figura 5.9 que a DPV apresentou pico com melhor definição e resolução comparado à SWV. Isso ocorre pois, para processos irreversíveis ou lentos, a rapidez da etapa de redissolução do analito tende a deformar e gerar picos com correntes não muito significantes. Essa deformação ocorre devido a lentidão do processo na superfície do eletrodo. Valores baixos de velocidade permitem que uma maior quantidade de analito difunda à superfície do eletrodo de trabalho, gerando assim correntes com maiores intensidades.⁴²

FIGURA 5.9: Comparação entre as técnicas de redissolução (DPV e SWV) na presença de U(VI) $50 \mu\text{g L}^{-1}$ em tampão PIPES $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e cupferron $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ (pH 7,0). Parâmetros DPAdSV: $t_{pc} = 100\text{s}$, $E_{pc} = -0,35 \text{ V}$, $\nu = 35 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 75 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 9 \text{ mV}$. Parâmetros SWAdSV: $t_{pc} = 100\text{s}$, $E_{pc} = -0,35 \text{ V}$, $f = 70 \text{ Hz}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E = 5 \text{ mV}$. DPV (—) e SWV (---).



Verificou-se que, sem a etapa de pré-concentração, o sinal referente à redução do íon uranila não era detectado. Desta forma, previamente à determinação do analito, foi necessária uma etapa de pré-concentração visando aumentar a concentração do analito na proximidade da superfície do eletrodo. Este passo gera um aumento na sensibilidade do método, implicando em baixos limites de detecção.^{6, 10} Assim, adotou-se a voltametria adsorviva de redissolução (AdSV) para a determinação de U(VI) com redissolução por DPV. A AdSV é uma técnica que envolve duas etapas, sendo a primeira de pré-concentração, onde o complexo urânio-cupferron é adsorvido na superfície do eletrodo, e a segunda: a redissolução deste complexo. Fatores como pH, eletrólito suporte, transporte de massa, potencial e temperatura influenciam a quantidade do complexo urânio-cupferron adsorvido no eletrodo. Assim, para que o processo de adsorção fosse reproduzível, alguns destes parâmetros foram otimizados.

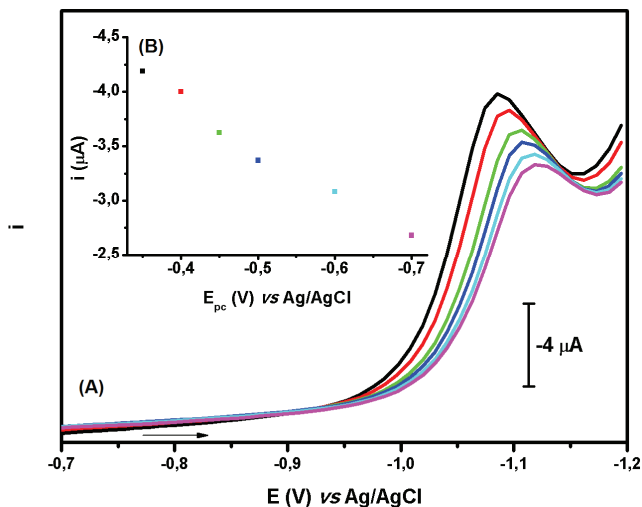
5.2.1.1 Otimização dos parâmetros da etapa de pré-concentração da AdSV

Realizou-se a otimização dos parâmetros de pré-concentração como potencial, E_{pc} , e tempo de pré-concentração, t_{pc} , verificando-se, também, a necessidade de uma etapa para a limpeza do eletrodo.

Foram analisados potenciais de pré-concentração na faixa de -0,35 V a -0,7 V; tal estudo é apresentado na Figura 5.10. Valores menos negativos de E_{pc} não foram empregados para não danificar o BiFE.

Observou-se que os E_{pc} mais negativos dificultavam a redução do analito, deslocando o potencial de pico para regiões de potenciais mais negativos. Também, foi observado que E_{pc} mais positivos, acarretavam em uma maior intensidade de corrente para o complexo de urânio. Na literatura se encontra que o potencial ótimo de pré-concentração para a adsorção do complexo urânio-cupferron é próximo a 0 V.^{6, 10, 29, 74} O potencial de -0,35 V foi adotado para a pré-concentração, pois a redução do complexo é favorecida.

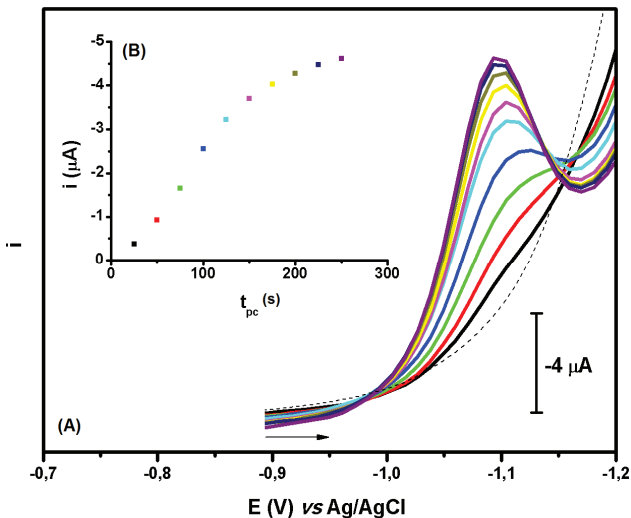
FIGURA 5.10: (A) DPAdSV para U(VI) $30 \mu\text{g L}^{-1}$ em tampão PIPES $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e cupferron $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ (pH 7,0) em diferentes E_{pc} . Parâmetros DPAdSV: $t_{pc} = 100 \text{ s}$, $v = 35 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 75 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 9 \text{ mV}$. (B) Influência do potencial de pré-concentração do complexo urânio-cupferron na intensidade de corrente.



O tempo de pré-concentração deve ser controlado cuidadosamente, visto que a intensidade de corrente do analito aumenta com o t_{pc} . Quanto maior o t_{pc} , maior será a quantidade de analito adsorvida no eletrodo e, conseqüentemente, detectada na etapa de redissolução.¹⁰

A Figura 5.11 ilustra a influência do t_{pc} sobre a intensidade de corrente do analito, por conseguinte, sobre a concentração do complexo adsorvido e detectado.

FIGURA 5.11: (A) DPAdSV para U(VI) $30 \mu\text{g L}^{-1}$ em tampão PIPES $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e cupferron $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ (pH 7,0) em diferentes t_{pc} . Parâmetros DPAdSV: $E_{pc} = -0,8 \text{ V}$, $v = 35 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 75 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 9 \text{ mV}$. (B) Influência do tempo de pré-concentração do complexo urânio-cupferron na intensidade de corrente.

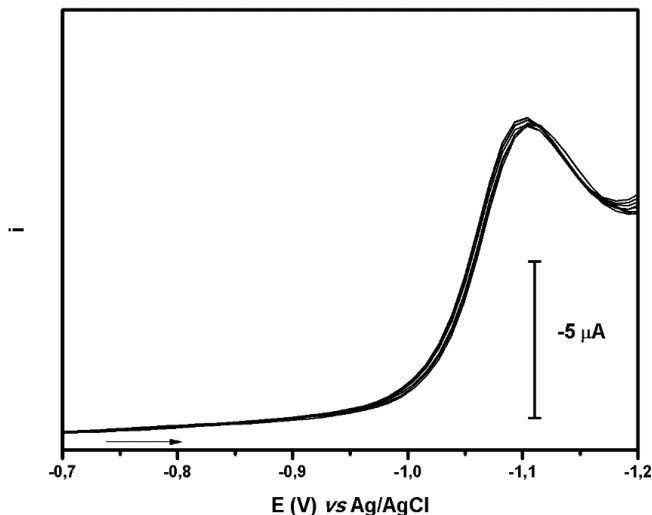


Verifica-se que a intensidade de sinal aumenta com o tempo de pré-concentração, essa sensibilidade da corrente tende a um valor constante para maiores intervalos de tempo, pois ocorre a saturação da superfície do eletrodo. O parâmetro t_{pc} pode ser adaptado de acordo com a concentração do analito na amostra.

O t_{pc} adotado para a maioria das análises foi de 100 s. Na construção de curvas analíticas com baixas concentrações do analito, empregou-se um tempo de pré-concentração de 200 s.

Com o propósito de verificar a ocorrência de adsorção do complexo na superfície do eletrodo, podendo gerar erros sobre as medidas posteriores, realizou-se um experimento onde foram feitas, em sequência, dez varreduras para uma mesma concentração de urânio. Constatou-se, como pode ser observado na Figura 5.12 que, mesmo após estas medidas sequenciais, a intensidade de corrente do complexo urânio-cupferron não se alterou, sendo desnecessária uma etapa de limpeza do eletrodo.

FIGURA 5.12: Investigação da necessidade de limpeza do complexo urânio-cupferron no BiFE: DPAdSV sucessivos para U(VI) $50 \mu\text{g L}^{-1}$ em tampão PIPES $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e cupferron $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ (pH 7,0). Parâmetros DPAdSV: $t_{pc}=100 \text{ s}$ e $E_{pc}=-0,35 \text{ V}$, $v=35 \text{ mV s}^{-1}$, $a=75 \text{ mV}$ e $\Delta E_s=9 \text{ mV}$.



Ante ao exposto, conclui-se que a determinação do complexo pode ser realizada em sequência sem que haja danos ao filme ou que ocorra a adsorção deste no eletrodo interferindo as próximas medidas. Na Tabela 5.2, encontram-se os parâmetros escolhidos para a etapa de pré-concentração do íon uranila.

TABELA 5.2: Parâmetros da etapa de pré-concentração do complexo urânio cupferron em tampão PIPES $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e cupferron $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ (pH 7,0)

<i>Parâmetros</i>	<i>Resposta</i>
Voltametria de redissolução	Pulso diferencial
Potencial de deposição	-0,35 V
Tempo de deposição	100 e 200 s
Etapa de limpeza	Não é necessária

5.2.1.2 Escolha do eletrólito suporte

O estudo do pH e do eletrólito suporte é um fator importante, visto que o comportamento do analito é influenciado pelo meio em que se encontra.⁷¹ Assim, investigou-se a influência do pH e do eletrólito suporte na intensidade da corrente e no potencial de pico para o processo de redução dos íons uranila.

O estudo de pH foi conduzido em tampão Britton-Robbinson 0,1 mol L⁻¹, uma vez que este tampão contempla a faixa de pH entre 2 e 12.⁷⁵ Estudou-se, entre os valores de pH 2 e 8, a redução do complexo urânio-cupferron. O procedimento consistiu em adicionar, à célula eletroquímica, 9,0 mL do eletrólito, 1,0 mL de cupferron 2,0 mmol L⁻¹ e 50 µL da solução estoque de urânio (VI) 10 mg L⁻¹. As medidas foram realizadas por DPV utilizando 30 mV s⁻¹ como velocidade de varredura entre os potenciais -0,6 a -1,3 V e amplitude de pulso de 75 mV. Não se observou o pico referente à redução do analito nas condições oferecidas por este tampão.

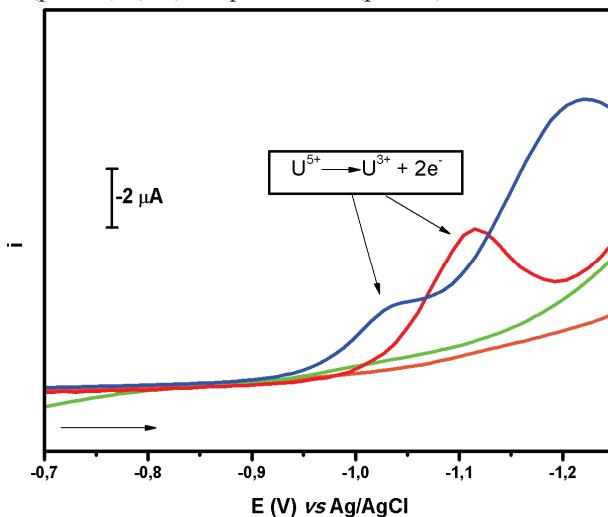
Com a finalidade de encontrar um eletrólito suporte que oferecesse uma boa resolução e sensibilidade para esta análise, investigou-se a influência de alguns eletrólitos suporte, em diferentes valores de pH, no pico de redução do complexo urânio-cupferron.

Nenhuma resposta foi obtida para o tampão McIlvaine (pH 4,0; 4,5 e 5,0). Dado que o citrato é um agente complexante e forma complexos estáveis com metais de transição e actinídeos, acredita-se que o citrato, presente na solução tampão, interfira na resposta do complexo urânio-cupferron.⁷⁶ Também não se obteve resposta para o analito em tampão de hidrogenofteralato de potássio (pH 4,0; 4,5; 5,0 e 5,5). Este reagente também é um complexante estável para íons uranila em pH 7,0 e pode afetar a resposta para o complexo com cupferron.⁷⁷

Observou-se o pico de redução do complexo nos tampões PIPES/KCl (pH 7,0) e tampão acetato (pH 4,5). A Figura 5.13 mostra o perfil dos voltamogramas obtidos para estes quatro eletrólitos suporte.

O complexo urânio-cupferron apresenta duas etapas de redução: a primeira referente à redução de U(VI) a U(V) em potenciais próximos à -0,45 V (*vs* Ag/AgCl); a segunda diz respeito à redução de U(V) a U(III) em potenciais próximos à -1,1 V (*vs* Ag/AgCl).

FIGURA 5.13: DPAdSV para U(VI) $30 \mu\text{g L}^{-1}$ na presença de $0,04 \text{ mmol L}^{-1}$ de cupferron em diferentes eletrólitos suporte. Parâmetros DPAdSV: $t_{pc} = 100 \text{ s}$, $E_{pc} = -0,35 \text{ V}$, $v = 35 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 75 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 9 \text{ mV}$. (—) tampão PIPES/KCl (pH 7,0); (—) tampão Hidrogenofteralato (pH 5,0); (—) tampão McIlvaine (pH 4,5); (—) tampão acetato (pH 4,5)



Empregando o tampão acetato (pH 4,5), no BiFE, a primeira redução não pode ser observada, $E_r \approx -0,4 \text{ V}$, pois a janela do eletrodo não permite a pré-concentração do complexo de urânio formado e, conseqüentemente, a visualização deste pico. Assim, este tampão é mais utilizado para o estudo do pico mais catódico do complexo ($E_r \approx -1,0 \text{ V}$);⁷³ Potenciais mais negativos, levam a redução de íons hidrogênio e isto acarreta em uma alta corrente de fundo. A janela de potencial de um eletrodo é menor em soluções com pH baixos, devido o desprendimento de hidrogênio que ocorre em potenciais mais negativos. Assim, a utilidade do tampão acetato para a determinação de urânio é limitada pela corrente de fundo gerada referente à redução dos íons hidrogênio.²⁹

Empregando o tampão PIPES (pH 7,0), é possível observar o primeiro pico de redução do complexo urânio cupferron ($E_r \approx -0,5 \text{ V}$ - não apresentado) sendo este pico utilizado para a determinação de U(VI). O segundo pico catódico é referenciado como sobreposto ao pico de redução dos íons cupferron livres à fenilidrazina.²⁹

Não foram encontrados estudos utilizando o segundo pico de redução do complexo cupferron-urânio em tampão PIPES. O PIPES é um

agente tamponante sulfurado que possui o pKa (6,78 a 25 °C) próximo do pH fisiológico e, por isso, é muito empregado em trabalhos com cultura de células.²⁹

Verificou-se que, comparado ao tampão acetato, o pico do complexo no tampão PIPES se apresentou com melhor definição e maior intensidade de corrente. A sobreposição dos picos de redução do complexo urânio-cupferron e do cupferron livre, relatada por KEFALA (2005)²⁹, não foi observada neste estudo. Os sinais se apresentaram em potenciais distintos com uma boa resolução. Notou-se apenas uma corrente de fundo, porém esta não interfere na determinação de U(VI). No tópico 5.5, o sistema cupferron-urânio será melhor discutido.

Com base no estudo realizado, observa-se que o tampão PIPES /KCl apresentou um perfil ideal para a determinação de urânio sem interferências nos/dos outros dois analitos, Pb(II) e Cd(II). Assim, este foi escolhido como o eletrólito suporte para o desenvolvimento da metodologia eletroanalítica.

