



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS VOLTAMÉTRICOS PARA A
DETERMINAÇÃO DE ZINCO, COBRE, CHUMBO, NÍQUEL, ESTANHO E
CROMO EM ÁGUAS DE EFLUENTES DE INDÚSTRIAS DE
GALVANOPLASTIA**

Aluna: REGIANE FAVARON

Orientadora: Profa. Dra. Susanne Rath

Orientador *in memoriam*: Prof. Dr. Luis Manoel Aleixo

Campinas/2004

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

F277d Favaron, Regiane.
Desenvolvimento de métodos voltamétricos para a
determinação de zinco, cobre, chumbo, níquel, estanho e
cromo em águas de efluentes de indústrias de
galvanoplastia / Regiane Favaron. -- Campinas, SP: [s.n],
2005.

Orientadora: Susanne Rath.

Tese – Universidade Estadual de Campinas, Instituto
de Química.

1. Voltametria. 2. Metais pesados. 3. Galvanoplastia.
4. Efluentes. I. Rath, Susanne. II. Universidade Estadual
de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Development of voltametric methods for the determination of the zinc, copper, lead, nickel, tin and chromium in galvanic industry wastewaters

Palavras-chaves em inglês: Voltammetry, Heavy metals, Galvanoplasty, Wastewaters

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Dra. Susanne Rath (Orientadora), Dr. Nelson Ramos Stradiotto, Dr. Luiz Henrique Mazo, Dr. Jarbas José Rodrigues Rohwedder, Dra. Adriana Vitorino Rossi

Data de defesa: 07/06/2004

Esta tese é dedicada em especial à memória do Professor Dr. Luis Manoel Aleixo, que durante todos esses anos de convivência, sempre transmitiu seu conhecimento como pesquisador, além de confiança, alegria e muita paz, às pessoas que realmente puderam conviver com ele nesta instituição

*Ao meu marido pelo amor, carinho e apoio
em todos os momentos desta jornada.*

*Aos meus familiares pela compreensão e estímulo
durante todos estes anos de trabalho*

Agradecimentos

À Universidade Estadual de Campinas, especialmente ao Instituto de Química, pela possibilidade de realização deste trabalho;

À agência de fomento CNPQ pelo auxílio financeiro e pela concessão da bolsa de estudo;

À minha orientadora Profa. Dra. Susanne Rath, por me acolher em um momento difícil me dando apoio e incentivo para o término deste trabalho;

Ao Prof. José Salvador Baroni, pela sua colaboração na análise das amostras por espectrometria de absorção atômica;

Aos amigos (as): Regiane F., Luciane, Eduardo, Paula, Socorro, Gabriella, Jamil, Raquel, Jonas, Marcelo N, Mônica, Janaína, Gustavo, Silvane, Vera, Melissa, pelo companheirismo durante os últimos anos.

À Bel da comissão de pós graduação, que sempre é muito educada e prestativa com os pós graduandos;

Aos funcionários do IQ/UNICAMP pelas prestações de serviço.

Curriculum Vitae

Nome: Regiane Favaron

Endereço: Rua Mac-Hardy, n.º 183. Guanabara. CEP: 13075-320. Campinas-SP.

E-mail: r.favaron@terra.com.br

Formação acadêmica:

Doutorado em Ciências - Área: Química Analítica

Título da tese: “Aplicação de técnicas voltamétricas para a determinação de zinco, cobre, chumbo, níquel, estanho e cromo em águas tratadas de efluentes de indústrias de galvanoplastias”

Instituição: Departamento de Química Analítica/ Instituto de Química/ UNICAMP

Início: 08/1998 – Término: 06/2004

Mestrado em Ciências - Área: Química Analítica

Título da dissertação: Determinação de zinco e ferro em amostras eletrolíticas de galvanoplastia empregando-se eletrodo de mercúrio de gota estática e a técnica de voltametria de gota estática.

Instituição: Departamento de Química Analítica/ Instituto de Química/ UNICAMP

Início: 03/1995 - Término: 02/2000

Graduação

Curso: Química - Habilitação: Tecnológica

Instituição: Instituto de Química - UNICAMP

Início: 03/1990 - Término: 12/1993

Artigos em revista científica indexada:

“Development of a voltammetric method for the determination of iron (III) in Zn-Fe alloy galvanic baths”, *Fres. J. Anal* (2000), 368, 611-615.

“Voltammetric determination of Zn(II) in Zn-Fe alloy electroplating baths using square wave voltammetry”, *J. Bras. Chem. Soc.*(2001), 12, 2, 173-179.

Apresentação de trabalhos em eventos de natureza técnico-científica:

Determinação de Zn, Pb, Cu e Ni em efluentes gerados por galvanoplastias empregando técnicas voltamétricas, sessão de painéis, durante o 11º Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA), realizado em Campinas-SP, de 18 a 21 de setembro de 2001. Livro de resumos n. EQ-30.

Estudos preliminares para determinação voltamétrica de Zn, Pb, Cu e Ni simultaneamente em tratamento de efluentes de galvanoplastias, sessão de painéis, durante a 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), realizada em Poços de Caldas, MG, de 28 a 31 de maio de 2001. Livro de Resumos n. EQ-045.

Determinação de Pb como contaminante em banho galvânico comercial de zinco usando polarografia de pulso diferencial, durante o 10º Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA), no departamento de química da UFSM, de 31 a 03 de agosto de 1999. Livro de resumos n. EL-41.

Determinação quantitativa de Fe total em banho galvânico de liga Zn-Fe empregando-se a técnica de voltametria de onda quadrada, apresentado no XI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e eletroanalítica (SIBEE), de 05 a 09 de abril de 1999. Livro de resumos p. 494.

Determinação voltamétrica de Zn e Fe em banho galvânico de liga Zn-Fe utilizando voltametria de onda quadrada, realizado no XXXVIII Congresso brasileiro de Química (ABQ), em São Luis, de 21 a 24 de setembro de 1998, Livro de resumo QA-27.

RESUMO

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS VOLTAMÉTRICOS PARA A DETERMINAÇÃO DE ZINCO, COBRE, CHUMBO, NÍQUEL, ESTANHO E CROMO EM ÁGUAS DE EFLUENTES DE INDÚSTRIAS DE GALVANOPLASTIA

Autora: Regiane Favaron

Orientadora: Profa. Dra. Susanne Rath

Palavras Chaves: *voltametria de redissolução, metais pesados, efluentes, galvanoplastia*

Esta tese descreve a aplicação das técnicas de voltametria de redissolução, para a determinação simultânea de Zn, Pb, Cu, Ni, Cr e Sn em efluentes tratados de processos de galvanoplastia. Parâmetros como composição, concentração e pH dos eletrólitos, potencial e tempo de deposição foram otimizados, empregando o eletrodo de gota pendente de mercúrio e o eletrodo de Ag/AgCl, KCl sat., como eletrodo de trabalho e de referência, respectivamente. A otimização das condições experimentais foi realizada mediante planejamento experimental.

Enquanto, Cu, Pb, Zn e Sn foram determinados por voltametria de redissolução anódica, Ni e Cr foram determinados, após reação com dimetilglioxima e ácido dietilentriaminopentacético, respectivamente, por voltametria adsortiva por redissolução. Exceto o Sn, todos os metais foram determinados em eletrólitos suporte aquosos. A separação do Sn do Pb somente foi possível em eletrólito composto de HCl 1,80 mol L⁻¹ + etanol + *i*-propanol (20 + 60 + 20 v/v/v).

O método foi validado mediante avaliação dos seguintes parâmetros: faixa linear, linearidade, limites de detecção e determinação, sensibilidade, seletividade, precisão e exatidão. A exatidão do método foi avaliada mediante análise de efluentes e determinação dos metais por voltametria de redissolução pelo método de adição de padrão e pelo método oficial utilizado pela CETESB, a espectrometria de absorção atômica. Os limites de quantificação foram de 0,640 µg mL⁻¹ para Zn, 0,130 µg mL⁻¹ para Pb, 0,575 µg mL⁻¹ para Cu, 0,049 µg mL⁻¹ para Ni, 0,045 µg mL⁻¹ para Cr e 1,50 µg mL⁻¹ para Sn.

O método foi aplicado na análise de efluentes de indústrias de galvanoplastia, apresentando seletividade e sensibilidade adequada para o monitoramento de Cu, Pb, Zn, Ni, Cr e Sn nos efluentes tratados por processo de precipitação ou resina de troca iônica.

ABSTRACT

VOLTAMMETRIC METHODS OF DEVELOPMENT FOR THE DETERMINATION OF DE ZINC, COPPER, LEAD, NÍQUEL, TIN E CHROMIUM IN GALVANIC INDUSTRY WASTEWATERS

Author: Regiane Favaron

Supervisor: Susanne Rath

Keywords: *stripping voltammetry, heavy metals, wastewater, galvanic industry*

This thesis describes the application of stripping voltammetric methods for the simultaneous determination of Zn, Pb, Cu, Ni, Cr, and Sn in treated wastewater of galvanic processes. Parameters such as supporting electrolyte composition, concentration, pH, deposition time and deposition potential were optimized, employing the hanging mercury drop electrode and Ag/AgCl, KCl_{sat.}, as working and reference electrode, respectively. The optimization of the experimental conditions was performed using a factorial design.

Cu, Pb, Zn and Sn were determined by anodic stripping voltammetry, while Ni and Cr after reaction with dimethylglyoxime and diethyltriaminopentacetic acid were determined by adsorptive stripping voltammetry. Excepting Sn, all metals were determined in aqueous supporting electrolytes. The separation of Sn and Pb was only possible in a 1.80 mol L⁻¹ HCl + ethanol + *i*-propanol (20 + 60 + 20 v/v/v) supporting electrolyte.

The method was validated through evaluation of the following parameters: linear range, linearity, limit of detection and determination, sensitivity, selectivity, precision and accuracy. The accuracy of the method was evaluated by comparison of the results obtained by the analyses of the metals in wastewater by stripping voltammetry through the standard addition method and the official method recommended by CETESB (atomic absorption spectrometry). The quantification limit was 0.640 µg mL⁻¹ for Zn, 0.130 µg mL⁻¹ for Pb, 0.575 µg mL⁻¹ for Cu, 0.049 µg mL⁻¹ for Ni, 0.045 µg mL⁻¹ for Cr and 1.50 µg mL⁻¹ for Sn. The method was employed for the analyses of galvanic industry wastewaters, presenting adequate selectivity and sensitivity for the monitoring of Cu, Pb, Zn, Ni, Cr and Sn after treatment of the wastewater by precipitation or ionic change.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	01
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	01
CAPÍTULO II.....	07
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	07
1- Corrosão.....	09
1.1- Processo de corrosão.....	09
1.2- Tipos de revestimentos.....	10
1.2.1- Eletrodeposição de Zinco.....	11
1.2.2- Eletrodeposição de Níquel.....	12
1.2.3- Eletrodeposição de Cobre.....	12
1.2.4- Eletrodeposição de Estanho.....	13
1.2.5- Eletrodeposição de Cromo.....	13
2- Galvanoplastias.....	14
2.1- Emissão de poluentes.....	15
2.2- Tipos de tratamento de efluentes.....	17
2.2.1- Precipitação.....	18
2.2.2- Ultrafiltração.....	19
2.2.3- Osmose Reversa.....	19
2.2.4- Troca Iônica Seletiva.....	19
2.2.5- Evaporação.....	20
2.3- Tendências atuais nos tratamentos de efluentes.....	20
3- Metais Pesados - Definição.....	22
3.1- Toxicidade e efeitos de metais pesados na saúde humana.....	23
3.1.1- Zinco.....	24
3.1.2- Cobre.....	24
3.1.3- Chumbo.....	25
3.1.4- Níquel.....	26
3.1.5- Cromo.....	27
3.1.6- Estanho.....	27
4- Aspectos atuais relativos ao consumo de água.....	28
4.1- Critérios e padrões de qualidade da água em relação aos metais pesados.....	29

4.2- Legislação Ambiental no Brasil.....	30
4.3- Legislação ambiental aplicada às indústrias de galvanoplastias no estado de São Paulo.....	32
5- Técnicas espectroquímicas para determinação de metais em águas e efluentes aquáticos.....	33
6- Técnicas eletroquímicas para determinação de metais em águas e efluentes aquáticos.....	38
6.1- Voltametria.....	38
6.2- Tipos de voltametria.....	40
6.2.1- <i>Voltametria de redissolução anódica ou catódica</i>	43
6.2.2- <i>Voltametria Adsorbtiva por redissolução</i>	46
6.3- Aplicações de técnicas eletroquímicas para a determinação de metais pesados em águas e efluentes aquáticos...	48
CAPÍTULO III	51
MATERIAIS E MÉTODOS	51
1- Medidas voltamétricas.....	53
2- Materiais e reagentes.....	54
3- Composição dos eletrólitos suportes.....	55
3.1- Eletrólito suporte para determinação de zinco, cobre e chumbo.....	55
3.2- Eletrólito suporte para determinação de níquel.....	56
3.3- Eletrólito suporte para determinação de cromo.....	57
3.4- Eletrólito suporte para determinação de estanho, cobre e chumbo.....	59
4- Validação.....	60
4.1- Faixa linear e linearidade.....	61
4.2- Sensibilidade.....	62
4.3- Limite de detecção e quantificação.....	62
4.4- Seletividade.....	63
4.4.1- <i>Estudo de interferentes</i>	64
4.5- Precisão.....	64
4.6- Exatidão.....	65
5- Coleta das amostras de efluentes.....	66
5.1- Coleta das amostras na empresa A.....	66
5.2- Coleta das amostras na empresa B.....	67

5.3- Coleta da água de poço na empresa A.....	67
6- Pré-tratamento das amostras de efluentes.....	67
7- Análise das amostras de efluentes pelo método proposto.....	68
CAPÍTULO IV.....	73
RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	73
1- Considerações Gerais.....	75
2- Determinação de zinco, chumbo e cobre.....	76
3- Determinação de níquel.....	85
4- Determinação de cromo total.....	91
5- Determinação de estanho, chumbo e cobre.....	101
6- Validação do método.....	115
6.1- Faixa linear, linearidade e sensibilidade.....	116
6.2- Precisão – Repetibilidade inter-ensaios.....	116
6.3- Limite de detecção (LOD) e Limite de quantificação (LOQ).....	117
6.4- Seletividade – Estudo de interferentes.....	118
6.4.1- Eletrólito suporte de ácido cítrico $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, pH 3.....	118
6.4.2- Eletrólito suporte de ácido cítrico $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, tampão $\text{NH}_4\text{OH } 0,150 \text{ mol L}^{-1}/\text{NH}_4\text{Cl } 1,50 \text{ mol L}^{-1}$ e DMG $2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	122
6.4.3- Eletrólito suporte de ácido cítrico $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{NaNO}_3 \text{ } 7,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ e DTPA $4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, pH entre 5,8 a 6,6.....	124
6.4.4- Eletrólito suporte de HCl $1,80 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol + i-propanol (20+60+20 v/v/v).....	125
6.5- Exatidão do método proposto.....	126
7- Amostras de efluentes.....	128
7.1- Preparo das amostras de efluentes.....	128
7.2- Quantificação das amostras de efluentes.....	130

CAPÍTULO V.....	141
CONCLUSÃO.....	141
CAPÍTULO VI.....	145
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	145

LISTA DE ABREVIATURAS

- AAS: Espectrometria de Absorção Atômica
ABES: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária
ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas
AdSV: Adsorptive Stripping Voltammetry
ASV: Anodic Stripping Voltammetry
CETESB: Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente
CSV: Cathodic Stripping Voltammetry
D: Coeficiente de difusão
DMG: Dimetilglioxima
DPASV: Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry
DPCSV: Differential Pulse Cathodic Stripping Voltammetry
DPAdSV: Differential Pulse Adsorptive Stripping Voltammetry
DTPA: Ácido dietilenotriaminopentacético
EDTA: Ácido etilenodiaminotetracético
 E_d : Potencial de deposição
 E_{fn} : Potencial final
 E_{in} : Potencial inicial
 E_p : Potencial de pico
EPA: Agencia de Proteção Ambiental do Estados Unidos
ETE: Estação de tratamento de efluentes
HMDE: Hanging Mercury Drop Electrode
IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry
 I_p : Corrente de pico
 LD_{50} : Dose letal
LOD: Limite de detecção

LOQ: Limite de quantificação

OMS: Organização Mundial da Saúde

RSD: Desvio padrão relativo

$s_{y/x}$: Estimativa do desvio padrão da curva

S: Seletividade

t_d : Tempo de deposição

t_r : Tempo de repouso

VC: Voltametria cíclica

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Sequência simplificada empregada em processos de eletrodeposição de metais em indústrias de galvanoplastias	15
Tabela 2: Principais íons encontrados em efluentes de indústrias de galvanoplastias	17
Tabela. 3: Comparativo das concentrações de alguns íons encontrados em efluentes provenientes de galvanoplastias tratados por precipitação e resina de troca iônica	22
Tabela 4: Divisão e classificação das águas estabelecida pelo CONAMA no território brasileiro	31
Tabela 5: Valores máximos admissíveis de alguns metais pesados no enquadramento do CONAMA	32
Tabela 6: Resumo da súmula dos padrões legais vigentes para efluentes líquidos no estado de São Paulo	33
Tabela 7: Planejamento fatorial para otimização da composição do eletrólito suporte na determinação de Ni	57
Tabela 8: Planejamento fatorial para otimização do eletrólito suporte na determinação de Cr	58
Tabela 9: Variação de E_p para Zn, Pb e Cu em eletrólitos suportes de ácido cítrico em diferentes concentrações e pH	79
Tabela 10: Parâmetros analíticos para a determinação voltamétrica de Zn, Pb e Cu em eletrólito suporte de ácido cítrico $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, pH 3	83
Tabela 11: Fatores, níveis e respostas obtidos para o planejamento fatorial 2^3 proposto para a otimização do eletrólito suporte	86
Tabela 12: Efeitos calculados e seus erros padrões para o planejamento fatorial 2^3 empregado para a otimização do eletrólito na determinação de Ni	86
Tabela 13: Parâmetros analíticos para a determinação voltamétrica de níquel	

em eletrólito de ácido cítrico $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, tampão NH_4OH $0,150 \text{ mol L}^{-1}$ / NH_4Cl $1,50 \text{ mol L}^{-1}$ e DMG $2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 90

Tabela 14: Fatores, níveis e respostas obtidos para o planejamento fatorial 2^4 proposto para a otimização do eletrólito para determinação de Cr total 94

Tabela 15: Efeitos calculados e seus erros padrões para o planejamento fatorial 2^4 empregado para a otimização do eletrólito na determinação de Cr total 95

Tabela 16: Parâmetros analíticos para determinação de Cr em eletrólito ácido cítrico $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, NaNO_3 $7,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ e DTPA $4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 6,2 100

Tabela 17: Valores de E_p e I_p anódico e catódico dos voltamogramas cíclicos para Sn, Pb e Cu. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} 109

Tabela 18: Resultados obtidos para E_p e I_p nas diferentes proporções dos álcoois *i*-propanol e etanol adicionados na solução de HCl $1,80 \text{ mol L}^{-1}$ na determinação de Sn e Pb 111

Tabela 19: Parâmetros analíticos para a determinação voltamétrica de Sn, Pb e Cu em eletrólito composto de: HCl $1,80 \text{ mol L}^{-1}$ + *i*-propanol + etanol (20 + 20 + 60 v/v/v) 115

Tabela 20: Valores dos parâmetros faixa linear, linearidade e sensibilidade para os metais em todos os eletrólitos suportes estudados 116

Tabela 21: Valores obtidos para o estudo da repetibilidade inter-ensaios ($n=5$) 117

Tabela 22: Valores dos parâmetros faixa linear, linearidade e sensibilidade para os metais em todos os eletrólitos suportes estudados 117

Tabela 23: Variação da intensidade da corrente de pico dos metais Zn, Pb e Cu na presença de possíveis interferentes 120

Tabela 24: Resultados obtidos na determinação quantitativa de Cu e Zn empregando DPASV e AAS 127

Tabela 25: Resultados obtidos na determinação quantitativa de uma amostra fortificada Cu e Zn empregando DPASV e AAS	128
Tabela 26: Resultados obtidos para as amostras de efluentes da empresa A (efluentes tratados por técnica de precipitação de metais)	135
Tabela 27: Resultados obtidos para as amostras de efluentes da empresa B (efluentes tratados por técnica de coluna de troca iônica)	136
Tabela 28: Resultado obtido para a amostra da água de poço semi-artesiano da empresa A	139
Tabela 29: Resultados obtidos na determinação quantitativa de Cu em cinco amostras empregando diferentes eletrólitos suportes	140

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1:** (A) Sinais de excitação para voltametria de pulso diferencial. (B) Voltamograma típico para a determinação quantitativa de uma espécie eletroativa empregando técnicas de pulso como o pulso diferencial 41
- Figura 2:** (A) Esquema da etapa de deposição e redissolução empregando DPASV para quantificação de dois metais. (B) Voltamograma obtido para a determinação simultânea de dois metais por DPASV 45
- Figura 3:** Fluxograma I referente ao roteiro empregado para a análise das amostras 1 a 7 69
- Figura 4:** Fluxograma II referente ao roteiro empregado para a análise das amostras 8 a 14 70
- Figura 5:** Superfície de resposta para o estudo da corrente de pico (I_p) para Zn, Pb e Cu em função da concentração de concentrações de ácido cítrico e diferentes pH. Concentração de $1,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Zn, Cu e Pb na cela voltamétrica. Técnica: DPASV 78
- Figura 6:** Efeito do tempo de deposição dos metais na gota vs. corrente de pico. Concentração de $2,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Zn e Cu e $6,00 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb na cela voltamétrica em eletrólito suporte de ácido cítrico $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, pH 3. Técnica: DPASV 80
- Figura 7:** Voltamograma obtido para solução padrão de Zn, Pb e Cu no eletrólito suporte de ácido cítrico $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3. Concentração de $5,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Zn e Cu e $3,00 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb na cela voltamétrica. Técnica: DPASV 81
- Figura 8:** Curvas analíticas correntes de pico vs concentração de Zn, Pb e Cu. Eletrólito suporte de ácido cítrico $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, pH 3. Técnica: DPASV 82
- Figura 9:** Estudo do tempo de deposição do complexo Ni(DMG)_2 na gota de mercúrio vs. corrente de pico obtida. Concentração de Ni final na cela voltamétrica: $6,00 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ Eletrólito composto de: ácido cítrico $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, tampão NH_4OH $0,150 \text{ mol L}^{-1}$ / NH_4Cl $1,50 \text{ mol L}^{-1}$ e DMG $2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Técnica: DPAdSV 88

Figura 10: Voltamograma de pulso diferencial em eletrólito composto de: ácido cítrico $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, tampão NH_4OH $0,150 \text{ mol L}^{-1}/\text{NH}_4\text{Cl}$ $1,50 \text{ mol L}^{-1}$ e DMG $2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Concentração de Ni final na cela voltamétrica: $6,00 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ Técnica: DPAdSV

89

Figura 11: Curva analítica corrente de pico vs concentração de Ni. Eletrólito de suporte composto de: ácido cítrico $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, tampão NH_4OH $0,150 \text{ mol L}^{-1}/\text{NH}_4\text{Cl}$ $1,50 \text{ mol L}^{-1}$ e DMG $2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Técnica: DPAdSV

90

Figura 12: Estrutura da molécula do ácido dietilenotriaminpentacético (DTPA)

92

Figura 13: Superfícies de respostas lineares para o planejamento fatorial 2^4 empregado na otimização do eletrólito suporte para determinação de Cr

96

Figura 14: Estudo do efeito da variação da I_p em -1250 mV em função do pH do eletrólito suporte composto de ácido cítrico $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, NaNO_3 $7,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ e DTPA $4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ Técnica: DPAdSV

97

Figura 15: Estudo do tempo de deposição do complexo Cr-DTPA na gota de mercúrio vs. corrente de pico em -1250 mV . Técnica: DPAdSV

98

Figura 16: Voltamogramas de pulso diferencial em eletrólito de suporte composto de ácido cítrico $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, NaNO_3 $7,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ e DTPA $4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 6,2. Técnica: DPAdSV

99

Figura 17: Curva analítica corrente de pico vs concentração de Cr obtida em eletrólito de suporte composto de ácido cítrico $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, NaNO_3 $7,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ e DTPA $4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 6,2. Técnica: DPAdSV

100

Figura 18: Estudo da variação da concentração de HCl para determinação de Pb, Cu e Sn. Técnica: DPASV

103

Figura 19: Voltamogramas de pulso diferencial em eletrólito de suporte de HCl $1,80 \text{ mol L}^{-1}$. Técnica: DPASV

104

Figura 20: Estudo da proporção de *i*-propanol no eletrólito de HCl $1,80 \text{ mol L}^{-1}$. Técnica: DPASV

105

Figura 21: Voltamograma de corrente alternada em eletrólito suporte de HCl 1,80 mol L⁻¹ + *i*-propanol (20 + 80 v/v) 107

Figura 22: (A) Voltamograma cíclico em eletrólito suporte de HCl 1,8 mol L⁻¹ para Sn, Pb e Cu nas concentrações 5,65 10⁻⁷, 3,15 10⁻⁷, e 1,60 10⁻⁶ mol L⁻¹, respectivamente na cela voltamétrica 108

Figura 23: Voltamogramas referente à concentração na cela de 2,50 10⁻⁷ mol L⁻¹ de Sn e Pb e 3,50 10⁻⁸ mol L⁻¹ de Cu em eletrólitos suporte com diferentes álcoois: (a) HCl 1,80 mol L⁻¹ + *n*-propanol (20 + 80 v/v); (b) HCl 1,80 mol L⁻¹ + *i*-propanol (20 + 80 v/v); (c) HCl 1,80 mol L⁻¹ + etanol (20 + 80 v/v). Técnica: DPASV 110

Figura 24: Voltamograma referente a concentração na cela voltamétrica de 2,50 10⁻⁷ mol L⁻¹ de Sn e Pb e 3,50 10⁻⁸ mol L⁻¹ de Cu em eletrólito composto de HCl 1,80 mol L⁻¹ + *i*-propanol + etanol (20 + 20 + 60 v/v/v). Técnica: DPASV 112

Figura 25: Estudo do tempo de deposição na gota de mercúrio de Sn, Pb e Cu. Concentração na cela de 2,50 10⁻⁷ mol L⁻¹ de Sn e Pb e 3,50 10⁻⁸ mol L⁻¹ de Cu em eletrólito composto HCl 1,80 mol L⁻¹ + *i*-propanol + etanol (20 + 20 + 60 v/v/v). Técnica: DPASV 113

Figura 26: Curva analítica corrente de pico vs concentração de Sn, Pb e Cu. Eletrólito suporte composto de: HCl 1,80 mol L⁻¹ + *i*-propanol + etanol (20 + 20 + 60 v/v/v). As concentrações dos padrões empregados na construção da curva foram de 5,00 10⁻⁵ mol L⁻¹ para Sn e Pb e 2,00 10⁻⁵ mol L⁻¹ para Cu. Técnica: DPASV 114

Figura 27: Voltamograma referente ao estudo da interferência do íon CN⁻ na determinação simultânea de Zn, Pb, Cu e em eletrólito suporte de ácido cítrico 1,00 10⁻¹ mol L⁻¹ em pH 3 121

Figura 28: Voltamograma referente a determinação simultânea de Zn, Pb, Cu e Cd em eletrólito suporte de ácido cítrico 1,00 10⁻¹ mol L⁻¹ em pH 3 122

Figura 29: Voltamograma referente ao estudo da interferência do íon CN⁻ na determinação de Ni em eletrólito suporte de ácido cítrico 5,00 10⁻² mol L⁻¹, tampão NH₄OH 0,150 mol L⁻¹/NH₄Cl 1,50 mol L⁻¹ e DMG 2,00 10⁻⁴ mol L⁻¹. Técnica: DPAdSV 124

- Figura 30:** Voltamograma referente a determinação simultânea de Sn, Pb, Cu e Cd em eletrólito suporte composto de: HCl $1,8 \text{ mol L}^{-1}$, 60% de etanol e 20% de iso-propanol em volume 125
- Figura 31:** Estrutura de um floculador a base de poliacrilato de amida 129
- Figura 32:** Voltamogramas referentes à adição de padrão para quantificação de Zn, Pb e Cu da amostra 1A. Volume de amostra adicionado na cela: 150 μL ; Volume das 3 adições de padrão: 100 μL de uma solução $4,00 \text{ mg L}^{-1}$ de Zn, Pb e Cu. Volume do eletrólito suporte: 10 mL de ácido cítrico $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, pH 3. Técnica: DPASV 131
- Figura 33:** Voltamogramas referentes à quantificação de Ni da amostra 1A. Volume de amostra: 150 μL ; Volume das 3 adições de padrão: 100 μL de solução $3,50 \text{ mg L}^{-1}$ de Ni. Volume final do eletrólito suporte 20,4 mL assim composto: 10,0 mL de ácido cítrico $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, 300 μL das adições da solução padrão de Zn, Pb e Cu, 10,0 mL de tampão NH_4OH $3,00 \text{ mol L}^{-1}$ / NH_4Cl $3,00 \text{ mol L}^{-1}$ e 100 μL de DMG $2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Técnica: DPAdSV 131
- Figura 34:** Voltamogramas referentes à quantificação de Cr total da amostra 1A. Volume de amostra: 150 μL ; Volume das 3 adições de padrão: 50 μL de uma solução $1,30 \text{ mg L}^{-1}$ de Cr. Volume do eletrólito suporte: 10,0 mL de ácido cítrico $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, NaNO_3 $7,00 \text{ mol L}^{-2}$ e DTPA $4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, com pH final do eletrólito em 6,2. Técnica: DPAdSV 132
- Figura 35:** Voltamogramas referentes à quantificação de Sn da amostra 1A. Volume de amostra: 200 μL ; Volume das 3 adições de padrão: 20 μL de uma solução 15 mg L^{-1} de Sn. Volume do eletrólito suporte: 10 mL de HCl $1,80 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol + i-propanol (20+60+20 v/v/v) 132
- Figura 36:** Comparativo da concentração dos metais Zn e Cu determinadas nos tratamentos de efluentes por precipitação de metais e por coluna de troca iônica 137
- Figura 37:** Flutuação da concentração dos metais Zn, Pb, Cu, Ni, Cr e Sn para dez dias de tratamento de efluentes por precipitação 137

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O acúmulo de substâncias tóxicas no meio ambiente aumentou nas últimas décadas, principalmente devido ao crescimento de atividades industriais sem planejamento em grandes centros urbanos. A ação predatória do homem nas reservas naturais do planeta ocasiona desequilíbrios nos meios aquáticos, terrestres e na atmosfera. Em particular, uma rápida difusão dos metais como contaminantes ambientais tem merecido especial atenção [1].

Alguns metais são considerados essenciais aos seres vivos, no entanto, em determinadas concentrações são tóxicos acarretando inúmeros problemas à saúde humana. Sendo assim, a monitoração de muitos metais em matrizes ambientais como águas, solos, plantas e atmosfera, deve ser realizado para evitar possíveis contaminações no ecossistema e, conseqüentemente, ao homem [2-4]. Os rios e mares são os locais que mais recebem poluentes diretamente, pois esgotos industriais e domésticos são despejados muitas vezes sem tratamento adequado em bacias e mananciais, onde além das águas, os sedimentos destes locais também ficam contaminados. Geralmente, além de metais pesados, encontra-se um número elevado de substâncias tóxicas orgânicas e inorgânicas, principalmente nos resíduos industriais sem tratamentos [5-6].

Indústrias de metalurgia, siderurgia, galvanoplastia, produção de fertilizantes, tintas, pigmentos, entre outras, são empresas que empregam diversos metais pesados no seu segmento e podem ser consideradas fontes em potencial para aumentar a poluição ambiental [7]. Destas, as indústrias de galvanoplastias geram em seus processos efluentes que podem conter diversos metais como zinco, níquel, cobre, estanho, cromo, chumbo, ferro, cobalto, prata, além de cianetos, cloretos, sulfatos e compostos orgânicos. Sendo assim, torna-se imprescindível o tratamento dos efluentes antes do descarte para a rede de esgoto urbano [8-11].