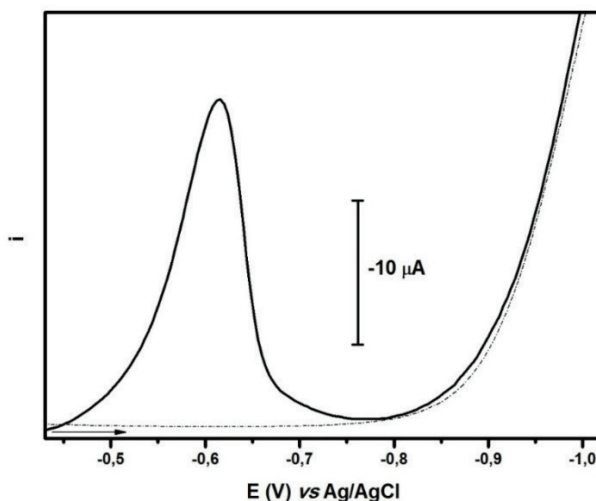
5.2.1.3 Escolha do agente complexante

Foram investigados os complexantes ácido cloranílico e cupferron. O ácido cloranílico (CAA) é um complexante sensível e seletivo, muito utilizado para a determinação de U(VI), principalmente empregando eletrodos de mercúrio. O eletrólito suporte comumente utilizado é uma solução de ácido nítrico (pH \approx 2,0).⁶

Neste trabalho, o pico de redução do complexo formado entre urânio e ácido cloranílico não se apresentou estável e reprodutível. Credita-se a esta instabilidade, o fato de os potenciais de pré-concentrações ideais para o complexo serem mais positivos do que a janela do BiFE permite, significando, desse modo, que o complexo não é adsorvido na superfície do eletrodo, o que gera inconsistências no registro do sinal.^{6, 78} A Figura 5.14 apresenta o voltamograma obtido para a redução do complexo formado entre o urânio e o ácido cloranílico.

O potencial em que ocorre a redução do complexo ácido cloranílico-cupferron ($E \approx -0,6$ V), acontece em uma região onde o oxigênio dissolvido interfere no sinal. Esta interferência pode ser removida com a aplicação de uma purga de nitrogênio antes da análise; porém, nesta mesma região de potencial ocorre a redução dos íons Pb(II). Estes podem comprometer o sinal do complexo de urânio. Ante a estas adversidades, outro complexante foi estudado, o cupferron.

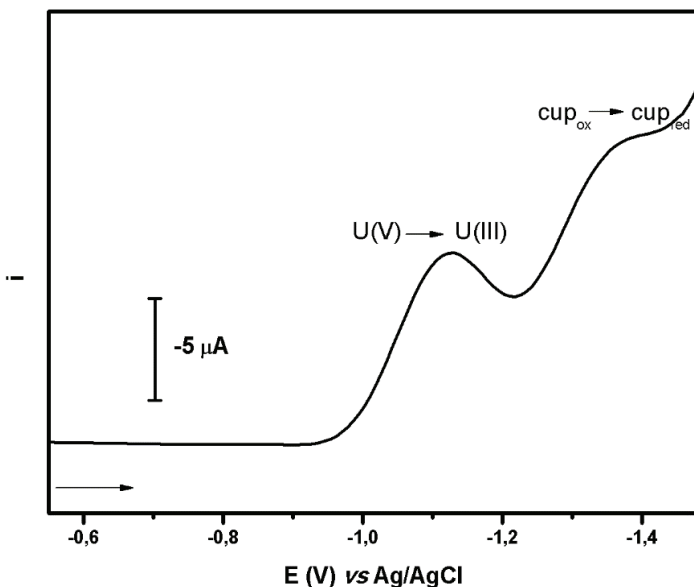
FIGURA 5.14: DPAdSV para U(VI) $50 \mu\text{g L}^{-1}$ na presença de $0,15 \text{ mmol L}^{-1}$ de ácido cloranfílico (pH 2,4). Parâmetros DPAdSV: $t_{\text{pc}} = 100 \text{ s}$, $E_{\text{pc}} = -0,35 \text{ V}$, $\nu = 13,3 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$.



O uso do complexante cupferron elimina a interferência do oxigênio dissolvido e de alguns metais em solução. A faixa linear de concentração do analito também é maior para este complexante em comparação com o ácido cloranfílico assim como a faixa de pH é mais ampla.⁷⁴

Obteve-se uma boa repetitividade empregando o cupferron como complexante, visto que este se mostrou estável na solução tampão escolhida como eletrólito suporte. Na Figura 5.15, observa-se o pico referente à redução do complexo urânio-cupferron ($E \approx -1,1 \text{ V}$), onde o íon metálico sofre redução; este é o pico utilizado para a determinação de urânio.

FIGURA 5.15: DPAdSV para U(VI) $50 \mu\text{g L}^{-1}$ em tampão PIPES $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e cupferron $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ (pH 7,0). Parâmetros DPAdSV: $t_{pc} = 100 \text{ s}$, $E_{pc} = -0,35 \text{ V}$, $v = 35 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 75 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 9 \text{ mV}$.

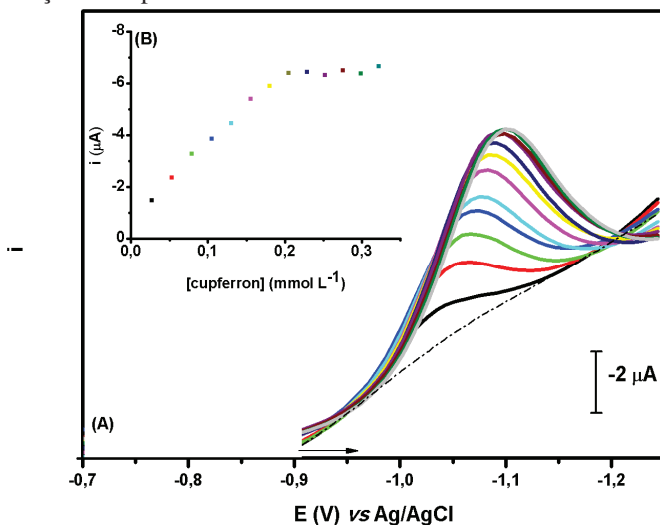


O sinal obtido em potenciais próximos a $-1,3 \text{ V}$ é referente ao pico de redução do cupferron livre à fenilidrazina.²⁹ Nota-se uma contribuição deste pico sobre o pico do complexo gerando uma corrente de fundo, porém essa não interfere na determinação do metal. O mecanismo de redução do complexo urânio-cupferron é discutido com mais detalhe no tópico 5.5.

A influência da concentração de cupferron na intensidade de corrente do analito foi investigada na faixa de $0,02$ a $0,3 \text{ mmol L}^{-1}$ e é ilustrada na Figura 5.16. Observa-se que a intensidade da corrente aumenta linearmente até a concentração de $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ de cupferron. Após, ocorre a formação de um platô, sendo que concentrações mais elevadas do complexante não irão afetar a intensidade de corrente do complexo, devido ao metal já estar totalmente complexado.

Para as análises subsequentes, utilizou-se o valor de $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ como concentração do complexante cupferron.

FIGURA 5.16: (A) Voltamogramas de pulso diferencial para U(VI) $50 \mu\text{g L}^{-1}$ em tampão PIPES $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7) para diferentes concentrações de cupferron. Parâmetros AdSV, t_{pc} 100s, E_{pc} $-0,4 \text{ V}$. Parâmetros DPV: $\nu = 35 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 75 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 9 \text{ mV}$. (B) Influência da concentração de cupferron sobre a intensidade de corrente do analito.

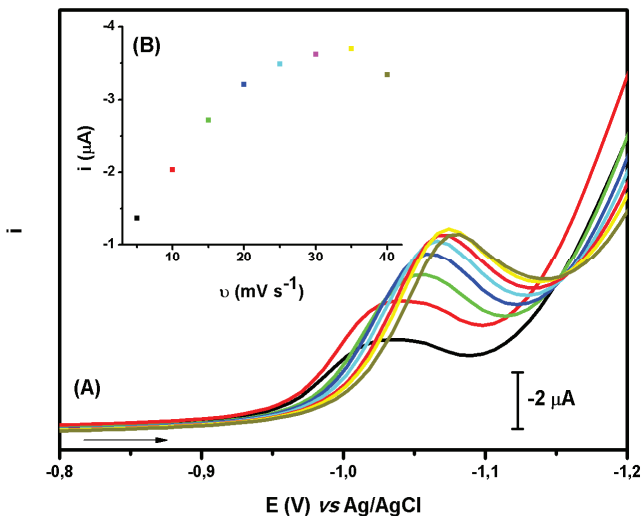


5.2.1.4 Otimização dos parâmetros da voltametria de pulso diferencial para a etapa de redissolução

A otimização da técnica escolhida irá garantir uma melhor resposta para a intensidade de corrente assim como uma resolução adequada entre os picos voltamétricos. Estas características irão oferecer ao método uma maior sensibilidade. Os parâmetros da DPV estudados foram velocidade de varredura (ν), incremento de potencial (ΔE_s) e a amplitude de aplicação dos pulsos de potencial (a).

A velocidade de varredura é um parâmetro importante que afeta tanto o formato quanto a definição dos picos voltamétricos. Na DPV este parâmetro assume valores baixos, pois em velocidades altas as etapas de potencial serão muito longas e poderão pular o pico, ocorrendo uma perda de resolução e até mesmo a falta de registro deste.^{79, 80} Os voltamogramas de pulso diferencial obtidos com a variação da velocidade de varredura são apresentados na Figura 5.17.

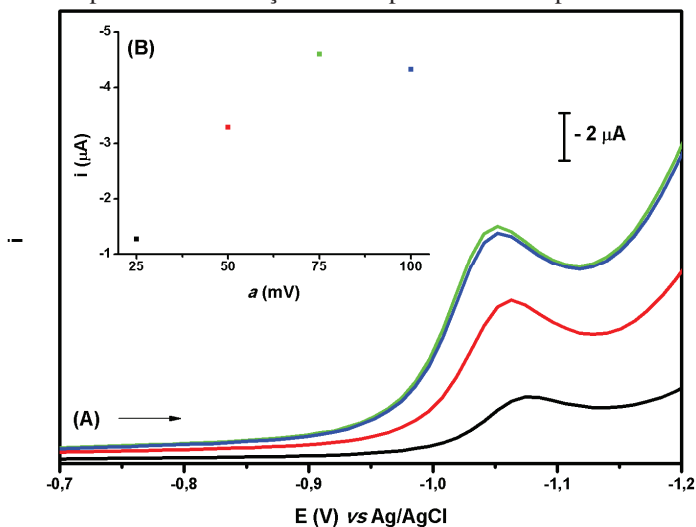
FIGURA 5.17: (A) DPAdSV para U(VI) $50 \mu\text{g L}^{-1}$ em tampão PIPES $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e cupferron $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ (pH 7,0) para diferentes velocidades de varredura. Parâmetros DPAdSV: $t_{pc} = 100\text{s}$, $E_{pc} = -0,4 \text{ V}$, $a = 75 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 9 \text{ mV}$. (B) Influência da velocidade de varredura para a corrente do pico de redissolução do complexo urânio-cupferron.



Observa-se que, até a velocidade de 35 mV s^{-1} , ocorre um aumento na corrente. Após este valor, verifica-se um decréscimo na intensidade de corrente. Isto ocorre devido ao aumento da corrente de fundo gerada pelo pico da redução do cupferron. A sobreposição de picos leva a perda de resolução e intensidade de corrente do pico do complexo. O valor escolhido para v foi de 35 mV s^{-1} , pois este apresentou uma maior intensidade de corrente e, apesar do deslocamento do E_{pr} para potenciais mais negativos, uma velocidade maior, ou seja, menos tempo de análise, pode ser usada sem a perda apreciável da resolução do pico.

Outro parâmetro otimizado foi a amplitude (a). A corrente de pico é proporcional a este parâmetro. Com o aumento da amplitude de pulso, ocorre o deslocamento positivo do E_{pr} ; porém, também ocorre um alargamento do sinal.⁶ Desta forma, faz-se necessário otimizar a amplitude de pulso. Na Figura 5.18 se encontram os voltamogramas obtidos ao variar a amplitude de pulso.

FIGURA 5.18: (A) DPAdSV para U(VI) $50 \mu\text{g L}^{-1}$ em tampão PIPES $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e cupferron $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ (pH 7,0) para diferentes amplitudes de pulso. Parâmetros DPAdSV: $t_{pc} = 100\text{s}$, $E_{pc} = -0,4 \text{ V}$, $\nu = 35 \text{ mV s}^{-1}$ e $\Delta E_s = 9 \text{ mV}$. (B) Influência da amplitude de pulso de potencial para a corrente de pico de redissolução do complexo urânio-cupferron.



Nos experimentos realizados é possível verificar que o aumento da amplitude de pulso acarreta no aumento do valor da corrente, melhorando a sensibilidade. O valor escolhido para a foi de 75 mV, devido ao compromisso entre a sensibilidade e a resolução.

O último parâmetro selecionado está ilustrado na Figura 5.19. O incremento é limitado pela velocidade, sendo explorado foi de 5 a 11 mV.

O voltamograma que apresentou maior intensidade de corrente foi obtido utilizando um ΔE_s de 9 mV. Desta forma, este foi o valor utilizado para as análises seguintes. A Tabela 5.3 resume os dados referentes à otimização dos parâmetros da DPV.

FIGURA 5.19: (A) DPAdSV para U(VI) 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ em tampão PIPES 0,01 mol L^{-1} , KCl 0,05 mol L^{-1} e cupferron 0,2 mmol L^{-1} (pH 7,0) para diferentes incrementos de potencial. Parâmetros DPAdSV: $t_{pc} = 100\text{s}$, $E_{pc} = -0,4\text{ V}$, $v = 35\text{ mV s}^{-1}$ e $a = 75\text{ mV}$. (B) Influência do incremento de potencial na corrente do pico de redissolução do complexo urânio-cupferron.

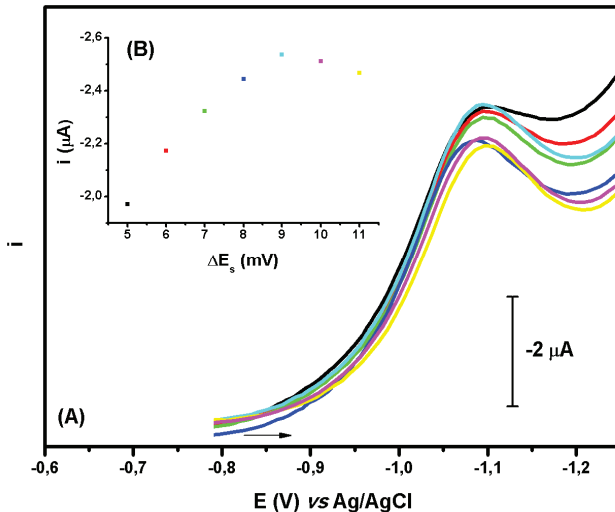


TABELA 5.3: Otimização dos parâmetros experimentais por DPV para análise do complexo urânio- cupferron.

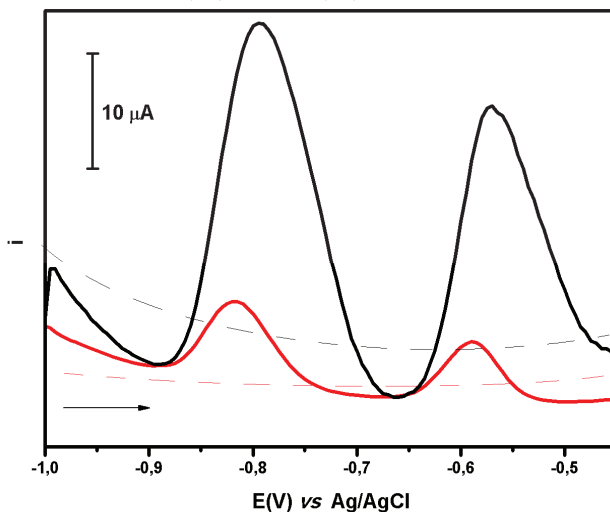
<i>Parâmetros</i>	<i>Resultado</i>
Velocidade (mV s^{-1})	35
Amplitude (mV)	75
Incremento (mV)	9

5.2.2 Desenvolvimento da metodologia para a determinação de íons cádmio e chumbo

Uma das técnicas mais utilizadas para a determinação de metais pesados, como cádmio e chumbo, é a voltametria de redissolução anódica (ASV). A etapa de pré-concentração é realizada reduzindo os íons em solução à forma metálica sobre a superfície do BiFE. Na etapa seguinte, ocorre a redissolução destes metais para a solução.⁶

Para a redissolução dos metais chumbo e cádmio, duas técnicas foram avaliadas: DPV e SWV. Na Figura 5.20 pode-se observar os voltamogramas obtidos por estas duas técnicas.

FIGURA 5.20: Comparação entre as técnicas de redissolução (DPV e SWV) para os íons cádmio e chumbo na presença e ausência de Cd(II) e Pb(II) $50 \mu\text{g L}^{-1}$ em tampão PIPES $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e cupferron $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ (pH 7,0). Parâmetros SWASV: $t_{pc} = 100\text{s}$, $E_{pc} = -1,0$, $f = 70 \text{ Hz}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E = 2 \text{ mV}$. Parâmetros DPASV: $t_{pc} = 100\text{s}$, $E_{pc} = -1,0$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 75 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 7 \text{ mV}$. (—) SWV e (—) DPV.



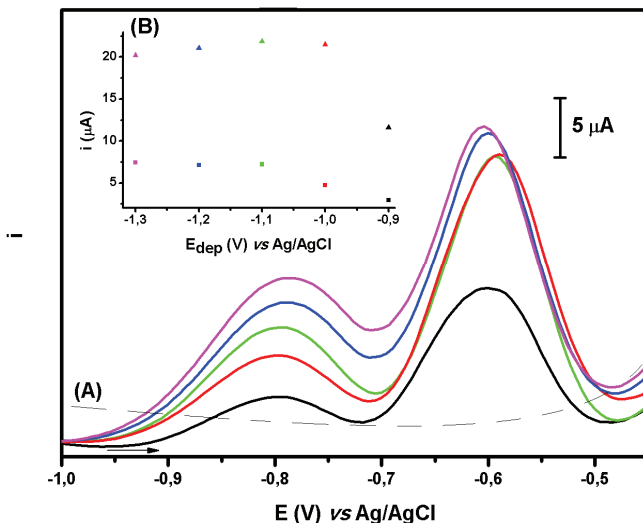
Verifica-se que a SWV apresenta uma maior sensibilidade comparada a DPV. Isto ocorre pois, tanto o cádmio quanto o chumbo, formam um sistema reversível. A corrente registrada na SWV é a diferença entre a corrente direta e inversa: quanto maior a reversibilidade da reação, maior será a contribuição da corrente inversa aumentando significativamente a corrente resultante.⁶ Selecionou-se a SWV como a técnica de redissolução mais adequada para estes dois metais. O potencial inicial de varredura foi de $-1,0 \text{ V}$ e o potencial final de varredura de $-0,45 \text{ V}$. Não se aplicou potencial mais positivo que o indicado para não danificar o eletrodo de trabalho.

5.2.2.1 Otimização dos parâmetros da etapa de pré-concentração

Os parâmetros da pré-concentração otimizados para o cádmio e o chumbo foram o potencial de pré-concentração, E_{pc} , e a limpeza do eletrodo de trabalho após cada análise. O tempo de pré-concentração foi otimizado (não mostrado) e apresenta um perfil semelhante à isoterma de adsorção. Escolheu-se o tempo de 100 s para o desenvolvimento da metodologia. Curvas de calibração com maior sensibilidade podem ser obtidas empregando um t_{pc} maior.⁶

Potenciais de pré-concentração mais negativos que o potencial de pico de redução do cádmio foram testados para que ocorresse a deposição dos metais na superfície do eletrodo. A faixa investigada foi de -0,9 V a -1,3 V e os voltamogramas obtidos estão mostrados na Figura 5.21.

FIGURA 5.21: (A) SWASV para Cd(II) e Pb(II) 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ em tampão PIPES 0,01 mol L^{-1} , KCl 0,05 mol L^{-1} e cupferron 0,2 mmol L^{-1} (pH 7,0) em diferentes E_{pc} . Parâmetros SWASV: $t_{pc} = 100\text{s}$, $E_{pc} = -1,0\text{ V}$, $f = 70\text{ Hz}$, $a = 50\text{ mV}$ e $\Delta E = 5\text{ mV}$. (B) Influência do potencial de pré-concentração na intensidade de corrente dos íons cádmio e chumbo.

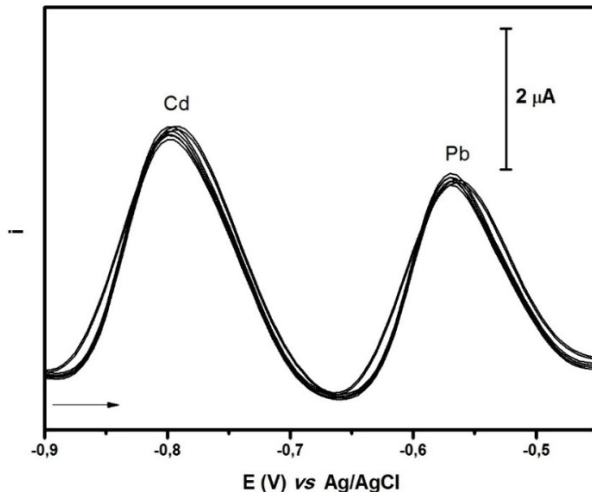


Verificou-se que o melhor E_{pc} para ambos os íons se deu em -1,1 V. Neste valor, os picos se apresentam com uma boa separação e também com uma sensibilidade adequada para a análise. Valores de potenciais menos negativos não foram tão eficientes, principalmente para o cádmio

devido à proximidade com o pico de oxidação deste metal. Após valores maiores que o E_{pc} escolhido, a intensidade de corrente apresentou pouca variação, observando um leve decréscimo. Tal comportamento pode ser explicado porque em potenciais elevados ocorre a geração de H_2 sobre o eletrodo e a geração de bolhas de gás na superfície diminui a área efetiva gerando uma diminuição na corrente.⁸¹

A limpeza do eletrodo foi realizada aplicando um potencial de -0,45 V antes de cada medida por 15 s. Este procedimento foi adotado para remover todos os analitos, cádmio e chumbo, depositados sobre o eletrodo. A escolha deste potencial foi intencional, pois este está localizado após a oxidação dos analitos e antes do potencial de oxidação do bismuto. Na Figura 5.22 se observam os voltamogramas obtidos para uma concentração constante de cádmio e chumbo após nove varreduras sucessivas.

FIGURA 5.22: Investigação da eficácia da etapa de limpeza dos metais cádmio e chumbo no BiFE: SWV sucessivos para Cd(II) e Pb(II) $20 \mu\text{g L}^{-1}$ em tampão PIPES $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e cupferron $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ (pH 7,0). Parâmetros SWASV: $t_{pc} = 100\text{s}$, $E_{pc} = -1,0 \text{ V}$, $f = 70 \text{ Hz}$, $a = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E = 5 \text{ mV}$. Etapa de limpeza: $t_c = 15 \text{ s}$, $E_c = -0,45 \text{ V}$.



Não houve uma variação significativa na intensidade de corrente após o procedimento de limpeza adotado, mostrando que os analitos não estão depositados no eletrodo e nem que o BiFE é danificado pelo

potencial de limpeza adotado. Pode-se utilizar o mesmo BiFE por nove varreduras. Após a décima varredura no sentido anódico (não mostrado) ocorre um decréscimo na intensidade de corrente de ambos os analitos. Uma alternativa para se obter um melhor desempenho do eletrodo é, após a determinação do íon urânio, renovar o filme, depositando-o novamente sobre o GCE. Posteriormente, realiza-se a análise dos íons cádmio e chumbo, varredura de potenciais menos negativos.

A Tabela 5.4 resume os parâmetros escolhidos para a etapa de pré-concentração dos íons cádmio e chumbo.

TABELA 5.4: Parâmetros da etapa de pré-concentração do íons cádmio e chumbo em tampão PIPES 0,01 mol L⁻¹, KCl 0,05 mol L⁻¹ e cupferron 0,2 mmol L⁻¹ (pH 7,0).

<i>Parâmetros</i>	<i>Resposta</i>
Voltametria de redissolução	Onda quadrada
Potencial de pré-concentração	-1,1 V
Tempo de pré-concentração	100 s
Etapa de limpeza	E _c = -0,45 V por 15 s

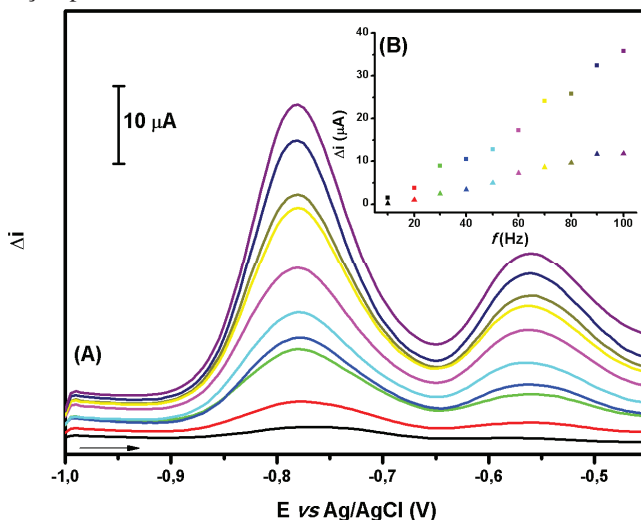
5.2.2.2 Otimização dos parâmetros da etapa de redissolução

Para obter uma melhor resposta analítica, os parâmetros da técnica de SWV foram otimizados. Na voltametria de onda quadrada, três parâmetros instrumentais podem ser investigados amplitude de aplicação dos pulsos de potencial (*a*), incremento de potencial (ΔE_s) e frequência de aplicação de pulso (*f*). Através destes parâmetros, as melhores condições de trabalho foram determinadas, levando-se em consideração uma boa intensidade de corrente e uma boa resolução dos picos.⁶

A frequência de aplicação de pulsos de potencial (*f*) é um dos parâmetros da SWV mais importantes, pois possibilita um estudo eletroquímico do sistema estudado, fornecendo dados sobre o tipo de processo e o número de elétrons envolvidos na transferência eletrônica.⁸⁶
⁸⁷ Os dados obtidos para diferentes valores de frequência de aplicação de pulsos estão apresentados na Figura 5.23.

Verifica-se o aumento da intensidade da corrente com o aumento da frequência para ambos íons metálicos, visto que a intensidade de pico aumenta com a frequência e com o incremento, ΔE_s . O valor escolhido para a frequência de pulso de potencial foi de 70 Hz.

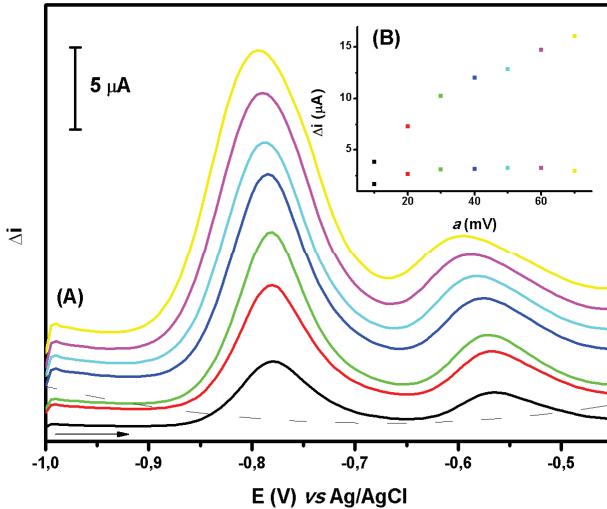
FIGURA 5.23: (A) SWASV para Cd(II) e Pb(II) 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ em tampão PIPES 0,01 mol L⁻¹, KCl 0,05 mol L⁻¹ e cupferron 0,2 mmol L⁻¹ (pH 7,0) para diferentes frequências. Parâmetros SWASV: $t_{pc} = 100$ s, $E_{pc} = -1,1$ V, $a = 50$ mV e $\Delta E_s = 5$ mV. (B) Influência da frequência na corrente dos picos de redissolução para cádmio e chumbo.



A sensibilidade analítica gerada pela SWV também é influenciada pela amplitude, já que este parâmetro está relacionado à reversibilidade do sistema. Durante o processo de varredura, são registrados sinais de oxidação e de redução, sendo estes influenciados pela amplitude, de modo que um aumento desta possa promover reações de oxidação e de redução em condições mais efetivas resultando numa maior intensidade de corrente.⁸¹ Os voltamogramas obtidos com a modificação da amplitude estão exibidos na Figura 5.24.

Observou-se o aumento da intensidade de corrente para o íon cádmio até 70 mV, enquanto que para o íon chumbo este aumento ocorreu apenas até 30 mV, tornando-se constante após este valor. Para a escolha da amplitude, observou-se a largura do pico, assim como a intensidade de corrente proporcionada, optando-se pelo valor de 40 mV para a amplitude nos estudos seguintes.

FIGURA 5.24: (A) SWASV para Cd(II) e Pb(II) 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ em tampão PIPES 0,01 mol L⁻¹, KCl 0,05 mol L⁻¹ e cupferron 0,2 mmol L⁻¹ (pH 7,0) para diferentes amplitudes de pulso. Parâmetros SWASV: $t_{pc} = 100$ s, $E_{pc} = -1,0$ V, $f = 70$ Hz, e $\Delta E_s = 5$ mV (B) Influência da amplitude de pulso na corrente dos picos de redissolução para cádmio e chumbo.



O incremento de potencial é um dos responsáveis pela definição da velocidade de varredura de potenciais, já que esta é dada pelo produto entre incremento de potencial e a frequência de aplicação dos pulsos. Assim, um aumento do incremento de potencial deveria significar uma melhora na sensibilidade das análises. Porém, para incrementos superiores a 10 mV, podem ocorrer problemas na resolução do pico.^{10, 81} O valor de incremento foi mantido fixo em 5 mV, pois os outros parâmetros foram otimizados com base nesse valor, apresentando este o melhor perfil. A Tabela 5.5 reúne os valores obtidos na otimização da técnica de redissolução para os íons cádmio e chumbo.

TABELA 5.5: Otimização dos parâmetros experimentais por SWV para análise dos íons cádmio e chumbo

<i>Parâmetros</i>	<i>Valor</i>
Frequência (Hz)	70
Amplitude (mV)	40
Incremento (mV)	5

Após a otimização das condições experimentais e voltamétricas, voltamogramas de pulso diferencial foram obtidos para a redução do complexo urânio cupferron e voltamogramas de onda quadrada registraram a oxidação dos íons chumbo e cádmio em tampão PIPES 0,01 mol L⁻¹/KCl 0,05 mol L⁻¹ (pH 7,0) na presença de cupferron.

5.2.3 Faixa linear de trabalho e características analíticas

As curvas de calibração foram obtidas em tampão PIPES 0,01 mol L⁻¹, KCl 0,05 mol L⁻¹ (pH 7,0) empregando o BiFE como eletrodo de trabalho. A primeira etapa da análise sequencial foi realizada por AdSV com redissolução catódica por DPV para a análise dos íons uranila. Por sua vez, a segunda etapa da análise sequencial foi utilizada para determinar os íons cádmio e chumbo, empregando-se, para tanto, a ASV com redissolução por SWV.

Os voltamogramas de pulso diferencial para os íons uranila foram obtidos e a corrente catódica foi registrada juntamente com o potencial de pico. A Figura 5.25 mostra os voltamogramas de pulso diferencial para o íon uranila após sucessivas adições da solução padrão na faixa de concentração de 4,0 a 20,0 µg L⁻¹ de U(VI) e a curva de calibração obtida. Observa-se um pico de redução bem definido em torno de -1,1 V e os valores de corrente aumentando proporcionalmente com a concentração do íon uranila.