No Estado de São Paulo, de acordo com o regulamento da lei 997/76 de 31 de maio de 1976, tornou-se obrigatório o tratamento de efluentes gerados por indústrias consideradas poluidoras, incluindo as de galvanoplastias. A lei estipula

limites máximos de metais e outras substâncias aceitáveis no descarte final desses efluentes conforme a Zona de Proteção de Mananciais na qual a cidade pertence [12]. Sendo assim, a monitoração de metais pesados nos efluentes tratados antes do seu descarte é de grande importância, tanto econômica como ambiental.

Para a determinação de metais várias técnicas podem ser empregadas, dependendo da concentração dos mesmos na matriz a ser analisada. Técnicas espectroquímicas e eletroquímicas são muito utilizadas e é possível obter limites de quantificação na ordem de 10^{-10} mol L⁻¹ para diversos metais [13].

Dentro das técnicas eletroquímicas, os métodos voltamétricos são considerados versáteis, relativamente rápidos e de baixo custo, pois permitem fazer a determinação simultânea de vários metais, com uma simples varredura de potencial. Mediante emprego de eletrólito suporte apropriado é possível a obtenção de informações quantitativas e qualitativas a respeito de metais ou outros elementos eletroativos presente em matrizes diversas. As voltametrias de redissolução e de adsorção quando associadas às técnicas de pulso diferencial ou onda quadrada ganham muito em sensibilidade, permitindo, a determinação de diversos elementos na ordem de 10^{-10} mol L⁻¹ [14-15].

O objetivo geral deste trabalho é a determinação de zinco, cobre, chumbo, níquel, cromo e estanho em efluentes tratados de indústrias de galvanoplastia, através do desenvolvimento de metodologia empregando técnicas voltamétricas de pré-concentração. e Para isto foram estudados e otimizados composição de eletrólitos suporte, bem como parâmetros como potencial de deposição e tempo de deposição, onde o eletrodo de trabalho empregado é o de gota pendente de mercúrio (HMDE). Para a obtenção da coleta de amostras de efluentes tratados, foi realizado um trabalho junto a duas indústrias de galvanoplastia.

Com o intuito de contribuir para uma melhor compreensão desta Tese, no capítulo II, é feita uma exposição dos aspectos teóricos mais relevantes abordando temas como: corrosão e seus processos, geração de efluente em indústrias de

galvanoplastias, toxicidade de metais, qualidade das águas atuais e emprego de técnicas analíticas na determinação de metais. Nos capítulos III, IV e V são apresentados o detalhamento experimental, a discussão dos resultados obtidos e as conclusões mais relevantes, respectivamente.

Com relação à terminologia, símbolos e unidades usadas no trabalho, foram seguidas as recomendações da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) [16], onde a concentração de substância, será expressa como mol L⁻¹, além dos submúltiplos mili (m) e micro (μ). Com relação aos voltamogramas obtidos, as correntes anódicas são positivas e as catódicas são negativas, enquanto que potenciais mais positivos correspondem à oxidação e potenciais mais negativos à redução das espécies eletroativas no sistema, também seguindo a convenção da IUPAC do mesmo modo [16]. Com relação à citação dos metais, estes serão feitos a partir da revisão bibliográfica na forma de símbolo e quando necessário a especiação dos metais, ela será feita em algarismo romano. Quando mencionado em sub-título ou composto metálico a citação será na forma de texto.

As referências foram introduzidas no texto de acordo com as normas sugeridas pela ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), que normatizam as condições pelas quais devem ser referenciadas as publicações mencionadas em um trabalho, relacionadas na forma de bibliografia. Esta norma técnica (NBR-6023, 1989) propõe que a ordenação da lista bibliográfica pode ser feita de forma alfabética, sistemática (por assunto) ou ainda cronológica, numeradas consecutivamente no final do texto. Neste trabalho, as referências citadas foram feitas por ordem cronológica listadas no final da Tese.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1- Corrosão

Corrosão pode ser definida como a deterioração de um material geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliado ou não a esforços mecânicos. A deterioração representa alterações no material, tais como desgastes, variações na composição química ou modificações estruturais [17].

Os problemas de corrosão são freqüentes e ocorrem nas mais variadas atividades, como indústrias química, petrolífera, petroquímica, naval, de construção civil, automobilística, nos meios de transportes aéreos, ferroviários, marítimos, entre outros. A corrosão é um processo espontâneo que ocorre na superfície do metal e se não fosse o emprego de mecanismos protetores, haveria a destruição completa dos materiais metálicos. Logo, a corrosão assume um papel importante na vida moderna, já que é indispensável o uso de metais e de suas ligas [17].

1.1- Processo de corrosão

Os meios corrosivos mais freqüentemente encontrados são os seguintes: atmosfera, águas naturais, solos e produtos químicos. Em menor escala aparecem alimentos, substâncias fundidas, solventes orgânicos, madeiras, plásticos, entre outros. A corrosão atmosférica é a mais ativa e depende de fatores como, temperatura, umidade relativa do ar e substâncias poluentes [18].

Os metais apresentam diferentes tendências à oxidação (corrosão) e, assim, em presença de ar e umidade, por exemplo, Fe se oxida mais que Ni, enquanto Au não sofre oxidação. Existem muitas formas de se proteger uma peça metálica contra a corrosão. Os revestimentos metálicos são os mais utilizados nas indústrias e podem ter diferentes finalidades: (i) resistência à corrosão: Zn, Ni, Sn e Cr; (ii)

decorativa: Ag, Au; (iii) resistência elétrica: Ag, Au fosco, Rh e (iv) endurecimento superficial: Cr duro [18].

Os metais empregados nos revestimentos anticorrosivos podem ter suas ações explicadas por fatores como a formação de películas protetoras de óxidos, hidróxidos ou outros compostos pela reação com os oxidantes do meio corrosivo como o caso de Cr, Ni e Zn. Outro fator é a possibilidade dos metais usados nos revestimentos apresentarem valores elevados de sobrevoltagem, sendo por isto mais resistentes ao ataque ácido em meios não-aerados oxidantes como é o caso do Sn, Pb, Zn e Cd [17-18].

1.2- Tipos de revestimentos

As técnicas mais freqüentemente usadas para aplicação de revestimentos metálicos são: imersão a quente (galvanização a fogo), metalização, cementação, deposição em fase gasosa, redução química e eletrodeposição. Entre estas, a eletrodeposição é a mais simples com fácil controle de processo [19].

A eletrodeposição é o processo mais comum e pode ser aplicado em vários metais. Produz um revestimento fino e relativamente livre de poros com uma elevada proteção. Economicamente é muito importante, pois o metal eletrodepositado pode ser de elevado custo como no caso do Au e da Ag. Na eletrodeposição, é empregada uma cuba eletrolítica em que o cátodo é o metal a ser revestido e o ânodo o metal a ser usado como revestimento dentro de um banho contendo um sal do metal a ser empregado como revestimento. A espessura da camada e suas propriedades dependem da densidade de corrente aplicada, concentração de sais, temperatura do banho, presença de aditivos orgânicos e natureza do metal base (cátodo). As chapas metálicas podem ser protegidas contra

várias formas de corrosão por camadas eletrodepositadas de Zn, Ni, Sn, Cr, Ag, entre outros, além de banhos de liga como Zn-Ni, Zn-Co, Zn-Fe e Sn-Pb [19-20].

1.2.1- Eletrodeposição de Zinco

O Zn é um dos metais mais utilizados nas indústrias como camada protetora em base de Fe e aço contra a corrosão. Muitas são as vantagens na utilização da eletrodeposição de Zn, como baixo custo de montagem e processo operacional simplificado [20].

O Zn é anódico em relação às chapas de ferro e aço, portanto oferece boa proteção quando aplicado em camadas de 7 a 15 μm de espessura. Atualmente, os eletrólitos de zinco nos banhos galvânicos dividem-se em [20]:

- Zinco alcalino com cianeto: composto por óxido de zinco, hidróxido de sódio, cianeto de sódio e aditivos orgânicos.
- Zinco alcalino sem cianeto: composto por óxido de zinco, hidróxido de sódio e aditivos orgânicos.
- Zinco ácido: composto por cloreto de zinco, cloreto de potássio, ácido bórico e aditivos orgânicos.

Para proporcionar um aumento da resistência à corrosão todas as peças zincadas devem passar por um processo de passivação (cromatização). Para tanto, após a eletrodeposição de Zn, as peças são submersas em uma solução onde o Zn reage com o cromato formando uma película delgada de cromato de Zn insolúvel aumentando o tempo de vida útil da peça. Esse aumento de tempo de vida está relacionado também com a formulação dos passivadores e das cores obtidas. É possível a obtenção de superfícies brancas azuladas, prateadas, amareladas ou esverdeadas, amarelas do tipo iridescente, verde oliva ou preto e para cada tipo de coloração a resistência à corrosão é específica [18].

1.2.2- Eletrodeposição de Níquel

O Ni pode ser empregado pra fins decorativos e industriais. Atualmente os banhos mais utilizados são à base de cloreto, sulfato e ácido bórico que funcionam como regulador de pH da solução, ficando entre 3,5 e 4,5. Aditivos orgânicos como soluções niveladoras e molhadoras (soluções tensoativas) auxiliam na uniformidade do depósito. Os abrillantadores são adicionados para dar brilho no depósito de Ni quando empregado em peças decorativas. Para fins industriais é utilizada a mesma formulação do banho de Ni decorativo, no entanto, sem a adição de abrillantadores. Devido à excelente resistência química do Ni, ele pode ser utilizado como revestimento em reservatório e aparelhos da indústria química e alimentícia. Uma aplicação típica é a eletrodeposição de Ni em eletrodos de célula eletrolíticas para a produção de hidrogênio [20].

1.2.3- Eletrodeposição de Cobre

O Cu é um metal dúctil, de baixa dureza, com ótima condutividade elétrica, e fácil de polir. Sendo assim, a deposição eletrolítica do Cu tem um importante papel na indústria. Começa praticamente com a produção do metal que é feita pela refinação eletrolítica obtendo espessas camadas do metal. Basicamente as formulações de banhos de Cu mais conhecidas são [20]:

- Cobre ácido em base de sulfato: formulado a partir de sulfato de cobre, ácido sulfúrico e cloreto. São usados para fins técnicos (camadas de 10 a 20 μm) e decorativos (adição de abrillantadores para conferir brilho ao depósito). Entre esses se destacam:
- Cobre ácido em base flúor-borato: formulado a partir de flúor-borato de cobre, ácido flúor-bórico e ácido bórico. São usados na produção de tubos, chapas, fios e na fabricação de moldes para produção de brinquedos em geral.

- Cobre alcalino em base de cianeto: formulados a partir de cianeto de cobre e soda cáustica. São usados como uma camada de ancoragem para a eletrodeposição de outros metais como cobre ácido brilhante ou níquel brilhante e até mesmo banho de latão.

1.2.4- Eletrodeposição de estanho

A eletrodeposição de Sn é aplicada em superfícies onde se deseja boa resistência à corrosão, soldabilidade e ductilidade. Por ser um metal com baixa toxicidade, o Sn encontra a sua maior aplicação nas indústrias alimentícias, de utensílios domésticos, circuitos impressos e indústrias eletrônicas. É muito utilizada a eletrodeposição de Sn em folhas de “flanders” para a produção de latas [18].

Os banhos de Sn também podem ser divididos em banhos alcalinos e ácidos, sendo que atualmente os banhos ácidos a base de sulfato de estanho e ácido sulfúrico são os mais empregados, pois operam a temperatura ambiente e a velocidade de deposição é de 3 a 4 vezes maior que os banhos alcalinos. A grande vantagem deste banho é que adicionando aditivos orgânicos, o processo deposita camadas de Sn de alto brilho, e desta forma ele é utilizado em indústrias de bijuterias [20].

1.2.5- Eletrodeposição de cromo

A eletrodeposição de Cr é feita empregando soluções de ácido crômico que podem variar de 250 a 400 g L⁻¹ na presença de pequenas quantidades de ácido sulfúrico (2,0 g L⁻¹), que atua como catalisador para a deposição do metal. A deposição do Cr pode ser dividida em cromo decorativo e cromo duro [20].

Devido a sua cor branca azulada e sua alta refletibilidade, com excelente resistência ao embaçamento e à corrosão, ele é muito aplicado na indústria

decorativa. No entanto, sua eletrodeposição deve ser feita em superfícies que foram previamente eletrodepositadas com níquel brilhante. Somente aço inox recebe a deposição direta do Cr ficando com acabamento brilhante. Uma das características principais do Cr é a sua fácil oxidação superficial desenvolvendo um filme passivo invisível, que confere aos revestimentos de Cr uma alta resistência à corrosão [20].

2- Galvanoplastias

As indústrias de eletrodeposição de metais sempre tiveram um papel importante no crescimento industrial, econômico e no desenvolvimento de novos processos para minimizar os efeitos da corrosão.

Emprega-se o termo galvanoplastia às indústrias que trabalham com a eletrodeposição de metais nos mais variados tipos de material base. Os processos químicos aplicados em tratamento de superfícies são, em sua maior parte, constituídos de diversos estágios, tornando-se necessário o uso de sistemas de enxágue entre eles para garantir a qualidade final do produto. A sequência se inicia com a limpeza do material e termina com o material protegido. Nas sequências de eletrodeposição de qualquer metal, todos os estágios são seguidos de uma ou mais etapas de lavagem em água corrente, o que demanda consumo elevado de água durante todo o processo. As etapas de enxágue são, portanto, importantes nos processos de eletrodeposição de metais, e deste modo devemos considerá-los como parte essencial do processo. A sequência mais simples utilizada em galvanoplastia pode ser dividida nos seguintes estágios como mostra a Tabela 1[21]:

Tabela 1: Sequência simplificada empregada em processos de eletrodeposição de metais em indústrias de galvanoplastias.

Estágios	Definição
1-Desengraxamento	Limpeza do material base eliminando óleos ou graxas. Os desengraxantes são formulados com hidróxidos, silicatos, sabões e agentes tensoativos.
2-Decapagem	Remover camadas de óxido e ferrugem. O ácido clorídrico 30% v/v é utilizado para este fim e também ativa a superfície metálica para a etapa da eletrodeposição.
3-Eletrodeposição do metal	Nesta etapa, é realizada a eletrodeposição do metal que vai proteger o material base.
4-Ativação	Após a eletrodeposição, a peça é ativada em ácido nítrico 1% v/v para posterior passivação em solução crômica. Esta etapa é utilizada principalmente para a eletrodeposição de Zn(II).
5-Passivação	Soluções à base de ácido crômico. Tem como objetivo aumentar a resistência à corrosão do metal eletrodepositado. Nos processos de Zn(II) é imprescindível a utilização de passivações.

2.1- Emissão de poluentes

A indústria de galvanoplastia, desde o início da suas atividades, tem se caracterizado como altamente poluidora e grande consumidora de recursos naturais como a água. Os processos de eletrodeposição de metais geram efluentes líquidos que são provenientes das águas de lavagem ou do descarte de soluções mais concentradas cuja eficiência já tenha sido esgotada. Geralmente, estas soluções devem ser trocadas por novas, como no caso dos desengraxantes, decapantes, ativadores, passivadores, entre outras. Para os banhos galvânicos, dificilmente eles são trocados, pois através de análise química, é feita a reposição dos sais utilizados na sua composição [22].

Além dos efluentes líquidos, existem os efluentes gasosos. Eles são captados no local onde são gerados por um eficiente sistema de exaustão e encaminhados para lavadores de gases. Na torre de lavagem os poluentes contidos nos gases são absorvidos por uma solução de composição adequada que circula em contracorrente, passando os poluentes para a fase líquida, a qual é subsequente encaminhada à estação de tratamento de efluentes (ETE) [22].

Desta forma, conforme o tamanho da indústria de tratamento de superfície e dependendo do número de processos usados, pode-se gerar uma grande quantidade de poluentes que devem ser eliminados do efluente antes deste ser lançado ao corpo receptor. Na Tabela 2 está listado uma relação parcial dos produtos mais utilizados em tratamentos de superfície e os respectivos íons a que dão origem. Como se pode observar, os íons metálicos estão extensivamente presentes nos efluentes e, portanto, as indústrias de galvanoplastias são potencialmente poluidoras das bacias hidrográficas [23].

Tabela 2: Principais íons encontrados em efluentes de indústrias de galvanoplastias.

Estágios do tratamento de superfície	Produtos empregados	Íons
Desengraxante	Soda cáustica	OH^-
	Complexantes	-
	Fosfatos	PO_4^{3-}
	Cianetos	CN^-
Decapantes	Ácido clorídrico	H_3O^+
	Ácido sulfúrico	H_3O^+
	Metais	$\text{Al(III)}, \text{Cu(II)}, \text{Ni(II)}, \text{Pb(II)}$
Ativadores	Ácido clorídrico	H_3O^+
	Ácido nítrico	H_3O^+
	Metais	$\text{Cu(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Cr(VI)}, \text{Cr(III)}$
Banho de cobre alcalino	Soda Cáustica	OH^-
	Cianeto de Sódio	CN^-
	Cianeto de cobre	Cu(CN)_4^{2-}
Banho de cobre ácido	Ácido sulfúrico	H_3O^+
	Sulfato de cobre	Cu(II)
Banho de níquel	Sulfato de níquel	Ni(II)
	Cloreto de níquel	Ni(II)
Banho de estanho ácido	Ácido sulfúrico	H_3O^+
	Sulfato de estanho	Sn(II)
Banho de zinco cianídrico	Soda Cáustica	OH^-
	Cianeto de sódio	$\text{CN}^-, \text{Zn(CN)}_4^{2-}$
	Óxido de zinco	Zn(II)
Banho de zinco ácido	Cloreto de zinco	Zn(II)
	Cloreto de potássio	K^+
<i>Passivadores</i>	Cromatos	$\text{Cr(VI)}, \text{Cr(III)}$
	Fluoretos	F^-
	Ácidos	H_3O^+
Águas de lavagem		Cátions
		Ânions

2.2- Tipos de tratamento de efluentes

Existem várias técnicas que podem ser empregadas no tratamento de efluentes de indústrias de galvanoplastia para minimizar ou até mesmo eliminar os metais da água. Atualmente tratamentos com precipitação de metais são os mais empregados no setor. No entanto, outras técnicas como o uso de resina de troca

iônica e osmose reversa, estão sendo aplicadas em ETE, resultando em água de qualidade, ou seja que atenda os padrões legais vigentes no Brasil. Além destas técnicas, podemos ainda citar a ultrafiltração e a evaporação. Os métodos eletroquímicos e biológicos também estão em estudo para utilização em tratamentos de efluentes de galvanoplastia, sendo que mediante emprego de métodos eletroquímicos é possível recuperar os metais para sua reutilização [24].

A seguir, será feita uma breve descrição de algumas técnicas empregadas em tratamento de efluentes provenientes de galvanoplastias.

2.2.1- Precipitação

Como muitos metais formam sais insolúveis quando reagem com hidróxido, sulfeto ou carbonato, a técnica de precipitação é o método mais simples empregado para tratamento de efluentes de galvanoplastia, destacando-se o tratamento com hidróxido. Basicamente os efluentes são tratados com soluções de cal hidratada e soda cáustica até a formação do precipitado. A precipitação dos metais na forma de hidróxidos depende do pH e do tempo de reação. Após a reação a solução é filtrada, sendo que o sobrenadante é a solução lançada na rede de esgoto após a correção de pH (faixa de 6 a 9) e o precipitado é o resíduo contendo os metais [25].

Caso os metais estejam presentes na forma de complexos, faz-se necessário a destruição do complexo com reagentes adequados, para posteriormente precipitar os metais. Numa etapa anterior os efluentes contendo Cr(VI) são reduzidos a Cr(III) com agentes redutores adequados, anterior a precipitação com hidróxido, para a formação de Cr(III), uma vez que somente o hidróxido de Cr(III) é insolúvel.

2.2.2- Ultrafiltração

É um processo contínuo de tratamento de água, entretanto o seu uso torna-se restrito devido à baixa eficiência. Neste sistema de filtração, podem ser removidos óleos, graxas, surfactantes, ou seja, compostos orgânicos com alta massa molecular, entretanto, sais dissolvidos e metais não são eliminados por esse processo. A ultrafiltração pode ser usada em conjunto com outra técnica, como por exemplo a osmose reversa [26].

2.2.3- Osmose Reversa

Neste tipo de tratamento, o efluente passa por membranas semipermeáveis de porosidade definida que são capazes de remover a maior parte de sais e íons metálicos dissolvidos. Os metais em solução encontram-se solvatados e, conseqüentemente, as moléculas apresentam tamanho adequado para serem retidas nas membranas. A estação de efluentes operando com osmose reversa pode ser de fluxo contínuo ou em batelada e não há necessidade de adição de produtos químicos durante o tratamento [27].

2.2.4- Troca Iônica Seletiva

No tratamento de efluentes por troca iônica, o efluente a ser tratado é passado por uma resina que possui capacidade de reter os contaminantes iônicos, por exemplo, metais em solução. As resinas são polímeros sintéticos formados por macromoléculas orgânicas catiônicas ou aniônicas, que interagem com ácidos, bases e sais em meio aquoso. Essas resinas têm a propriedade de trocar os íons dissolvidos segundo uma reação de equilíbrio irreversível. Com a utilização desta técnica é possível a obtenção de águas de melhor qualidade. No entanto, deve-se evitar a passagem de efluentes muito ácidos ou básicos, o que pode deteriorar a

resina. Quando a resina atinge a exaustão (o ponto no qual todos os sítios ativos disponíveis foram substituídos), deve-se efetuar a sua regeneração. Este tipo de tratamento de efluentes em indústrias no geral, empregando resinas de troca iônicas, tem crescido ultimamente, pois a reutilização da água é de praticamente 100% [27].

2.2.5- Evaporação

Neste método, a água é evaporada, sendo que, os sais dissolvidos são coletados como resíduo e o vapor d'água é reutilizado. A utilização da técnica de evaporação no tratamento de efluentes tem elevado custo. Entretanto, para uma linha com baixo volume de descarte das águas de lavagem, este método pode tornar-se econômico, uma vez que o vapor gerado pode ser utilizado para aquecer, através de serpentinas, soluções de desengraxante, banhos de Ni, banhos de latão, entre outros [27].

Para todos os tratamentos citados anteriormente, são gerados resíduos sólidos, também chamado de lodo, que devem ser dispostos conforme a sua classificação ambiental. Essa classificação depende das concentrações de poluentes no resíduo final, podendo ser reciclado ou incinerado por empresa autorizada pelos órgãos fiscais de cada estado [25].

2.3- Tendências atuais nos tratamentos de efluentes

As empresas do setor de tratamento de superfícies, em sua grande maioria, apresentam sistemas de tratamento de efluentes operando de forma que atendam aos requisitos da legislação ambiental estadual e federal. No entanto, atualmente,

frente a questões ambientais, existe forte pressão para a redução do consumo de águas limpas e também para a reutilização das águas tratadas no processo de eletrodeposição [28].

Como foi mencionada, a técnica de precipitação dos metais, também chamada de sistema convencional, é a mais utilizada em ETE de galvanoplastia. No entanto, devido a utilização de cal, soda cáustica, metabissulfito de sódio, além de ácidos para correção de pH, os teores de sais dissolvidos na água após o tratamento são elevados. Esta água, portanto não é indicada para ser reutilizada nos processos de eletrodeposição, pois o acabamento final do depósito pode ficar comprometido. A água proveniente do efluente tratado por precipitação pode ser reutilizada em outros setores como lavagens de pisos e pátios da empresa, entre outros [29].

Para a técnica de ultrafiltração a água do efluente tratado pode ser reutilizada como água de enxágüe nas primeiras etapas do processo de eletrodeposição, no entanto, deve-se ter consciência que a sua dureza tende a aumentar e que o acúmulo de sais dissolvidos em solução pode se tornar um problema [29].

Atualmente tem crescido a implantação de ETE em galvanoplastias, empregando técnicas de resina de troca iônica e osmose reversa, onde o processo é eficiente na retenção de metais e a qualidade da água tratada obtida atende as especificações de órgãos como a CETESB e o CONAMA. Nestes casos é possível a reutilização do efluente tratado em todas as etapas de um processo de galvanoplastia sem entretanto comprometer a qualidade do metal eletrodepositado [29].

Na Tabela 3 estão apresentados as concentrações de alguns íons presentes nas águas de efluentes tratados por precipitação e por resina de troca iônica [28].

Tabela. 3: Comparativo das concentrações de alguns íons encontrados em efluentes provenientes de galvanoplastias tratados por precipitação e resina de troca iônica.

Íons encontrados no efluente tratado	Técnica de precipitação dos metais	Técnica de resina de troca iônica
	Concentração dos íons (mg L ⁻¹)	Concentração dos íons (mg L ⁻¹)
Cl ⁻	150	máx. 25
SO ₄ ²⁻	1000	máx. 25
F ⁻	10	1
CN ⁻	0,5	0,02
Cu(II)	1,5 a 2,0	0,15
Cr(VI)	0,1	0,01
Zn(II)	3 a 4	0,5
Pb(II)	0,5	0,01
Ni(II)	2,0	0,5

3- Metais Pesados - Definição

Existem diferentes critérios para a classificação de um elemento como metal pesado. Uma das definições mais comuns é que são considerados metais pesados elementos que possuem uma densidade específica maior ou igual a 5 g cm⁻³. Segundo essa classificação, os elementos do grupo 2 e dos grupos 3, 4, 5 e 6 da série de transição da tabela periódica são considerados metais pesados. Em termos ambientais a definição para metal pesado é frequentemente aplicada quando há conotações de toxicidade, incluindo nesses grupos também metais com densidade específica menor que 5 g cm⁻³, como Be, Al e alguns semi-metais como As, Se e Sb [30].

A classificação biológica dos metais pesados tem sido baseada somente na toxicidade dos metais. Muitos metais pesados são considerados elementos essenciais e podem ser macro ou micro nutrientes, dependendo da concentração em que eles são fisiologicamente requeridos para os seres vivos. A toxicidade de um metal também está diretamente relacionada à concentração, pois elementos considerados essenciais, quando em doses mais elevadas podem ser letais [30].

3.1- Toxicidade e efeitos de metais pesados na saúde humana

A preocupação em relação aos metais pesados presentes no meio ambiente é devido aos inúmeros problemas toxicológicos que podem causar aos seres humanos. A toxicidade de um metal ou composto metálico está relacionada diretamente aos níveis de concentrações máximas toleradas num organismo [31].

Basicamente a toxicidade do metal pode ser manifestada de forma aguda ou crônica. Fala-se em toxicidade aguda quando em um curto período de tempo, consegue-se abranger todos os efeitos nocivos do agente tóxico, através de uma ou algumas doses administradas. A toxicidade aguda pode ser avaliada em animais usando testes padrões e estabelecendo-se o valor da LD₅₀, que é a dose letal da substância tóxica que ocasiona a morte de 50% dos animais de experimentação, em um curto período de tempo, por exemplo, 48 ou 96 horas [32].

Embora os testes de toxicidade aguda possam ser usados para avaliar riscos de uma simples exposição a um agente tóxico em concentrações elevadas, existe uma grande preocupação ambiental com relação aos efeitos que os metais pesados possam causar quando ocorre exposição durante um longo período, mesmo em baixas concentrações desses metais. Os estudos de toxicidade crônica avaliam estes casos, embora seja difícil manter as condições necessárias em laboratório para estes testes, tendo em vista que esses estudos envolvem períodos que podem variar de 1 a 5 anos [32].

Os estudos de toxicidade de metais pesados realizados em animais, sejam por toxicidade aguda ou crônica, não podem ser extrapolados diretamente ao homem. Aparentemente a susceptibilidade de algumas espécies a toxicidade dos metais diferem consideravelmente, como é o caso da alta tolerância de ovelhas e porcos ao Cu. A maior parte dos estudos de toxicidade em humanos é proveniente de estudos epidemiológicos, geralmente através de evidências de incidentes onde ocorreu a

exposição de grupos de pessoas a um tipo de agente tóxico ou no caso metal pesado [32].

Segue abaixo uma breve descrição da toxicidade e de alguns efeitos benéficos que metais como Zn, Cu, Pb, Ni, Cr e Sn podem oferecer ao homem.

3.1.1- Zinco

O Zn é considerado um elemento essencial para o ser humano. Para um homem adulto, a Organização Mundial da Saúde (OMS) estabelece uma ingestão máxima diária de 10 a 20 $\mu\text{g kg}^{-1}$ deste metal. Entre 20 e 30% do Zn ingerido é absorvido pelo duodeno, sendo que esta proporção pode variar dependendo da quantidade de Zn, proteína e cálcio presente na dieta alimentar. A absorção deste metal é sensivelmente diminuída com a idade. O Zn tem um importante papel na síntese e metabolismo de proteínas, ácidos nucleicos e na divisão celular. O Zn tende a ser menos tóxico do que outros metais pesados e a diferença entre ele estar no nível essencial ou tóxico é grande. No entanto, há evidências de que o excesso de Zn complexa-se com a albumina e os sintomas de envenenamento por Zn(II) geralmente são caracterizados por vômitos, desidratação, náusea, dor de estômago, letargia e descoordenação muscular. A concentração máxima permitida de Zn em águas potáveis, estabelecido pela Organização Mundial da Saúde (OMS), é de 5 mg L^{-1} [32].

3.1.2- Cobre

O Cu também é considerado um elemento essencial, participando de uma variedade de processos metabólicos críticos. A ingestão máxima diária de Cu estabelecido pela OMS é de 20 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para uma pessoa adulta. A maior parte de ingestão é obtida pela dieta alimentar onde a presença de aminoácidos e citratos

aumentam esta absorção. Fibras alimentares e metais como Fe, Zn, Cd e Pb inibem a sua absorção. Apenas pequenas quantidades de Cu provêm da água potável, e estas quantidades variam conforme a dureza da mesma. Foi verificado que águas com maior dureza diminuem a absorção de Cu. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) recomenda que o limite máximo de Cu em águas potáveis seja de 1 mg L^{-1} [32].

A absorção de Cu no organismo ocorre no trato intestinal (40 a 70%), embora como o Zn, a absorção dependa da quantidade ingerida. Após a absorção o Cu passa rapidamente para a circulação sanguínea e se deposita no fígado, nos músculos e nos tecidos cerebrais. Em geral, o Cu não é considerado um metal acumulativo no organismo; o excesso é excretado via bile e o tempo de meia vida deste metal nos humanos é de aproximadamente 80 dias após a exposição. Os sintomas para toxicidade crônica de Cu geralmente são úlceras gástricas, necrose hepática, problemas renais e icterícias. No homem, efeitos carcinogênicos e mutagênicos não foram evidenciados [32].

3.1.3- Chumbo

Não se tem conhecimento de função fisiológica deste metal para o ser humano. A absorção varia com a idade e é afetada por diferentes formas com as quais o Pb se encontra. Enquanto em adultos a absorção de Pb é de aproximadamente 10%, para crianças esse valor é de 50%. A ocorrência de Pb em água potável pode ser resultado de contaminações da fonte de abastecimento. A maioria dos casos manifestos de toxicidade decorre de exposição ambiental e/ou industrial e pelos alimentos contaminados [32].

Após a absorção o Pb passa para a corrente sanguínea e se distribui nos rins e fígado. Com o tempo, o Pb deposita-se nos ossos, dentes e cabelos, dos quais aproximadamente 95% do Pb são encontrados nos ossos. Apenas pequenas

quantidades de Pb acumulam-se no cérebro. A circulação do Pb inorgânico no organismo ocorre quando ele está ligado aos eritrócitos, causando aumento da fragilidade das células e conseqüente morte das mesmas [32].

A OMS estabelece uma ingestão semanal provisória tolerável de 3,0 mg por peso corpóreo de Pb. Envenenamento por Pb é manifestado por anemia, cólicas, problemas renais, problemas de gota e encefalopatia [32].

3.1.4- Níquel

Enquanto o Ni é considerado um elemento essencial para o crescimento de alguns animais, para o homem o caráter essencial deste metal ainda não foi confirmado. De 3 a 6% da absorção do Ni é proveniente da ingestão de água. Uma vez absorvido, o Ni é transportado pela corrente sanguínea ligando-se a albumina. Durante a distribuição, o Ni complexa com aminoácidos, peptídeos, proteínas e começa a acumular nos pulmões, rim, fígado e cérebro. O elemento é rapidamente excretado através da urina ($0,7$ a $5,2 \mu\text{g L}^{-1}$) e pelas glândulas sudoríparas (até $52 \mu\text{g L}^{-1}$) e pode acumular nos cabelos (até $220 \mu\text{g kg}^{-1}$) [32].

A forma mais tóxica do Ni é quando o elemento está ligado a um grupo carbonila. A maioria dos dados epidemiológicos em relação ao envenenamento com Ni é baseada na exposição ocupacional. Sintomas de toxicidade por este metal são caracterizados por dores de cabeça, vômitos, vertigem, náusea provocando danos aos pulmões. O Ni pode causar efeitos mutagênicos quando ligado a fosfatos e bases heterocíclicas de ácidos nucleicos no lugar de outros elementos como o magnésio. Embora a inalação de Ni tem sido documentada como causadora de câncer na cavidade nasal e pulmões, há poucas evidências que sugerem que a ingestão de Ni através da água possa causar câncer. Segundo a OMS a concentração máxima de Ni admissível na água potável é de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ [32].

3.1.5- Cromo

O Cr é considerado um elemento essencial e geralmente está presente no meio ambiente como sais trivalentes pouco solúveis e de baixa toxicidade. A absorção de Cr(III) pelo trato gastrointestinal é baixa, em torno de 0,5 a 1% e a presença de alimentos retarda a sua absorção. O Cr(VI) é mais tóxico, no entanto, a sua absorção nesta forma é rara. Os maiores problemas de toxicidade são causados predominantemente pelos compostos de Cr(VI). Efeitos agudos de exposição oral incluem corrosão no trato gastrointestinal e necrose na pele, enquanto exposição crônica via inalação de compostos de Cr(VI) causam úlceras na pele e corrosão no septo nasal [32].

Efeitos localizados incluem, ainda, dermatites e alergias. O Cr(VI) é considerado carcinogênico para os mamíferos em geral. Evidências sugerem uma mutação nas células somáticas envolvendo interações do DNA. Estudos com células sangüíneas indicaram que, embora o Cr esteja na sua forma hexavalente, ele seja reduzido intracelularmente ao estado trivalente, o qual por formação de complexo exerce o efeito genotóxico. Pela OMS a concentração máxima de Cr admissível na água potável é de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ [32].

3.1.6- Estanho

O Sn é considerado um elemento essencial, sendo que a ingestão máxima diária de Sn estabelecido pela OMS é de 3,5 a 17 mg por dia para uma pessoa adulta. A maior parte deste metal é proveniente dos alimentos e a sua absorção ocorre pelo trato gastrointestinal [33].

Estudos epidemiológicos indicaram que uma intoxicação por Sn ocorre somente com a ingestão de altos níveis desse metal em concentrações acima de 4 mg kg^{-1} para uma pessoa adulta, ocasionando náusea e diarreia. Os compostos

orgânicos de Sn são considerados mais tóxicos que os sais inorgânicos. Após a absorção, o Sn pode ser encontrado no sangue, fígado e na estrutura muscular. Uma excessiva exposição a esses compostos provoca dores de cabeça e problemas visuais. Particularmente o trietilestanho pode produzir edemas cerebrais [33].

Embora muitos metais pesados tenham um papel importante na vida do ser humano, em termos ambientais os metais não são biodegradáveis e tendem a se acumular na natureza. Um dos primeiros grupos de organismos afetados por esta acumulação são as bactérias que vivem no meio aquático. Muitas delas são resistentes a altas concentrações de metais pesados e são até mesmo utilizadas em tratamentos de efluentes e esgotos. No entanto, outros organismos são mais suscetíveis a esses metais e através da cadeia alimentar, peixes podem ser contaminados e, conseqüentemente, pessoas e animais que sucedem na cadeia trófica. Sendo assim, é de extrema importância o monitoramento dos metais pesados no ambiente, seja aquático, terrestre ou na atmosfera [33].

4-Aspectos atuais relativos ao consumo de água

Nos últimos tempos, começou a haver uma preocupação mundial com relação à utilização dos recursos naturais de águas limpas. Os recursos estão se tornando cada vez mais escassos, principalmente nas regiões industrializadas e de alta densidade demográfica. Segundo a Associação Brasileira de Engenharia Sanitária (ABES), o consumo per capita de água no Brasil aumentou dez vezes desde o início do século XX, dobrou nos últimos 20 anos e tornará a duplicar nos próximos 20 anos [34].

Seja pela consciência ecológica ou pela obrigatoriedade imposta pelos órgãos ambientais, os conceitos foram repensados e surgiu a necessidade da implantação de sistemas que possibilitem racionalização e reutilização de águas dos mais diferentes tipos de empreendimentos [35].

Além da preocupação da utilização de recursos hídricos de forma correta e sem desperdício, outro fator de grande importância está relacionado com a qualidade da água potável. Como é possível a utilização da água de reuso como fonte de água potável, torna-se cada vez mais necessário o tratamento de efluentes para garantir a qualidade desta água [36].

Em relação aos metais pesados, pode-se dizer que esses estão presentes em quase todos os efluentes industriais e, em alguns casos, nos efluentes residenciais. Sendo assim, agências internacionais como a OMS, publicaram guias nos quais recomendam limites máximos de metais pesados em águas potáveis e também em ETE industriais, sendo que neste último caso os limites podem variar dependendo do tratamento posterior que será empregado nas redes de abastecimento de águas de cada cidade [37-38].

4.1- Critérios e padrões de qualidade da água em relação aos metais pesados

Os padrões de qualidade para classificar uma água como potável não são harmonizados em todos os países. Definir o limite máximo tolerável dos contaminantes na água para garantir a potabilidade da mesma é difícil, devido à falta de dados mais precisos em relação aos danos à saúde humana quando esses metais estão presentes em concentrações muito baixas. Os limites aceitáveis podem variar de um órgão regulador para outro. Por exemplo, a OMS é mais rigorosa em relação os níveis de mercúrio e cádmio na água do que a EPA [37-38].

Os padrões de água potável recomendados pela OMS estão publicados no “*Guidelines for Drinking Water Quality*” [39]. No entanto, esses critérios e limites recomendados por estas agências governamentais são utilizados meramente como referências para os órgãos competentes de cada país. Cabe às autoridades elaborar leis e regulamentos, levando em consideração os fatores econômico, social e ambiental. São estipulados limites máximos para cada metal na água potável, em águas residuais de esgotos e nas águas brutas, ou seja, aquelas que retornam aos corpos receptores [32].

4.2- Legislação Ambiental no Brasil

A legislação ambiental no Brasil começou a ser estabelecida na década de 80, quando muitos dos representantes de grupos ambientalistas passaram a participar do governo e outros setores públicos. Atualmente as leis brasileiras de proteção ambiental são internacionalmente aceitas. Foram criadas as Áreas de Proteção Ambiental, o Estatuto de Tombamento e, em 1998, foi sancionada a Lei de Crimes Ambientais, que estabelece as penas para infrações e agressões cometidas contra o meio ambiente no Brasil [40].

Com relação às bacias hidrográficas o CONAMA, criado em 1984, é o órgão responsável pela defesa dos níveis de qualidade nas águas brasileiras. Em 1986, o CONAMA estabeleceu a classificação das águas doces, salobras e salinas no território nacional, conforme descrito na Tabela 4.

Tabela 4: Divisão e classificação das águas do território brasileiro, estabelecida pelo CONAMA [41].

Classificação das águas no Brasil	UTILIZAÇÃO
ÁGUAS DOCES	
Classe especial	Abastecimento doméstico sem prévia ou com simples desinfecção.
Classe I	Abastecimento doméstico após tratamento simplificado e irrigação de hortaliças e frutas que se desenvolvam rente ao solo.
Classe II	Abastecimento doméstico após tratamento convencional e irrigação de hortaliças e plantas frutíferas.
Classe III	Abastecimento doméstico após tratamento convencional e irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras.
Classe IV	Navegação e harmonia paisagística.
ÁGUAS SALINAS	
Classe V	Recreação de contato primário, proteção de comunidade aquática e criação natural de espécies destinadas à alimentação.
Classe VI	Navegação, harmonia paisagística e recreação de contato secundário.
ÁGUAS SALOBRAS	
Classe VII	Recreação de contato primário, proteção das comunidades aquáticas e criação de espécies destinadas à alimentação.
Classe VIII	Navegação e harmonia paisagística e recreação de contato secundário.

O CONAMA ainda estabelece que efluentes, de qualquer fonte poluidora, somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente nos corpos de água, quando estiverem de acordo com o artigo 21 da resolução do CONAMA nº 20 [41] (Tabela 6). Tendo em vista esta classificação os órgãos competentes de cada estado podem enquadrar as águas e estabelecer programas de controle de poluição. Os valores máximos admissíveis dos contaminantes podem variar conforme a classificação da água, inclusive com relação aos metais pesados [41]. Na Tabela 5 podemos comparar as concentrações permitidas de alguns metais pesados para diferentes classes de águas e também comparar com os limites máximos aceitáveis de alguns metais em efluentes tratados por indústrias consideradas poluidoras.

Tabela 5: Valores máximos admissíveis de alguns metais pesados no enquadramento do CONAMA [41].

Metais potencialmente prejudiciais	Classe I e II (mg L⁻¹)	Classe III (mg L⁻¹)	Classe V (mg L⁻¹)	Classe VII (mg L⁻¹)	Efluentes tratados provenientes de fonte poluidora (mg L⁻¹)
Pb(II)	0,03	0,05	0,01	0,01	0,5
Cu(II)	0,02	0,5	0,05	0,05	1,0
Fe(II) ^a	0,3	5,0	0,3		15,0
Cd(II)	0,001	0,01	0,005	0,005	0,2
Sn(II) ^a	2,0	2,0	2,0		4,0
Zn(II)	0,18	5,0	0,17	0,17	5,0
Cr(III)	0,5	0,5	0,1	0,5	2,0
Cr(VI)	0,05	0,05	0,05	0,05	0,5
Ni(II)	0,025	0,025	0,1	0,1	2,0
Hg(I)	0,0002	0,002	0,0001	0,0001	0,01
Se(II) ^a	0,01	0,01	0,01		0,05

^a Para os metais Fe, Sn e Se não há limite máximo permitido nas águas de classe VII conforme resolução do CONAMA

4.3- Legislação Ambiental aplicada às Indústrias de Galvanoplastias no Estado de São Paulo

No Estado de São Paulo, o órgão oficial para fiscalização e controle de emissões de poluentes é a CETESB (Companhia de Tecnologia e Saneamento do Estado de São Paulo) . De acordo com a CETESB os parâmetros e limites a serem obedecidos tanto para Padrão de Emissão (efluentes líquidos), como para Padrão de Qualidade (corpos receptores hídricos) constam no regulamento da Lei do Estado de São Paulo 997, de 31/05/1976, nos artigos 18 e 19-A [12] e também na Resolução do CONAMA [41]. Sendo assim, a partir desta data tornou-se obrigatório o tratamento de efluentes gerados por galvanoplastias antes da liberação da água para rios (corpos d'água) e redes de esgoto. Foram então estipulados limites máximos dos metais e outras substâncias aceitáveis no descarte final. Na Tabela 6 podemos comparar os limites máximos permitidos pela resolução do CONAMA e na Legislação do Estado de São Paulo.

Tabela 6: Resumo da súmula dos padrões legais vigentes para efluentes líquidos no estado de São Paulo.

PARÂMETROS (mg L ⁻¹ para os metais)	Artigo 21 CONAMA 20/86 [41]	Art. 18 Regul. LEI Nº 997/76 ^a [12]	Art. 19 A Regul. LEI Nº 997/76 ^b [12]
pH	5 a 9	5 a 9	6-10
Demanda bioquímica de oxigênio	-	60,0	500,0
As ^c	0,5	0,2	1,5
Ba	5,0	5,0	-
B	5,0	5,0	-
Cd(II) ^c	0,2	0,2	1,5
Pb(II) ^c	0,5	0,5	1,5
Cu(II) ^c	1,0	1,0	1,5
CN ⁻	0,2	0,2	0,2
Cr(VI)	0,5	0,1	1,5
Cr Total ^c	-	5,0	5,0
Sn(II) ^c	4,0	4,0	4,0
Fe(II)	15,0	15,0	15,0
F ⁻	10,0	10,0	10,0
Mn(II)	1,0	1,0	-
Hg(I) ^c	0,01	0,01	1,5
Ni(II) ^c	2,0	2,0	2,0
Ag (I) ^c	0,1	0,02	1,5
S ²⁻	1,0	-	1,0
SO ₄ ²⁻	-	-	1000,0
S ⁻	1,0	-	-
Se(II) ^c	0,05	0,02	1,5
Zn(II) ^c	5,0	5,0	5,0

OBS:^a Lançamento em corpos d'água;^b Lançamento em sistemas públicos de esgoto;^c A concentração máxima permitida na soma desses elementos é de 5,0 mg L⁻¹.

5-Técnicas espectroquímicas para determinação de metais em águas e efluentes aquáticos

Os métodos de análise quantitativa para determinação de metais nos mais variados tipos de matrizes devem apresentar, entre outros fatores ou características, precisão, exatidão e principalmente sensibilidade [42]. Muitas técnicas espectroquímicas são empregadas para essas finalidades. Neste item, faremos uma

breve descrição de alguns trabalhos empregando estas técnicas nos últimos anos, para a determinação quantitativa de metais pesados em matrizes aquáticas.

A espectrofotometria é uma técnica simples com moderada sensibilidade, bastante usada para a determinação de metais de transição mediante formação de complexos que absorvem radiação na região do visível. O zincon (2-carboxi-2'-hidroxi-5'-sulfofarmazilbenzeno) tem sido empregado, há bastante tempo, para a determinação de Zn em matrizes aquáticas. O Zn forma um complexo azulado com zincon em pH alcalino [43]. Recentemente, Zn foi determinado em diferentes amostras ambientais, empregando benzilditiosemicarbazona (BDTSC) com limites de detecção de $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ [44]. Para o Cu, complexantes como negro de naftol B (NNB) reagem com este metal em pH 9, onde foram reportados limites de detecção de $5,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ para amostras de águas naturais [45]. Outro reagente que tem sido empregado na determinação de Cu é o 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina (neocuproína), que permite a determinação do metal em águas naturais com um limite de detecção de $4,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. No entanto, se houver presença de altas concentrações de Fe, o metal deve ser previamente extraído da matriz [46].

Entre os métodos espectrométricos para a determinação de metais em águas, a espectroscopia de absorção atômica (FAAS, do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*) tem sido empregada para alguns metais como Mn [47], Fe [48] e Cu [49], quando as concentrações dos analitos são maiores que $5 \mu\text{g L}^{-1}$. Melhora no limite de quantificação desses e de outros elementos pode ser alcançada com utilização prévia de técnicas de pré-concentração. O Cr(VI) foi determinado em efluentes por FAAS após a pré-concentração empregando coluna de troca iônica Dowex, onde um limite de detecção de $1,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ foi reportado [50]. Zn, Cu e Cd foram determinados em águas marítimas em concentrações abaixo de $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e Pb abaixo de $5,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$, quando foi empregada uma coluna empacotada com o ligante Muromac A-1 [51]. A extração com solvente também

pode ser utilizada para melhorar a sensibilidade do método. Por exemplo, Fe, Ni, Cr e Mn foram determinados em água potável por complexação com dietilcarbamato pentametileno e posterior extração com metil isobutil cetona (MIBK, do inglês *methyl isobutyl ketone*), obtendo-se limites de detecção entre $0,35$ e $7,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ para esses metais [52]. Também foram determinados Cr, Co e Pb em efluentes empregando o complexante propil xantato de potássio e extração com MIBK, onde foram relatados limites de detecção de $1,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ para Co, $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ para Cr e $5,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ para Pb [53]. Recentemente, Pb, Cu e Cr(VI) foram determinados em amostra de água natural através da formação do complexo metálico com pirrolidina-ditiocarbamato de amônio em coluna empacotada com poliuretano comercial e subsequente extração com MIBK. Foram relatados limites de detecção de $5,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ para Cu e Cr(VI), respectivamente [54].

A espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, (GF-AAS, do inglês *Graphite Furnance Atomic Absorption Spectrometry*) é muito empregada para a determinação de Pb em diferentes tipos de águas potável, de irrigação e efluentes de esgoto, pois apresenta sensibilidade e seletividade para este metal. As determinações, nestas matrizes podem ser diretas sem etapas prévias de pré-concentração [55]. No entanto, em águas marinhas faz-se necessário o emprego de etapas prévias de pré-concentração. O Pb pode também ser determinado por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos, (HG-AAS, do inglês *Hydride Generation Atomic Absorption Specrometry*), onde a sensibilidade é adequada para a determinação de Pb em matrizes aquáticas. Em águas naturais foi reportado um limite de detecção de $1,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ quando empregada esta técnica [56]. Para águas fluviais, o Ni foi determinado na ordem de $1,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ quando empregada extração com MIBK e análise por FG-AAS [57].

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) e também a espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado, (ICP-AES, do inglês *Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry*) são técnicas importantes, pois permitem a determinação em níveis de $\mu\text{g L}^{-1}$ e ng L^{-1} de muitos metais de forma simultânea. A amostra deve ser totalmente ionizada no plasma (temperatura de 6000 a 8000 K) antes de ser transferida aos espectrômetros de massa ou emissão atômica. A sensibilidade é maior em relação a outros métodos analíticos como a AAS. A adição de agentes quelantes é utilizada frequentemente para pré-concentrar os metais de interesse anteriormente a determinação por ICP. O Cu foi determinado em águas do mar por ICP-AES, quando pré-concentrado com ácido iminodiacético, exibindo limites de detecção na ordem de $1,25 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ [58]. Resinas de troca iônica como Amberlite, Chelex 100, Dowex frequentemente são empregadas para pré-concentrar metais como Zn, Ni, Sn, Cr, Co de águas naturais, antes da análise por ICP-AES [59]. Ainda, Co e Ni foram determinados em águas de mar através de extração com dietilcarbamato e análise por ICP-MS, com limites de detecção de $3,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ [60]. Empregando novamente ICP-AES foram determinados Zn, Pb, Cu e Cd em águas de rios, que receberam efluentes industriais [61].

Os maiores problemas para a quantificação de elementos, incluindo metais pesados, são devido a sua ocorrência quando em níveis abaixo dos limites detectáveis por muitas técnicas analíticas e, também, por efeito de matrizes, principalmente em águas marítimas. Embora os métodos de pré-concentração e extração possam minimizar estes problemas, recentemente técnicas hifenadas têm sido avaliadas. Muitas vantagens são obtidas como redução de interferentes na amostra, melhora na sensibilidade e, para alguns casos, possibilidade da análise direta das matrizes. Vaporização eletrotérmica (ETV, do inglês *Electrothermal Vaporization*), geração de hidretos, (HG, do inglês *Hydride Generation*), análise

em fluxo (FI, do inglês *Flow Injection*) e cromatografia líquida (LC, do inglês *Liquid Chromatography*) estão sendo acoplados a ICP-MS, ICP-AES e AAS [35].

Para a determinação de metais pesados, limites de determinação na ordem de ng L^{-1} foram obtidos em diferentes tipos de matrizes aquáticas. Assim, Sb, Sn e Se foram determinados pela geração de seus hidretos em águas naturais, empregando HG-ICP-MS com limites de detecção para o Sn de $4,2 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ [62]. A LC-ICP-MS tem sido usada para determinação de Cr em águas do mar com limite de detecção de $5,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ [63]. A determinação de Zn, Cu, Mn e Pb, em águas estuárias, em níveis de ppb foi realizada empregando um adsorvente (Dionex Metpac CC-1) no sistema FI-ICP-MS no intuito de minimizar a interferência de Na^+ e Cl^- da matriz. O limite de quantificação foi de $1,6 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ para os metais Zn, Cu e Mn e $4,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$ para Pb [64].

A espectrometria de fluorescência de raios-X (XRFS, do inglês *X-ray Fluorescence Spectrometry*) também tem sido utilizada para a determinação de metais em águas, onde o limite de detecção é da ordem de mg L^{-1} , quando empregado em análises diretas. Um aumento da sensibilidade pode ser conseguido com a aplicação de métodos de pré-concentração. Fe, Zn, Cu, Cr e Pb foram determinados em águas potáveis, obtendo-se limites de detecção em torno de $9,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ para os metais quando empregado o quelante Ostorb OXIN [65]. Uma pré-concentração de Cu e Pb e Hg em águas naturais através de complexação com uma mistura de carbamatos e posterior extração por MIBK, também pode ser utilizada para a determinação destes metais com XRFS [66]. O limite de detecção neste caso foi de $1,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ para Pb e Hg e $6,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ para Cu. Cr, Pb, Ti e As foram determinados em águas fluviais após a sua precipitação com hidróxido de alumínio e análise por XRFS com energia dispersiva. O limite de detecção para Pb foi de $3,7 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ e para os outros metais foi de $1,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ [67].

6- Técnicas eletroquímicas para determinação de metais em águas e efluentes

Métodos eletroquímicos têm sido extensivamente usados para determinação de vários elementos, principalmente metais, em matrizes ambientais. As técnicas voltamétricas são bastante empregadas para este fim, pois são consideradas versáteis, relativamente rápidas e de baixo custo, permitindo fazer a determinação simultânea de vários metais, com uma simples varredura de potencial [35]. Neste capítulo serão abordados alguns aspectos teóricos das técnicas de voltametria e aplicações recentes na determinação de metais em sistemas de águas e efluentes.

6.1- Voltametria

A voltametria inclui métodos eletroanalíticos onde se estuda a relação entre a corrente e o potencial durante a eletrólise de uma espécie química de interesse. Para a obtenção das medidas de corrente, utiliza-se um sistema potenciostato de três eletrodos: trabalho, referência e auxiliar. O potencial do eletrodo de referência permanece estável, enquanto a corrente em função do tempo é medida entre os eletrodos de trabalho e auxiliar, sendo este último geralmente um eletrodo de platina.

Os três eletrodos são posicionados na cela voltamétrica e imersos em um eletrólito suporte contendo o analito [68].

O eletrólito suporte é uma solução inerte no domínio de eletroatividade, sendo que geralmente a sua concentração é elevada em relação à concentração do analito e tem por finalidade minimizar a corrente de migração. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente e a curva obtida é chamada de voltamograma [68].

Com relação aos eletrodos de trabalho, existem diferentes tipos, variando desde o material empregado na sua construção, até sua morfologia e dimensões. O eletrodo mais importante usado em voltametria ainda é o eletrodo de mercúrio. Podendo ser empregado como eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE, do inglês *Hanging Mercury Drop Electrode*) ou como gota estática de mercúrio (SMDE, do inglês *Static Mercury Drop Electrode*), na qual a gota permanece imóvel na ponta do capilar e o voltamograma é registrado nessa única gota. Ainda pode ser usado na forma de filme fino de mercúrio (MTFE, do inglês *Mercury Thin Film Electrode*), sendo que, o filme é depositado eletroquimicamente em superfícies sólidas, como de platina e carbono vítreo [69]. No entanto para determinações simultâneas de metais como Zn, Pb, Cu em concentrações elevadas (acima de 10^{-6} mol L⁻¹), é comum a formação de compostos intermetálicos, prejudicando a resolução dos picos referentes aos metais de interesse.

O emprego do eletrodo de mercúrio é restrito à região catódica e, dependendo do eletrólito, pode ser empregado entre +0,3 V a -2,3 V vs. eletrodo de calomelano saturado (SCE, do inglês *Saturated Calomelann Electrode*). Nessa região de potencial ocorrem as reações eletródicas da maioria dos íons metálicos e de grande número de espécies orgânicas, o que vem a justificar o seu amplo emprego como eletrodo de trabalho nas últimas décadas em aplicações diversas. Outro fator importante com relação a este tipo de eletrodo, é que no modo gotejante ele é um eletrodo de superfície renovável, evitando problemas, entre outros, devido aos chamados envenenamentos superficiais [69].

Entre os eletrodos sólidos o de platina é um dos mais importantes. Ele pode ser empregado na região de potencial de +1,1 V a -0,5 V vs. SCE, dependendo do eletrólito suporte empregado. A platina permite avaliar espécies eletroativas que sofrem redução ou oxidação na região anódica. Outro eletrodo sólido que atua na região anódica é o de ouro, que pode ser utilizado em intervalos de potencial de

+1,5 V a -0,8 V vs. SCE. Os eletrodos de carbono vítreo permitem a determinação de espécies eletroativas no domínio de eletroatividade de +1,5 V a -1,1 V vs. SCE.

Além destes, ainda temos os eletrodos de grafite pirolítico e materiais semicondutores como estanho e óxido de índio. Mais recentemente têm sido desenvolvidos novos tipos de eletrodos de trabalho para serem usados em voltametria, tais como os eletrodos quimicamente modificados e os ultramicroeletrodos [42].

6.2- Tipos de Voltametria

A sensibilidade da voltametria está diretamente relacionada às correntes de fundo que se relacionam a corrente faradaica (corrente originada pela oxidação ou redução da espécie eletroativa de interesse). A corrente capacitiva que é uma das principais componentes da corrente de fundo surgindo devido à fenômenos relacionados à dupla camada elétrica. Quando um potencial é aplicado em um eletrodo ele adquire uma carga (modelo de um capacitor), devido ao carregamento e descarregamento da dupla camada elétrica. Como na voltametria usa-se uma varredura de potencial, a cada etapa de potencial aplicado o eletrodo apresentará esse carregamento e descarregamento da dupla camada, desenvolvendo uma corrente, que, por esta razão, é chamada de corrente capacitiva [14].

A aplicação de correntes amostradas, pulso diferencial e onda quadrada, fez com que fosse possível aumentar a sensibilidade das técnicas voltamétricas, pois permite a minimização da corrente capacitiva em relação a faradaica.

Para a voltametria de pulso diferencial, aplicam-se pulsos de potencial de amplitude definida, sobre uma rampa de potencial linearmente crescente (Figura 1A). A corrente é amostrada em vários tempos durante o tempo de vida dos pulsos, nos quais a corrente capacitiva é mínima. Os limites de detecção, em diferentes

tipos de matrizes, com a aplicação das técnicas de pulso são da ordem de 10^{-7} a 10^{-8} mol L⁻¹.

Um voltamograma típico para voltametrias de pulso está apresentado na Figura 1B, onde a corrente de pico ou limite é proporcional à concentração da espécie eletroativa do meio. O potencial de pico, é característico da substância eletroativa e, geralmente, independe da concentração do analito, e das características do eletrodo. No entanto, pode variar em função da composição do eletrólito suporte utilizado [69].

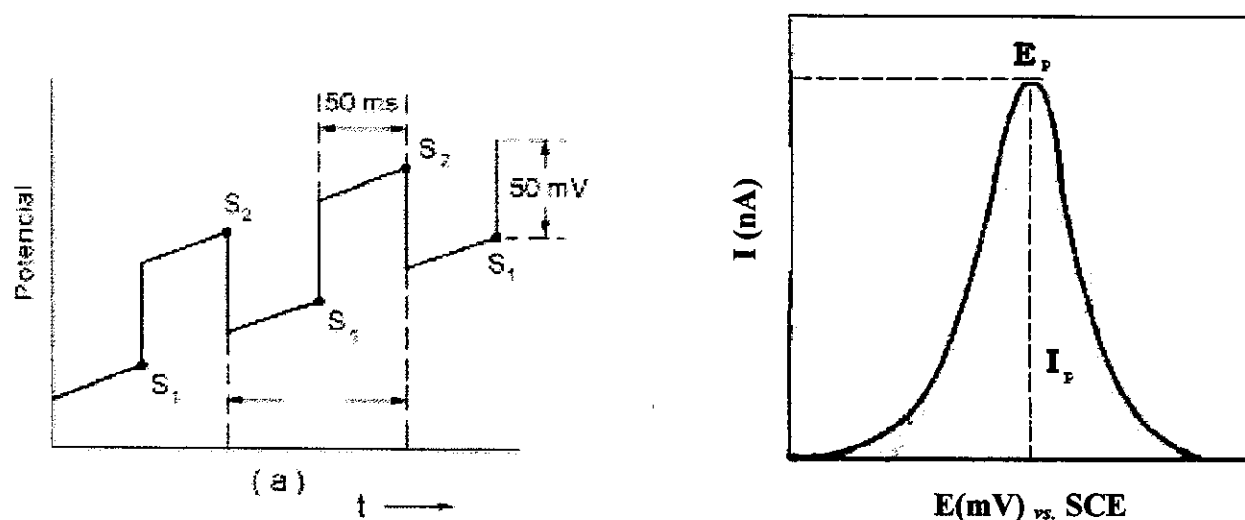


Figura 1: (A) Sinais de excitação para voltametria de pulso diferencial [14]. (B) Voltamograma típico para a determinação quantitativa de uma espécie eletroativa empregando técnicas de pulso como o pulso diferencial [69].

Na voltametria de pulso diferencial, para um processo termodinamicamente reversível e controlado por difusão, a corrente de pico (I_p) também é proporcional à amplitude de pulso. O valor da corrente aumenta em função do aumento da amplitude do pulso, aumentando a sensibilidade do método. No entanto, o aumento da amplitude de pulso também aumenta a largura do pico, reduzindo a resolução. Dois picos adjacentes não podem ser resolvidos, a menos que a amplitude do pulso

seja bem menor do que a separação entre os dois potenciais de pico. A escolha da amplitude deve ser um compromisso entre o aumento da sensibilidade e a perda da resolução ou seletividade. De um modo geral, recomendam-se 25 mV de amplitude para sistemas com transferência de um elétron e 50 mV para sistema com dois elétrons [68].

Outra técnica voltamétrica bastante empregada, com sensibilidade similar a voltametria de pulso diferencial, é a voltametria de onda quadrada. Nesta técnica aplica-se ao eletrodo de trabalho uma onda quadrada simétrica sobreposta a uma rampa de potencial de incrementos sucessivos de potencial em degraus. A corrente é amostrada duas vezes durante cada ciclo da onda quadrada, minimizando mais ainda a corrente capacitiva. A maior vantagem desta técnica é a velocidade de varredura, que pode chegar a 200 mV s^{-1} e sendo assim é obtido voltamograma com maior rapidez utilizando apenas uma gota de mercúrio como eletrodo de trabalho. No entanto, com o aumento da velocidade de varredura, ocorre um alargamento na base dos picos, e este fator pode diminuir a resolução de picos, quando ocorre determinações simultâneas de metais que tenham potenciais de pico próximos [70].

Entretanto, na análise de traços é necessário chegar a limites abaixo de $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, o que não se consegue apenas utilizando medidas voltamétricas usuais ou também chamadas de medidas voltamétricas diretas. Como já foi mencionada a corrente capacitiva não é eliminada pela forma de amostragem de corrente e sim minimizada. Assim, quando a concentração da espécie atinge a ordem de $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, a corrente faradaica torna-se pouco intensa e fica encoberta pela corrente de fundo (corrente capacitiva), chegando-se então ao limite da técnica.

Uma possibilidade de melhorar os limites de detecção é a utilização de processos de pré-concentração da substância a ser determinada, de maneira que a corrente faradaica possa aumentar, suplantando a corrente capacitiva e, assim, chegar a limites inferiores aos mencionados anteriormente. Na análise voltamétrica

a pré-concentração apresenta a vantagem de poder ser feita no próprio eletrodo de trabalho, sendo, sob este aspecto, bastante fácil e conveniente a sua utilização.

6.2.1- Voltametria de Redissolução Anódica ou Catódica

Uma das técnicas que utiliza processos de pré-concentração é a voltametria de redissolução anódica (ASV, do inglês *Anodic Stripping Voltammetry*) muito empregada na determinação de metais pesados, uma vez que vários deles podem ser depositados no eletrodo de trabalho através de eletrólise de soluções de seus íons. Nesta técnica, a etapa de pré-concentração consiste na deposição feita eletroliticamente na superfície do eletrodo, aplicando-se um potencial de deposição (E_d) pré-estabelecido, durante um determinado tempo e com agitação da solução. O tempo de deposição é escolhido em função da espécie eletroativa, ficando geralmente entre 30 e 300 s [14].