Os voltamogramas de onda quadrada para os íons cádmio e chumbo foram obtidos e a corrente anódica foi registrada juntamente com o potencial de pico. Na Figura 5.26 se observa os voltamogramas de onda quadrada para os íons Pb(II) e Cd(II) após sucessivas adições da solução padrão na faixa de concentração de 10 – 40 µg L⁻¹ para ambos analitos e a curva de calibração obtida. Observa-se um pico de oxidação bem definido para o Pb(II) e para o Cd(II) em torno de -0,56 V e -0,78 V, respectivamente, e a corrente de pico variando em função da concentração dos analitos.

FIGURA 5.25: Curva de calibração para U(VI). **(A)** DPAdSV para o íon uranila complexado com cupferron $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução tampão PIPES $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0) em BiFE. Parâmetros DPAdSV: $E_{pc} = -0,35 \text{ V}$, $t_{pc} = 200 \text{ s}$, $v = 35 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 75 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 9 \text{ mV}$. (---) ausência e (—) presença de íons uranila nas concentrações: **(a)** $4,0 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, **(b)** $6,0 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, **(c)** $8,0 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, **(d)** $10,0 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, **(e)** $12,0 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, **(f)** $14,0 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, **(g)** $16,0 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, **(h)** $18,0 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, **(i)** $20,0 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$. **(B)** Dependência da corrente em função da concentração da íons uranila (curva de calibração).

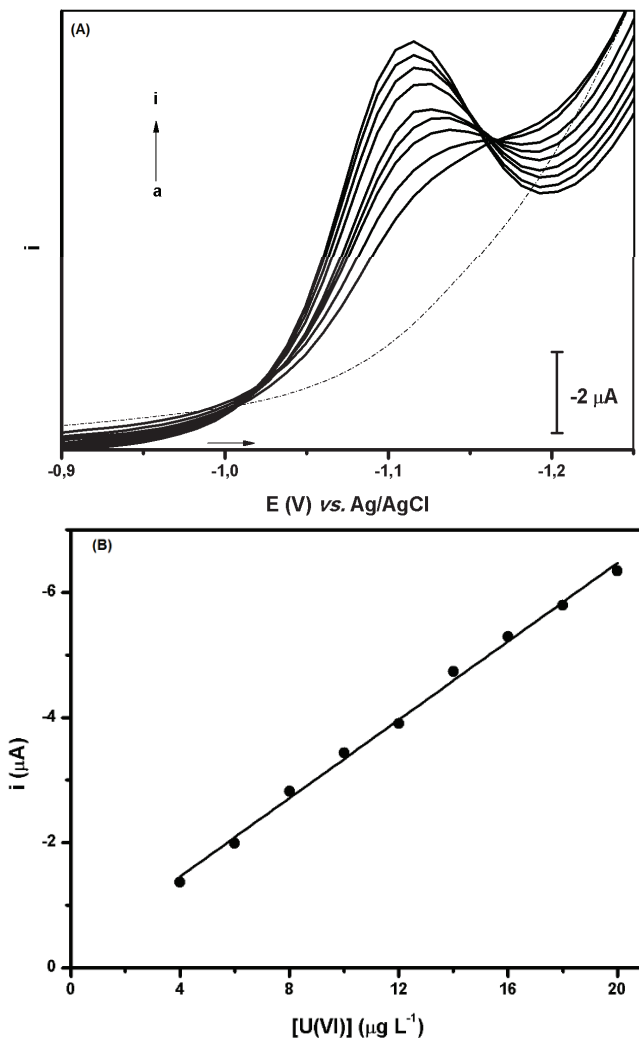
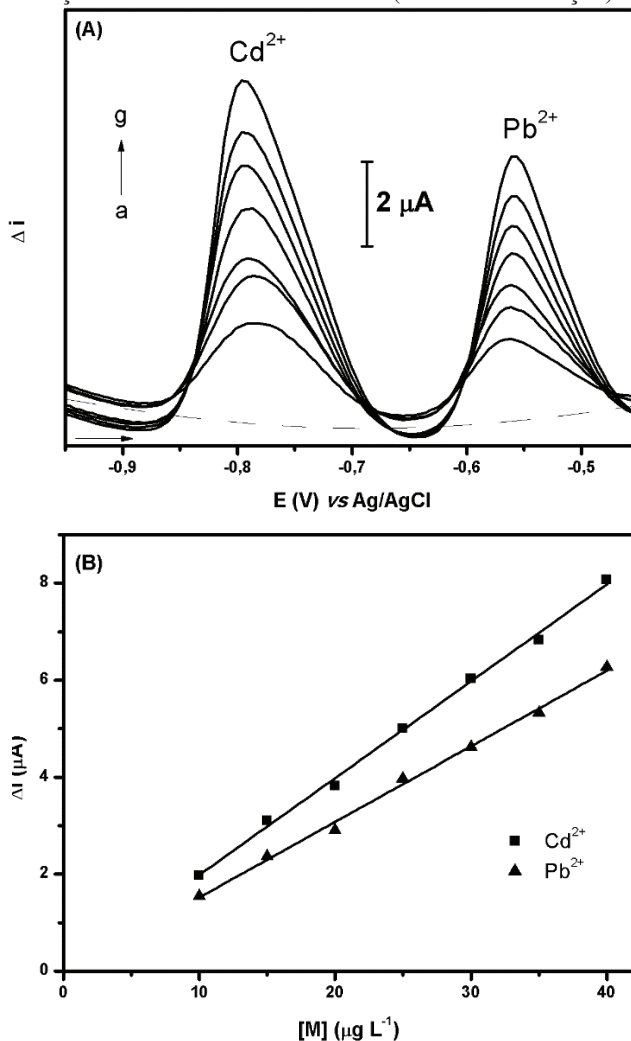


FIGURA 5.26: (A) Curva de calibração para Cd(II) e Pb(II). (A) SWASV para os íons Pb(II) e Cd(II) em solução tampão PIPES 0,01 mol L⁻¹, KCl 0,05 mol L⁻¹, cupferron 0,2 mmol L⁻¹ e U(VI) 20 µg L⁻¹ (pH 7,0) em BiFE. Parâmetros SWASV: $E_{pc} = -1,1$ V e $t_s = 100$ s, $f = 70$ Hz, $a = 40$ mV e $\Delta E_s = 5$ mV. (---) ausência e (—) presença de cádmio e chumbo nas concentrações: (a) 10,0 µg L⁻¹, (b) 15,0 µg L⁻¹, (c) 20,0 µg L⁻¹, (d) 25,0 µg L⁻¹, (e) 30,0 µg L⁻¹, (f) 35,0 µg L⁻¹, (g) 40,0 µg L⁻¹. (B) Dependência da corrente em função da concentração dos íons chumbo e cádmio (curva de calibração).



5.2.3.1 Linearidade

Uma medida bastante utilizada para verificar a linearidade da curva de calibração é a análise do coeficiente de correlação ao quadrado (R^2). A linearidade é definida como a capacidade de uma metodologia analítica de demonstrar que os resultados são proporcionais à concentração do analito na amostra dentro de um dado intervalo. Recomenda-se, no mínimo, a análise de cinco concentrações diferentes, sendo o valor mínimo aceitável de $R^2 = 0,99$.⁸²

Analisando a curva obtida na Figura 5.25 B, a metodologia proposta fornece uma resposta linear para o íon uranila na faixa de 4,00 – 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e R^2 igual a 0,996. Avaliando a curva de calibração obtida para os íons cádmio e chumbo na faixa linear de 10 – 40 $\mu\text{g L}^{-1}$, apresentada na Figura 5.26 B, os valores de R^2 foram de 0,996 para o íon Pb(II) e 0,997 para o íon Cd(II)

5.2.3.2 Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ)

O limite de detecção e o limite de quantificação representam a mais baixa concentração em que a substância possa ser detectada com certa confiabilidade, e a mais baixa concentração que poderá ser quantificada, respectivamente. Esses parâmetros podem ser obtidos com dados da curva de calibração e calculados pelas Equações 2.11 e 2.12.

Os valores encontrados de LD e LQ para os íons Pb(II), Cd(II) e U(VI) estão apresentados na Tabela 5.6. Os resultados encontrados satisfazem os critérios exigidos para a aplicação da metodologia em amostras de fertilizantes. No tópico 5.4, os valores quantificados em amostras são comparados com os valores permitidos pela legislação vigente.

TABELA 5.6: Parâmetros obtidos da curva de calibração para a determinação de urânio ($t_{pc} = 200$ s), cádmio e chumbo ($t_{pc} = 100$ s)

<i>Parâmetros</i>	<i>Urânio</i>	<i>Chumbo</i>	<i>Cádmio</i>
Potencial de pico (V)	- 1,11	- 0,56	- 0,78
Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	4,00 - 20,0	10,0 - 40,0	10,0 - 40,0
R ²	0,996	0,996	0,997
Coefficiente angular ($\mu\text{A L } \mu\text{g}^{-1}$)	0,313	0,156	0,200
Desvio padrão do coeficiente angular ($\mu\text{A L } \mu\text{g}^{-1}$)	$7,26 \times 10^{-3}$	$4,27 \times 10^{-3}$	$4,57 \times 10^{-3}$
Coefficiente linear (μA)	0,207	-0,0431	-0,0171
Desvio padrão do coeficiente linear (μA)	0,0949	0,115	0,123
Limite de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,00	2,43	2,03
Limite de quantificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	4,00	10,0	10,0

5.2.4 Avaliação de interferentes

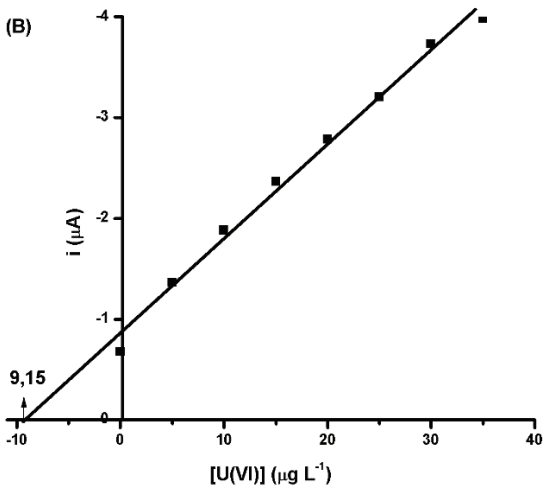
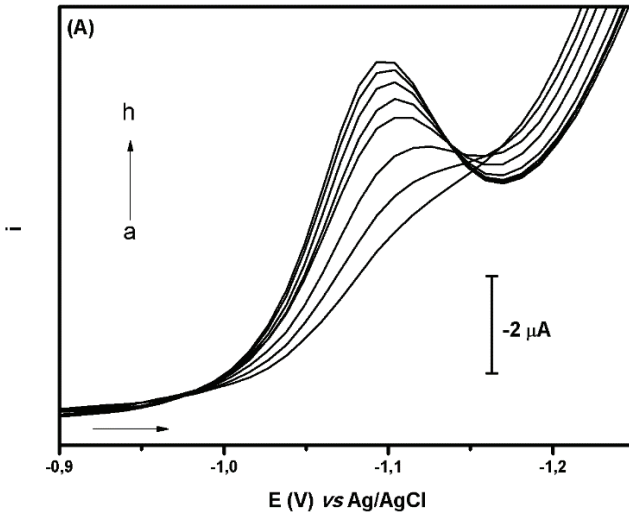
A fim de verificar se íons cádmio e chumbo, possivelmente presentes na amostra, poderiam interferir na determinação do íon uranila, realizou-se um estudo de interferentes em uma amostra simulada contendo Pb(II) e Cd(II) $30 \mu\text{g L}^{-1}$ e U(VI) $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Voltamogramas e a curva de adição de padrão estão mostrados na Figura 5.27.

A recuperação média de U(VI) foi de $92,2\%^2$. Esta recuperação está dentro do intervalo aceitável entre 70 e 120 %, para nível traço.⁶⁵

FIGURA 5.27: (A) Teste de recuperação para U(VI). (A) DPAdSV para uma amostra simulada contendo U(VI) $10 \mu\text{g L}^{-1}$, Cd(II) e Pb(II) $30 \mu\text{g L}^{-1}$ e

² RSD = 2,78% e n=3

cupferron $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução tampão PIPES $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0) em BiFE. Concentrações de U(VI): (a) amostra simulada, (b) $5,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, (c) $10,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, (d) $15,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, (e) $20,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, (f) $25,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, (g) $30,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, (h) $35,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. (B) Curva de adição de padrão para íons uranila.



5.3 VALIDAÇÃO DA EXATIDÃO DA METODOLOGIA PARA A DETERMINAÇÃO DE URÂNIO, CÁDMIO E CHUMBO UTILIZANDO MATERIAIS DE REFERÊNCIA

Os materiais certificados são padrões de referência e podem ser usados para calibração, procedimentos de validação e comparação de resultados das medições ao longo do tempo. Neste trabalho, utilizaram-se materiais de referência para avaliar a exatidão da metodologia desenvolvida através da comparação entre os valores obtidos frente àqueles certificados em materiais de referência.

Os materiais de referência foram adquiridos junto ao NIST (*National Institute of Standards and Technology*). Para o desenvolvimento deste trabalho, foram utilizados dois materiais de referência: *Standard Reference Material*[®] 1643e *Trace Elements in Water* - SRM 1643e – e *Standard Reference Material*[®] 695 *Trace Elements in Multi-Nutrient Fertilizer* - SRM 695.

5.3.1 Análise do SRM 695

Previamente à análise, o SRM 695 passou pelo processo de digestão ácida com ácido nítrico/ peróxido de hidrogênio, tanto para a oxidação da matéria orgânica, como também para disponibilizar o analito em solução. Este SRM foi utilizado devido à sua similaridade com as amostras objeto deste trabalho, os fertilizantes fosfatados.

Com relação ao ensaio realizado com o SRM 695, evidenciou-se que o limite de quantificação da presente metodologia não foi adequado à determinação de cádmio. No entanto, pode-se realizar a quantificação de chumbo. A Figura 5.28 apresenta os voltamogramas obtidos, assim como a curva de adição de padrão para a determinação de Pb(II) empregando o SRM 695.

Realizaram-se quatro adições de padrão do analito chumbo em cada ensaio ($n=4$). Elegeu-se uma análise para ilustrar o procedimento realizado em triplicada e os dados obtidos. A Tabela 5.7 apresenta os valores médios encontrados para os analitos, utilizando-se o SRM 695.

FIGURA 5.28: (A) Curva de adição de padrão de Pb(II) sobre o SRM 695. (A) SWASV para o SRM 695 em solução tampão PIPES 0,01 mol L⁻¹, KCl 0,05 mol L⁻¹, cupferron 0,2 mmol L⁻¹ (pH 7,0) em BiFE para diferentes concentrações de Pb(II): (a) SRM 695, (b) 8,0 µg L⁻¹, (c) 16,0 µg L⁻¹, (d) 24,0 µg L⁻¹, (e) 32,0 µg L⁻¹. Parâmetros SWASV: E_{pc} = -1,1 V, t_{pc} = 100 s, f = 70 Hz, a = 40 mV e ΔE_s = 5 mV. (a) SRM 695 (b) 8,0 µg L⁻¹, (c) 16,0 µg L⁻¹, (d) 24,0 µg L⁻¹, (e) 32,0 µg L⁻¹. (B) Curva de adição de padrão para Pb(II) – SRM 695.