Podem ser usados eletrodos de gota pendente ou filme de mercúrio, além de eletrodos sólidos ou quimicamente modificados. Os eletrodos de mercúrio acabam sendo mais vantajosos para a determinação de metais pesados, pois muito deles formam amálgamas, produzindo sinais mais reprodutíveis do que os depósitos metálicos formados na superfície de eletrodos sólidos.

Durante a eletrólise, a corrente que flui é descrita pela equação de LEVICH:

$$I_{(t)} = 0,62 \, n \, F \, A \, D^{2/3} \, \omega^{1/2} \, \nu^{1/6} \, C_{A(t)} \quad (\text{Eq. 2.6.1})$$

onde, n é o número de elétrons transferidos durante a reação, F é a constante de Faraday, A é a área geométrica do eletrodo, D é o coeficiente de difusão, ω é a velocidade de agitação, ν é a viscosidade cinemática e $C_{A(t)}$ é a concentração do analito [14].

Tempos muito longos de deposição devem ser evitados, pois podem produzir correntes que não tenham uma relação linear com a concentração. A agitação, constante e controlada, faz com que o transporte de massa por convecção mantenha a concentração da espécie eletroativa junto à superfície do eletrodo igual a do resto da solução. Sendo assim, a quantidade de metal depositada na superfície do eletrodo é maior do que se o processo de transporte de massa fosse governado apenas por difusão. Na etapa de deposição, ocorre a redução da espécie eletroativa, em particular o metal (M^{n+}), formando amálgama $M(Hg)$, para um eletrodo de mercúrio (Eq. 2.6.2) ou, para eletrodos sólidos, depositando-se na superfície do eletrodo formando um filme metálico (M) (Eq. 2.6.3).



Após a deposição do metal, em ambos os casos, a agitação é cessada e a solução é mantida em repouso por alguns segundos, para que a concentração do metal depositado entre em equilíbrio na superfície do eletrodo.

Na etapa de redissolução, faz-se a varredura de potencial na direção anódica, na qual os metais depositados são oxidados em potenciais definidos. Na equação (Eq. 2.6.4), observamos a oxidação do metal (M) quando empregamos um eletrodo de mercúrio como eletrodo de trabalho.



Ao promover a redissolução da espécie, registra-se um voltamograma, cuja corrente de pico (I_p) é proporcional à concentração da espécie previamente

depositada na superfície do eletrodo. Na Figura 2, podemos observar um esquema ilustrando a etapa de deposição e redissolução e um voltamograma típico para a determinação simultânea de dois metais. A ASV, empregando eletrodo de mercúrio, apesar de ser uma técnica muito sensível e conveniente para a análise de traços, é restrita a metais que apresentem solubilidade no mercúrio, sendo aplicável a cerca de 30 elementos. No entanto, a técnica também é empregada a alguns compostos iônicos e algumas substâncias orgânicas, que formam compostos pouco solúveis com o mercúrio [14].

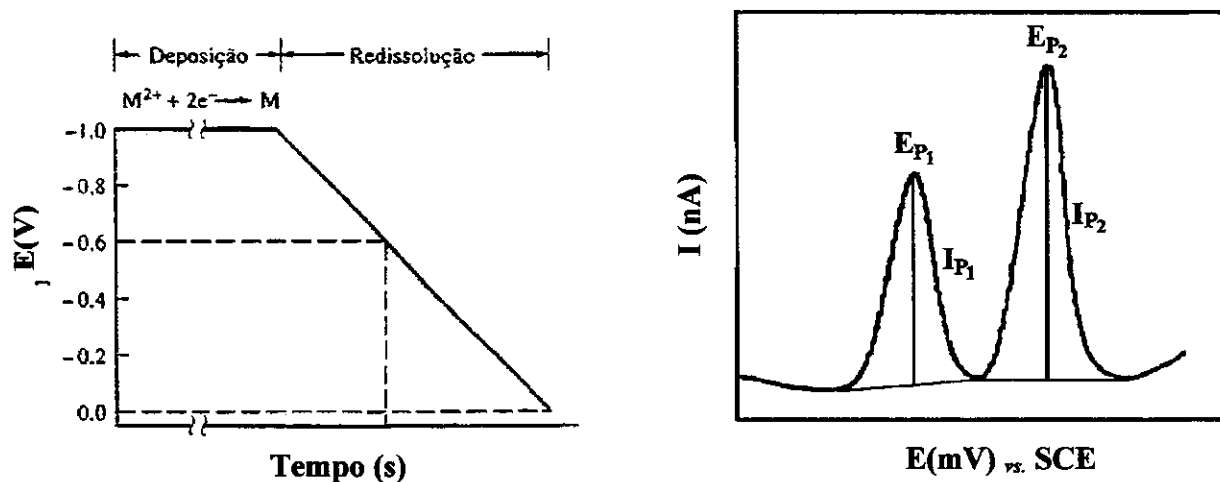
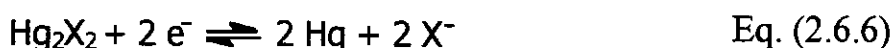


Figura 2: (A) Forma de aplicação do potencial durante a etapa de deposição e redissolução empregando DPASV para quantificação de dois metais. (B) Voltamograma obtido para a determinação simultânea de dois metais por DPASV [14].

A voltametria de redissolução catódica (CSV, do inglês *Cathodic Stripping Voltammetry*) é usada para a determinação de substâncias que formam sais pouco solúveis com os íons mercúrio do eletrodo de trabalho. A técnica consiste na polarização anódica do eletrodo em cuja superfície se deposita uma camada de um composto pouco solúvel, formada por ânions da espécie e cátions do eletrodo, seguida da eletroredução da camada depositada através da varredura de potencial

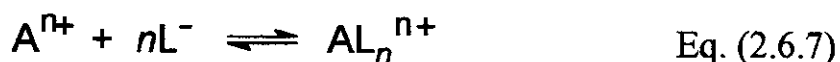
no sentido catódico. Entre as espécies que podem ser determinadas por essa técnica, a nível de traços, destacam-se As, Se, cloreto, brometo, iodeto, sulfeto, cianeto e entre outros [14].

No eletrodo de mercúrio (Hg) as etapas de deposição e redissolução para um ânion (X^-) podem ser descritas pelas reações a seguir:



6.2.2- Voltametria Adsorptiva por Redissolução

Enquanto na voltametria de redissolução anódica e catódica os compostos são acumulados por eletrólise na superfície do eletrodo, na voltametria de redissolução adsorptiva (AdSV, do inglês *Adsorptive Stripping Voltammetry*), o analito (A), na presença de um agente complexante seletivo (L), é adsorvido na superfície do eletrodo de trabalho por intermédio de um processo, que pode ser eletrolítico ou não eletrolítico. Nas equações Eq. 2.6.7 e 2.6.8 está esquematizado um processo de adsorção não eletrolítico [14].

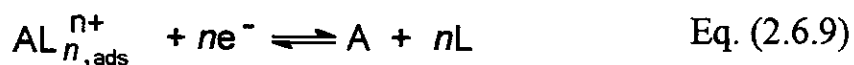


onde, ads. significa o complexo presente na superfície do eletrodo

A principal vantagem da AdSV é a alta sensibilidade, sendo especialmente adequada para a determinação daqueles metais que não são eletroativos no eletrodo de mercúrio como Pd, Ti, Co, Ni, Pt, Sb, Fe, Cr, V, U, Mo, Mn, entre outros. Pela

reação química destes elementos com um agente complexante específico gera-se a espécie a ser adsorvida na superfície do eletrodo. O processo de adsorção é espontâneo e a quantidade da espécie acumulada na superfície do eletrodo depende do material do eletrodo, solvente, pH, potencial aplicado para a deposição, tempo de deposição na superfície do eletrodo, força iônica, transporte de massa e temperatura. Como nesta técnica o processo envolvido na interface eletrodo-solução é a adsorção, não há necessidade de um tempo de repouso, como na ASV. Assim, após a pré-concentração, ocorre a redissolução, fazendo-se a varredura usualmente na direção catódica [14].

A etapa de redissolução é semelhante à CSV e ASV, onde se aplica uma varredura de potencial na direção catódica ou anódica, dependendo das propriedades redox da espécie acumulada. Cabe destacar que a redissolução pode ou não envolver a transferência de elétrons.



Quanto à sensibilidade, o limite de detecção pode chegar a valores duas ordens de magnitude menores do que àqueles obtidos por ASV. Além do eletrodo de Hg, que permite a determinação de compostos na ordem de 10^{-11} a 10^{-12} mol L⁻¹, podem ser empregados eletrodos sólidos, como eletrodo de carbono vítreo, que permitem a determinação na ordem de 10^{-8} a 10^{-10} mol L⁻¹. As propriedades adsorptivas dos compostos a serem pré-concentrados na superfície do eletrodo podem ser verificadas por voltametria cíclica, corrente alternada ou técnicas de impedância [14].

6.3- Aplicações de técnicas eletroquímicas para a determinação de metais pesados em águas e efluentes aquáticos

Nos últimos anos vários trabalhos foram publicados empregando técnicas voltamétricas e potenciométricas para determinações de metais em matrizes aquáticas. Neste tópico faremos uma breve descrição de artigos que utilizaram especificamente técnicas voltamétricas na quantificação de metais pesados em diferentes tipos de águas.

Foram monitorados simultaneamente Zn, Pb, Cu e Cd em águas intersticiais e sedimentos de vários pontos do mar Báltico por voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial (DPASV do inglês, *Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry*) empregando o HMDE. As concentrações encontradas variaram conforme o ponto de amostragem e sua proximidade com as fontes de despejos de efluentes industriais, na qual as concentrações destes metais variaram entre $0,2$ e $3,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ [71]. Em águas marítimas também foram determinados, por DPASV, Cu, Pb, Mn, Cd e Zn e, em seguida, na mesma cela voltamétrica As e Se por voltametria de redissolução catódica com pulso diferencial (DPCSV do inglês, *Differential Pulse Cathodic Stripping Voltammetry*). O eletrólito suporte empregado foi um tampão de hidróxido de amônio/cloreto de amônio e os limites de detecção ficaram em torno de $1,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ [72].

A deposição de metais na forma de complexos na superfície do eletrodo também tem sido muito empregada. Para tanto, foi determinado Cr(VI) por voltametria adsorptiva por redissolução anódica com pulso diferencial (DPAdSV do inglês, *Differential Pulse Adsorptive Stripping Voltammetry*) em amostras de águas de rio próximo a áreas industriais utilizando bipyridina (BPY) como complexante. O limite de detecção obtido neste caso foi de $8,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ [73]. Com utilização do ácido dietilenoaminopentacético (DTPA) e tempo de deposição do complexo de

60 s no HMDE, foi possível obter faixas lineares de $1,0 \cdot 10^{-9}$ a $1,0 \cdot 10^{-7}$ mol L⁻¹ para Cr total em águas marítimas [74].

Reagentes como difenilcarbazida (DFC), dimetilglioxima (DMG) e ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) também são bastante empregados para a complexação de metais. Sendo assim, foram determinados Ni e Co em águas salinas por DPAdSV utilizando DMG como complexante em tampão hidróxido de amônio/cloreto de amônio. Os limites de detecção obtidos foram de $2,0 \cdot 10^{-8}$ mol L⁻¹ para ambos os metais [75]. Outro reagente que complexa com Ni e Co é o 2-quinolinetiol. Estes metais foram determinados em águas estuárias com limites de detecção de $1,0 \cdot 10^{-9}$ mol L⁻¹ para Ni e $1,0 \cdot 10^{-8}$ mol L⁻¹ para Co, sem necessidade de pré-tratamento da amostra [76].

O emprego de eletrodo com filme de mercúrio, em muitos casos, aumenta a sensibilidade da técnica, pois a superfície de contato do eletrodo com o seio da solução é maior em relação à gota. O filme geralmente é depositado em um substrato de carbono vítreo através de uma solução de Hg(NO₃)₂. Metais como Cu, Zn, Fe e Mn foram determinados em águas naturais por DPASV com este tipo de eletrodo, sendo que foram obtidas faixas lineares entre $0,01$ a $0,1 \cdot 10^{-7}$ mol L⁻¹. Em águas marítimas foram determinados Zn, Cd e Pb por DPASV com eletrodo de filme de mercúrio e os limites de detecção foram da ordem de $1,0 \cdot 10^{-9}$ mol L⁻¹ [77].

Melhores limites de detecção são conseguidos quando microeletrodos são empregados. Foram determinados Zn, Pb, Cu e Cd em águas residuais de chuva em regiões industrializadas, utilizando DPASV com microeletrodos de carbono vítreo, platina e ouro com limites de detecção inferiores a $1,0 \cdot 10^{-11}$ mol L⁻¹ [78]. Um estudo recente foi realizado com microeletrodo de platina recoberto com Hg, para um monitoramento *in situ*, em águas sedimentares para os metais Zn, Pb e Cu. Os limites de detecção ficaram em torno de $1,0$ a $40,0 \cdot 10^{-9}$ mol L⁻¹ [79]. Em águas costeiras portuárias também foi realizado estudo empregando um conjunto de

microeletrodos de irídio, para um monitoramento *in situ* de metais, onde foram reportados limites de detecção de $0,30 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ para Pb e Cd e $50,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ para Cu [80].

Metais, em geral, também podem ser determinados por voltametria empregando eletrodos quimicamente modificados (CME do inglês, *Chemically Modified Electrodes*). Num eletrodo modificado, a superfície do eletrodo, como carbono vítreo, platina, entre outros, é alterada por processos químicos, físicos ou adsorptivos. Desta forma, é possível a obtenção de sensores bastante seletivos. Empregando a DPASV e um eletrodo de carbono vítreo modificado com difenilcarbazida e acetato de mercúrio foi determinado Sn, com um limite de detecção de $0,90 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em água potável sem pré-tratamento prévio da amostra. Ainda, foi verificado que a presença de Pb na determinação (relação 10:1) de Sn interfere na seletividade do método [81]. Com eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado com DMG e empregando a CSV foram determinados Co, Ni e Pd em águas potáveis com limites de detecção abaixo de $1,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ [82].

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

1- Medidas Voltamétricas

As medidas voltamétricas foram realizadas no aparelho Radiometer Pol 150 Polarographic Analyser (França), acoplado a um *stand* polarográfico Radiometer MDE 150 com célula de três eletrodos (França):

- Eletrodo de trabalho constituído pela gota pendente de mercúrio;
- Eletrodo de referência constituído por Ag/AgCl, KCl sat.;
- Eletrodo auxiliar: fio de platina.

O aparelho foi interfaceado a um microcomputador PC com sistema operacional Windows 95 e o programa Trace Master 5 versão X9737-2.03 (França), que permite a aquisição direta dos dados.

Parâmetros usuais referentes à técnica de voltametria de pulso diferencial como duração do pulso, amplitude de pulso e velocidade de varredura foram ajustados mediante estudos prévios, ficando assim estabelecidos:

- Duração do pulso: 40 ms;
- Amplitude de pulso: -50 mV;
- Velocidade de varredura: 20 mV s⁻¹.

A técnica utilizada para a determinação de Zn, Cu, Pb e Sn foi a voltametria de redissolução anódica, empregando a técnica de pulso diferencial (DPASV) e para os metais Ni e Cr foi empregada a voltametria de redissolução adsortiva de pulso diferencial (DPAdSV). Para os casos onde se empregou DPASV o tempo de repouso (t_r) dos metais na superfície da gota de mercúrio foi estipulado em 20 s.

O oxigênio dissolvido, nas soluções a serem analisadas por voltametria, foi removido mediante passagem de nitrogênio ultra-puro, por um período de no mínimo 10 min. Entre adições sucessivas de padrão ou amostra, o tempo de purga de nitrogênio foi de 1 min.

A agitação foi realizada empregando um agitador magnético com velocidade de 500 rpm acoplado com o *stand* polarográfico Radiometer MDE 150, com velocidade controlada pelo programa Trace Master 5 versão X9737-2.03

2- Materiais e Reagentes

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. Os sais hidróxido de sódio, nitrato de sódio, dimetilglioxima (DMG) e os ácidos cítrico e dietilenotriaminopentacético (DTPA) foram da MERCK (Alemanha). Os ácidos clorídrico e nítrico e os álcoois etanol, *n*-propanol e *i*-propanol também foram da MERCK (Alemanha). O cloreto de amônio e o hidróxido de amônia foram da ECIBRA (Brasil). As soluções foram preparadas com água purificada em sistema Milli-Q, Millipore (Brasil).

Padrões para Absorção Atômica TEC-LAB (Brasil) 1000 mg L⁻¹ de Zn, Pb, Cu, Ni, Cr, Sn, Co, Fe, Cd, Mn, Mg, As, Ag foram utilizadas como solução estoque. As soluções de trabalho foram preparadas a partir da solução estoque mediante diluição de volumes apropriados com água.

Para as medidas de pH foi utilizado um pH-metro DIGIMED DM-20 (Brasil) com eletrodo de vidro combinado com um eletrodo de referência de Ag/AgCl, KCl sat. da marca Orion (Brasil).

As adições dos volumes nas celas voltamétricas, bem como as diluições da solução estoque, foram feitas utilizando micropipetas de volume variável de 5,0 µL até 10,0 mL da marca Finn timer (Finlândia), as quais foram periodicamente calibradas.

3- Composição dos eletrólitos suporte

As composições dos eletrólitos suporte foram estudadas e otimizadas para possibilitar a determinação simultânea de um maior número de metais. Foram então realizados estudos univariados de alguns parâmetros e, também, foi utilizada a ferramentas estatísticas baseadas em estudo de planejamento fatorial, para otimizar os resultados obtidos.

O volume de eletrólito suporte na cela voltamétrica variou de 10 a 20 mL, conforme o eletrólito estudado.

As vidrarias utilizadas no experimento, inclusive a cela voltamétrica, foram lavadas com água e detergente. Em seguida, as vidrarias eram mantidas por um mínimo de 24 horas em imersão numa solução de HNO_3 6 mol L^{-1} . Antes de serem reutilizadas as vidrarias eram novamente lavadas com água destilada, seguida de uma lavagem com água purificada em sistema de Milli-Q

3.1- Eletrólito suporte para determinação de zinco, cobre e chumbo

Para as determinações de Zn, Pb e Cu foi empregado ácido cítrico como eletrólito suporte e foi realizado um estudo variando-se a concentração do ácido e o pH da solução. As concentrações estudadas do ácido cítrico foram $5,00 \cdot 10^{-2}$, $1,00 \cdot 10^{-1}$ e $2,00 \cdot 10^{-1}$ mol L^{-1} no intervalo de pH de 2 a 4. O pH das soluções foi ajustado com NH_4OH diluído.

O potencial de deposição (E_d) foi definido em -1100 mV. O tempo de deposição (t_d) dos metais neste estudo de otimização de concentração e pH do eletrólito suporte foi de 120 s. Os gráficos correntes de pico em função da

concentração de ácido cítrico em diferentes valores de pH, foram obtidos com a concentração de $1,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ para os três metais na cela voltamétrica.

Com eletrólito suporte de ácido cítrico na concentração $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH}=3$, foi realizado um estudo do tempo de deposição. Foi variado o tempo em 30, 60, 90, 120, 150 e 180 s e as concentrações de Zn, Pb e Cu nas celas voltamétricas foram $2,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Zn e Cu e $6,00 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb. O volume de eletrólito suporte utilizado para a determinação destes metais foi de 10 mL.

Após o estabelecimento da composição do eletrólito suporte em ácido cítrico $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH}=3$, foi obtido um voltamograma com soluções padrões dos três metais na concentração $5,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Zn e Cu e $3,00 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb na cela voltamétrica com t_d de 120 s e E_d em -1200 mV .

3.2- Eletrólito suporte para determinação de níquel

Para a determinação de Ni foram adicionados sobre 10 mL do eletrólito suporte de ácido cítrico $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH}=3$, 10 mL de solução tampão $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ com dimetilglioxima (DMG), ficando o pH do eletrólito entre 9 e 9,5. O potencial de deposição do complexo entre Ni e DMG foi ajustado em -800 mV .

Como a formação do complexo depende da concentração de DMG e do tampão na cela, um planejamento fatorial de dois níveis e três fatores (8 experimentos no total) foi realizado para otimizar as condições em relação à concentração do tampão $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$, da DMG e do ácido cítrico como mostra a Tabela 7.

Para a otimização das condições deste eletrólito, estes estudos foram realizados sem a presença de Zn, Pb, Cu, Sn e Cr na solução de ácido cítrico.

Tabela 7: Planejamento fatorial para otimização da composição do eletrólito suporte na determinação de Ni.

Fatores	Níveis (-)	Níveis (+)
1 - DMG (mol L^{-1})	$1,00 \cdot 10^{-4}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$
2 - $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ (mol L^{-1})	0,100 / 1,00	0,150 / 1,50
3 - Ácido cítrico (mol L^{-1})	$5,00 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-1}$

Obs.: Tempo de deposição: 60 s; Potencial de deposição: -800 mV. A concentração dos níveis é referente a 20 mL de eletrólito e a concentração de Ni na cela é $1,20 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$

O planejamento fatorial foi realizado aleatoriamente e as determinações foram realizadas em duplicata. Após a otimização do eletrólito suporte, um estudo do tempo de deposição do complexo Ni-DMG na superfície de mercúrio foi realizado variando-se esse tempo em 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105, 120 s. A concentração de Ni na cela voltamétrica, neste estudo, foi de $6,00 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. O volume de eletrólito suporte para a determinação de Ni foi de 20 mL.

Após a otimização do eletrólito em ácido cítrico $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, tampão $0,150 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{OH}/1,50 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$ e DMG $2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, foi obtido um voltamograma com solução padrão de Ni na concentração de $6,00 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ na cela voltamétrica com t_d de 60 s e E_d em -800 mV.

3.3- Eletrólito suporte para determinação de cromo

A determinação de Cr total foi realizada seguindo procedimento similar à determinação de Ni. Foram adicionados, sobre 10 mL do eletrólito de ácido cítrico $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em pH=3,0, 10 mL de uma solução contendo NaNO_3 e o agente complexante dietilenotriaminopentacético (DTPA). O potencial de deposição neste caso foi ajustado em -900 mV.

Um planejamento fatorial de dois níveis e quatro fatores foi realizado a fim de otimizar as condições do eletrólito suporte conforme apresentado na Tabela 8. Neste caso, além das concentrações dos sais, o pH do meio também pode influenciar o desempenho do eletrólito.

O complexante DTPA é solúvel em meio alcalino, sendo necessário no mínimo 0,70 g de NaOH para dissolver 1,00 g de DTPA. Sendo assim, inicialmente é feita a dissolução do complexante em NaOH para em seguida ser adicionado o NaNO_3 . O pH final da solução deve ser ajustado para 10 com NaOH, pois ao adicionarmos esta solução sobre o ácido cítrico, o pH final do eletrólito deve ficar em torno de 6. Para a otimização do eletrólito suporte, após a adição do DTPA com NaNO_3 sobre o ácido cítrico, o pH final do eletrólito suporte foi novamente ajustado, com solução de NaOH, para os valores estudados no planejamento (Tabela 8).

Tabela 8: Planejamento fatorial para otimização do eletrólito suporte na determinação de Cr.

Fatores	Níveis (-)	Níveis (+)
1 - pH	6,0	6,4
2 - DTPA (mol L^{-1})	$2,00 \cdot 10^{-2}$	$4,00 \cdot 10^{-2}$
3 - NaNO_3 (mol L^{-1})	$5,00 \cdot 10^{-1}$	$7,00 \cdot 10^{-1}$
4 - Ácido cítrico (mol L^{-1})	$5,00 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-1}$

Obs: $t_d = 30$ s, $E_d = -900$ mV. A concentração dos níveis é referente a 20 mL de eletrólito e a concentração de Cr(VI) na cela é $5,00 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

O planejamento fatorial foi realizado aleatoriamente e as determinações foram realizadas em duplicatas. Como no eletrólito para determinação de Ni, todos os estudos foram feitos com solução de ácido cítrico sem a presença dos metais Zn, Pb, Cu, Ni e Sn.

Com a composição do eletrólito definida, foi realizado um novo estudo de pH, onde este foi variado no intervalo de 5,0 a 7,0. Para este estudo o ajuste de pH também foi realizado empregando solução de NaOH. A concentração do Cr(VI) na cela voltamétrica foi de $2,50 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

O tempo de deposição foi estudado para duas concentrações diferentes de Cr(VI) na cela voltamétrica: $2,00 \cdot 10^{-8}$ e $4,00 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. O tempo de deposição foi variado em 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 70 s.

Após a otimização do eletrólito em ácido cítrico $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, NaNO_3 $7,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ e DTPA $4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 6,2 (pH obtido após a adição sobre o ácido cítrico, da solução de DTPA e NaNO_3 em pH 10) foi obtido um voltamograma com solução padrão de Cr(VI) na concentração de $4,00 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ na cela voltamétrica com t_d de 30 s e E_d em -900 mV .

3.4- Eletrólito suporte para determinação de estanho, chumbo e cobre

Para a determinação simultânea de Sn, Cu e Pb foram estudados eletrólitos compostos de duas fases: uma aquosa e outra alcoólica. A fase aquosa foi composta pelo HCl e na fase alcoólica três álcoois foram estudados: etanol, *i*-propanol e *n*-propanol.

O t_d para todos os estudos realizados foi de 120 s e o E_d foi mantido em -850 mV . Inicialmente foi realizado um estudo, separadamente para Sn, Pb e Cu, para otimizar a concentração do ácido, onde a concentração de HCl foi variada em 1,00, 1,20, 1,40, 1,60, 1,80 e $2,00 \text{ mol L}^{-1}$. As concentrações dos metais nas celas voltamétricas foram de $5,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ para Sn e Pb e $7,00 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ para Cu.

Em seguida foi realizado um estudo para definir a proporção da fase alcoólica do eletrólito. Para tanto, foram avaliadas as seguintes proporções de álcool: 20, 40, 60 80 e 90% v/v na composição do eletrólito para os três álcoois estudados. A concentração dos metais foi à mesma do estudo anterior.

Definidas a concentração da fase aquosa e proporção da fase alcoólica, foram estudadas misturas de álcoois *i*-propanol/etanol nas seguintes proporções: 10/70, 20/60, 40/40, 60/20 e 70/10% v/v, mantendo, no entanto, em 80% v/v a fase alcoólica total do eletrólito. Após a otimização da composição do eletrólito, foi realizado um estudo do tempo de deposição (60, 90, 120, 150, 180 e 210 s). O volume do eletrólito suporte foi de 10 mL. As concentrações dos metais em ambos os estudos foram de $2,50 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ para Sn e Pb e $3,50 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ para Cu, na cela voltamétrica.

Após a otimização da composição do eletrólito em HCl $1,80 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol + *i*-propanol (20 + 60 + 20 v/v/v), foi obtido um voltamograma com soluções padrões dos três metais nas concentrações de $2,50 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ para Sn e Pb e $3,50 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ para Cu na cela voltamétrica com t_d de 120 s e E_d em -850 mV .

4- Validação

As curvas analíticas (corrente de pico vs concentração do metal) foram obtidas em triplicata em todos os eletrólitos suporte estudados. Como parâmetros de validação foram avaliados: faixa linear, linearidade, sensibilidade, limite de detecção, limite de quantificação, seletividade, precisão e exatidão.

4.1- Faixa Linear e linearidade

A faixa linear é definida como a faixa de concentração onde a sensibilidade do método pode ser mantida constante e é representada pela equação da reta da curva analítica. A linearidade é expressa pelo coeficiente de correlação da equação da reta e mostra a habilidade do método em fornecer resultados que são diretamente proporcionais as concentrações do analito dentro da faixa linear da curva analítica. Para que o método tenha boa linearidade, é necessário que o coeficiente de correlação da equação da reta (r) seja superior a 0,98 [83].

Foi definida uma faixa linear para os metais em todos os eletrólitos através das curvas analíticas conforme descrito abaixo [83]:

a) Eletrólito suporte de ácido cítrico $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, pH=3: curva analítica corrente de pico vs. concentração com 10 pontos assim divididos: 3 adições de $10 \mu\text{L}$, 2 adições de $20 \mu\text{L}$, 3 adições de $30 \mu\text{L}$ e 2 adições de $50 \mu\text{L}$. As soluções dos padrões empregadas na construção das curvas foram de $5,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para Zn e Cu e para Pb foi de $2,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. O volume inicial do eletrólito suporte foi de 10 mL .

b) Eletrólito suporte de ácido cítrico $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, tampão NH_4OH $0,150 \text{ mol L}^{-1}$ / NH_4Cl $1,50 \text{ mol L}^{-1}$ e DMG $2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$: curva corrente de pico vs. concentração com 10 pontos de uma solução de Ni padrão de $1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ assim divididos: 2 adições de $10 \mu\text{L}$, 4 adições de $20 \mu\text{L}$, 2 adições de $40 \mu\text{L}$ e 2 adições de $60 \mu\text{L}$. O volume inicial do eletrólito suporte foi de 20 mL .

c) **Eletrólito suporte de ácido cítrico $5,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, NaNO_3 $7,00 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ e DTPA $4,00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 6,2:** curva analítica corrente de pico vs. concentração construída com 10 pontos de uma solução de Cr(VI) padrão de $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ assim divididos: 2 adições de $10 \mu\text{L}$, 4 adições de $20 \mu\text{L}$, 2 adições de $40 \mu\text{L}$ e 2 adições de $60 \mu\text{L}$. O volume inicial do eletrólito suporte foi de 20 mL .

d) **Eletrólito suporte de HCl $1,80 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol + i-propanol (20 + 60 + 20 v/v/v):** curva analítica corrente de pico vs. concentração construída para cada metal com 10 pontos assim divididos: 4 adições de $10 \mu\text{L}$, 2 adições de $20 \mu\text{L}$, 2 adições de $40 \mu\text{L}$ e 2 adições de $80 \mu\text{L}$. As soluções dos padrões empregadas na construção das curvas foram de $5,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para Sn e Pb e para Cu foi de $2,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. O volume inicial do eletrólito suporte foi de 10 mL .

4.2- Sensibilidade

A sensibilidade é um parâmetro que descreve como a resposta (intensidade de corrente no potencial de pico) varia em função da concentração dos analitos. Pode ser expressa pelo coeficiente angular da reta obtida a partir da regressão linear da curva analítica [83].

4.3- Limite de detecção e limite de quantificação

O limite de detecção (LOD do inglês, limit of determination) foi calculado segundo a definição da IUPAC, na qual o LOD é derivado da menor quantidade mensurável que pode ser detectada com razoável certeza para um dado procedimento analítico. A aplicação de procedimentos estatísticos em uma curva

analítica fornece uma expressão para o cálculo LOD em função da concentração do analito:

$$LOD = \frac{ks_b}{m} \quad \text{Eq. (3.4.1)}$$

onde m é o coeficiente angular da reta obtida da curva, s_b a estimativa do desvio padrão da curva e k , uma constante estatística. O uso de $k = 3$, permite um nível de confiança de 99,8%, para uma medida assumindo distribuição normal.

O limite de determinação ou quantificação (LOQ do inglês, limit of quantitation) é considerado como o limite mais baixo para medições quantitativas precisas de um analito, é então calculado assumindo o uso de $k = 10$. Foram obtidos os limites de detecção e determinação para todos os metais [83]. O LOD e LOQ foram calculados através das equações das retas obtidas das curvas analíticas, para os metais em todos os eletrólitos suportes.

4.4- Seletividade

A seletividade depende de quanto o método é indiferente à presença de espécies que possam vir a interferir na determinação do analito. Para análises voltamétricas uma mistura do analito (A) com um interferente (i), pode ocasionar sobreposição de picos e a seletividade do analito (S_A) pode ser calculada pela seguinte expressão [84]:

$$S_A = 100 \left(1 - \frac{I_i}{I_A} \right) \% \quad \text{Eq. (3.4.2)}$$

onde I_i é a intensidade de corrente do analito após a adição do interferente e I_A é o sinal de corrente do analito nas mesmas condições operacionais. A seletividade do

analito (S_A) é dada em porcentagem da variação da corrente de pico do analito. Neste trabalho a seletividade foi avaliada através do estudo de interferentes (4.1.1).