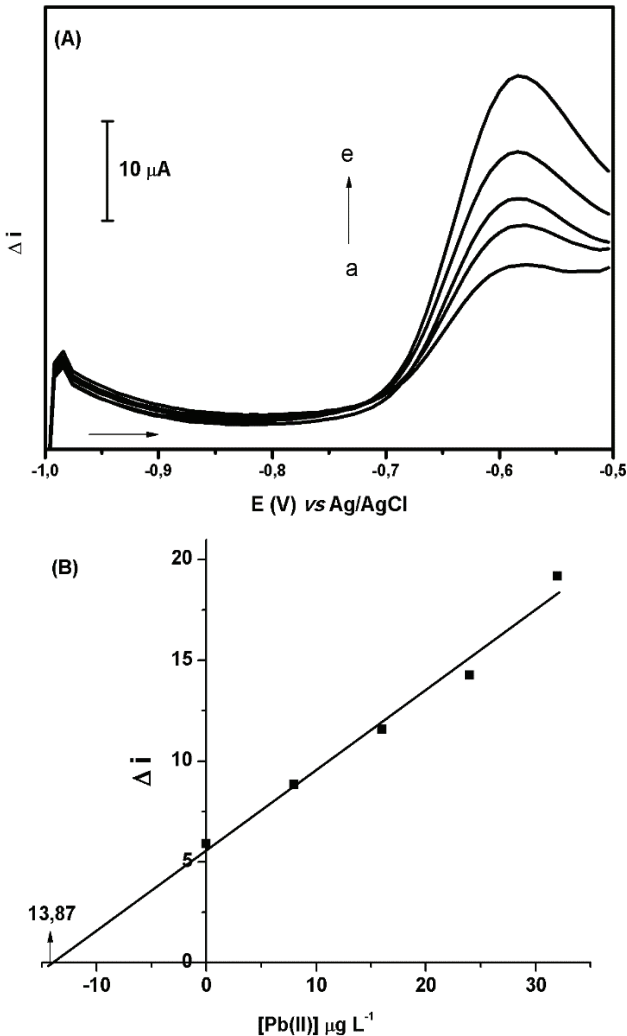


TABELA 5.7: Resultados encontrados para Pb(II), Cd(II) e U(VI) no SRM 695 ($n=3$).

<i>Analito</i>	<i>Concentração tabelada (mg kg⁻¹)</i>	<i>Concentração média encontrada (mg kg⁻¹)</i>	<i>Compatibilidade (%)</i>	<i>RSD (%)</i>
Pb(II)	273,0	261,8	95,9	4,87
Cd(II)	16,9	-	-	-
U(VI)	-	-	-	-

A exatidão do método para o íon chumbo foi comprovada, pois o valor obtido não difere significativamente do valor certificado, indicando uma boa exatidão. Quanto à precisão, a repetitividade também foi confirmada analisando o valor de RSD (%). O valor aceito para análises traço ou de impureza é até 20 %.

Os ensaios de recuperação são definidos como a proporção da quantidade da substância de interesse presente ou adicionada na porção analítica do material teste, que é extraída e passível a ser quantificada. Este estudo fornece dados para avaliar a exatidão de um método.³⁰ A fim de verificar a exatidão da metodologia para os íons cádmio e urânio, ensaios de recuperação foram realizados, tomando-se como base o material de referência.

Os ensaios de recuperação foram feitos a partir da adição de uma concentração conhecida dos analitos à célula eletroquímica. A Figura 5.29 apresenta os voltamogramas e a curva de adição de padrão obtidos para a adição de U(VI) sobre o SRM 695.

Na Figura 5.30, observam-se os voltamogramas obtidos a partir da adição de Cd(II) ao SRM 695, assim como a recuperação obtida.

FIGURA 5.29: Teste de recuperação de U(VI) sobre o SRM 695. (A) DPAdSV para o SRM 695 fortificado com íons uranila em solução tampão PIPES 0,01 mol L⁻¹, KCl 0,05 mol L⁻¹, cupferron 0,2 mmol L⁻¹ (pH 7,0) em BiFE para diferentes concentrações de U(VI): (a) SRM fortificado, (b) 2,0 µg L⁻¹, (c) 4,0 µg L⁻¹, (d) 6,0 µg L⁻¹, (e) 8,0 µg L⁻¹. Parâmetros DPAdSV: E_{pc} = -0,35 V, t_{pc} = 200 s, v = 35 mV s⁻¹, a = 75 mV e ΔE_s = 9 mV (B) Curva de recuperação por adição de padrão para U(VI) – SRM 695

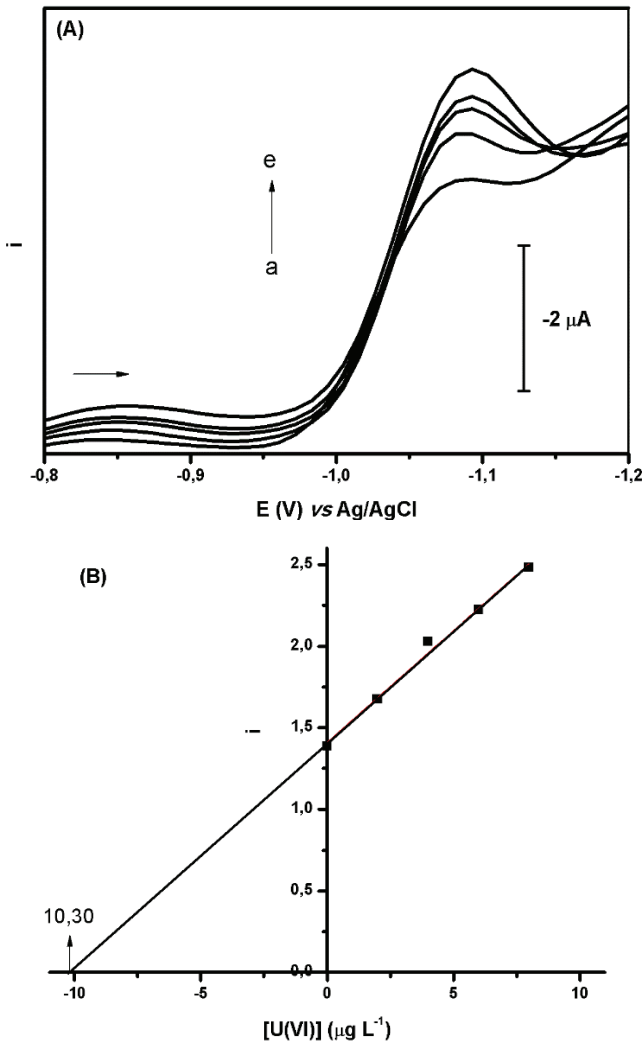
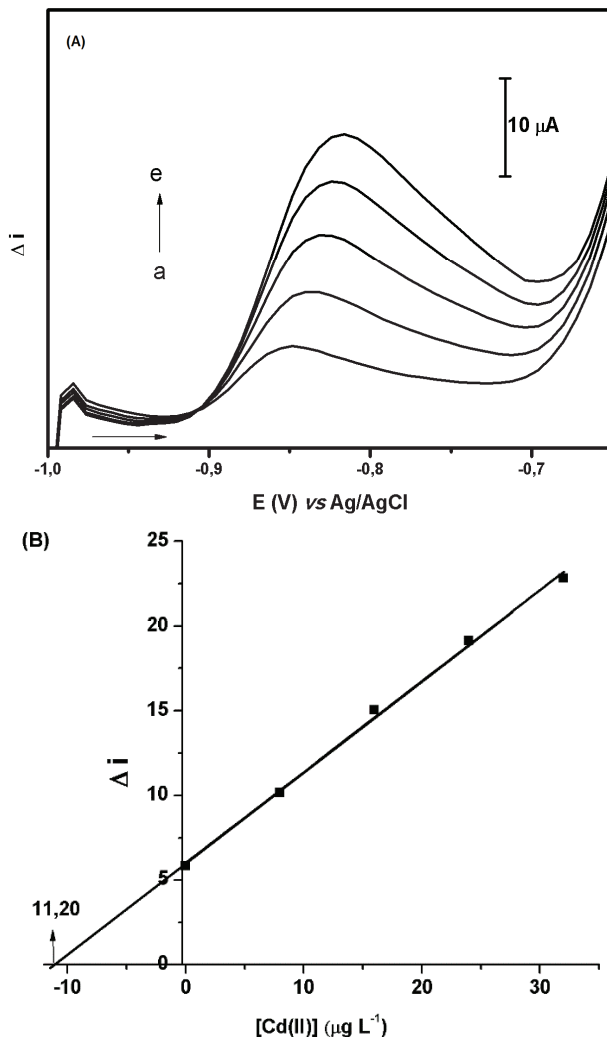


FIGURA 5.30: Teste de recuperação de Cd(II) sobre o SRM 695. (A) SWASV para o SRM 695 fortificado com cádmio e chumbo em em solução tampão PIPES 0,01 mol L⁻¹, KCl 0,05 mol L⁻¹, cupferron 0,2 mmol L⁻¹ (pH 7,0) em BiFE para diferentes concentrações de Cd(II): (a) SRM fortificado, (b) 8,0 μg L⁻¹, (c) 16,0 μg L⁻¹, (d) 24,0 μg L⁻¹, (e) 32,0 μg L⁻¹. Parâmetros SWASV: E_{pc} = -1,1 V, t_{pc} = 100 s, f = 70 Hz, a = 40 mV e ΔE_s = 5 mV (B) Curva de recuperação por adição de padrão para Cd(II) – SRM 695.



Realizaram-se quatro adições sucessivas de padrão para cada analito, cádmio, chumbo (não mostrado) e urânio. Este teste foi repetido quatro vezes com a finalidade de verificar a precisão. A Tabela 5.8 mostra os resultados obtidos na recuperação.

TABELA 5.8: Resultados dos ensaio de recuperação de U(VI), Cd(II) e Pb(II) – SRM 695 ($n=4$).

<i>Análito</i>	<i>Concentração adicionada</i> ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<i>Concentração média recuperada</i> ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<i>Recuperação Média (%)</i>	<i>RSD (%)</i>
Pb(II)	8,0	6,53	81,6	8,80
Cd(II)	10,0	10,4	104	2,45
U(VI)	10,0	10,3	103	4,65

Os resultados referentes ao ensaio de recuperação para SRM 695 estão dentro do intervalo aceitável para análise de elementos-traço, que compreende valores de 70 a 120%,⁶⁵ com RSD de até $\pm 20\%$. Ante ao exposto, a metodologia apresenta confiabilidade para a determinação de urânio, cádmio e chumbo, sendo os analitos quantificados com êxito.

5.3.2 Análise do SRM 1643e

Com a finalidade de fornecer maior confiança à metodologia, optou-se por utilizar um segundo material de referência, SRM 1643e, sendo este um padrão em água não necessitando utilizar um procedimento de abertura por digestão ácida.

A Tabela 5.9 apresenta os dados obtidos para o SRM 1643e. Não foi possível quantificar o íon cádmio sem realizar uma adição, devido ao limite de quantificação.

TABELA 5.9: Resultado dos valores médios encontrados para Pb(II), Cd(II) e U(VI) – SRM 1643e ($n=3$).

<i>Análito</i>	<i>Conc. tabelada</i> ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<i>Conc. média encontrada</i> ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<i>Compatibilidade (%)</i>	<i>RSD (%)</i>
Pb(II)	19,6	18,2	92,8	4,27
Cd(II)	6,57	-	-	-
U(VI)	-	-	-	-

Mais uma vez a metodologia se mostrou confiável para a quantificação de Pb(II), apresentando valores próximos e uma repetitividade aceitável. Para verificar a exatidão relativa aos outros analitos, realizaram-se ensaios de recuperação com a adição de uma alíquota da solução padrão ao SRM 1643e. A Tabela 5.10 apresenta os valores obtidos.

TABELA 5.10: Resultados dos ensaio de recuperação de U(VI), Cd(II) e Pb(II) – SRM 1643e ($n=3$).

<i>Análito</i>	<i>Concentração adicionada</i> ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<i>Conc. Esperada</i> ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<i>Conc. média recuperada</i> ($\mu\text{g L}^{-1}$)	<i>Recup. Média</i> (%)	<i>RSD</i> (%)
Pb(II)	10,0	21,8	18,4	84,7	7,38
Cd(II)	10,0	13,9	13,7	98,0	7,94
U(VI)	10,0	10,0	9,21	92,1	9,21

A faixa de recuperação apresentou valores entre 85 – 98% para a determinação de cádmio, chumbo e urânio, estando dentro dos valores exigidos para a validação da metodologia em nível traço.

Conclui-se que a metodologia proposta é adequada para a quantificação de Cd(II), Pb(II) e U(VI) em amostras com matriz água e fertilizante, fornecendo uma boa precisão e exatidão.

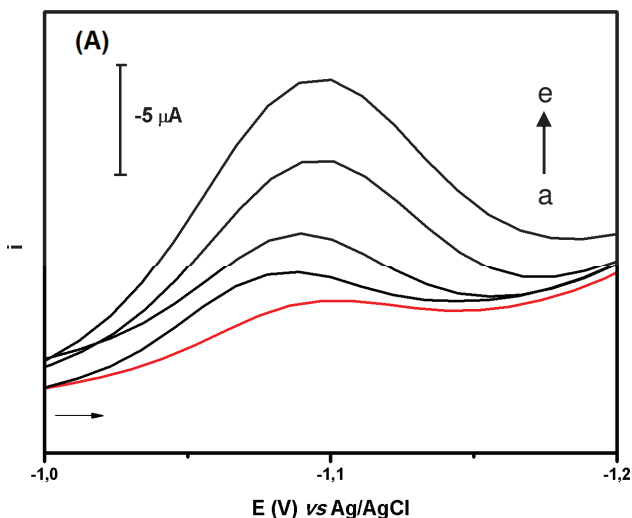
5.4 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA PARA A DETERMINAÇÃO DE URÂNIO, CÁDMIO E CHUMBO EM AMOSTRAS DE FERTILIZANTES

As amostras de fertilizantes minerais foram submetidas ao procedimento de abertura por digestão ácida com adição de peróxido de hidrogênio, uma vez que esta técnica possibilita a oxidação da matéria orgânica presente na amostra bem como a solubilização dos analitos, preparando-as para a análise, de modo que se possa determinar a concentração total dos elementos metálicos.

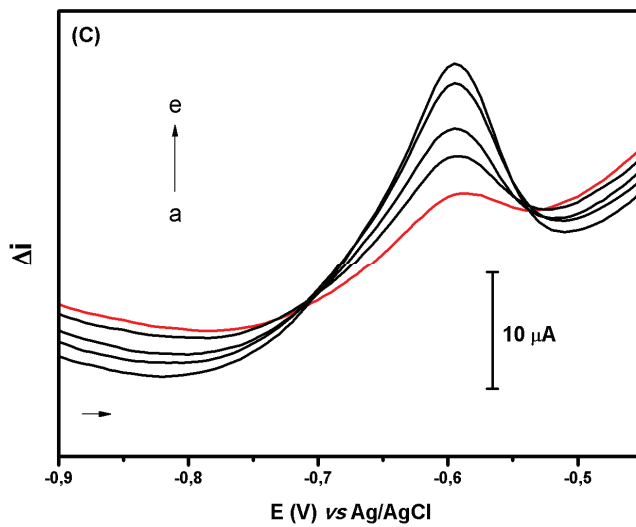
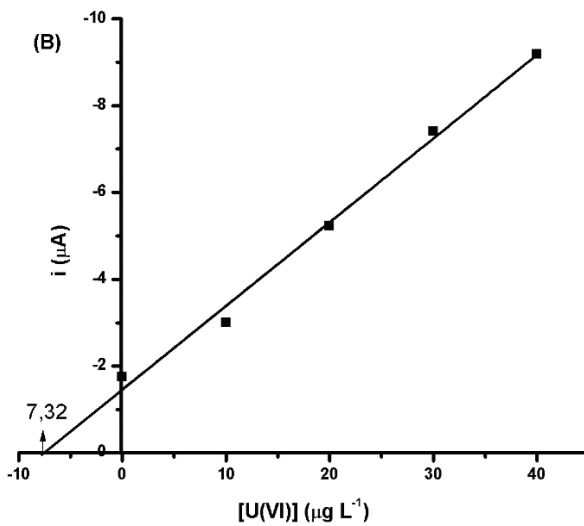
Experimentos para as determinações de Pb(II), Cd(II) e U(VI) foram realizados por adição de padrão nas amostras de fertilizantes A, B, e C. Alíquotas das soluções de amostras foram adicionadas na célula eletroquímica contendo tampão PIPES 0,01 mol L⁻¹, KCl 0,05 mol L⁻¹ e cupferron 2 mmol L⁻¹ (pH 7,0). O BiFE foi preparado e empregado como eletrodo de trabalho.

As Figura 5.31, 5.32 e 5.33 reúne os voltamogramas obtidos para as amostras A, B e C, respectivamente, assim como a curva de adição de padrão obtida para os analitos Cd(II), Pb(II) e U(VI).

FIGURA 5.31: Determinação de U(VI), Cd(II) e Pb(II) nas amostra de fertilizante A em solução tampão PIPES $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, cupferron $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ (pH 7,0). **(A)** DPAdSV com adição de U(VI): **(a)** amostra, **(b)** $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$, **(c)** $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$, **(d)** $30,0 \mu\text{g L}^{-1}$, **(e)** $40,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Parâmetros DPAdSV: $E_{pc} = -0,35 \text{ V}$, $t_{pc} = 200 \text{ s}$, $v = 35 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 75 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 9 \text{ mV}$. **(B)** Curva de adição de padrão para U(VI) na amostra A. **(C)** SWASV com adição de Pb(II): **(a)** amostra, **(b)** $8,0 \mu\text{g L}^{-1}$, **(c)** $16,0 \mu\text{g L}^{-1}$, **(d)** $24,0 \mu\text{g L}^{-1}$, **(e)** $32,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Parâmetros SWASV: $E_{pc} = -1,1 \text{ V}$, $t_{pc} = 100 \text{ s}$, $f = 70 \text{ Hz}$, $a = 40 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$. **(D)** Curva de adição de padrão para Pb(II) na amostra A.



(cont.)



(cont.)

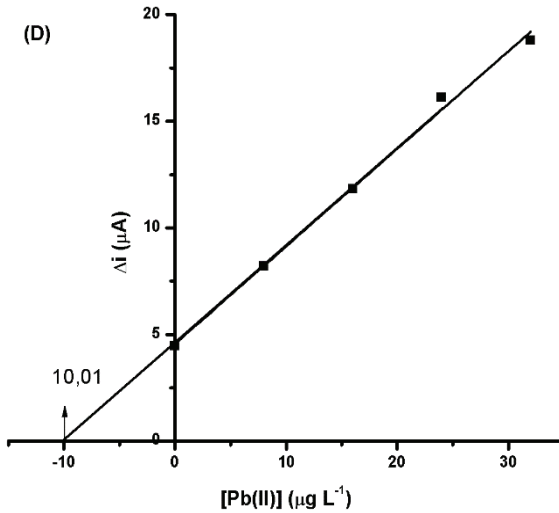
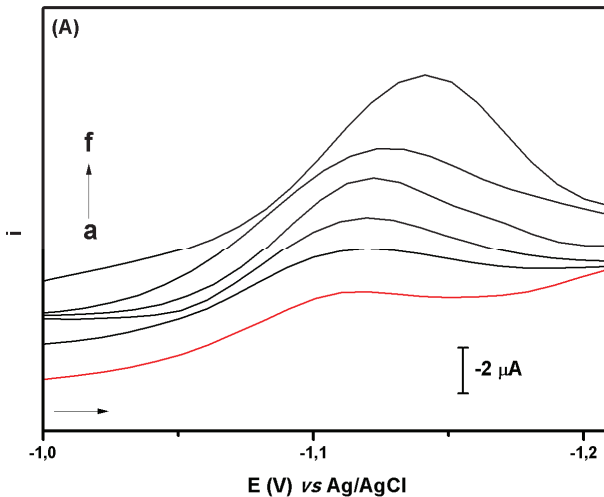


FIGURA 5.32: Determinação de U(VI), Cd(II) e Pb(II) nas amostra de fertilizante B em solução tampão PIPES $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, cupferron $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ (pH 7,0). (A) DPAdSV com adição de U(VI): (a) amostra, (b) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$, (c) $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$, (d) $30,0 \mu\text{g L}^{-1}$, (e) $40,0 \mu\text{g L}^{-1}$, (f) $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Parâmetros DPAdSV: $E_{pc} = -0,35 \text{ V}$, $t_{pc} = 200 \text{ s}$, $v = 35 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 75 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 9 \text{ mV}$. (B) Curva de adição de padrão para U(VI) na amostra B.



(cont.)

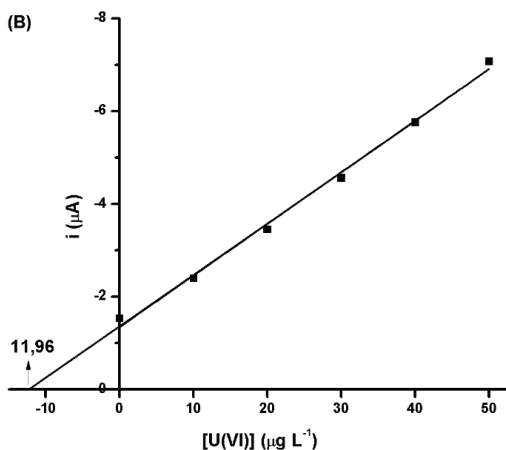
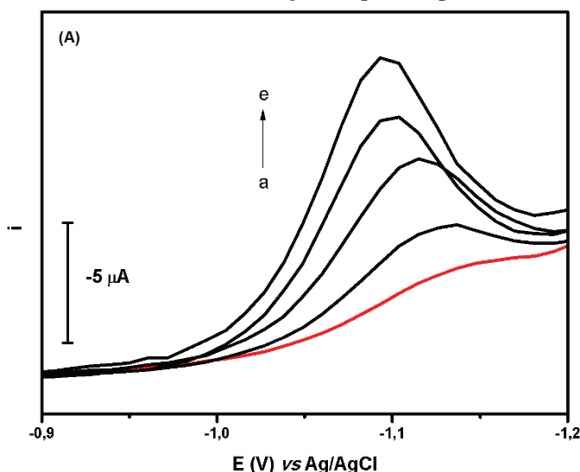
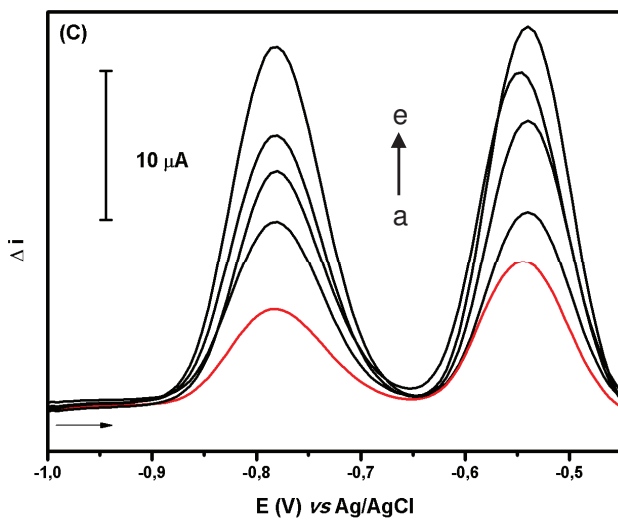
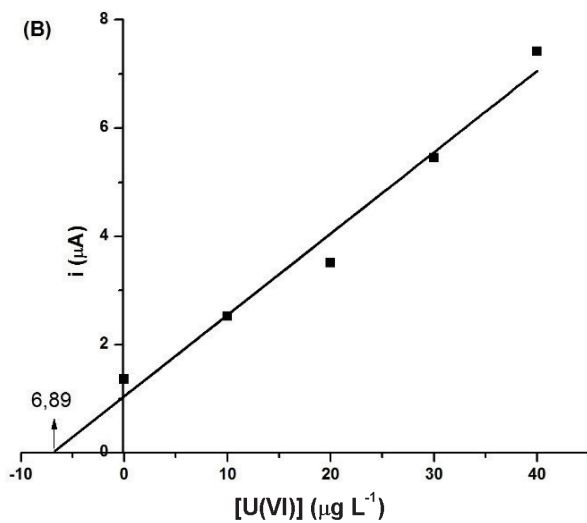
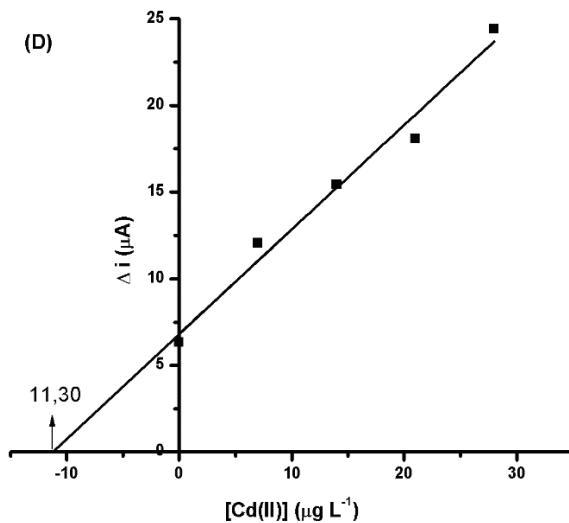


FIGURA 5.33: Determinação de U(VI), Cd(II) e Pb(II) nas amostra de fertilizante C em solução tampão PIPES $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, cupferron $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ (pH 7,0). (A) DPAdSV com adição de U(VI): (a) amostra, (b) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$, (c) $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$, (d) $30,0 \mu\text{g L}^{-1}$, (e) $40,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Parâmetros DPAdSV: $E_{\text{pc}} = -0,35 \text{ V}$, $t_{\text{pc}} = 200 \text{ s}$, $v = 35 \text{ mV s}^{-1}$, $a = 75 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 9 \text{ mV}$. (B) Curva de adição de padrão para U(VI) na amostra C. (C) SWASV com adição de Pb(II): (a) amostra, (b) $8,0 \mu\text{g L}^{-1}$, (c) $16,0 \mu\text{g L}^{-1}$, (d) $24,0 \mu\text{g L}^{-1}$, (e) $32,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Parâmetros SWASV: $E_{\text{pc}} = -1,1 \text{ V}$, $t_{\text{pc}} = 100 \text{ s}$, $f = 70 \text{ Hz}$, $a = 40 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$. (D) Curva de adição de padrão para Cd(II) na amostra C. (E) Curva de adição de padrão para Pb(II) na amostra C

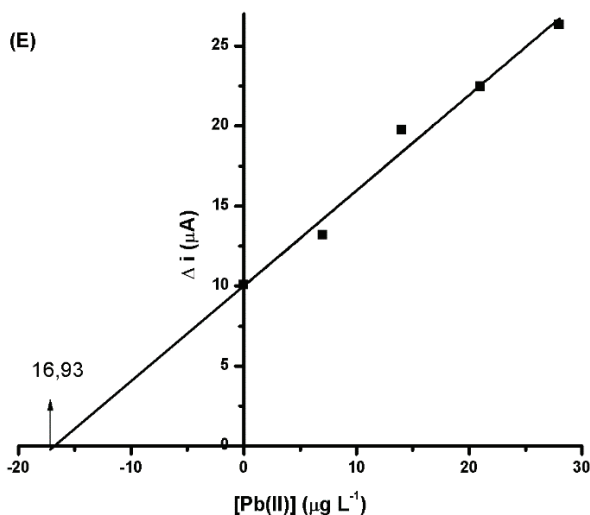


(cont.)





(cont.)



As análises foram realizadas em triplicata. Observou-se a presença de íons U(VI) em todas as amostras de fertilizantes. Estudos indicam uma correlação entre o teor de urânio e a concentração de fosfato em insumos originários de rochas sedimentares e ígneas.³⁵ A deposição do urânio

ocorre devido à similaridade do raio iônico entre os íons cálcio e urânio, uma vez que os fosfatos são associados ao cálcio.⁸⁴

Outros íons metálicos considerados tóxicos podem ser encontrados nas rochas sedimentares e, conseqüentemente, nos fertilizantes.³⁵ Verificou-se a presença de Pb(II) e Cd(II) na amostra C; já a amostra B não apresentou estes íons metálicos. Na amostra A, evidenciou-se a presença de Pb(II). A Tabela 5.11 resume os resultados encontrados para Pb(II), Cd(II) e U(VI) em cada amostra.

TABELA 5.11: Resultados obtidos para a quantificação de U(VI), Cd(II) e Pb(II) em amostras de fertilizantes fosfatados ($n=3$) e ensaios de recuperação ($n=4$)

<i>Amostra de Fertilizante</i>	<i>Analitos</i>	<i>Valor médio encontrado (mg kg⁻¹)</i>	<i>RSD (%)</i>	<i>Faixa de recuperação (%)</i>
A	U(VI)	150	7,44	80,5 – 102
	Pb(II)	204	8,93	97,3 – 106
	Cd(II)	-	-	-
B	U(VI)	56,8	8,80	93,4 – 100
	Pb(II)	-	-	-
	Cd(II)	-	-	-
C	U(VI)	37,2	8,28	81,7 – 105
	Pb(II)	78,3	7,06	80,1 – 114
	Cd(II)	54,4	5,40	87,3 – 118

Neste trabalho, observaram-se concentrações na faixa de 37 a 149 mg kg⁻¹ de U(VI) nas amostras de fertilizantes. A literatura aponta concentrações entre 4 e 390 mg kg⁻¹ de urânio nos fertilizantes fosfatados brasileiros e importados.⁸⁵ Dados da ANDA (Associação Nacional para a Difusão de Adubos) mostram que mais de 31 milhões de toneladas de fertilizantes foram comercializados no mercado brasileiro (produção nacional e importação) em 2013.⁸³ Pode-se inferir que, em 2013, no Brasil, ocorreu uma dispersão de no mínimo 93 toneladas de urânio no ambiente. A dispersão pode chegar a 9.000 toneladas de urânio, sem considerar o uso de fosfatos na alimentação de rebanhos. O valor exato do total de U(VI) só poderá ser calculado com a determinação do teor desse elemento em cada produto fosfatado que é empregado no Brasil. Esse dado não está disponível, uma vez que, até o momento, não há legislação que exija a análise do fosfato para quantificar a presença de urânio.

Por outro lado, a legislação brasileira contempla o limite máximo de contaminantes como cádmio e chumbo em fertilizantes fosfatados, apresentado na Tabela 5.12.

TABELA 5.12: Limites máximos de contaminantes, cádmio e chumbo, em fertilizantes. Brasil

<i>Analito</i>	<i>Máximo (mg kg⁻¹)</i>
Pb(II)	1000
Cd(II)	57,0

Fonte: Legislação do MAPA, Decreto nº 4.954/2004 (MAPA,2004).⁸⁸

Nota-se que todos os valores relativos às amostras analisadas se encontraram dentro do limite estabelecido pela legislação brasileira para Cd(II) e Pb(II).⁸⁸ Assim, conclui-se que a metodologia proposta neste trabalho é satisfatória e pode ser aplicada à determinação destes contaminantes em fertilizantes fosfatados, visto que o limite de quantificação destes metais satisfaz os valores máximos exigido pelo MAPA.

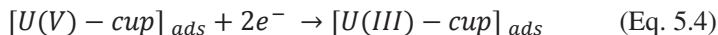
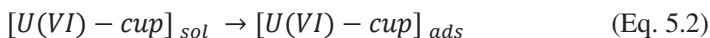
A Organização Mundial de Saúde (WHO – *World Health Organization*) definiu como limite máximo a ingestão de 48 µg U dia⁻¹ para um indivíduo de 80 kg de massa corpórea.⁸⁹ A Agência Norte-americana de Registro de Substâncias Tóxicas e Doenças (ATSDR – *Agency of Toxic Substances and Disease Registry of United States*) concluiu que o consumo diário de urânio na população norte-americana está na faixa de 0,9 – 1,5 µg dia⁻¹.⁹⁰ Dificilmente o limite máximo será alcançado ou superado, considerando a ingestão de água e alimentos produzidos em condições normais. Porém, com a deterioração do meio ambiente mediante a possível contaminação de cursos d'água e solos por fertilizantes agrícolas com elevadas concentrações de urânio, poderá ocorrer um aumento na ingestão do elemento pela população por meio do consumo de água, vegetais e produtos animais. Salienta-se que a presença de urânio no organismo é cumulativa e representa um grande risco à saúde humana.