4.1.1- Estudo de Interferentes

Foi realizado um estudo de interferentes em todos os eletrólitos suporte utilizados no trabalho. A concentração dos interferentes foi cerca de, 10, 50 e 100 vezes maiores que concentrações de $1,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para Zn, Pb, Cu, Sn, Ni e Cr. Somente o ânion SO_4^{2-} , foi estudado numa concentração 50, 100 e 200 vezes a concentração dos metais.

As diluições para as espécies Co, Fe, Cd, Mn, Mg, As, Ag, foram feitas a partir de solução padrão de Absorção Atômica TEC LAB (Brasil) 1000 mg L^{-1} . Foi estudada a interferência de alguns ânions. Para tanto, foram preparadas a partir de sais de sódio grau analítico (ECIBRA-Brasil), soluções estoque de 1000 mg L^{-1} de CN^- , SO_4^{2-} , S^{2-} , SO_3^{2-} e F. As diluições necessárias partiram destas soluções. Também foi realizado um estudo da interferência que pode ocorrer em relação a presença dos metais Zn, Pb, Cu, Ni, Sn e Cr em cada eletrólito suporte aplicado.

4.5- Precisão

A precisão (repetibilidade e reprodutibilidade) é o parâmetro que avalia a proximidade entre várias medidas efetuadas em uma amostra. Pode ser estimada através do coeficiente de variação (estimativa do desvio padrão relativo). Para todas as determinações efetuadas neste trabalho, como construção das curvas analíticas, estudo de interferentes e análise de amostras de efluentes, os resultados foram obtidos em triplicatas e a estimativa do desvio padrão foi então calculada [82].

A repetibilidade é quando resultados independentes são obtidos utilizando o mesmo método, para análise da mesma amostra, no mesmo laboratório, pelo mesmo analista, utilizando o mesmo equipamento, em um curto espaço de tempo. Neste trabalho a precisão inter-ensaio ($n = 5$, em diferentes dias) foi avaliada empregando solução padrão para todos os metais em uma concentração referente ao ponto central para a faixa de concentração das curvas analíticas construídas [83].

a) Eletrólito suporte de ácido cítrico $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, pH=3: Concentração de $6,00 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ para Zn e Cu e concentração de $3,50 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ para Pb na cela voltamétrica.

b) Eletrólito suporte de ácido cítrico $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, tampão NH_4OH $0,150 \text{ mol L}^{-1}$ / NH_4Cl $1,50 \text{ mol L}^{-1}$ e DMG $2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$: Concentração de Ni de $1,00 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ na cela voltamétrica.

c) Eletrólito suporte de ácido cítrico $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, NaNO_3 $7,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ e DTPA $4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 6,2: Concentração de $1,00 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ para Cr.

d) Eletrólito suporte de HCl $1,80 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol + i-propanol (20 + 60 + 20 v/v/v): Concentração na cela voltamétrica de $1,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ para Sn e Pb e de $3,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ para Cu.

4.6- Exatidão

A exatidão expressa como os resultados obtidos se aproximam do valor verdadeiro. Pode ser determinada por (i) comparação dos resultados obtidos pelo novo método com os obtidos por um método de referência; (ii) análise de material de referência certificado ou (iii) teste de recuperação [82].

Neste trabalho, para todas as amostras foi realizado teste de adição de padrão e a exatidão do método proposto foi avaliada mediante comparação com método de

referência, que foi a espectrometria de absorção atômica, que é o método padrão empregado pela CETESB. A comparação dos métodos foi realizada para cinco amostras assim divididas: 3 amostras referentes a empresa A, 1 amostra referente a empresa B e a amostra referente a água de poço. A análise empregando o método padrão foi realizado por um laboratório de análises terceirizado. Para os resultados obtidos em ambos os métodos foi aplicado o teste “t” pareado.

5- Coleta de amostras de efluentes

As amostras foram coletadas em duas empresas de galvanoplastias com ETE distintas. Na empresa (A) foram coletadas 10 amostras referentes a um tratamento convencional (precipitação dos metais) e na empresa (B) 3 amostras referentes a um tratamento empregando coluna de troca iônica. Também foi analisada uma amostra de água de poço localizado na empresa (A). As amostras foram acondicionadas em frascos plásticos com tampa e armazenadas a 4 °C até a análise.

5.1- Coleta das amostras na empresa A

As amostras foram coletadas em uma empresa localizada na cidade de Itu, no interior do estado de São Paulo, diariamente e representavam uma compostagem de toda a água tratada durante um período de trabalho. A cada 1 hora foi realizada uma coleta de uma alíquota de 100 mL de água tratada. No final do período de 8 horas foi obtida uma amostra representativa de toda a água do dia.

5.2- Coleta das amostras na empresa B

As amostras obtidas (1 L) foram referentes a três dias distintos de um tratamento de efluente por coluna de troca iônica. Cada amostra corresponde a 1000 L de efluente tratado. A empresa está localizada em Sorocaba, no interior do Estado de São Paulo.

5.3- Coleta da água de poço na empresa A

A amostra foi coletada diretamente em um poço semi-artesiano com profundidade de 33 metros localizado na empresa de galvanoplastia de Itu. O poço foi escavado em 2002 e fica distante, aproximadamente, 30 metros do setor de produção da empresa.

6- Pré-tratamento das amostras de efluentes

Devido à presença de possíveis aditivos orgânicos, para as amostras de efluentes das empresas de galvanoplastias foi necessário um pré-tratamento anterior a análise voltamétrica. O tratamento foi otimizado da seguinte forma: numa alíquota de 100 mL de amostra foram adicionados 10 mL de hipoclorito de sódio e a solução aquecida (60 a 70 °C) durante 2 a 3 minutos. Em seguida, foram adicionados 10 mL de peróxido de hidrogênio 30% (v/v) e a solução foi aquecida à temperatura de ebulição até redução do volume inicial pela metade. Após isso, foram adicionados 5 mL de HCl concentrado, e a solução foi mantida em ebulição por mais 5 minutos. Após o tratamento, a solução foi resfriada e o volume completado com água purificada em sistema de Milli-Q para o volume inicial de

100 mL. Durante todo o processo de pré-tratamento o sistema foi mantido sob agitação. Para a amostra de água de poço, não foi necessário um pré-tratamento, apenas foi acidificada a solução com algumas gotas de HCl concentrado.

7- Análise das amostras de efluentes pelo método proposto

As análises das amostras de efluentes ficaram assim definidas:

- 1- As 14 amostras foram divididas em dois grupos de 7 amostras.
- 2- Para os dois grupos de amostras, foi realizado o pré-tratamento em triplicata como descrito no item 6.
- 3- No primeiro grupo (amostras 1 a 7), foram determinados simultaneamente Zn, Pb e Cu e em seguida no mesmo eletrólito, Ni. O Cr e o Sn foram determinados separadamente em eletrólitos suporte distintos como indicado no Fluxograma I (Figura 3).
- 4- No segundo grupo (amostras 8 a 14), foram determinados simultaneamente Zn, Pb e Cu e, em seguida, no mesmo eletrólito, Cr total. O Ni e o Sn foram determinados separadamente em eletrólitos suporte distintos como indicado no Fluxograma II (Figura 4).

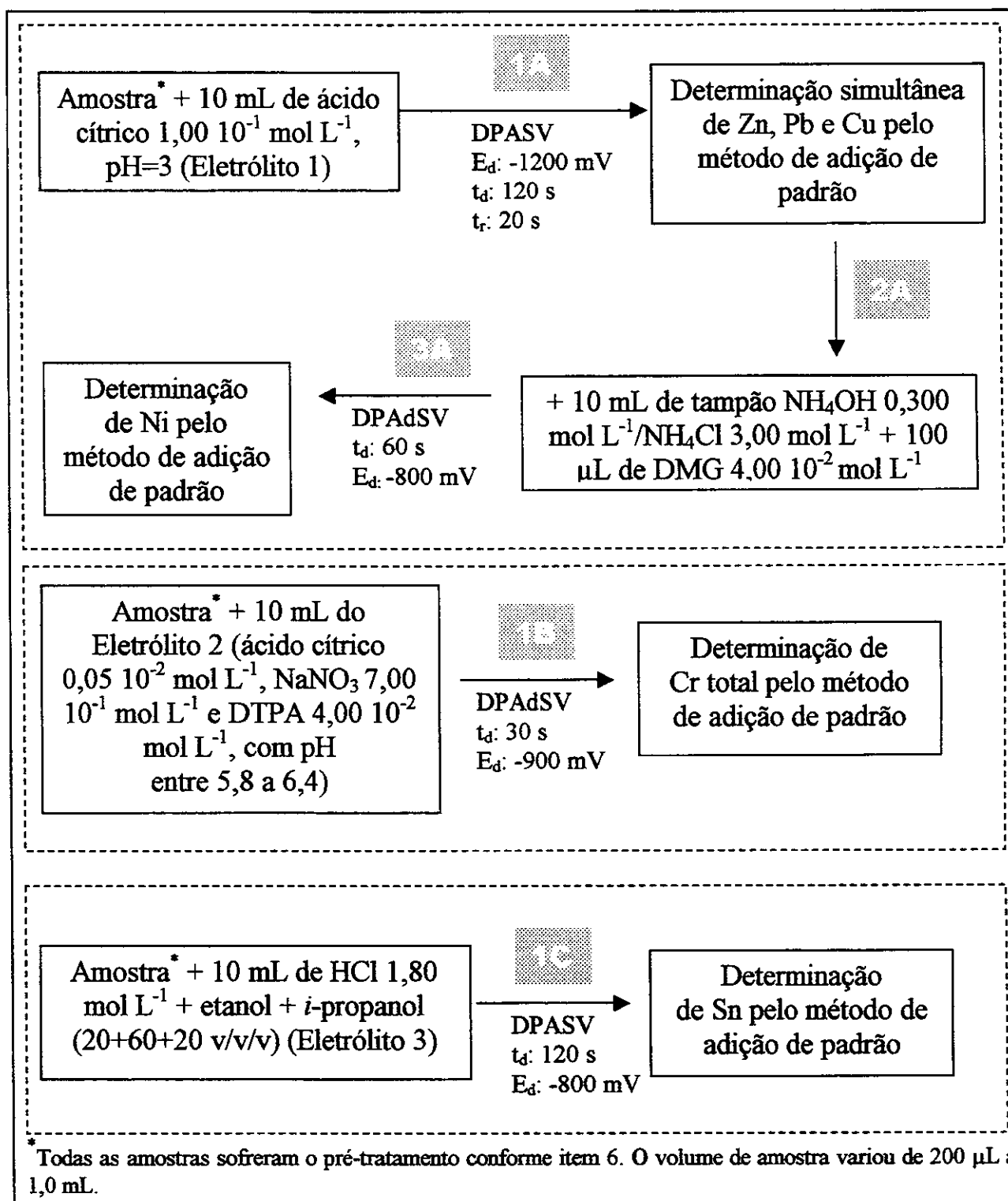


Figura 3: Fluxograma I referente ao roteiro empregado para a análise das amostras 1 a 7. As letras A, B e C indicam análises em celas diferentes.

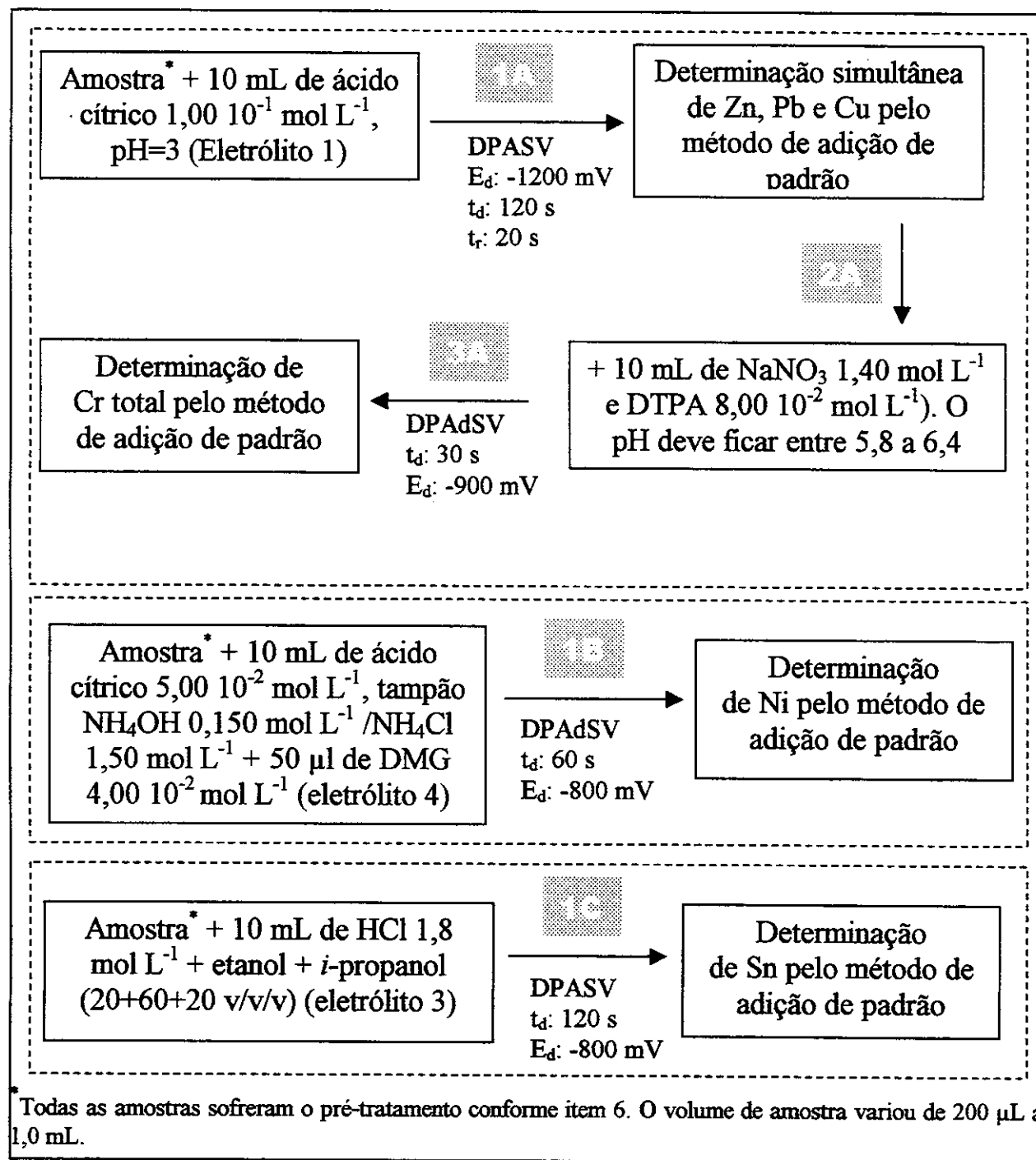


Figura 4: Fluxograma II referente ao roteiro empregado para a análise das amostras 8 a 14. As letras A, B e C indicam análises em celas diferentes.

O método usado para a quantificação dos metais nas amostras de efluentes foi o de adição de padrão. As curvas foram construídas com um ponto referente à amostra e três pontos referentes às adições de padrões de concentrações conhecidas. Os cálculos foram realizados pelo método de adição de padrão contido no programa Trace Master 5 versão X9737-2.03.

Como as determinações foram feitas em triplicata, foi determinada a estimativa do desvio padrão e o intervalo de confiança da média com probabilidade de 95%.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

1- Considerações Gerais

Como já foi relatado no capítulo II, para a quantificação de metais ao nível 10^{-9} a 10^{-10} mol L⁻¹ é usual o emprego de técnicas voltamétricas em matrizes aquáticas, como também em plantas, sedimentos, alimentos, entre outros [85-88]. No entanto, para a voltametria possibilitar a análise de traços, além da escolha da técnica voltamétrica, é de fundamental importância a seleção adequada do eletrólito suporte.

Com a escolha adequada da composição do eletrólito suporte é possível aumentar a sensibilidade do método através de uma maior intensidade de corrente no potencial de pico do analito, além de possibilitar a melhora da resolução dos picos quando presente mais de um metal na amostra e, conseqüentemente, a própria seletividade. Alguns fatores como estabilidade do eletrólito em relação à flutuações de pH, concentrações dos sais ou soluções, aliados ao emprego de sais com alto índice de pureza contribuem para um aumento na sensibilidade. Ainda, podemos salientar que a escolha de eletrólitos suportes para análises de rotina em laboratórios industriais, geralmente requer sais ou soluções de fácil acesso comercial, tanto com relação ao preço como pela disponibilidade dos mesmos no mercado.

A determinação de Zn, Pb, Cu, Ni, Cr e Sn simultaneamente em um mesmo eletrólito suporte não é possível empregando a voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial (DPASV), pois metais como Ni e Cr, por apresentarem baixa solubilidade no mercúrio, não depositam diretamente na superfície do mercúrio (formação de amálgama com o Hg) [89, 90]. O Sn e Pb nos eletrólitos aquosos, apresentam potenciais de pico muito próximos, dificultando a identificação simultânea destes metais [91].

Tendo em vista essas considerações, o trabalho foi dirigido com o objetivo de analisar um maior número de metais no menor número de etapas experimentais tendo como prioridade: (i) análise de todos os metais em um único eletrólito; (ii) análise consecutiva de metais sem troca completa do eletrólito suporte e (iii) com troca do eletrólito suporte, quando (II) não for possível. Os parâmetros principais avaliados foram: técnica voltamétrica, composição do eletrólito suporte (tipos de sais, pH e concentração), potencial de deposição e tempo de deposição.

2- Determinação de zinco, chumbo e cobre

Na literatura, podemos encontrar diversos trabalhos onde são relatadas as determinações simultânea de Zn, Pb e Cu por DPASV, empregando, geralmente, eletrólitos suportes de caráter fortemente ácido [71, 91, 92], como também em solução tampão amônio com pH entre 8 e 9 [93, 94]. Outras soluções como citrato de amônio [95-96], sulfeto de sódio [97], acetato de sódio [98] também têm sido empregadas como eletrólito suporte para a determinação destes metais.

Com base nos estudos mencionados acima, foram avaliados sais de citrato ou acetato como eletrólito suporte para a determinação simultânea de Zn, Pb e Cu.

Tendo em vista a solubilidade dos metais no mercúrio, a técnica selecionada foi a DPASV.

Devido ao fato da solução de acetato ter apresentado alguns picos nos voltamogramas do branco alguns picos, ou seja, presença de interferentes e, também, por não apresentar boa repetibilidade para a intensidade de corrente de pico referente ao Cu, foi escolhido o ácido cítrico para os estudos subseqüentes. Este ácido permitiu a obtenção de voltamogramas com baixas correntes de fundo, livres de interferentes e foi, portanto, também utilizado na segunda etapa do estudo como componente de outros eletrólitos suportes para a determinação de Ni e Cr.

Zn, Pb e Cu produzem potenciais de picos distintos em soluções de ácido cítrico, quando aplicado um potencial de deposição em -1200 mV. No entanto, um aumento de sensibilidade é conseguido quando alguns parâmetros são otimizados. Inicialmente, foi realizado um estudo da dependência da corrente de pico em relação à variação da concentração do ácido cítrico e do pH. Os resultados estão apresentados na Figura 5.

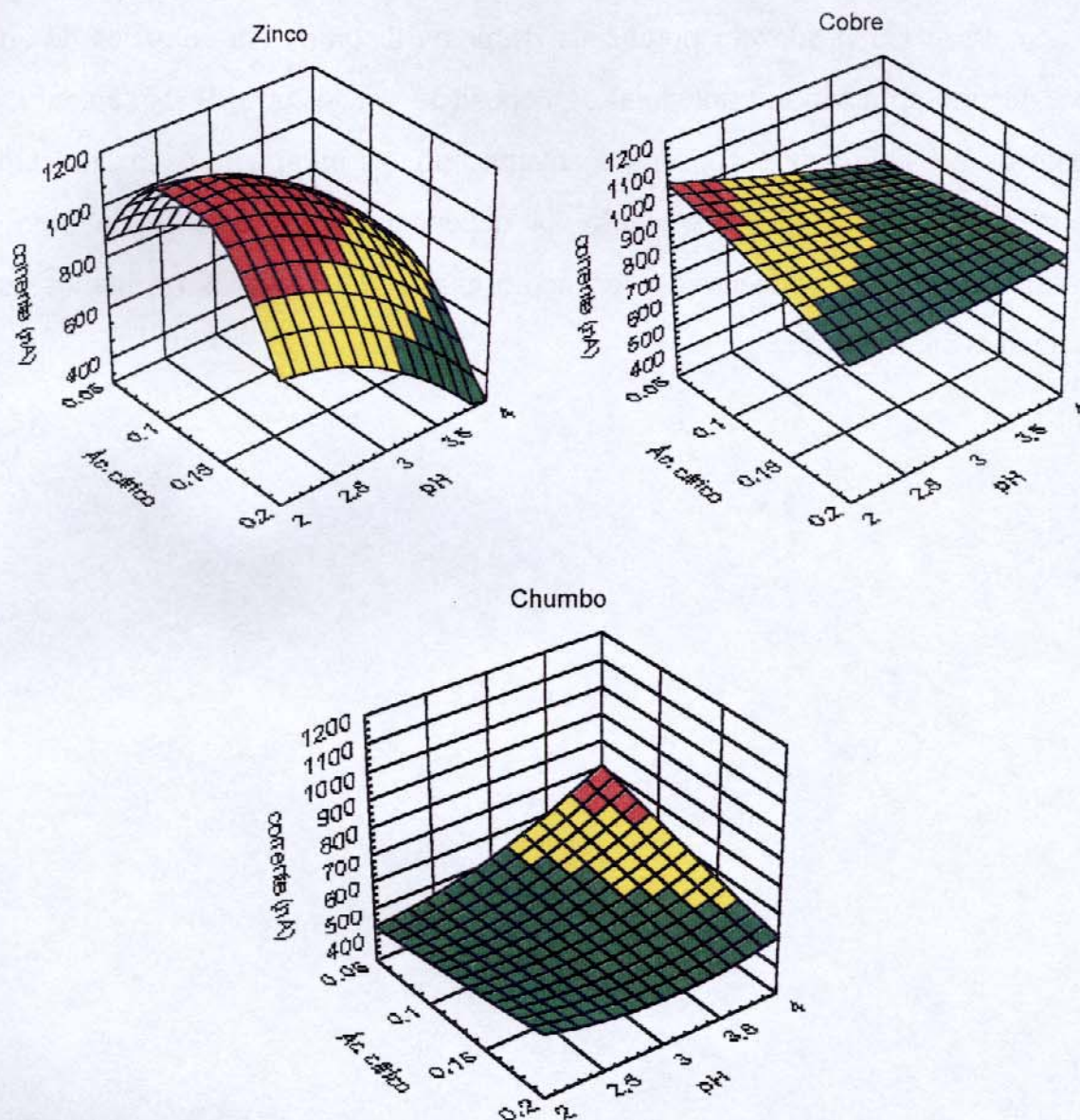


Figura 5: Superfície de resposta para o estudo da corrente de pico (I_p) para Zn, Pb e Cu em função da concentração de concentrações de ácido cítrico e diferentes pH. Concentração de $1,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Zn, Cu e Pb na cela voltamétrica. Técnica: DPASV; Condições experimentais: E_{in} : -1200 mV; E_{fin} : -180 mV; E_d : -1200 mV, t_d : 120 s, t_r : 20 s, ΔE : -50 mV e v : 20 mV s^{-1} .

Analisando as superfícies de resposta da Figura 5, observou-se que a corrente de pico decorrente do processo redox dos metais é influenciada tanto pela concentração do ácido cítrico como da concentração hidrogeniônica do meio. O estudo do pH foi realizado no intervalo de 2 a 4, pois para pH entre 1-1,5 o pico do

Cu sofre diminuição significativa devido ao favorecimento da corrente anódica causada pela oxidação do mercúrio em potencial próximo a 100 mV. Outro fator observado foi que o potencial de pico é função do pH, sendo deslocado para potenciais mais negativos à medida que o pH aumenta. Esse deslocamento também ocorre à medida que a concentração do ácido cítrico aumenta, no entanto, é menos significativo como pode ser verificado na Tabela 9. O deslocamento de E_p para potenciais mais negativos para o Pb e Cu em função do pH pode ser explicado pela formação de complexos com citrato, onde a espécie dissociada do citrato depende do pH (H_3cit $pK_{a1} = 3,13$; $pK_{a2} = 4,76$; $pK_{a3} = 6,40$) [104].

Tabela 9: Variação de E_p para Zn, Pb e Cu em eletrólitos suportes de ácido cítrico em diferentes concentrações e pH.

	Zn E_p (mV)	Pb E_p (mV)	Cu E_p (mV)
Ácido cítrico $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$			
pH 2	-972	-358	30
pH 3	-972	-384	10
pH 4	-990	-438	-52
Ácido cítrico $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$			
pH 2	-974	-364	34
pH 3	-976	-396	-5
pH 4	-1014	-436	-52
Ácido cítrico $2,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$			
pH 2	-974	-370	28
pH 3	-980	-402	-8
pH 4	-985	-438	-54

Em relação ao ácido cítrico, nas concentrações acima de $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ ocorre uma diminuição acentuada da corrente de pico para Zn, enquanto para Cu a diminuição da I_p é pouco pronunciada. Já para o Pb a variação da concentração do ácido influencia pouco na I_p deste metal, no entanto, é observado um aumento da corrente quando o pH do eletrólito suporte é mais elevado. Os melhores resultados

para Zn foram obtidos na concentração do ácido cítrico $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ entre pH 2 e 3. Para o Cu os melhores resultados são obtidos com ácido cítrico $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 2 a 3 e para o Pb foi verificado um aumento na altura do pico, com ácido cítrico $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em pH=4. No entanto, para a determinação simultânea de Zn, Cu e Pb, será utilizado o eletrólito de ácido cítrico $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em pH=3.

Com as condições do eletrólito em relação à concentração do ácido cítrico e pH do meio otimizadas foi feito um estudo para definir o tempo de deposição dos metais na superfície do eletrodo de trabalho. O tempo foi variado em 30, 60, 90, 120, 150 e 180 s. Os melhores resultados foram obtidos com tempo de deposição de 120 s (Figura 6). Para tempos maiores do que 120 s, a corrente de pico passou a independender do tempo de deposição, isto provavelmente é devido a ocorrência de saturação na superfície do eletrodo pelos metais e, conseqüentemente, aplicando tempos menores que 120 s a sensibilidade na determinação destes metais era diminuída.

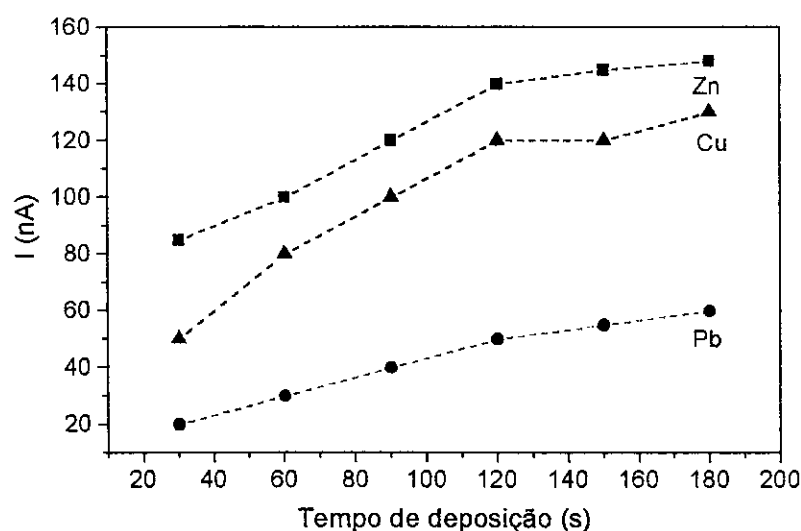


Figura 6: Efeito do tempo de deposição dos metais na gota vs. corrente de pico. Concentração de $2,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Zn e Cu e $6,00 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb na cela voltamétrica em eletrólito suporte de ácido cítrico $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, pH=3. Técnica: DPASV; Condições experimentais: E_{in} : -1200 mV; E_{fin} : -180 mV; E_d : -1200 mV, t_r : 20 s, ΔE : -50 mV e v : 20 mV s^{-1} .

Na Figura 7, está apresentado um voltamograma nas condições otimizadas quanto à composição do eletrólito suporte e tempo de deposição. Os potenciais de pico obtidos foram de -975 mV, -396 mV e -5 mV para Zn, Pb e Cu, respectivamente.

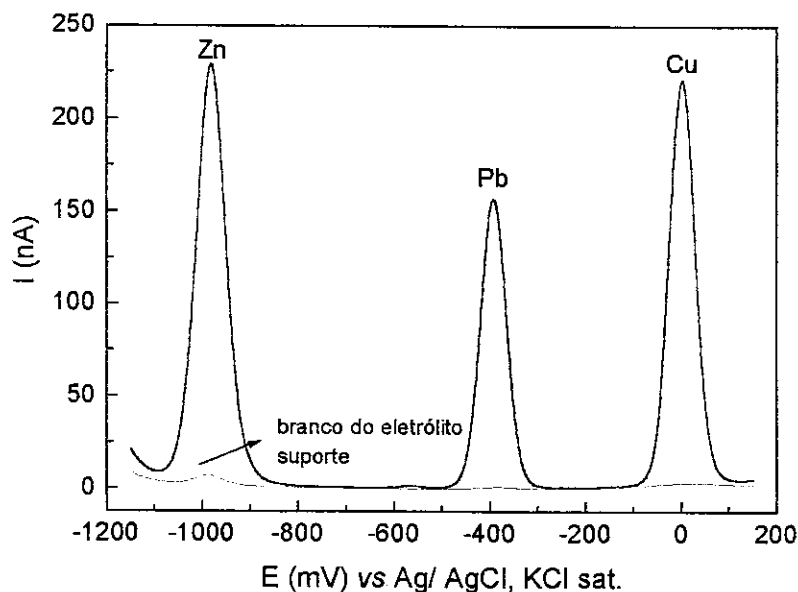


Figura 7: Voltamograma obtido para solução padrão de Zn, Pb e Cu no eletrólito suporte de ácido cítrico $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH}=3$. Concentração de $5,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Zn e Cu e $3,00 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb na cela voltamétrica. Técnica: DPASV; Condições experimentais: $E_{\text{in}}: -1200 \text{ mV}$; $E_{\text{m}}: -180 \text{ mV}$; $E_{\text{d}}: -1200 \text{ mV}$, $t_{\text{d}}: 120 \text{ s}$, $t_{\text{r}}: 20 \text{ s}$, $\Delta E: -50 \text{ mV}$ e $v: 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Uma vez otimizada a composição do eletrólito suporte, foram construídas as curvas de corrente de pico em função da concentração de Zn, Cu e Pb (Figura 8).