5.5 ESTUDO DO MECANISMO DE REDUÇÃO E DO COMPORTAMENTO VOLTAMÉTRICO DO COMPLEXO URÂNIO-CUPFERRON

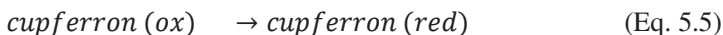
O mecanismo de redução do complexo urânio-cupferron não está totalmente elucidado, mas sabe-se que a redução ocorre no íon metálico.⁶

Na literatura, encontram-se propostas controversas sobre como este mecanismo acontece.^{10, 29, 91} Porém, no que se diz respeito ao número de elétrons envolvidos, há alguma concordância, aceitando que a redução do complexo de urânio com cupferron se dá em duas etapas: $U(VI) \rightarrow U(V)$ e $U(V) \rightarrow U(III)$.^{29, 91}

Na literatura, o mecanismo proposto para redução do complexo cupferron-urânio, em tampão acetato (pH 4,5), apresenta o cupferron desempenhando função dupla como agente complexante e como agente oxidante.⁹¹ Os processos que ocorrem no eletrodo ou na solução podem ser resumidos em:



Onde o subscrito *sol* e *ads* definem as espécies em solução e adsorvida, respectivamente. O U(III) pode ser oxidado a U(V) pela redução simultânea do cupferron (ox) a cupferron (red) revelando assim a natureza catalítica do segundo pico catódico:



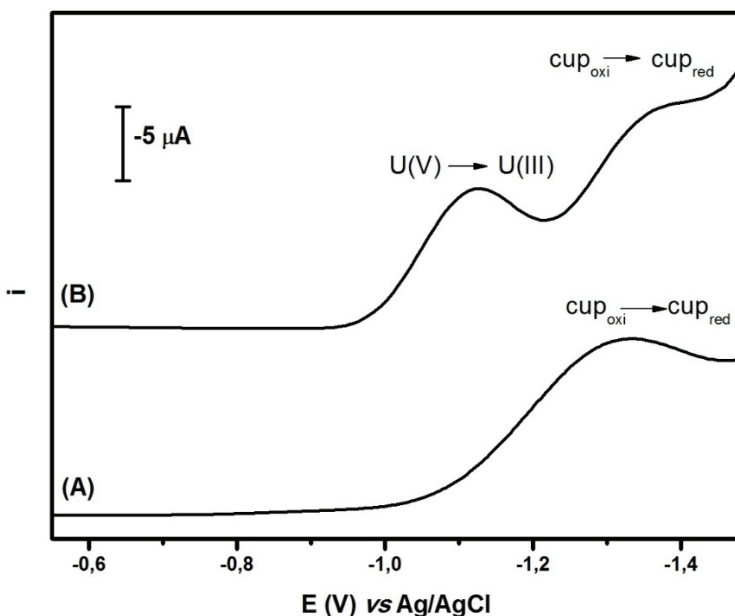
Onde ox e red representam a forma oxidada e reduzida do complexante cupferron.

Pretendendo-se realizar um estudo breve acerca do mecanismo de redução do complexo urânio–cupferron, em meio neutro, realizaram-se análises voltamétricas da solução contendo o eletrólito suporte, PIPES/KCl (pH 7,0), e o agente complexante, cupferron, na presença e ausência de íons uranila. Não foram encontrados estudos ou propostas de mecanismos que empregassem as condições abordadas neste trabalho: tampão PIPES (pH 7,0), complexante cupferron e análise do segundo pico catódico do complexo.

A Figura 5.34 A, apresenta o voltamograma de pulso diferencial para a solução contendo o complexante cupferron. Um pico catódico em -1,3 V é observado, corresponde à redução do cupferron a fenilidrazina.²⁹ Na presença de urânio, ocorre a formação do complexo entre o metal e o

cupferron. Na Figura 5.34 B, é possível observar o pico catódico em -1,1 V, referente à redução de U(V) a U(III).⁹¹

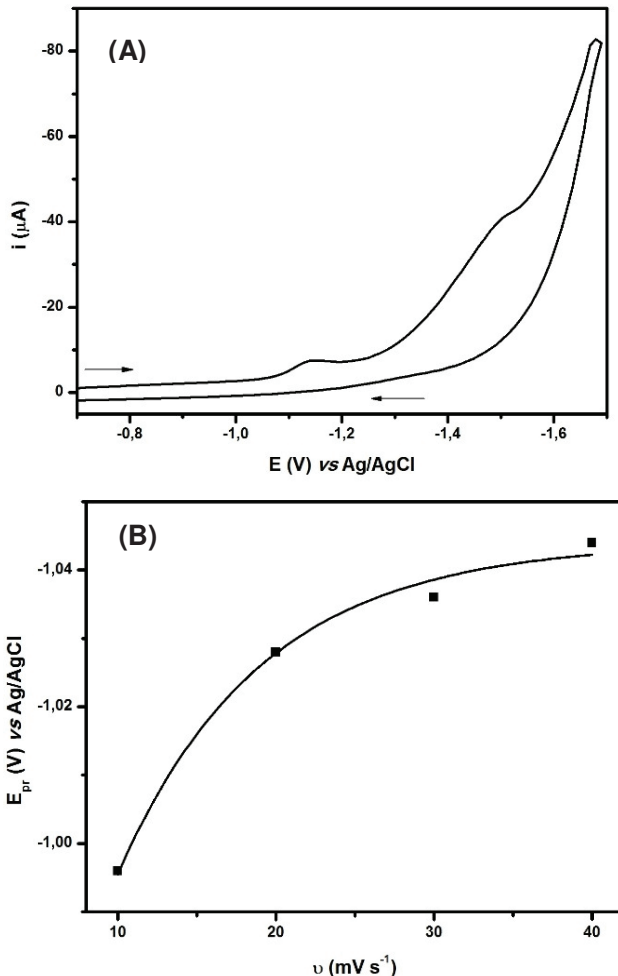
FIGURA 5.34: Voltamogramas de pulso diferencial para (A) tampão PIPES 0,01 mol L⁻¹, KCl 0,05 mol L⁻¹ e cupferron 0,2 mmol L⁻¹ e (B) na presença de U(VI) 50 µg L⁻¹ (pH 7,0). Parâmetros AdSV, $t_{pc} = 100$ s, $E_{p,c} = -0,35$ V. Parâmetros DPV: $v = 35$ mV s⁻¹, $a = 75$ mV e $\Delta E_s = 9$ mV.



O pico da primeira etapa de redução irreversível,¹⁷ U(VI) a U(V), não é observado, pois o potencial de pré-concentração, -0,35 V, é muito próximo ao potencial em que ocorre a redução. Para a visualização deste pico, seria necessário um potencial de pré-concentração mais positivo do que o empregado.

Objetivando-se estudar a reversibilidade do sistema e a possibilidade de reações químicas acopladas, o sistema urânio-cupferron foi submetido a estudo por voltametria cíclica (Fig. 5.35 A) e um gráfico ilustrando a dependência do potencial de pico do complexo com a variação de velocidade (Fig. 5.35 B).

FIGURA 5.35 (A): Voltamogramas cíclicos para U(VI) $500 \mu\text{g L}^{-1}$ em tampão PIPES $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, KCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e cupferron $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$ (pH 7,0). Parâmetros AdSV: $t_{pc} = 100 \text{ s}$, $E_{pc} = -0,35 \text{ V}$. Parâmetros VC: $v = 35 \text{ mV s}^{-1}$ (1): Variação do E_{pr} do complexo urânio-cupferron.

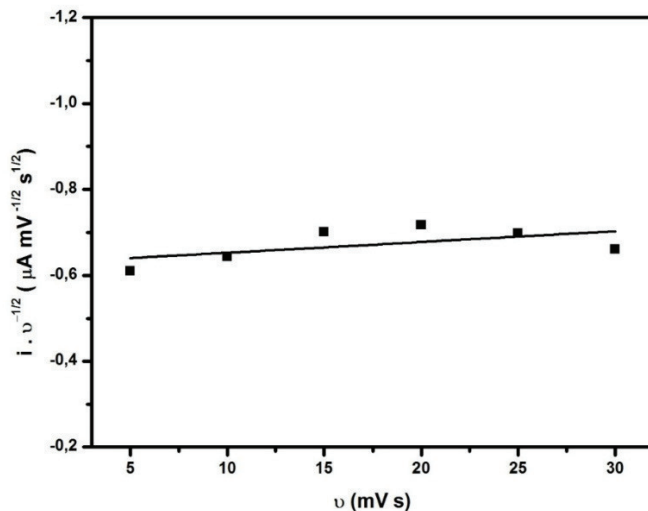


No intervalo de velocidade estudado, o complexo cupferron-urânio e o cupferron se reduzem irreversivelmente. Isto é indicado pela ausência de pico (anódico) na varredura reversa de potencial (Fig. 5.35 A). A influência da velocidade de varredura sobre a corrente de pico de redução

do complexo urânio-cupferron também foi avaliada. Verificou-se que, com o aumento da velocidade de varredura há uma variação do potencial de pico do complexo para valores mais negativos (Fig. 5.35 B). Para processos eletroquímicos reversíveis, o potencial de pico independe de v . Logo, conclui-se que os processos associados à reação no eletrodo são irreversíveis ou ainda há alguma transferência eletrônica afetada por uma reação química acoplada.

Um critério bastante utilizado para determinar se a irreversibilidade do processo eletroquímico é devida a uma transferência eletrônica lenta ou a uma reação química acoplada é a análise da curva $i_{pc} \cdot v^{-1/2}$. Tanto para sistemas reversíveis quanto irreversíveis, a função corrente ($i_{pc} \cdot v^{-1/2}$) independe da velocidade de varredura. Porém, se o processo apresenta reações químicas acopladas, nota-se a dependência da função corrente com a velocidade de varredura, podendo aumentar ou diminuir. A Figura 5.36 mostra que a função corrente não depende da velocidade de varredura indicando que não há reação química acoplada à transferência eletrônica de redução do complexo na superfície do BiFE.

FIGURA 5.36. Variação da função corrente do pico de redução do complexo urânio-cupferron com v .



Esta constatação vai de encontro ao que foi observado por PANELI (1995).⁹¹ Se encontra a proposta de que o pico mais catódico, U(V) a U(III), segue um mecanismo catalítico. Em uma transferência eletrônica

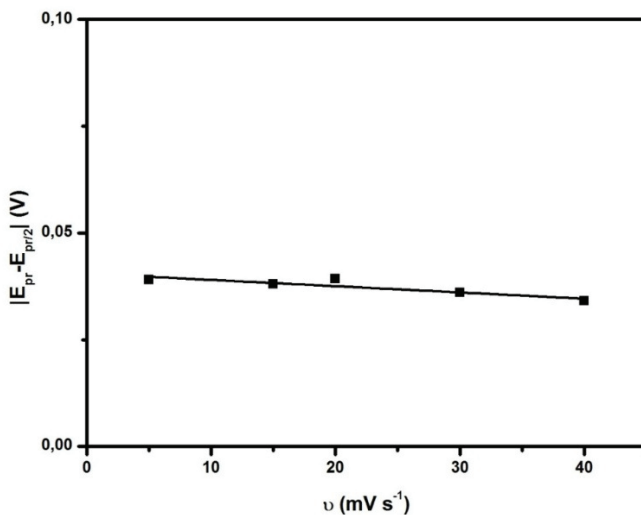
irreversível seguida por uma reação química onde há a regeneração do material de partida, mecanismo catalítico, a função corrente aumenta significativamente com a diminuição da velocidade de varredura até atingir um valor no qual a função se torna independente de v .⁹² Não foi possível a visualização deste comportamento, possivelmente devido às baixas velocidades empregada nesse estudo, dado que a utilização de velocidades mais altas acarreta numa diminuição da intensidade da corrente.

A irreversibilidade do sistema é causada pela transferência eletrônica lenta. Sabe-se que para sistemas irreversíveis, a diferença entre o potencial de pico, E_p , e o potencial de meia altura, $E_{p/2}$, é independente da velocidade. A Equação 5.6 permite o cálculo do valor de αn .⁹³

$$\left| E_{pr} - E_{\frac{pr}{2}} \right| = \frac{47,7}{\alpha n} (mV) \quad (Eq. 5.6)$$

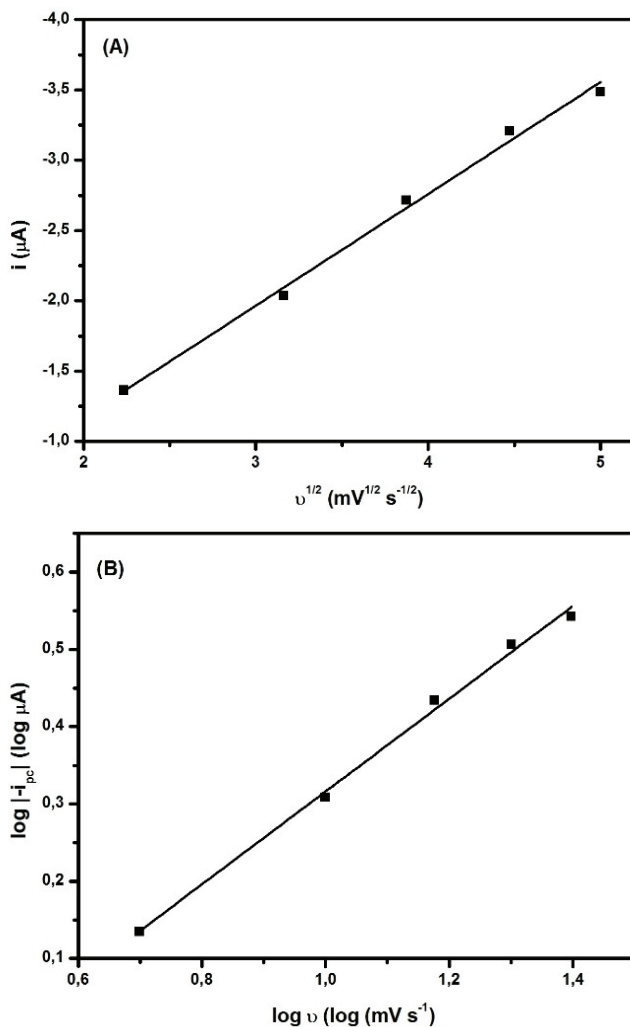
Onde, E_{pr} é o potencial do pico de redução e $E_{pr/2}$ o potencial do pico à meia altura. A Figura 5.37 satisfaz o critério de irreversibilidade e o valor obtido para $|E_{pr} - E_{pr/2}| \approx 40,5$ mV. Assim, o valor calculado para αn é de 1,18. Considerando n igual a 2 mol de elétrons, o valor para o coeficiente de transferência de carga é de 0,59 em pH 7,0.

FIGURA 5.37: Gráfico para o cálculo de αn para processos irreversíveis.



Dois critérios usados para determinar se o processo de transferência de carga é controlado por difusão ou adsorção são as análises das curvas i vs $v^{1/2}$ e $\log i$ vs $\log v$. A Figura 5.38 apresenta estes gráficos.

FIGURA 5.38: (A) Variação de i_{pc} com a raiz quadrada da v . (B) Variação do $\log |i_{pc}|$ com o $\log v$.



Verificou-se a corrente de pico do complexo aumenta linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura (Fig. 5.38 A). Este tipo de comportamento é específico de processos, sem complicações cinéticas, controlados pela difusão das espécies à superfície do eletrodo.^{92,93} A influência da adsorção e da difusão pode ser avaliadas utilizando um gráfico de $\log i_{pc}$ em função de $\log v$. Na análise deste gráfico, sabe-se que um valor de inclinação próximo a 0,5 é esperado para processos onde a velocidade da reação é controlada pela difusão, enquanto que próximo a 1,0 classificam a adsorção como etapa determinante. O coeficiente angular obtido (Fig 5.38 B) apresenta o valor de 0,60 ($r = 0,995$), confirmando que a reação é controlada por difusão; porém, apresenta alguma contribuição do processo de adsorção, visto que o valor não é puramente 0,5.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho teve como proposta desenvolver uma metodologia para a determinação sequencial de urânio, cádmio e chumbo em fertilizantes fosfatados, visto que estes metais se configuram como contaminantes nessas amostras. Os resultados obtidos mostram a viabilidade da utilização de eletrodos de filme de bismuto depositados *ex situ* sobre carbono vítreo para a análise sequencial de metais pesados.

Em um primeiro momento, verificou-se a necessidade do uso do eletrodo de filme de bismuto sobre o substrato de carbono vítreo. Desenvolveu-se a metodologia com base na resposta para o íon urânio, através da deposição *ex situ*. Primeiramente, realizou-se a determinação de íons urânio através da voltametria adsorviva de redissolução catódica por pulso diferencial, sendo otimizados os parâmetros da técnica. O agente complexante que mostrou melhor desempenho foi o cupferron, para o qual se evidenciou uma concentração ótima de $0,2 \text{ mmol L}^{-1}$, em eletrólito suporte PIPES/KCl (pH 7,0). O cupferron não interferiu nas análises posteriores de cádmio e chumbo e, ainda, eliminou a necessidade da realização da etapa de remoção do oxigênio dissolvido. Neste sentido, verifica-se a viabilidade para a portabilidade do sistema, permitindo a realização de futuras determinações *in loco*.