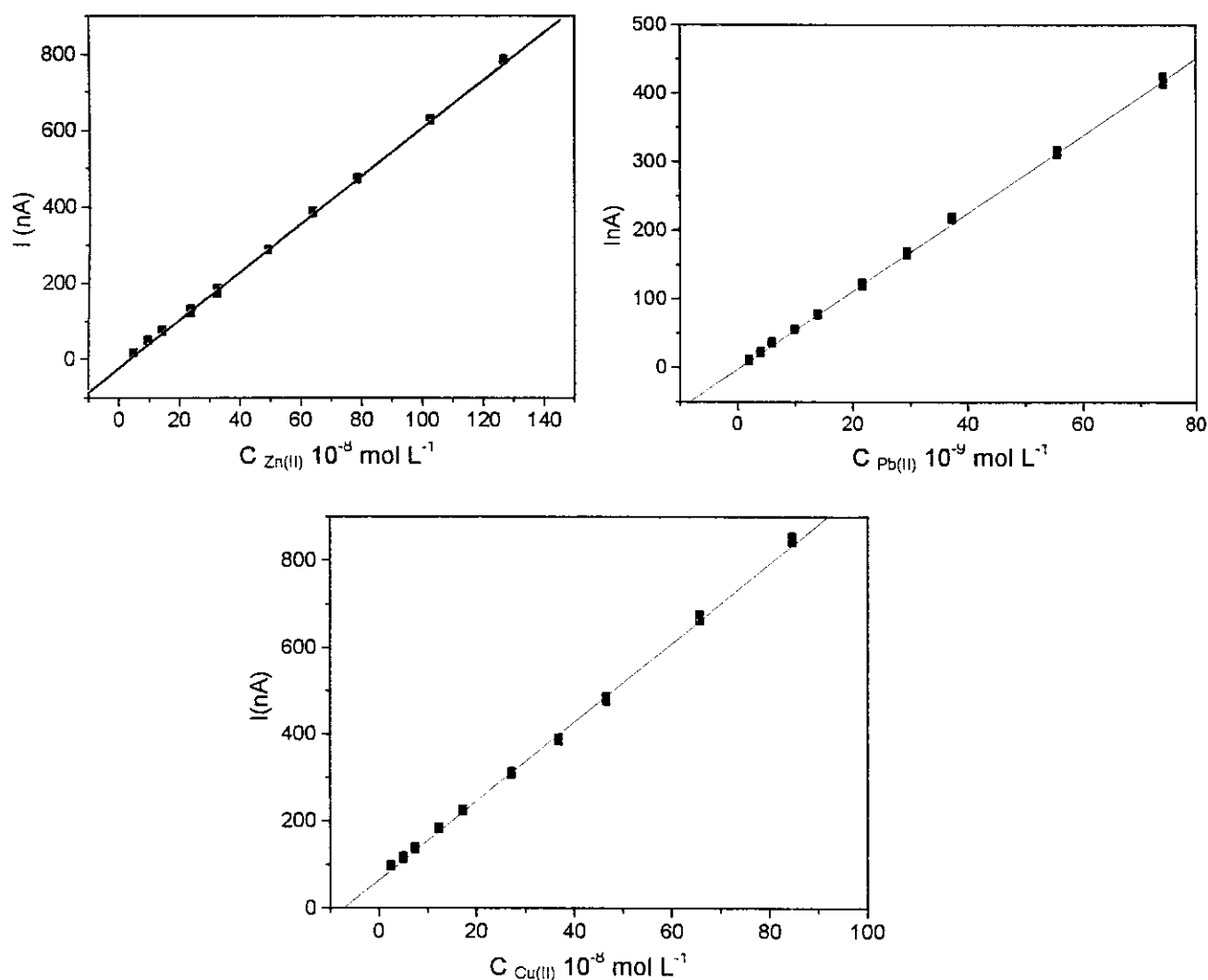


Figura 8: Curvas analíticas correntes de pico vs concentração de Zn, Pb e Cu. Eletrólito suporte de ácido cítrico $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, pH=3. Técnica: DPASV; Condições experimentais: E_{in} : -1200 mV; E_{fin} : -180 mV; E_d : -1200 mV, t_d : 120 s, t_r : 20 s, ΔE : -50 mV e v : 20 mV s $^{-1}$.

Os parâmetros analíticos calculados pelas curvas analíticas estão listados na Tabela 10. Observou-se que foi possível obter limites de detecção mais baixos para os três metais neste eletrólito quando comparados com outros eletrólitos suporte relatados na literatura [93, 97], na qual os limites de detecção ficaram na ordem de $5 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Sendo assim o eletrólito desenvolvido neste trabalho para a determinação simultânea de Zn, Pb e Cu apresenta melhores resultados

Cabe ainda salientar que os coeficientes de correlação, estimativa dos desvios padrão e, conseqüentemente, limites de detecção e determinação calculados são referentes à obtenção das curvas em triplicatas para os seis metais estudados. Devido à possibilidade de se obterem extensas faixas lineares para determinação de metais empregando métodos voltamétricos, os valores máximos das faixas lineares obtidas neste trabalho não estão necessariamente relacionados com o término da faixa linear e sim com a faixa de trabalho. Como os primeiros pontos obtidos para as faixas lineares de todos os metais estudados estarem abaixo do limite de quantificação, foi considerado como primeiro ponto da faixa o próprio limite de quantificação.

Tabela 10: Parâmetros analíticos para a determinação voltamétrica de Zn, Pb e Cu em eletrólito suporte de ácido cítrico $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, pH=3.

Parâmetros	Zn	Pb	Cu
Faixa Linear* (mol L ⁻¹)	9,80 a $125 \cdot 10^{-8}$	6,10 a $74,1 \cdot 10^{-9}$	8,80 a $125 \cdot 10^{-8}$
Linearidade (r)	0,9997	0,9996	0,9996
$s_{y/x}$	6,36	3,47	6,46
Sensibilidade (A mol L ⁻¹)	$0,630 \pm 0,003$	$5,70 \pm 0,03$	$0,570 \pm 0,003$
LOD (mol L ⁻¹)	$2,90 \cdot 10^{-8}$	$1,80 \cdot 10^{-9}$	$2,65 \cdot 10^{-8}$
LOQ (mol L ⁻¹)	$9,80 \cdot 10^{-8}$	$6,10 \cdot 10^{-9}$	$8,80 \cdot 10^{-8}$

*Faixa linear de trabalho

$s_{y/x}$: Estimativa do desvio padrão da curva

LOD: Limite de detecção

LOQ: Limite de quantificação

Na primeira etapa foram determinados simultaneamente Zn, Pb e Cu por DPASV em eletrólito de ácido cítrico $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, pH=3 e a partir deste eletrólito foi realizado um novo estudo para que, na etapa seguinte, fossem determinados os outros metais de interesse. No entanto, não foi possível a determinação de todos os metais em apenas duas etapas.

Foi realizado um estudo para que na segunda etapa fossem determinados simultaneamente Cr, Ni e Sn por voltametria de redissolução adsorptiva de pulso diferencial (DPAdSV), tendo em vista a baixa solubilidade dos metais no mercúrio. Complexantes como o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), o ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA) e a dimetilglioxima (DMG) foram avaliados. Não foi observado pico, na faixa de trabalho de -700 mV a -1300 mV, com o EDTA. Já com o emprego da DMG, em meio tamponado com amônia, foi obtido um pico em -1000 mV referente ao Ni e, com o DTPA, na presença de nitrato e acetato em pH 6,2, foi obtido um pico em -1250 mV referente apenas ao Cr. Para o Sn não foi obtida resposta com estes complexantes adicionados ao eletrólito suporte.

Sendo assim, foram realizados estudos com a finalidade de determinar na primeira etapa Zn, Pb e Cu em ácido cítrico pH=3. Subseqüentemente, adicionando DTPA, acetato e nitrato com pH ajustado em 6,2, seria determinado o Cr. Em seguida, um ajuste do pH para 9-9,5, mediante adição de tampão $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$ e DMG, seria determinado o Ni.

No entanto, esse procedimento não permitiu a obtenção de resultados satisfatórios, pois mesmo obtendo pico definido para o Cr, não foi possível a determinação do Ni, através do seu complexo com o DMG. O Ni em meio alcalino também se complexa com o DTPA, mesmo quando presente a DMG. O DTPA como um ligante octadentado liga-se ao Ni formando um complexo de estrutura dodecaédrica mais estável do que a DMG ($\text{pK}_d \text{Ni-DTPA} = 20,5$ e $\text{pK}_d \text{Ni-DMG} = 17,0$) [99]. Embora ocorra a formação do complexo entre o Ni e o DTPA em solução, o mesmo não é eletroativo no domínio de eletroatividade em questão.

Desta forma, primeiramente foram determinados Zn, Pb e Cu e, subseqüentemente, Ni sem que houvesse a necessidade da troca completa do

eletrólito. Para o Cr, foi estudado outro eletrólito suporte. Nos itens 3 e 4 deste capítulo serão discutidos estes eletrólitos.

3- Determinação de níquel

O Ni também pode ser determinado por voltametria de pulso diferencial empregando eletrólito suporte em meio básico tamponado [100]. Entretanto, para concentrações abaixo de 10^{-8} mol L⁻¹, o Ni geralmente é determinado mediante uso da voltametria adsortiva por redissolução, na qual ocorre o acúmulo do Ni, no eletrodo de trabalho, com um complexante eletroativo. Dentre os agentes complexantes na voltametria, a DMG é bastante empregada, pois é formado um complexo estável com Ni em solução com pH acima de 9 [82, 90, 101, 102].

Para a determinação do Ni neste trabalho, foi estudada a adição de tampão amônio e o complexante DMG sobre o eletrólito de ácido cítrico empregado para a determinação de Zn, Pb e Cu. Após a determinação simultânea de Zn, Pb e Cu, era adicionado, na mesma cela voltamétrica, o tampão amônio com o complexante, o potencial e o tempo de deposição eram ajustados e o voltamograma registrado.

Foi realizado um planejamento fatorial para avaliar se o ácido cítrico interfere no funcionamento do tampão amônia e também determinar as melhores concentrações do tampão e do complexante deste eletrólito para a determinação de Ni. O planejamento fatorial aplicado foi de dois níveis e três fatores (planejamento 2³) com concentrações previamente estipuladas para o ácido cítrico, tampão NH₄OH/NH₄Cl e a DMG, como mostrado na Tabela 11.

Tabela 11: Fatores, níveis e respostas obtidos para o planejamento fatorial 2^3 proposto para a otimização do eletrólito suporte.

Fatores	(-)			(+)	
1- DMG (mol L^{-1})	$1,0 \cdot 10^{-4}$			$2,0 \cdot 10^{-4}$	
2- $\text{NH}_4(\text{OH})/\text{NH}_4\text{Cl}$ (mol L^{-1})	0,100/1,00			0,150/1,50	
3- Ácido cítrico (mol L^{-1})	$5,00 \cdot 10^{-2}$			$1,00 \cdot 10^{-1}$	
Ensaio/ Fatores	1 DMG	2 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$	3 Ácido cítrico	Respostas médias ^a	Desvio Médio ^b
1	-	-	-	23,5	1,6
2	+	-	-	58,5	1,5
3	-	+	-	164,0	2,0
4	+	+	-	422,0	5,0
5	-	-	+	13,2	0,7
6	+	-	+	28,0	0,7
7	-	+	+	79,2	1,5
8	+	+	+	132	1,5

^a Intensidade de corrente em nA (n=2) ^b desvio médio para 2 determinações em nA.

Foi avaliada, então, a intensidade da corrente de pico obtida para o Ni, em -975 mV. Em todos os experimentos, não foi observado deslocamento de potencial de pico em função da variação da composição do eletrólito suporte. Com base nos resultados, foi efetuada a análise matemática para os efeitos principais e secundários utilizando o programa FATORIAL para modelagem dos dados obtidos [103]. Na Tabela 12, estão os efeitos calculados para este planejamento.

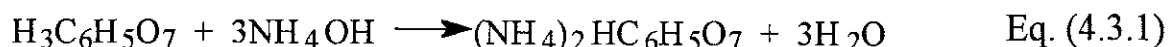
Tabela 12: Efeitos calculados e seus erros padrões para o planejamento fatorial 2^3 empregado para a otimização do eletrólito na determinação de Ni.

Efeitos	Estimativa do efeito ($\pm EP$)		Efeitos	Estimativa do efeito ($\pm EP$)	
Média ^a	115	$\pm 0,4$	Interações de 2 fatores		
Efeitos Principais			12	65,3	$\pm 0,8$
1 DMG	90,1	$\pm 0,8$	13	-56,4	$\pm 0,8$
2 NH ₄ OH/NH ₄ Cl	168,5	$\pm 0,8$	23	-83,5	$\pm 0,8$
3 Ácido cítrico	-103,9	$\pm 0,8$	Interações de 3 fatores		
			123	-46,2	$\pm 0,8$

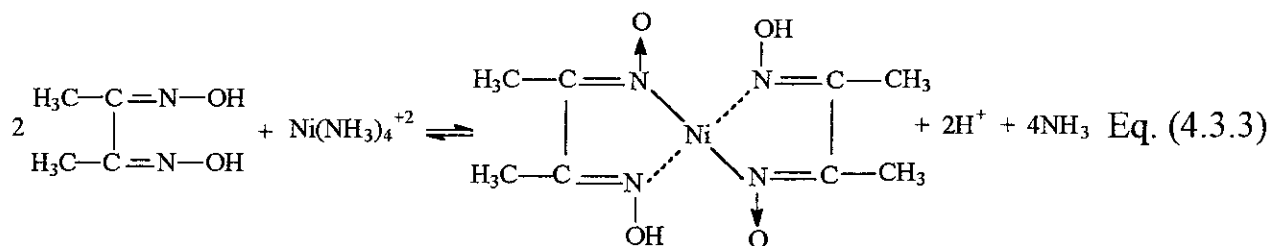
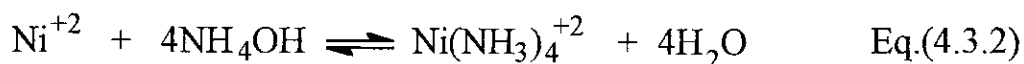
A resposta dos ensaios realizados foi em duplicata (n=2).

^b Erro Padrão (EP) = $\sqrt{V(\text{efeito})}$, onde V(efeito) é calculado a partir da estimativa conjunta da variância $s^2 = ((v_1 s_1^2) + \dots + (v_g s_g^2)) / (v_1 + \dots + v_g)$.

A partir dos dados apresentados na Tabela 12 é possível observar que os efeitos principais e suas interações são significativos e que a interpretação dos dados deve ser feita conjuntamente. O ácido cítrico na concentração mais elevada diminui a intensidade de corrente do pico do complexo $\text{Ni}(\text{DMG})_2$, mas na presença da concentração mais elevada do tampão amônio este efeito é minimizado. Provavelmente o tampão amônio inicialmente neutraliza o ácido cítrico formando citrato de amônio (Eq. 4.3.1), que é um sal solúvel no meio, para então tamponar o meio elevando o pH entre 9,0-9,3 [104]:



Quando a amônia estiver em excesso, o Ni forma um complexo com a mesma e a formação do complexo entre o Ni e a DMG é favorecida como mostram as equações abaixo [104]:



O agente complexante também exerce maior influência quando a concentração do tampão for mais elevada, ou seja, aumentando a concentração do complexante, nos níveis estudados, foi possível aumentar a sensibilidade do método para a determinação de Ni. A composição ótima do eletrólito para a determinação de Ni ficou assim estabelecida: ácido cítrico $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, tampão NH_4OH $0,150 \text{ mol L}^{-1}/\text{NH}_4\text{Cl}$ $1,50 \text{ mol L}^{-1}$ e DMG $2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

O planejamento fatorial foi realizado com tempo de acumulação de 60 s. No entanto, com as condições otimizadas do eletrólito foi feito um estudo do tempo de deposição. Na Figura 9 observou-se uma dependência linear entre a corrente de pico e o tempo de deposição até 90 s. Como foram obtidos bons resultados com 60 segundos de deposição do complexo $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ na superfície de Hg, as amostra de efluentes foram analisadas nestas condições.

Na Figura 10 está apresentado um voltamograma característico obtido para uma solução padrão de Ni nas condições estabelecidas em relação à nova composição do eletrólito suporte e tempo e potencial de deposição definidos. O potencial de pico para Ni é de -975 mV.

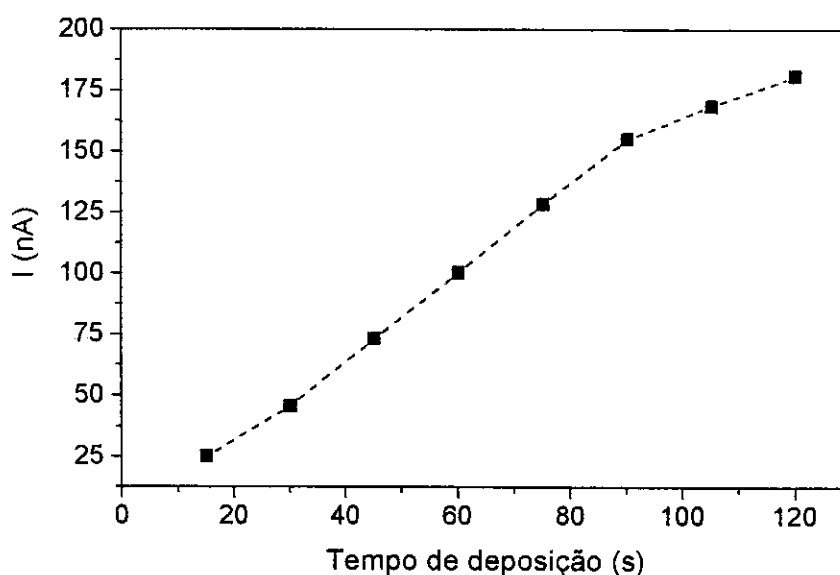


Figura 9: Estudo do tempo de deposição do complexo $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ na gota de mercúrio vs. corrente de pico obtida. Concentração de Ni final na cela voltamétrica: $6,00 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Eletrólito composto de: ácido cítrico $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, tampão NH_4OH $0,150 \text{ mol L}^{-1}/\text{NH}_4\text{Cl}$ $1,50 \text{ mol L}^{-1}$ e DMG $2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Técnica: DPAdSV; Condições experimentais: E_{in} : -800 mV; E_{fin} : -1150 mV; E_d : -800 mV, ΔE : -50 mV e v : 20 mV s^{-1} .

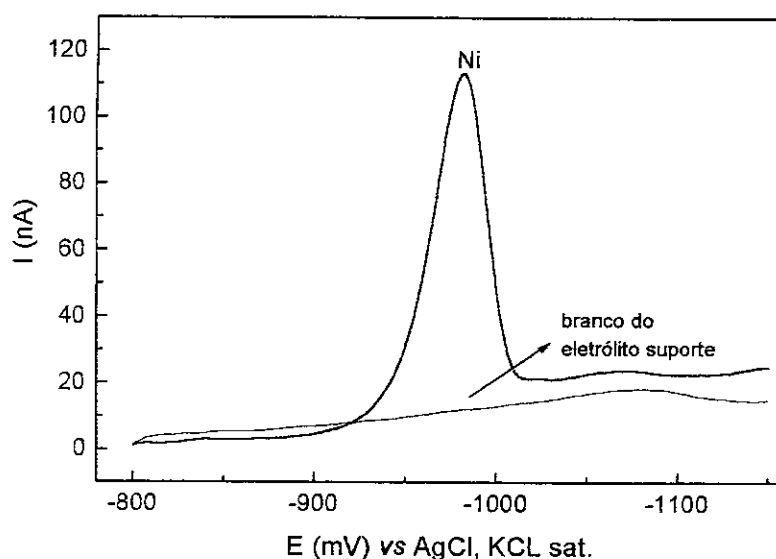


Figura 10: Voltamograma de pulso diferencial em eletrólito composto de: ácido cítrico $5,00 \cdot 10^{-2}$ mol L^{-1} , tampão NH_4OH $0,150$ mol L^{-1}/NH_4Cl $1,50$ mol L^{-1} e DMG $2,00 \cdot 10^{-4}$ mol L^{-1} . Concentração de Ni final na cela voltamétrica: $6,00 \cdot 10^{-8}$ mol L^{-1} . Técnica: DPAdSV; Condições experimentais: E_{in} : -800 mV; E_{fin} : -1150 mV; E_d : -800 mV, t_d : 60 s, ΔE : -50 mV e v : 20 mV s^{-1} .

Após otimização das condições experimentais foi construída a curva analítica corrente de pico vs. concentração com uma solução padrão de Ni (Figura 11) e foram, então, calculados os parâmetros analíticos listados na Tabela 13. O limite de detecção calculado ($2,56 \cdot 10^{-9}$ mol L^{-1}) para esta nova composição do eletrólito, está na mesma ordem de grandeza, quando comparado com trabalhos na literatura que apresentam faixa de $5,00$ a $8,00 \cdot 10^{-9}$ mol L^{-1} para este metal [90, 101]. Além do aumento da corrente de pico os resultados também foram analisados em função da resolução e repetibilidade do sinal analítico.

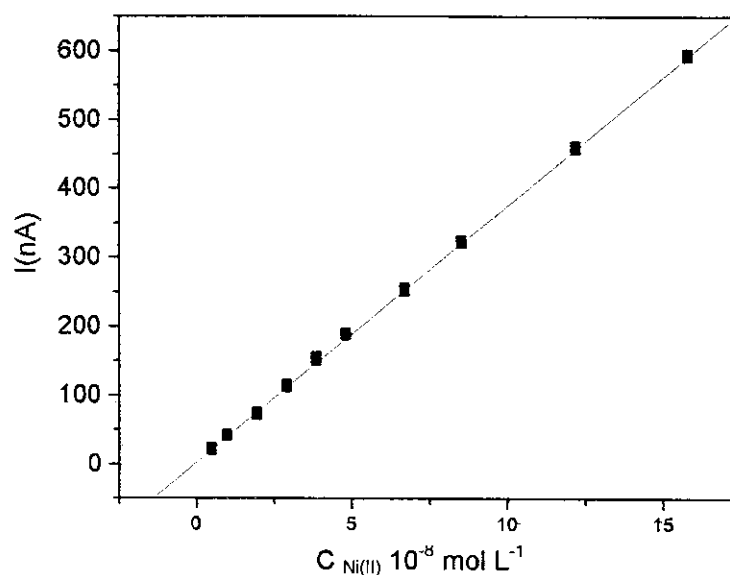


Figura 11: Curva analítica corrente de pico vs concentração de Ni. Eletrólito de suporte composto de: ácido cítrico $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, tampão NH_4OH $0,150 \text{ mol L}^{-1}/\text{NH}_4\text{Cl}$ $1,50 \text{ mol L}^{-1}$ e DMG $2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Técnica: DPAdSV; Condições experimentais: E_{in} : -800 mV; E_{fin} : -1150 mV; E_d : -800 mV, t_d : 60 s, ΔE : -50 mV e v : 20 mV s^{-1} .

Tabela 13: Parâmetros analíticos para a determinação voltamétrica de níquel em eletrólito de ácido cítrico $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, tampão NH_4OH $0,150 \text{ mol L}^{-1}/\text{NH}_4\text{Cl}$ $1,50 \text{ mol L}^{-1}$ e DMG $2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Parâmetros	Ni
Faixa Linear* (mol L^{-1})	$0,860 \cdot 10^{-9}$ a $15,0 \cdot 10^{-8}$
Linearidade (r)	0,9998
$s_{y/x}$	3,20
Sensibilidade (A mol L^{-1})	$3,74 (\pm 0,01)$
LOD (mol L^{-1})	$2,56 \cdot 10^{-9}$
LOQ (mol L^{-1})	$8,55 \cdot 10^{-9}$

*Faixa de aplicação no trabalho

$s_{y/x}$: Estimativa do desvio padrão da curva

LOD: Limite de detecção

LOQ: Limite de quantificação

4-Determinação de Cr

O Cr em meio aquoso existe principalmente na forma de complexos de Cr(III), como $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ e também Cr(VI) nas formas $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Devido à toxicidade diferenciada do elemento em função do seu estado de oxidação é importante a especiação do mesmo. Estudos revelam que, em grandes centros industriais, os níveis de Cr total encontrados em amostras de águas chegam a ser superiores a $200 \mu\text{g L}^{-1}$, o que requer procedimento de monitoração [105].

Na voltametria de pulso diferencial, Cr total pode ser determinado em eletrólito de KCl e também em tampão de $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$. No entanto, os potenciais de pico do elemento ficam muito próximos ao potencial de redução do solvente, limitando o método voltamétrico. O Cr também pode ser determinado em eletrólitos de NaOH ou solução de acetato de sódio em meio tamponado, quando em concentrações acima de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ [106].

Ainda, para concentrações abaixo de $10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$, o Cr também pode ser determinado por voltametria adsortiva de redissolução anódica. Como agentes complexantes tem sido utilizados violeta de pirocatecol [107] e 2,2-bipiridina [73]. Os íons Cr também formam complexos estáveis e solúveis em água com um grande número de aminas terciárias contendo grupos carboxílicos, como o ácido trietanoltriaminoexaacético (TTHA) [108] e o DTPA [74, 109, 110]. Dentre estes complexantes, os melhores resultados, quanto ao LOD, são obtidos empregando DTPA. O DTPA, cuja estrutura está representada na Figura 12, pode ser chamado de ligante multidentado e forma com o Cr complexo de estequiometria 1:1 bastante estável em eletrólito de acetato e nitrato de sódio. Neste eletrólito foi reportado um LOD de $0,12 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes tipos de matizes [111].

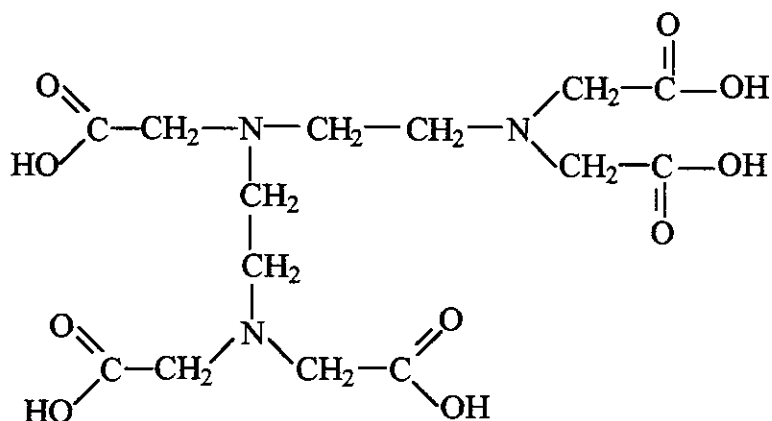


Figura 12: Estrutura da molécula do DTPA (ácido dietilenotriaminpentacético).

Pelos resultados apresentados na literatura, foi avaliada a determinação de Cr mediante emprego do complexante DTPA. No entanto, o acetato foi substituído pelo ácido cítrico na composição do eletrólito em função da determinação simultânea de Zn, Pb e Cu ser realizada em ácido cítrico na primeira etapa da análise. Desta forma, para as amostras pode-se fazer a determinação destes metais em ácido cítrico, pH=3 e em seguida, na mesma cela adicionando um volume conhecido de uma solução contendo o complexante DTPA e o nitrato de sódio, poder-se-ia fazer a subsequente determinação de Cr. O novo eletrólito ficaria então composto de ácido cítrico, nitrato de sódio e DTPA.

Sabe-se que tanto o pH do meio como a presença de íons nitrato são importantes para um bom desempenho do eletrólito na determinação de Cr por voltametria. Para o eletrólito contendo acetato, o pH de trabalho recomendado na literatura é 6,2, uma vez que neste pH é favorecida a reação de complexação do Cr(III) com DTPA [107]. No entanto, esta reação ocorre muito rapidamente somente com íons de Cr(III) provenientes da redução de Cr(VI) e não de aquocomplexos de Cr(III) e Cr(II).

Sendo assim, quando aplicado potencial em torno de -900 mV, ocorre, no eletrodo de mercúrio, a redução do Cr(VI) em duas etapas (Eq.4.4.1 e 4.4.2).



No entanto, o DTPA também forma complexo com Cr(II) proveniente da redução de Cr(III), porém não é eletroativo, diminuindo a sensibilidade do método. Mas, a presença do íon nitrato oxida o cromo do complexo Cr(II)-DTPA para Cr(III)-DTPA, gerando uma corrente de redução catalítica, com um aumento do pico referente ao complexo Cr(III)-DTPA. Todas estas reações eletroquímicas e químicas são rápidas e a adsorção do complexo Cr(III)-DTPA refere-se ao Cr total presente em solução, ou seja, o método não pode ser utilizado para a especiação distinta do estado de oxidação do cromo [106]. A citação do complexo Cr(III)-DTPA no decorrer do texto será na forma de Cr-DTPA e para todos os estudos foi utilizado solução padrão de Cr(VI).

Os primeiros estudos indicaram que a substituição do acetato de sódio pelo ácido cítrico poderia ser realizada, no entanto, mantendo-se as concentrações de DTPA, nitrato e pH conforme o eletrólito da literatura, a sensibilidade do novo eletrólito foi menor.

A fim de aumentar a sensibilidade do método, foi necessária a otimização da composição do eletrólito suporte (concentrações de ácido cítrico, acetato de sódio e DTPA), bem como avaliar a influência do pH na intensidade de corrente de pico. Para tanto, foi realizado um planejamento fatorial de dois níveis e quatro fatores (planejamento 2^4), onde as concentrações dos componentes do eletrólito suporte aplicados no planejamento foram estipuladas a partir de estudos preliminares. Na Tabela 14 está apresentada a descrição do planejamento fatorial.

Tabela 14: Fatores, níveis e respostas obtidos para o planejamento fatorial 2^4 proposto para a otimização do eletrólito para determinação de Cr total.

Fatores	(-)		(+)			
1- pH	6,0		6,4			
2- DTPA (mol L ⁻¹)	$2,00 \cdot 10^{-2}$		$4,00 \cdot 10^{-2}$			
3- NaNO ₃ (mol L ⁻¹)	$5,00 \cdot 10^{-1}$		$7,00 \cdot 10^{-1}$			
4- Ácido cítrico (mol L ⁻¹)	$5,00 \cdot 10^{-2}$		$1,00 \cdot 10^{-1}$			
Ensaio/Fatores	1 pH	2 DTPA	3 NaNO ₃	4 Ácido cítrico	Respostas médias ^a	Desvio Médio ^b
1	-	-	-	-	46,4	1,2
2	+	-	-	-	52,7	1,0
3	-	+	-	-	148,4	1,5
4	+	+	-	-	110,1	1,2
5	-	-	+	-	115,6	1,0
6	+	-	+	-	189,7	1,7
7	-	+	+	-	304,1	1,8
8	+	+	+	-	244,8	1,5
9	-	-	-	+	13,2	0,7
10	+	-	-	+	7,7	0,8
11	-	+	-	+	47,3	1,0
12	+	+	-	+	30,7	1,0
13	-	-	+	+	60,8	1,8
14	+	-	+	+	59,3	2,0
15	-	+	+	+	85,7	1,0
16	+	+	+	+	113,9	1,7

^a Intensidade de corrente em nA; ^b desvio médio para 2 determinações em nA.

Foi avaliada, como resposta, a intensidade da corrente de pico obtida referente à determinação de Cr total em cada combinação da composição do eletrólito suporte. Para a análise matemática dos efeitos, igualmente ao Ni, foi empregado o programa FATORIAL.

Na Tabela 15 podem ser observados os efeitos calculados para a variação do pH, DTPA, NaNO₃ e ácido cítrico. O pH (efeito principal 1) tem efeito significativo menor do que as concentrações de DTPA, NaNO₃ e ácido cítrico (efeitos principais 2, 3 e 4), bem como as suas interações. Com esses resultados obtidos construiu-se um modelo aproximado onde os efeitos e interações que não parecem significativos são desprezados. Desta forma, foram considerados apenas

os efeitos 2, 3, 4, as interações 12, 24, 34, 124 e a média global. O modelo aproximado pode ser representado pela equação abaixo

$$\text{Resposta} = 101,37 + 67,50 C_{\text{DTPA}} + 89,50 C_{\text{NaNO}_3} - 99,25 C_{\text{ácido cítrico}} - 20,00 C_{\text{pH}} C_{\text{DTPA}} - 33,50 C_{\text{DTPA}} C_{\text{ácido cítrico}} - 34,50 C_{\text{NaNO}_3} C_{\text{ácido cítrico}} + 24,50 C_{\text{DTPA}} C_{\text{NaNO}_3} C_{\text{pH}}$$

E através das superfícies de resposta construídas (Figura 13) verificou-se que um aumento na intensidade da corrente de pico do Cr ocorre quando as concentrações de DTPA e NaNO_3 são na ordem de $4,00 \cdot 10^{-2}$ e $7,00 \cdot 10^{-1}$ (ambos fatores +) e a do ácido cítrico em menor concentração, ou seja, $5,00 \cdot 10^{-2}$ (fator -). Com relação ao efeito do pH, constatou-se que na região estudada, ele interfere pouco no desempenho do eletrólito. Para confirmar este efeito, construiu-se a superfície de resposta (pH x DTPA) da Figura 13, e através dela observou-se que variando-se o pH, a variação da corrente é pequena em relação as outras superfícies de resposta.

Tabela 15: Efeitos calculados e seus erros padrões para o planejamento fatorial 2^4 empregado para a otimização do eletrólito na determinação de Cr total.

<i>Efeitos</i>	<i>Estimativa do efeito (± EP)</i>		<i>Efeitos</i>	<i>Estimativa do efeito(± EP)</i>	
Média*	101,4	± 0,5	23	13,2	± 1,0
Efeitos Principais			24	-33,5	± 1,0
1 pH	-1,7	± 1,0	34	-34,5	± 1,0
2 DTPA	67,5	± 1,0	Interações de 3 fatores		
3 NaNO_3	89,5	± 1,0	123	-6,2	± 1,0
4 Ácido cítrico	-99,3	± 1,0	124	24,5	± 1,0
Interações de 2 fatores			134	-0,5	± 1,0
12	-20,0	± 1,0	234	-7,7	± 1,0
13	12,0	± 1,0	Interações de 4 fatores		
14	2,7	± 1,0	1234	16,2	± 1,0

* A resposta dos ensaios realizados foi em duplicata (n=2)

^b Erro Padrão (EP) = $\sqrt{V(\text{efeito})}$, onde V(efeito) é calculado a partir da estimativa conjunta da variância $s^2 = ((v_1 s_1^2) + \dots + (v_g s_g^2)) / (v_1 + \dots + v_g)$

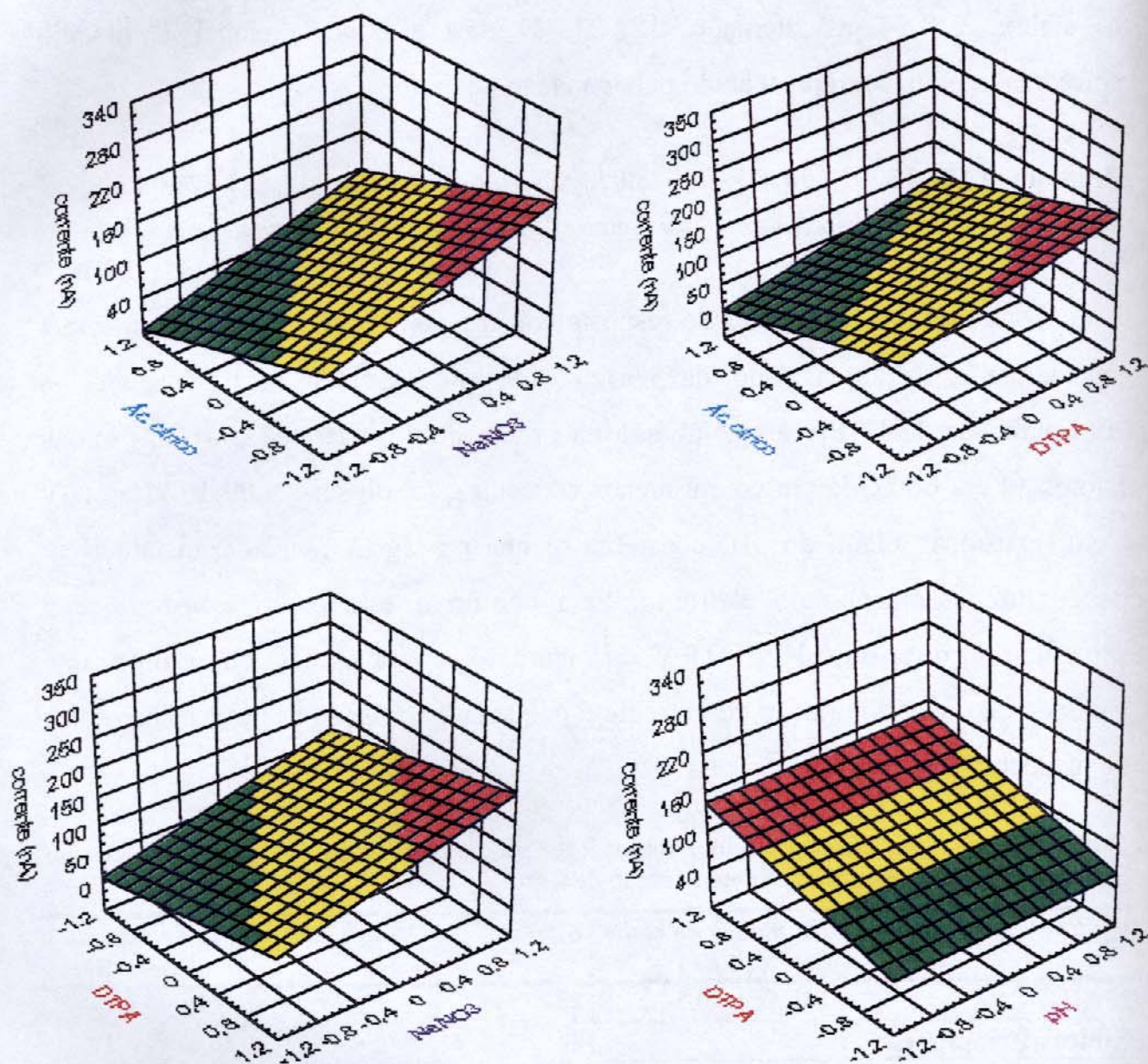


Figura 13: Superfícies de respostas lineares para o planejamento fatorial 2^4 empregado na otimização do eletrólito suporte para determinação de Cr.

Sendo assim, com o planejamento fatorial aplicado, foram otimizadas as concentrações dos componentes do eletrólito suporte para a determinação de Cr total. Para a otimização do pH foi feito um novo estudo univariado estabelecendo então uma faixa ótima de pH para este eletrólito. Na Figura 14, pode ser verificado

que em pH abaixo de 5,8 e acima de 6,6 a corrente de pico referente ao Cr começa a diminuir, provavelmente devido ao desfavorecimento da formação do complexo Cr-DTPA. Portanto, o pH ótimo para a determinação de Cr situa-se no intervalo entre 5,8 e 6,6. Para que o pH final do eletrólito fique nesta faixa, a solução de DTPA e o NaNO_3 adicionado ao ácido cítrico na cela voltamétrica devem estar em pH 10, como descrito no capítulo III (pág. 55).

O tempo de deposição do complexo Cr-DTPA no planejamento foi fixado em 30 s, no entanto, após a otimização da composição do eletrólito foi realizado um estudo variando-se esse tempo para duas concentrações de Cr $2,00 \cdot 10^{-8}$ e $4,00 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Observou-se pela Figura 15, que apenas ocorre um pequeno aumento na intensidade de corrente de pico em função do tempo de deposição entre 10 e 70 s para ambas as concentrações. Assim, o tempo de deposição aplicado para as amostras de efluentes foi estabelecido em 30 s.

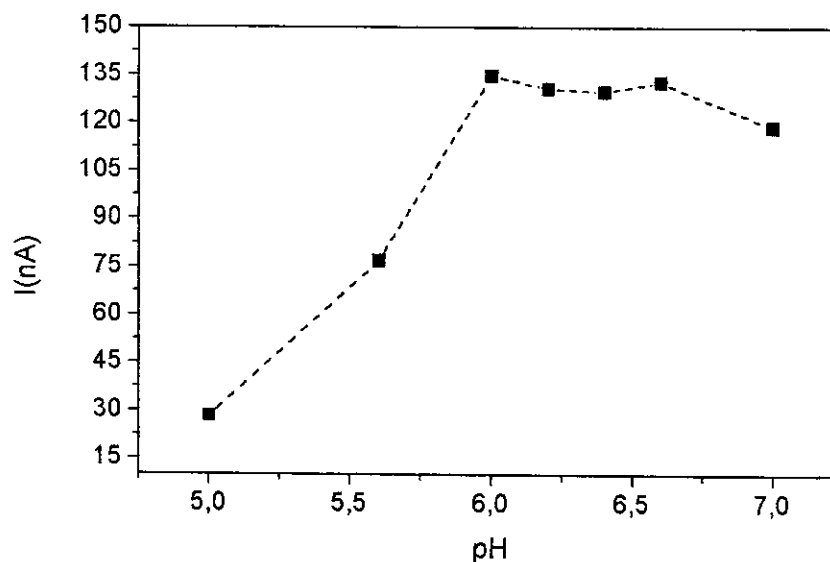


Figura 14: Estudo do efeito da variação da I_p em -1250 mV em função do pH do eletrólito suporte composto de ácido cítrico $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, NaNO_3 $7,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ e DTPA $4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Concentração de Cr na cela voltamétrica: $2,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Técnica: DPAdSV; Condições experimentais: E_{in} : -900 mV ; E_m : -1400 mV ; E_d : -900 mV , t_d : 30 s, ΔE : -50 mV e v : 20 mV s^{-1} .

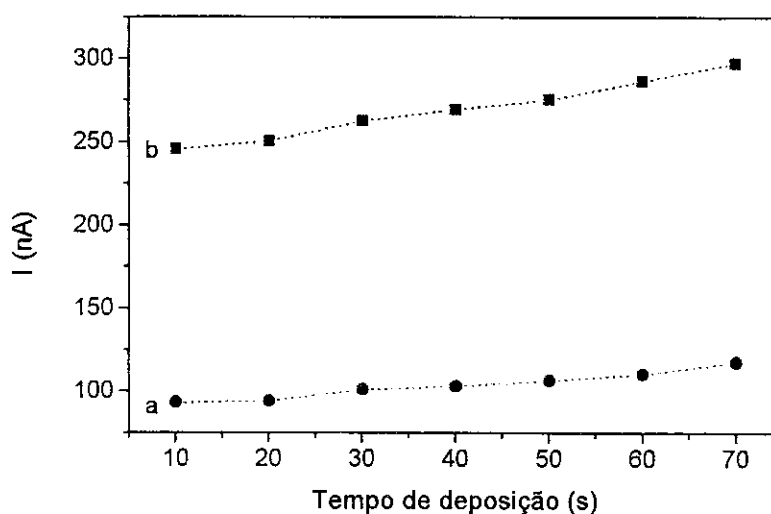


Figura 15: Estudo do tempo de deposição do complexo Cr-DTPA na gota de mercúrio vs. corrente de pico em -1250 mV. Eletrólito suporte composto de ácido cítrico $5,00 \cdot 10^{-2}$ mol L $^{-1}$, NaNO $_3$ $7,00 \cdot 10^{-1}$ mol L $^{-1}$ e DTPA $4,00 \cdot 10^{-2}$ mol L $^{-1}$ em pH 6,2. Concentração de Cr(VI) na cela voltamétrica (a) $2,00 \cdot 10^{-8}$ mol L $^{-1}$ (b) $4,00 \cdot 10^{-8}$ mol L $^{-1}$. Técnica: DPAdSV; Condições experimentais: E_{in} : -900 mV; E_m : -1400 mV; E_d : -900 mV, ΔE : -50 mV e v : 20 mV s $^{-1}$.

Depois de otimizadas as condições quanto à composição do eletrólito suporte e demais parâmetros voltamétricos, foram registrados voltamogramas de concentrações de Cr (VI) e Cr (III) respectivamente (Figura 16). Verifica-se que tanto a intensidade de corrente no potencial de pico, assim como o potencial de pico (-1250 mV) independem do estado de oxidação do elemento, ou seja a determinação de Cr, neste eletrólito desenvolvido, refere-se a cromo total se houver na matriz a presença de Cr (VI) e Cr(III). Alternativamente o método determina Cr (VI) ou Cr (III), quando houver a presença de apenas um estado de oxidação, sendo assim, para este eletrólito não é possível realizar especiação quantitativa deste metal.

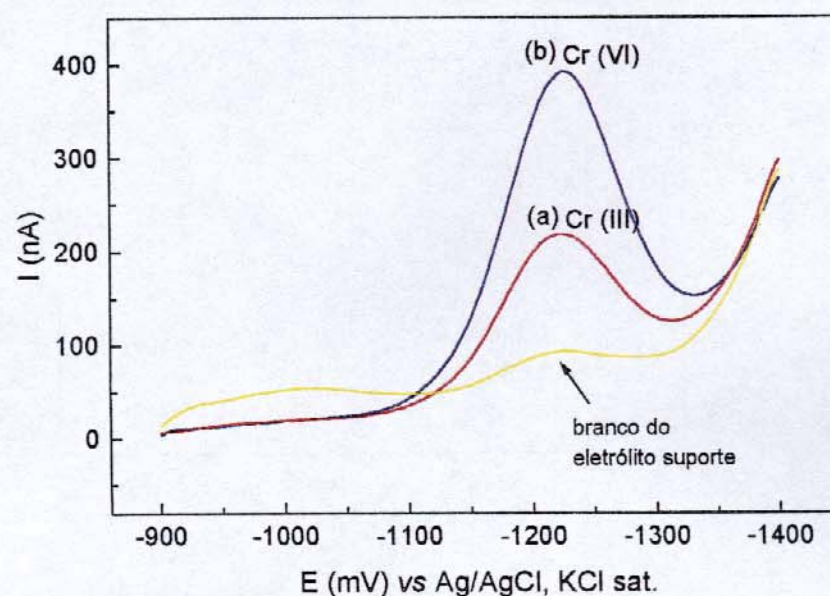


Figura 16: Voltamogramas de pulso diferencial em eletrólito de suporte composto de ácido cítrico $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, NaNO_3 $7,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ e DTPA $4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 6,2. **(a)** Concentração $4,00 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Cr(III) na cela voltamétrica. **(b)** Concentração $4,00 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Cr(VI) + concentração de (a) na cela voltamétrica. Técnica: DPAdSV; Condições experimentais: E_{in} : -900 mV; E_{fin} : -1400 mV; E_d : -900 mV, t_d : 30 s, ΔE : -50 mV e v : 20 mV s^{-1} .

Na Figura 17 está apresentada a curva analítica corrente de pico vs. concentração de Cr. Os parâmetros analíticos estão listados na Tabela 16. O LOD para o Cr no eletrólito da literatura [106] composto de acetato de sódio, NaNO_3 e DTPA em pH 6,2, foi de $3,80 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ e está na mesma ordem de grandeza daquele calculado neste trabalho que foi de $2,57 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$. No entanto com este eletrólito é possível a determinação simultânea de Zn, Pb e Cu em ácido cítrico para em seguida determinarmos Cr, após a adição do complexante DTPA e de NaNO_3 . Outra vantagem com relação ao eletrólito da literatura, é a possibilidade de variação de pH, na faixa de 5,8 a 6,6 do eletrólito suporte, sem perda no sinal analítico ou deslocamento de potencial de pico para este metal.

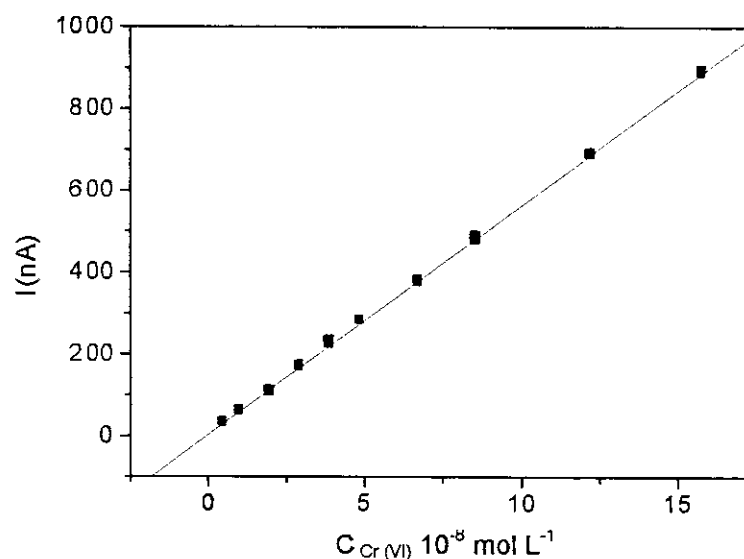


Figura 17: Curva analítica corrente de pico vs concentração de Cr obtida em eletrólito de suporte composto de ácido cítrico $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, NaNO_3 $7,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ e DTPA $4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 6,2. Técnica: DPAdSV; Condições experimentais: E_{in} : -900 mV; E_{fin} : -1400 mV; E_d : -900 mV, t_d : 30 s, ΔE : -50 mV e v : 20 mV s^{-1} .

Tabela 16: Parâmetros analíticos para determinação de Cr em eletrólito ácido cítrico $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, NaNO_3 $7,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ e DTPA $4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 6,2.

Parâmetros	Cr
Faixa Linear* (mol L^{-1})	0,850 a $20,0 \cdot 10^{-8}$
Linearidade (r)	0,9998
$s_{y/x}$	4,80
Sensibilidade (A mol L^{-1})	$5,60 (\pm 0,02)$
LOD (mol L^{-1})	$2,57 \cdot 10^{-9}$
LOQ (mol L^{-1})	$8,50 \cdot 10^{-9}$

*Faixa de aplicação no trabalho

$s_{y/x}$: Estimativa do desvio padrão da curva

LOD: Limite de detecção

LOQ: Limite de quantificação

5- Determinação de estanho, chumbo e cobre

Nesta etapa, foi dado enfoque na otimização da composição de um eletrólito suporte para a determinação de Sn. Este metal em concentrações entre 10^{-7} a 10^{-10} mol L⁻¹, pode ser determinado por técnicas voltamétricas empregando pulso diferencial, sendo que muitos estudos realizados por voltametria adsortiva indicam o emprego de diferentes complexantes, entre esses o ácido cloroanilínico [112], tropolina [113] e 8-hidroxinolina [114]. Porém, na voltametria de pulso diferencial com redissolução anódica, o Sn também pode ser determinado. No entanto, em alguns eletrólitos, como solução de ácido clorídrico, quando Pb está presente na amostra ele sofre oxidação no processo anódico na mesma região de potencial do Sn, ocorrendo assim uma sobreposição de picos [115].

Alguns estudos mostram que para eliminar ou minimizar este problema, a etapa de deposição de Sn e Pb é feita na superfície de mercúrio em um determinado eletrólito e a etapa de redissolução, mediante varredura anódica dos metais, é processada em um segundo eletrólito no qual estes metais produzem potenciais de pico em regiões diferenciadas. A mudança de eletrólito na etapa de deposição e na de redissolução permite assim, a determinação simultânea de Sn e Pb [115]. O inconveniente de utilizar a técnica com troca de meio durante a análise está no cuidado de não deixar a gota pendente de mercúrio se desprender do capilar quando for realizada a troca dos eletrólitos suportes.

Na voltametria, o emprego de soluções não aquosas (solventes orgânicos) como componentes do eletrólito suporte têm sido empregados para estudos qualitativos e quantitativos de compostos orgânicos que são insolúveis ou apresentam baixa solubilidade em água. No entanto, a quantificação de metais como, Ni, Cd, Pb, Cu, Mo, As, Se, Sn, entre outros, também pode ser realizada

empregando eletrólitos não aquosos e, em muitos casos, levando a melhores resultados quando comparados a eletrólitos aquosos [116-118].

Desta forma, como nos efluentes tratados, pode-se encontrar outros metais inclusive Pb, acabou-se estudando um eletrólito suporte composto de fase alcoólica e aquosa onde fosse possível à determinação simultânea de Sn e Pb.

Os solventes utilizados para este fim devem ser preferencialmente polares, além de apresentarem condutividade no meio. Álcoois como metanol, etanol, etilenoglicol, além de dimetilformamida e acetonitrila são bastante empregados como solventes dos eletrólitos suportes, assim como, podem ser misturados com água, sendo que a parte aquosa geralmente é adicionada de sais para aumentar a condutividade do meio [119].

De modo geral, o estudo do comportamento eletroquímico de compostos em solventes não aquosos é mais complexo do que em solventes aquosos, uma vez que o sistema pode ser influenciado não somente pelas interações entre o analito e o solvente, mas também pelas interações entre os componentes que formam a mistura de solvente. Outro fator que deve ser considerado é o efeito de solvatação que ocorre com os íons em solução [118-119].

Além destes fatores, variações na viscosidade, densidade e propriedades dielétricas, como condutividade, também exercem efeitos importantes sobre o equilíbrio do sistema e, conseqüentemente, nos resultados referentes a potenciais de pico (E_p) e correntes de pico (I_p) das espécies a serem determinadas [119-120].

Como mencionado anteriormente, Sn e Pb em eletrólito suporte em meio ácido aquoso, apresentam potenciais de pico (E_p) próximos, ou seja, ocorre uma sobreposição de picos, quando analisados por DPASV. Entretanto, a adição de um composto da classe dos álcoois, como etanol, desloca o potencial de pico do Sn e Pb de forma diferenciada, possibilitando uma determinação quantitativa simultânea. Sendo assim, este trabalho apresenta duas opções de eletrólito suporte

para a determinação quantitativa dos metais Cu e Pb nos efluentes de galvanoplastia. Neste eletrólito, a parte aquosa foi composta de uma solução de HCl e na fração não aquosa foram estudados álcoois como etanol, *i*-propanol e *n*-propanol. O metanol, devido a sua toxicidade e volatilidade, não foi avaliado para este fim.

Primeiramente foi avaliada a composição do eletrólito suporte considerando apenas o efeito da concentração do ácido em solução sobre o E_p e I_p dos metais. Entretanto, como Cu apresentou pico em meio ácido (os outros metais Zn, Cr e Ni não apresentaram picos em eletrólito de HCl) ele também foi incluído na otimização deste eletrólito. Para tanto, este estudo foi realizado separadamente para os três metais e todos os resultados foram incluídos no mesmo gráfico. Na Figura 18 observou-se que o Sn atinge maiores intensidades de corrente de pico em concentrações mais elevadas de ácido. O eletrólito de HCl na concentração $1,80 \text{ mol L}^{-1}$ também é adequado para o Pb e Cu.

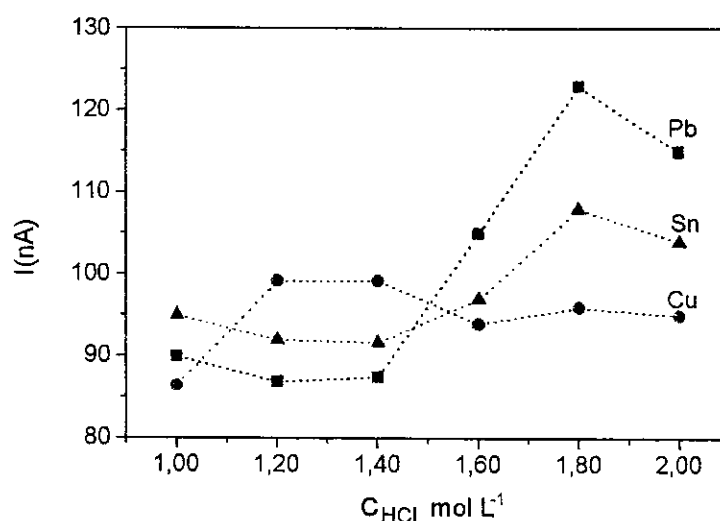


Figura 18: Estudo da variação da concentração de HCl para determinação de Pb, Cu e Sn. Os voltamogramas foram obtidos separadamente para cada elemento. Concentração na cela voltamétrica de $5,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ para Sn e Pb e $7,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ para Cu. Técnica: DPASV; Condições experimentais: E_{in} : -800 mV; E_{fin} : -150 mV; E_d : -800 mV, t_d : 120 s, t_r : 20 s, ΔE : -50 mV e v : 20 mV s^{-1} .

Na Figura 19 foi obtido um voltamograma em HCl 1,80 mol L⁻¹, onde o pico em -420 mV refere-se aos metais Sn e Pb e em potencial de -210 mV, refere-se ao Cu. Verificou-se que em eletrólito suporte composto somente de ácido, não é possível a separação dos picos para o Sn e Pb.

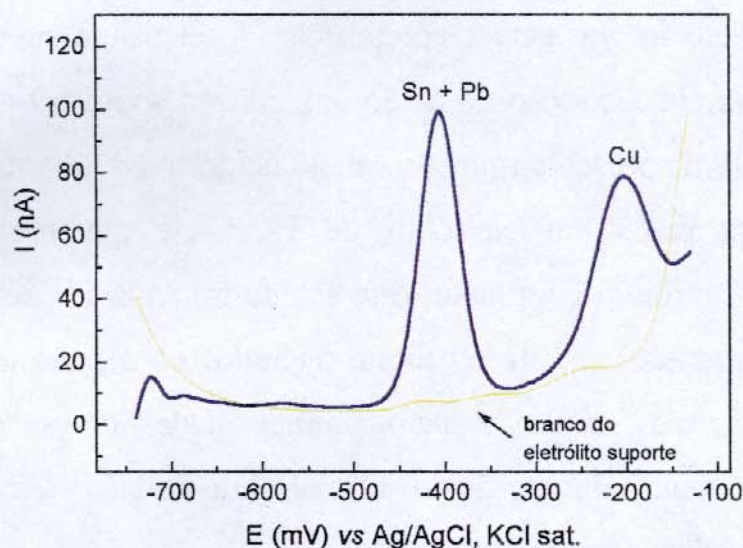


Figura 19: Voltamogramas de pulso diferencial em eletrólito de suporte de HCl 1,80 mol L⁻¹. Concentração final na cela voltamétrica de $2,50 \cdot 10^{-7}$ mol L⁻¹ de Sn e Pb e $3,50 \cdot 10^{-8}$ mol L⁻¹ de Cu. Técnica: DPASV; Condições Experimentais: E_{in} : -800 mV; E_{fin} : -150 mV; E_d : -800 mV, t_d : 120 s, t_r : 20 s, ΔE : -50 mV e v : 20 mV s⁻¹.

Entretanto realizando-se o estudo com a adição de álcool *i*-propanol sobre o ácido, observou-se que a partir de 40% v/v do álcool sobre a solução de ácido clorídrico começa a haver uma diferenciação nos potenciais de pico para Sn e Pb, chegando a 70 mV quando a proporção atinge 80% v/v de *i*-propanol ao ácido clorídrico, como mostra a Figura 20.

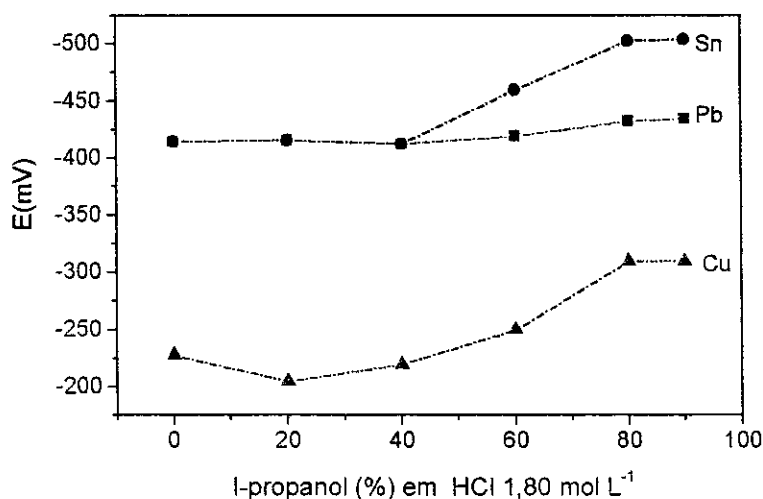


Figura 20: Estudo da proporção de *i*-propanol no eletrólito de HCl 1,80 mol L⁻¹. A concentração dos metais no estudo foi de 5,00 10⁻⁷ mol L⁻¹ para Sn e Pb e 7,00 10⁻⁸ mol L⁻¹ para Cu. Técnica: DPASV; Condições experimentais: E_{in}: -800 mV; E_m: -150 mV; E_d: -800 mV, t_d: 120 s, t_r: 20 s, ΔE: -50 mV e v: 20 mV s⁻¹.

Para soluções onde ocorre mistura de solventes um fator de grande importância está ligada a viscosidade da solução. Quanto maior a viscosidade do eletrólito, menor é o coeficiente de difusão (D) e, conseqüentemente, ocorre uma diminuição da corrente de pico da espécie eletroativa em solução.

De acordo com a relação de Stokes-Einstein o coeficiente de difusão (D) é inversamente proporcional ao coeficiente de viscosidade (η) do meio, conforme ilustra a Eq. 4.5.1.

$$D = 1/\eta \quad (\text{Eq. 4.5.1})$$

Tendo em vista que a I_p é proporcional a D^{1/2}, e D é inversamente proporcional a viscosidade do meio, a I_p varia de acordo com (1/η)^{1/2} [120].

Se apenas a viscosidade fosse determinante na corrente de pico esta igualdade deveria ser obedecida, no entanto, isto não ocorre. Sendo assim, a

mudança do coeficiente de difusão (D) não é influenciada somente pela viscosidade do meio, mas também é dependente da natureza e tamanho da espécie solvatada e, conseqüentemente, sofre influência do grau de solvatação dos íons no processo de difusão [119].

Nos processos de solvatação de uma mistura de solventes, as interações entre solvente e soluto são ainda mais fortes do que interações entre os componentes de um determinado solvente puro. Desta forma a entalpia livre de solvatação parcial dos componentes da mistura de solventes, pode determinar qual solvente vai atuar primeiramente no íon dissolvido. Naturalmente esta afirmação é apenas uma base para a interpretação destas interações. Se no meio houver mais de um íon dissolvido, a solvatação ocorrerá de maneira diferenciada, pois além da entalpia de solvatação dos solventes, o tamanho do íon também influenciará nos resultados [119].

Para verificar se a transferência de elétrons ocorre com a molécula no estado adsorvido e se os produtos destas reações adsorvem na superfície do eletrodo de mercúrio foi empregada a voltametria de corrente alternada. Para discriminar a corrente capacitiva da faradaica, as medidas foram realizadas com ângulo de fase de 90^0 . O voltamograma para o Sn e Pb em meio água/álcool está apresentado na Figura 21. Nos processos onde ocorrem adsorção na superfície do mercúrio, pelo metal complexado com algum tipo de ligante, a corrente capacitiva tende a cair ficando menor que a corrente do branco do eletrólito suporte no momento da adsorção do complexo do metal complexado

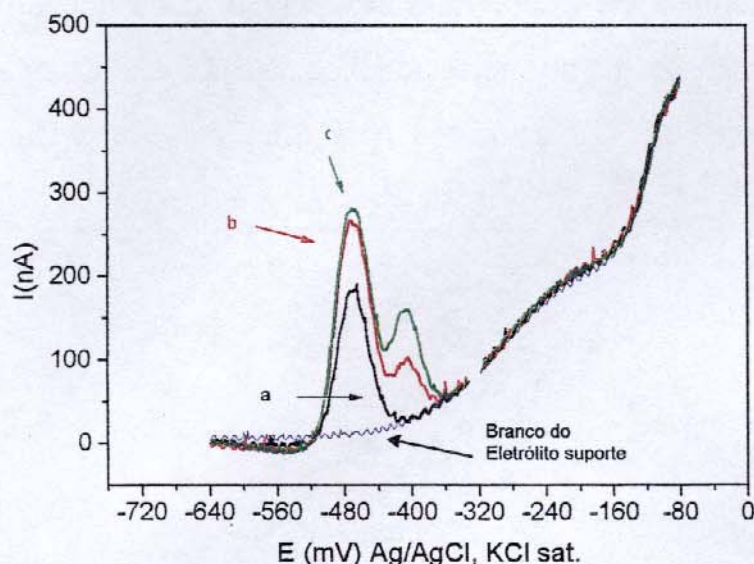


Figura 21: Voltamograma de corrente alternada em eletrólito suporte de $\text{HCl } 1,80 \text{ mol L}^{-1} + i\text{-propanol } (20 + 80 \text{ v/v})$.

(a) Concentração de Sn $5,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ na cela voltamétrica;

(b) Concentração de Sn e Pb respectivamente $1,00 \cdot 10^{-5}$ e $5,00 \cdot 10^{-6}$ na cela voltamétrica;

(c) Concentração de Sn e Pb $5,00 \cdot 10^{-5}$ na cela voltamétrica;

Condições experimentais: $E_{\text{in}} = -80 \text{ mV}$ e $E_{\text{fn}} = -650 \text{ mV}$ e v : 6 mV s^{-1} , frequência: 60 Hz , amplitude: 15 mV e tempo da gota: $0,6 \text{ s}$.