Em seguida, realizou-se a determinação dos íons cádmio e chumbo através da voltametria de redissolução anódica por onda quadrada, sendo otimizados os parâmetros da técnica em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,5). A janela de potencial utilizada para esta análise foi limitada, de modo que o bismuto metálico não fosse removido do eletrodo de trabalho.

Com relação ao comportamento eletroquímico, observou-se que a sensibilidade para os íons cádmio e chumbo é três vezes superior à análise com GCE. Nas mesmas condições, a sensibilidade para íons urânio aumentou cerca de seis vezes.

Foram investigados os seguintes parâmetros de mérito: linearidade, sensibilidade, precisão, limite de detecção, limite de quantificação e exatidão. A exatidão da metodologia foi verificada pelo uso de materiais de referência, SRM 695 e SRM 1643e. Verificou-se um bom valor de compatibilidade, atendendo ao critério de validação. Empregando também ensaios de recuperação e tomando-se como base as amostras e os materiais de referência, pode-se comprovar a exatidão para os íons cádmio e urânio. A precisão foi investigada pelo cálculo do RSD, constatando-se que o parâmetro também se encontra de acordo com o limite estabelecido para determinações em nível traço.

A Legislação Brasileira determina que a concentração máxima de cádmio e chumbo em fertilizantes é de 57 e 1000 mg kg⁻¹, respectivamente. Neste sentido, as amostras analisadas obedecem à legislação, pois foram evidenciadas concentrações de até 55 mg kg⁻¹ para cádmio e 255 mg kg⁻¹ para chumbo; porém, não há regulamentação para a concentração máxima de urânio. Para este analito, foram observadas concentrações de até 150 mg kg⁻¹ nas amostras investigadas.

Ante aos resultados apresentados e ao crescente emprego de fertilizantes fosfatados, observa-se que se faz necessário o desenvolvimento de metodologias para a determinação de metais pesados de forma rápida e barata, disponíveis para determinações *in loco*. Igualmente, verifica-se uma carência no que diz respeito à existência de uma legislação para o controle de insumos utilizados na fabricação de fertilizantes bem como no monitoramento do solo fertilizado com a finalidade de investigação de possível contaminação por metais pesados, tendo em vista os processos de bioacumulação e biomagnificação.

7 REFERÊNCIAS

- 1 SCHOLZ, F. **Electroanalytical methods – guide to experiments and application**. 2nd ed. Berlin: Springer, 2002.
- 2 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.
- 3 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.
- 4 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.
- 5 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.
- 6 HENZE, G.; THOMAS F.G. **Introduction to voltammetric analysis: theory and practice**. Collingwood, Victoria: CSIRO Publishing, 2001.
- 7 BERNARDELLI, J. K. B.; **Preparo e caracterização de eletrodos compósitos a base de carbono, bismuto e poliuretano para determinação de metais**. Dissertação de Mestrado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil, 2009.
- 8 BRETT, C. M. A.; PAULIUKAITĖ, R. Characterization and application of bismuth-film modified carbon film electrodes. *Electroanalysis*, 2005, 17, 1354-1359.
- 9 ŠVANCARA, *et al.* A decade with bismuth-based electrodes in electroanalysis. *Electroanalysis*, 2010, 22 (13), 1405-1420.
- 10 WANG, J. **Stripping analysis: principles, instrumentation and applications**. Deerfield Beach, Florida: VCH Publishers Inc., 1985.
- 11 GUARDA, A. F.; **Determinação Voltamétrica de contaminantes metálicos em concentrado polieletrólítico utilizando eletrodos sólidos**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, Brasil, 2012.
- 12 JOVANOVIĆ, V. M. *et al.* Glassy carbon electrodes: I. Characterization and electrochemical activation. *Carbon*, 2001, 39 (8), 1195-1205.

- 13 PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. S.; KUBOTA, L. T. Tendências em modificações de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. *Química Nova*, 2002, 25, 1012-1021.
- 14 SOUZA, M. F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: Uma breve abordagem. *Química Nova*, 1997, 20, 191-195.
- 15 CAMPESTRINI, I. **Preparação e aplicação de um eletrodo de filme de bismuto para determinação eletroanalítica de Sn(IV) e sulfadiazina**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2010.
- 16 LIMA, C. A. **Determinação eletroanalítica do hormônio progesterona em fármacos utilizando eletrodo de filme de bismuto**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2012.
- 17 KRÓLICKA, A.; BOBROWSKI, A. Bismuth film electrode for adsorptive stripping voltammetry – electrochemical and microscopic study. *Electrochemistry Communications*, 2004, 6, 99–104.
- 18 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods, fundamentals and applications**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 1980.
- 19 ZANELLO, P. **Inorganic Electrochemistry – theory, practice and application**. Siena: Royal Society of Chemistry, 2003.
- 20 WANG, J. *et al.* Insights into the anodic stripping voltammetric behavior of bismuth film electrodes. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 434, 29–34.
- 21 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.
- 22 WANG, J. *et al.* Simultaneous determination of Cd (II) and Pb (II) by differential pulse anodic stripping voltammetry based on graphite nanofibers–nafion composite modified bismuth film electrode. *Talanta*, 2010, 83, 332 – 336.
- 23 DEMETRIADES, D.; ECONOMOU, A.; VOULGAROPOULOS, A. A Study of a pencil lead bismuth-film electrode for the determination of traces metals by anodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 519, 167–172.

- 24 PAULIUKAITÈ, R. *et al.* Carbon paste electrodes modified with Bi_2O_3 as sensors for the determination of Cd and Pb. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002, 374, 1155–1158.
- 25 BOBROWSKI, A.; NOWAK, K.; ZAREBSKI, J. Application of a bismuth film electrode to the voltammetric determination of trace iron using a $\text{Fe(III)}\text{-TEA-BrO}_3^-$ catalytic system. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, 382, 1691–1697.
- 26 HUTTON, E. A. *et al.* Bismuth film electrode for simultaneous adsorptive stripping analysis of trace cobalt and nickel using constant current chronopotentiometric and voltammetric protocol. *Electrochemistry Communications*, 2003, 5, 765–769.
- 27 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.
- 28 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.
- 29 KEFALA, G.; ECONOMOU, A.; VOULGAROPOULOS, A. Adsorptive stripping voltammetric determination of trace uranium with a bismuth-film electrode based on the $\text{U(VI)} \rightarrow \text{U(V)}$ reduction step of the uranium-cupferron complex. *Electroanalysis*, 2005, 18, 223-230.
- 30 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.
- 31 SPINELLI, 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.
- 32 GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; PIERANGELI, M. A. P.; ZULIANI, D. Q.; CAMPOS, M. L. **Elementos-traço em solos, sedimentos e águas.** Lavras-MG. Disponível em: <http://www.cemac-ufla.com.br/trabalhospdf/Palestras/Palestra%20Joao%20Jose%20e%20Bebeto.pdf>. Acesso em: 12/12/2013.
- 33 SANTANA, G. P. **Elemento-traço ou metal pesado?** Disponível em: http://www.cq.ufam.edu.br/Artigos/Elemento_metal_pesado/Elemento_metal_pesado.html. Acesso em: 14/12/2013.

- 34 NIES, D. H. Microbial heavy-metal resistance. *Microbiology and Biotechnology*, 1999, 51, 730-750.
- 35 SANT'ANA, C. S. **Determinação sequencial de contaminantes inorgânicos em formulações minerais e fitoterápicas empregando métodos voltamétricos.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, Brasil, 2011.
- 36 TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M. Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: Exemplos do Recôncavo Baiano. *Química Nova*, 1992, 15, 147–154.
- 37 NUNES, L. M. S. **Desenvolvimento de eletrodo de filme de bismuto depositado sobre cobre para aplicações eletroanalíticas.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2007.
- 38 SAMPAIO, A. C. S. **Metais pesados na água e sedimentos dos rios da bacia do alto do Paraguai.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Brasil, 2003.
- 39 EPA. *Water Quality Criteria*, Washington, D.C. 595, 1972.
- 40 BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: www.mma.gov.br/conama. Acesso em: 11/11/2013.
- 41 PRADO, G. R. **Estudo de contaminação ambiental por urânio no município de Caetitê-BA, utilizando dentes humanos como bioindicadores.** Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Santa Cruz, 2007.
- 42 JOST, C. L. **Aplicação de métodos voltamétricos de análise na especiação de cromo, selênio e antimônio em matrizes salinas.** Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Maria, Brasil, 2010.
- 43 GUILHERME L. R. G; MARCHI, G. **Metais em fertilizantes inorgânicos.** *Associação Nacional para Difusão de Adubos*. Disponível em: http://www.anda.org.br/multimedia/metais_em_fertilizantes_inorganicos.pdf. Acesso em 12/12/2013.
- 44 Boletim Técnico Nº 4. **Uso eficiente de fertilizantes e corretivos agrícolas: Aspectos agronômicos.** *Associação Nacional para Difusão de Adubos*. Disponível em: http://www.anda.org.br/multimedia/boletim_04.pdf. Acesso em 12/12/2013.

- 45 Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), *Economia Mineral do Brasil: fosfato* (2009). Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br>. Acesso em 30/07/12.
- 46 Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), *Sumário Mineral Brasileiro: fosfato* (2011). Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br>. Acesso em 30/07/12.
- 47 J. HOFMAN *et al.* **Natural radionuclide concentrations in materials processed in the chemical industry and the related radiological impact**, European Commission Report EUR-19264, Directorate General Environment.
- 48 ROSELLI, C.; DESIDERI, D.; MELI, M. Radiological characterization of phosphate fertilizers: comparison between alpha and gamma spectrometry. *Microchemical Journal*, 2009, 91, 181–186.
- 49 OTERO, N, *et al.* Fertilizer characterization: major, trace and rare earth elements, *Geochemistry*, 2005, 20, 1473-1488.
- 50 TAKEDA, A. *et al.* Accumulation of uranium derived from long-term fertilizer applications in a cultivated Andisol, *The Science of the Total Environment*, 2006, 367, 924–931.
- 51 KRATZ, S.; SCHNUG E. Rock phosphates and P fertilizer as sources of U contamination in agricultural soils. In: B. Merkel, A. Hasche-Berger (Eds.), **Uranium in the environment**. Berlin: Springer Verlag, 2006.
- 52 MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental: metais pesados, mitos, mistificação e fatos**. São Paulo: Produquímica, 1994.
- 53 SULLIVAN, M. F. Absorption of actinide elements from the gastrointestinal tract of neonatal animals, *Health Physics*, 1980, 38, 173.
- 54 SULLIVAN, M. F.; GORHAM L.S. Further studies on the absorption of actinide elements from the gastrointestinal tract of neonatal animals, *Health Physics*, 1982, 43, 509.
- 55 FRÖBERG, M. **Metals in drinking water from drilled wells in the Darlecarlia country**. Relatório, 2005, 19, Länsstyrelsen, Falun.
- 56 LEWIN, L; SIMEONIDIS, A. **Mapping of radon, fluoride and heavy metals in drilled wells in Uppsala municipality**. Relatório, 1998, Miljökontoret, Uppsala.
- 57 CORREIA, D. **Determinação voltamétrica de 1,4-benzodiazepínicos e dietilpropiona como adulterantes em**

- fitoterápicos para emagrecimento.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, Brasil, 2008.
- 58 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.
- 59 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.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, Brasil, 2010.
- 60 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.
- 61 MELUCCI, D.; LOCATELLI, C. Sequential voltammetric determination of trace metals in meal. *Microchemical Journal*, 2007, 321 – 328.
- 62 SANDER, S. Simultaneous adsorptive stripping Voltammetric determination of molybdenum(VI), uranium(VI), vanadium(V), and antimony(III). *Analytica Chimica Acta*, 1999, 394, 81-89.
- 63 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.
- 64 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.
- 65 RIBANI, M. *et al.* Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, 2004, 27 (5), 771-780.
- 66 LEITE, F. **Validação em análise química.** Campinas: Átomo, 1996.
- 67 HOČEVAR, 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.
- 68 WANG, J. Stripping Analysis at Bismuth Electrodes: A Review. *Electroanalysis*, 2005, 17, 1341-1346.
- 69 OHLWEILER, O. A. **Química Analítica Quantitativa.** v. 2, 3ª Ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1982.

- 70 VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**. 5ª Ed., São Paulo: Editora Mestre Jou, 1981.
- 71 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.
- 72 ECONOMOU, A; CHARALAMBOUS, A. A study on the utility of bismuth-film electrodes for the determination of In(III) in the presence of Pb(II) and Cd(II) by square wave anodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 547, 53-58.
- 73 ZHANG Q. *et al.* Determination of trace selenium by differential pulse adsorptive stripping voltammetry at a bismuth film electrode. *Electrochimica Acta*, 2010, 55, 4717-4721.
- 74 WANG, J.; SETIAJDI, R. Selective determination of trace uranium by stripping voltammetry following adsorptive accumulation of uranium-cupferron complex. *Analytica Chimica Acta*, 1992, 264, 205-211.
- 75 MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. **Manual de soluções e reagentes**. 2ª Ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2007.
- 76 CHEN, T. *et al.* Effects of phosphate on uranium (VI) adsorption. *Environmental Science Technology*, 2004, 38, 6059 – 6065.
- 77 FARGHALY, O. A.; GHANDOUR, M. A. Cathodic adsorptive stripping voltammetric determination of uranium with potassium hydrogen phthalate. *Talanta*, 1999, 49, 31-40.
- 78 METROHM. VA Application Note no. V-88. **Uranium in drinking water**. *Version 1.0*.
- 79 SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. **Principles of instrumental analysis**, 4th ed. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1992.
- 80 SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, J. F. **Fundamentals of analytical chemistry**, 6th ed. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1992.
- 81 OLIVEIRA F. C. N. **Desenvolvimento de sensores eletroanalíticos utilizando eletrodos modificados com filme de bismuto**. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Brasil, 2008.
- 82 BRASIL. **Resolução RDC (ANVISA) n. 8**, de 2 de janeiro de 2001. Diário Oficial da União, Poder Executivo, Brasília, 1999.
- 83 ANDA – Associação Nacional para Difusão de Adubos. **Principais indicadores do setor de fertilizantes em 2013**. Disponível em:

http://www.anda.org.br/estatistica//Principais_Indicadores_2013.pdf
. Acesso em 01/02/2014.

- 84 PFISTER, R. J.; PHILLIPP, G.; PAULY, H. Population dose from natural radionuclides in phosphate fertilizers, *Radiation and Environmental Biophysics*, 1976, 13, 247-261.
- 85 FAO – Food and Agriculture Organization. **Use of phosphate rocks for sustainable agriculture**. Roma, 2004. Disponível em: <http://www.fao.org/docrep/007/y5053e/y5053e00.htm>. Acesso em 12/12/2013.
- 86 SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. *Química Nova*, 2003, 26, 81-89.
- 87 SOUZA, D. *et al.* Voltametria de onda quadrada. Segunda Parte: aplicações. *Química Nova*, 2004, 27, 790-797.
- 88 BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Decreto nº 4.954 de 14 de janeiro de 2004. **Instrução Normativa nº 27, de 5 de junho de 2006**. Disponível em: <http://www.laborsolo.com.br/arquivos/normativas/INM27.pdf>. Acesso em 02/02/2014.
- 89 WHO, World Health Organization, **Lead**. Environmental Health Criteria 3. Genova. 1977.
- 90 ATSDR – U, Agency for Toxic Substances and Disease Registry of United States. **Toxic substances portal**. U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, 1999. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/substances/index.asp>. Acesso em 09/12/2013.
- 91 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, 177-186.
- 92 LIN, L. *et al.* Adsorptive stripping voltammetric measurements of trace uranium at the bismuth film electrode. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 535, 9-13.
- 93 BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electroanalysis**. v. 64, 1st ed. Oxford: Oxford: Oxford Science Publications, 1998.