A partir deste voltamograma é possível observar que tanto o Sn como Pb não adsorvem na superfície do mercúrio, tendo em vista que não ocorre uma diminuição da corrente capacitiva em relação àquela do eletrólito suporte. Apenas é observada a transferência de carga no potencial característico de cada elemento.

Para obter mais informações a respeito do processo eletroquímico, tanto sobre a reversibilidade como sobre o efeito de solvatação, foram registrados voltamogramas cíclicos para o Sn e Pb em meio aquoso e aquoso-alcoólico (Figura 22). No eletrólito de HCl , a corrente de pico em 400 mV é decorrente do processo de transferência de carga dos dois metais (Sn e Pb). Quando, comparamos esse voltamograma com aquele obtido no eletrólito de $\text{HCl } 1,80 \text{ mol L}^{-1} + i\text{-propanol } (20 + 80 \text{ v/v})$, verifica-se que a I_p obtida para os três metais é menor, o que pode ser

explicado pela diferença da esfera de solvatação e, conseqüente, diminuição do coeficiente de difusão destes no meio alcoólico. Na Tabela 17 estão apresentados os valores dos E_p anódicos e catódicos para Sn, Pb e Cu em ambos eletrólitos suportes.

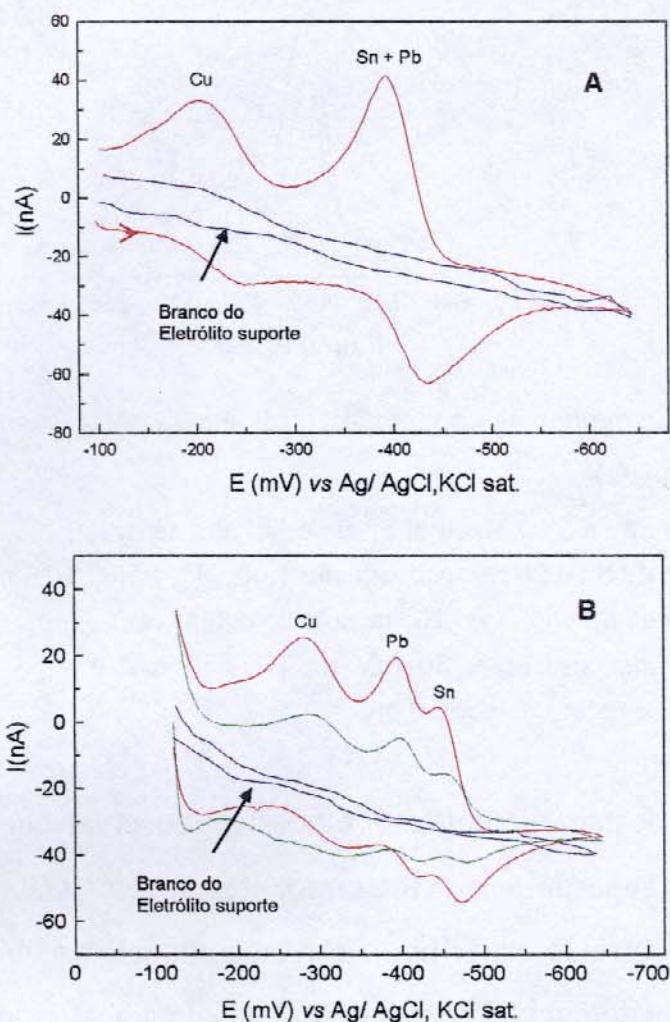


Figura 22: (A) Voltamograma cíclico em eletrólito suporte de HCl 1,8 mol L⁻¹ para Sn, Pb e Cu nas concentrações $5,65 \cdot 10^{-7}$, $3,15 \cdot 10^{-7}$, e $1,60 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹, respectivamente na cela voltamétrica. (B —) Voltamograma cíclico em eletrólito suporte de HCl 1,80 mol L⁻¹ + *i*-propanol (20 + 80 v/v) para Sn, Pb e Cu nas mesmas concentrações do voltamograma A. (B —) Voltamograma cíclico para Sn, Pb e Cu nas concentrações $1,13 \cdot 10^{-6}$, $7,30 \cdot 10^{-7}$, e $3,20 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹ respectivamente. Técnica: VC; Condições experimentais: E_{in} e E_{fin} : -120 mV e v : 50 mV s⁻¹.

Tabela 17: Valores de E_p anódico e catódico dos voltamogramas cíclicos para Sn, Pb e Cu. Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} .

	E_p anódico (mV)	E_p catódico (mV)
Eletrólito suporte de HCl $1,80 \text{ mol L}^{-1}$		
Sn	-435	-400
Pb	-435	-400
Cu	-240	-195
Eletrólito suporte de HCl $1,80 \text{ mol L}^{-1}$ + <i>i</i> -propanol (20 + 80 v/v)		
Sn	-470	-445
Pb	-410	-400
Cu	-315	-280

O deslocamento do potencial de pico para potenciais mais negativos do Sn e Cu na presença de *i*-propanol sugere que o *i*-propanol estabilize as espécies em solução, enquanto que para o Pb isso não ocorre. Esse fenômeno também é observado na voltametria de redissolução onde a oxidação do Sn e Pb previamente depositado no mercúrio ocorre em potenciais mais negativos quando *i*-propanol está presente no meio, o que vem a comprovar que a espécie oxidada é estabilizada neste meio.

Caracterizar a capacidade de um solvente solvatar um metal, por exemplo, pode ser conseguido, através da estabilidade do metal solvatado em um determinado solvente. Assim, em eletrólitos suporte composto de água-álcool, se houver um deslocamento do potencial de pico para regiões mais negativas, isto indica que o íon solvatado é mais estável em relação a outro metal no meio. Além da voltametria, o comportamento de misturas de solventes também pode ser estudado por outras técnicas como condutometria, espectroscopia de infravermelho e espectroscopia de ressonância magnética nuclear [119].

Sendo assim, como álcoois de baixa massa molecular como metanol, etanol, propanóis são classificados como solventes ionizantes e apresentam propriedades ionizantes em meio fortemente ácido similares aos da água, foram estudados os

álcoois etanol, *i*-propanol e *n*-propanol para definir a parte não aquosa deste eletrólito [116,119].

Para os três álcoois estudados na composição do eletrólito suporte, foi conseguida uma resolução dos picos de Sn, Pb e Cu. No entanto, na presença de *n*-propanol a corrente de pico do Sn e do Pb é relativamente menor quando comparados com os álcoois *i*-propanol e etanol (Figura 23).

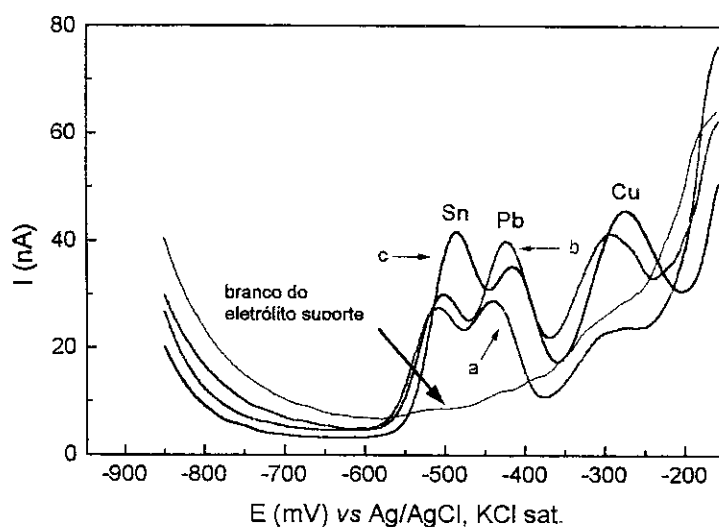


Figura 23: Voltamogramas referente a concentração na cela de $2,50 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Sn e Pb e $3,50 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu em eletrólitos suporte com diferentes álcoois: **(a)** HCl $1,80 \text{ mol L}^{-1}$ + *n*-propanol (20 + 80 v/v); **(b)** HCl $1,80 \text{ mol L}^{-1}$ + *i*-propanol (20 + 80 v/v); **(c)** HCl $1,80 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol (20 + 80 v/v). Técnica: DPASV; Condições experimentais: E_{in} : -800 mV; E_{fin} : -150 mV; E_d : -800 mV, t_d : 120 s, t_r : 20 s, ΔE : -50 mV e v : 20 mV s^{-1} .

Como os melhores resultados foram obtidos nos eletrólitos compostos de HCl/*i*-propanol e HCl/etanol, foi realizado um novo estudo onde foram avaliados diferentes proporções destes dois álcoois adicionados ao HCl $1,80 \text{ mol L}^{-1}$. Para tanto, foram misturados os álcoois na seguinte proporção:

- (a)** HCl $1,80 \text{ mol L}^{-1}$ + *i*-propanol + etanol (20 + 10 + 70 v/v/v);
- (b)** HCl $1,80 \text{ mol L}^{-1}$ + *i*-propanol + etanol (20 + 20 + 60 v/v/v);
- (c)** HCl $1,80 \text{ mol L}^{-1}$ + *i*-propanol + etanol (20 + 40 + 40 v/v/v);

(d) HCl 1,80 mol L⁻¹ + *i*-propanol + etanol (20 + 60 + 20 v/v/v);

(e) HCl 1,80 mol L⁻¹ + *i*-propanol + etanol (20 + 70 + 10 v/v/v);

Os melhores resultados foram obtidos com a composição HCl 1,80 mol L⁻¹ + *i*-propanol + etanol (20 + 20 + 60 v/v/v). Podemos observar pela Tabela 18 que o ΔE_p máximo entre o Sn e o Pb é obtido no eletrólito composto de HCl 1,80 mol L⁻¹ + *i*-propanol + etanol (20 + 20 + 60 v/v/v).

Tabela 18: Resultados obtidos para E_p e I_p nas diferentes proporções dos álcoois *i*-propanol e etanol adicionados na solução de HCl 1,80 mol L⁻¹ na determinação de Sn e Pb.

Composição do eletrólito	Sn		Pb		$\Delta E_p(\text{mV})$
	I_p (nA)	E_p (mV)	I_p (nA)	E_p (mV)	
HCl 1,80 mol L ⁻¹ + <i>i</i> -propanol + etanol (20 + 10 + 70 v/v/v)	33,1	492	34,8	430	62
HCl 1,80 mol L ⁻¹ + <i>i</i> -propanol + etanol (20 + 20 + 60 v/v/v)	46,6	505	35,4	429	76
HCl 1,80 mol L ⁻¹ + <i>i</i> -propanol + etanol (20 + 40 + 40 v/v/v)	29,4	486	27,0	418	68
HCl 1,80 mol L ⁻¹ + <i>i</i> -propanol + etanol (20 + 60 + 20 v/v/v)	35,8	484	39,1	414	70
HCl 1,80 mol L ⁻¹ + <i>i</i> -propanol + etanol (20 + 70 + 10 v/v/v)	27,7	490	31,1	423	67

No caso de uma mistura de três solventes os mesmos fatores discutidos anteriormente devem ser levados em consideração, como aumento da viscosidade, efeito de solvatação dos íons e estabilidade dos íons solvatados. Provavelmente com a mistura etanol e *i*-propanol ocorram interações entre ambos aumentando o poder de solvatação dos álcoois sobre os íons Sn e Pb e, conseqüentemente, mudando os potenciais de deposição dos metais. Na Figura 24 podemos observar um voltamograma referente a determinação simultânea de Sn, Pb e Cu empregando o eletrólito suporte otimizado.

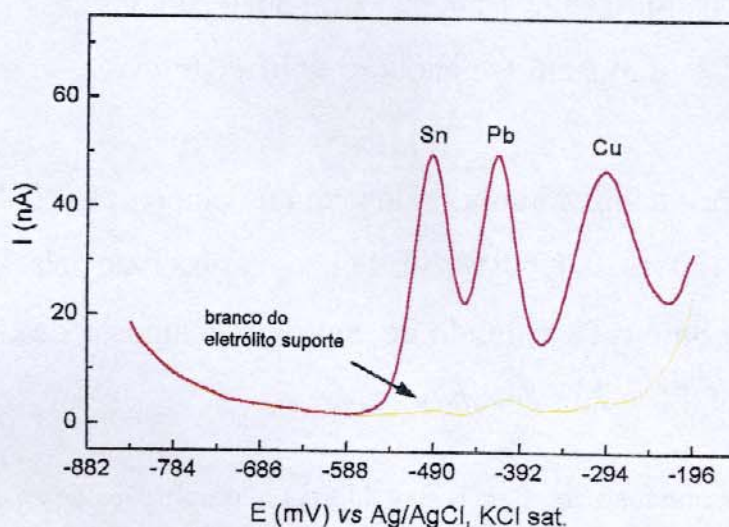


Figura 24: Voltamograma referente a concentração na cela voltamétrica de $2,50 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Sn e Pb e $3,50 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu em eletrólito composto de HCl $1,80 \text{ mol L}^{-1}$ + *i*-propanol + etanol (20 + 20 + 60 v/v/v). Técnica: DPASV; Condições experimentais: E_{in} : -800 mV; E_{fin} : -150 mV; E_d : -800 mV, t_d : 120 s., t_r : 20 s., ΔE : -50 mV e v : 20 mV s^{-1} .

O eletrólito suporte composto de HCl $1,80 \text{ mol L}^{-1}$ + *i*-propanol + etanol (20 + 20 + 60 v/v/v) é adequado para determinações simultâneas de Sn e Pb, quando suas concentrações forem próximas. Matrizes onde as concentrações de Pb são cinco vezes superiores às concentrações do Sn, a resolução do pico referente ao Sn diminui dificultando sua análise quantitativa por métodos de adição de padrão ou curva de calibração externa. Com a composição do eletrólito definida foi feito um estudo para otimizar o tempo de deposição desses metais na superfície do mercúrio a fim de melhorar o limite de determinação. Para Sn e Pb pode-se notar que a saturação na superfície do mercúrio não ocorreu na faixa de tempo de deposição estudada (Figura 25). No entanto, para o Cu a partir de 120 s começa a ocorrer a saturação do metal na superfície do mercúrio. Desta forma, o tempo de deposição selecionado para a deposição dos três metais será de 120 s e o potencial de deposição aplicado para todos os ensaios será de -850 mV.

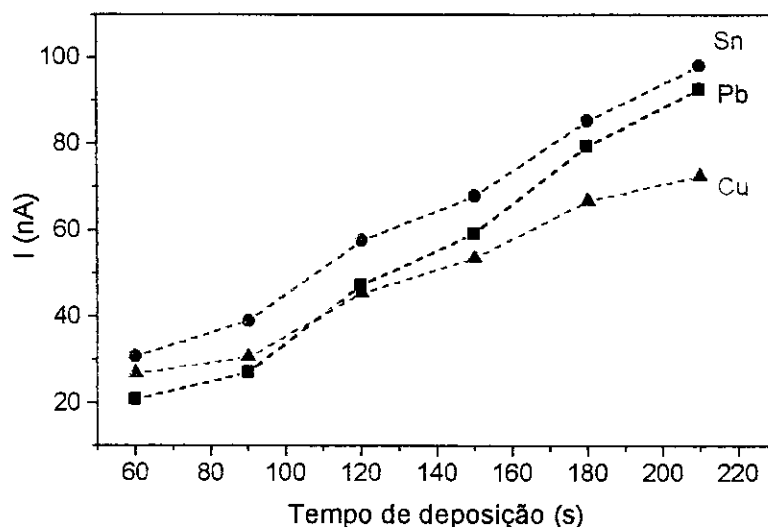


Figura 25: Estudo do tempo de deposição na gota de mercúrio de Sn, Pb e Cu. Concentração na cela de $2,50 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Sn e Pb e $3,50 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu em eletrólito composto HCl $1,80 \text{ mol L}^{-1}$ + *i*-propanol + etanol (20 + 20 + 60 v/v/v). Técnica: DPASV; Condições experimentais: $E_{\text{in}}: -800 \text{ mV}$; $E_{\text{fin}}: -150 \text{ mV}$; $E_d: -800 \text{ mV}$, $t_r: 20 \text{ s}$, $\Delta E: -50 \text{ mV}$ e $v: 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Com a composição do eletrólito definido, foram construídas curvas analíticas (Figura 26) e calculados os parâmetros analíticos para Sn, Pb e Cu (Tabela 19). Podemos observar que foram obtidos resultados satisfatórios com relação aos limites de detecção e determinação para este tipo de eletrólito. Na literatura, o limite de detecção reportado para o Sn, empregando DPAdSV com o complexante 8-hidroxinolina, foi de $3,5 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ [115].

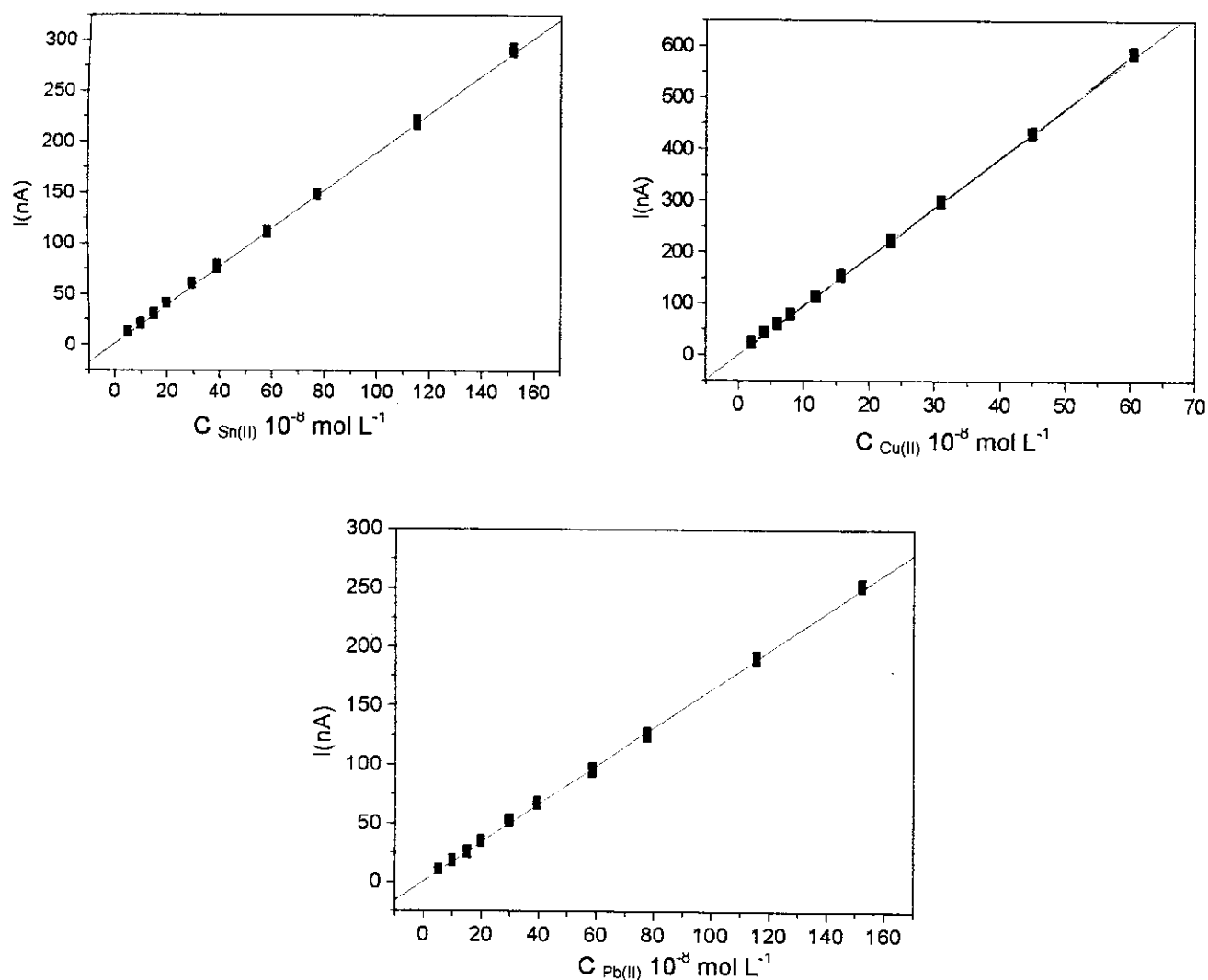


Figura 26: Curva analítica corrente de pico vs concentração de Sn, Pb e Cu. Eletrólito suporte composto de: HCl $1,80 \text{ mol L}^{-1}$ + *i*-propanol + etanol (20 + 20 + 60 v/v/v). As concentrações dos padrões empregados na construção da curva foram de $5,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para Sn e Pb e $2,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para Cu. Técnica: DPASV; Condições experimentais: E_{in} : -800 mV; E_{fin} : -150 mV; E_d : -800 mV, t_d : 120 s, t_r : 20 s, ΔE : -50 mV e v : 20 mV s^{-1} .

Tabela 19: Parâmetros analíticos para a determinação voltamétrica de Sn, Pb e Cu em eletrólito composto de: HCl 1,80 mol L⁻¹ + *i*-propanol + etanol (20 + 20 + 60 v/v/v).

Parâmetros	Sn	Pb	Cu
Faixa Linear* (mol L ⁻¹)	13,0 10 ⁻⁸ a 1,50 10 ⁻⁶	14,5 10 ⁻⁸ a 1,50 10 ⁻⁶	3,70 10 ⁻⁸ a 6,00 10 ⁻⁷
Linearidade (r)	0,9996	0,9995	0,9998
s_{y/x}	2,45	2,37	3,52
Sensibilidade (A mol L ⁻¹)	0,188 (± 0,01)	0,163 (± 0,01)	0,960 (± 0,003)
LOD (mol L⁻¹)	3,90 10 ⁻⁸	4,36 10 ⁻⁸	1,10 10 ⁻⁸
LOQ (mol L⁻¹)	13,0 10 ⁻⁸	14,5 10 ⁻⁸	3,70 10 ⁻⁸

* Faixa de aplicação no trabalho

s_{y/x}: Estimativa do desvio padrão da curva

LOD: Limite de detecção

LOQ: Limite de quantificação

6- Validação do método

O emprego de um método analítico para determinações quantitativas de qualquer analito exige confiabilidade, ou seja, os resultados obtidos devem corresponder a um valor real dentro do erro experimental do método utilizado. Para tanto, a primeira etapa para obtenção de resultados confiáveis está na validação da metodologia escolhida.

Neste trabalho, para a validação do método empregando diferentes eletrólitos suportes, foram calculadas e avaliadas figuras de mérito como faixa linear, linearidade, sensibilidade, repetibilidade inter-ensaios, LOD, LOQ e seletividade para soluções padrões dos metais Zn, Pb, Cu, Ni, Cr e Sn. A exatidão do método foi avaliada mediante comparação de resultados de 5 amostras de efluentes de galvanoplastias analisadas pelo método recomendado pela CETESB, espectroscopia de absorção atômica, e o método voltamétrico proposto neste trabalho. Para comparação dos resultados foi empregado o teste “t” pareado.

6.1- Faixa linear, linearidade e sensibilidade

Para todos os metais foram obtidas faixas lineares relacionadas a faixa de aplicação, ou seja, a faixa de trabalho. Cabe destacar, que o limite superior desta faixa não corresponde necessariamente ao último ponto da curva que permita a obtenção de um coeficiente de regressão maior que 0,98. No entanto, as faixas lineares foram definidas de forma a atender as concentrações obtidas nas amostras de efluentes. Na tabela 18, podemos observar as faixas lineares, bem como os coeficientes de correlação e a sensibilidade obtida para todos os metais em solução padrão.

Tabela 20: Valores dos parâmetros faixa linear, linearidade e sensibilidade para os metais em todos os eletrólitos suportes estudados.

Parâmetros	Zn (II)	Pb (II)	Cu (II)	Ni (II)	Cr (VI)	Sn (II)
Faixa Linear ($\mu\text{g L}^{-1}$)	6,40 a 82,0	1,30 a 15,5 ^a 10,0 a 313 ^b	5,75 a 81,0 ^a 1,40 a 39,0 ^b	0,490 a 81,0	0,450 a 10,0	15,0 a 170
Linearidade (r)	0,99969	0,9997 ^a 0,9995 ^b	0,9996 ^a 0,9998 ^b	0,9998	0,9998	0,9996
Sensibilidade ($\text{A}^{-1} \mu\text{g L}^{-1}$)	0,412 \pm 0,002	1,18 \pm 0,06 ^a 0,340 \pm 0,002 ^b	0,371 \pm 0,002 ^a 0,624 \pm 0,002 ^b	2,13 \pm 0,06	2,90 \pm 0,01	0,214 \pm 0,001

^a Eletrólito suporte de ácido cítrico $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, pH=3;

^b Eletrólito suporte de HCl $1,80 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol + i-propanol (20+60+20 v/v/v/).

6.2- Precisão – Repetibilidade inter-ensaios

A precisão dos resultados nos diferentes eletrólitos suporte estudados foi obtida através da repetibilidade inter-ensaios. Para tanto, foram realizadas cinco determinações de todos os metais em diferentes dias da semana. A concentração adicionada de cada metal é referente ao ponto central da faixa de concentração das curvas analíticas construídas. A partir dos valores de I_p , foram calculados a

concentração dos metais e o desvio padrão relativo (RSD) para cinco determinações.

Tabela 21: Valores obtidos para o estudo da repetibilidade inter-ensaios (n=5).

Parâmetros	Zn (II)	Pb (II)	Cu (II)	Ni (II)	Cr (VI)	Sn (II)
C adicionada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	34,0	8,00 ^a 150 ^b	34,0 ^a 25,0 ^b	4,00	3,60	95,0
C encontrada ($\mu\text{g L}^{-1}$)	32,5	7,5 145	32,8 23,2	3,80	3,60	91,5
RSD (%)	1,7	1,9 ^a 4,0 ^b	2,9 ^a 2,2 ^b	3,6	2,4	3,9

a concentração encontrada refere-se a média dos 5 dias de ensaio para todos os metais

^a eletrólito suporte de ácido cítrico $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, pH=3

^b eletrólito suporte de HCl $1,80 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol + i-propanol (20+60+20 v/v/v/).

6.3- Limite de detecção (LOD) e Limite de quantificação (LOQ)

Os valores de LOQ e LOD foram calculados conforme definição no capítulo III (pág. 52) a partir das equações 3.4.1 e 3.4.2, levando em consideração que no máximo poderia ser tomada uma alíquota de 1 mL da amostra para 10 mL de eletrólito suporte. Esse limite de máximo de 1 mL de amostra garante que não haja alteração das características do eletrólito suporte. Os resultados estão apresentados na Tabela 22.

Tabela 22: Valores dos parâmetros LOD e LOQ para os metais em todos os eletrólitos suportes estudados.

Parâmetros	Zn (II)	Pb (II)	Cu (II)	Ni (II)	Cr (VI)	Sn (II)
LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,190	3,80 ^a 0,900 ^b	0,170 ^a 7,20 ^b	1,50	1,35	0,445
LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,640	0,130 ^a 3,00 ^b	0,575 ^a 0,240 ^b	0,0490	0,0450	1,50

^a Eletrólito suporte de ácido cítrico $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, pH=3;

^b Eletrólito suporte de HCl $1,80 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol + i-propanol (20+60+20 v/v/v/);

6.4– Seletividade - Estudo de Interferentes

A seletividade dos eletrólitos estudados foi avaliada mediante estudo de interferentes. A escolha dos interferentes foi baseada no conhecimento de possíveis espécies presentes nos efluentes tratados de galvanoplastias. Pela Tabela 6, no Capítulo II (pág.31) outros metais, ânions além de alguns solventes orgânicos, também devem ser controlados. Desta forma, as espécies avaliadas foram: Cd, As, Co, Mn, Ag, Fe, Ba, B, CN^- , SO_4^{2-} , SO_2^- , S^- e F^- .

Também foram avaliadas a interação e possível interferência dos analitos Zn, Pb, Cu, Ni, Cr e Sn para todos os eletrólitos estudados, ou seja:

- Para a determinação de Zn, Pb e Cu foi estudada a interferência de Ni, Cr e Sn;
- Para a determinação de Ni foi estudada a interferência de Zn, Pb, Cu, Cr e Sn;
- Para a determinação de Cr foi estudada a interferência de Zn, Pb, Cu, Ni e Sn;
- Para a determinação de Sn, Pb e Cu foi estudada a interferência de Ni, Cr e Zn.

A concentração dos interferentes foi de 10, 50 e 100 vezes maiores que as concentrações dos metais Zn, Pb, Cu, Sn, Ni e Cr fixadas neste estudo em $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Para o ânion SO_4^{2-} , foi estudado a sua interferência em níveis de concentração de 100, 200 e 1000 vezes a concentração dos metais pois, de acordo com o Art. 19 A regulamentado pela LEI Nº 997/76, é permitido até 1000 mg L^{-1} deste ânion nos efluentes tratados. A apresentação dos estudos de interferentes será feita pelos diferentes eletrólitos de suporte utilizados no trabalho.

6.4.1- Eletrólito de ácido cítrico $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH}=3$

Os elementos estudados Cd, As, Mn, Ag, Fe, Ba, B, SO_4^{2-} , SO_2^- , S^- , F^- não provocaram interferências significativas nas determinações de Zn, Pb e Cu em todas as concentrações estudadas tanto no que se refere à intensidade de corrente como resolução dos picos. De acordo com a equação 3.4.2 (pág. 60) a interferência

de um determinado íon é quantificada pela variação, em percentagem, do termo S_A (seletividade do analito) e quanto menor a variação menor é a interferência do íon. Uma vez que o RSD no inter ensaios foi menor do que 5%, foi empregado esse como sendo o limite máximo da variação do S_A aceito. Acima desse valor foi considerado que haveria interferência. Sendo assim, foram observadas interferências quando presentes os metais Co, Ni, Cr, Sn e o íon CN^- como mostrado na Tabela 23.

As maiores interferências foram verificadas pela presença de:

- (i) Ni (50:1 e 100:1) na determinação de Cu;
- (ii) Ni (100:1) na determinação de Zn;
- (iii) Co (10:1, 50:1 e 100:1) na determinação de Zn;
- (iv) Sn (10:1, 50:1 e 100:1) na determinação de Pb e Cu;
- (v) CN^- (50:1 e 100:1) na determinação de Cu e (100:1) na determinação de Pb e (50:1, 100:1) na determinação de Zn.

Em todos os casos acima mencionados foi verificada uma redução na intensidade de corrente de pico do analito em questão, não podendo ser justificada pela simples presença de erros indeterminados.

Essa diminuição na intensidade de corrente observada para Zn, Pb e Cu são decorrentes da formação de compostos intermetálicos como Zn-Ni, Zn-Co, Cu-Ni, Cu-Sn, Sn-Pb que se depositam na superfície do eletrodo de mercúrio. Em alguns casos pode haver deslocamento de potenciais de pico dos metais de interesse [14].

Tabela 23: Variação das intensidades das correntes de pico dos metais Zn, Pb e Cu na presença de possíveis interferentes.

Proporção interferente:metal ^b	S _A em % (± s)		
	Zn ^a	Pb ^a	Cu ^a
Ni 10:1	-3,8 (± 0,2)	-3,8 (± 0,3)	-5,7 (± 0,1)
Ni 50:1	-4,6 (± 0,3)	-4,3 (± 0,6)	-32,1 (± 0,2)
Ni 100:1	-10,8 (± 0,2)	-3,3 (± 0,4)	-67,8 (± 0,1)
Cr 10:1	-3,7 (± 0,4)	-0,7 (± 0,2)	-1,9 (± 0,2)
Cr 50:1	-7,0 (± 0,5)	+2,0 (± 0,2)	-3,0 (± 0,3)
Cr 100:1	-6,5 (± 0,3)	+2,1 (± 0,5)	1,2 (± 0,2)
Co 10:1	-5,6 (± 0,2)	+1,3 (± 0,3)	+2,6 (± 0,4)
Co 50:1	-20,3 (± 0,2)	+2,6 (± 0,1)	+1,6 (± 0,3)
Co 100:1	-47,3 (± 0,5)	+0,2 (± 0,2)	-4,0 (± 0,2)
Sn 10:1	-4,6 (± 0,1)	-12,7 (± 0,4)	-11,0 (± 0,3)
Sn 50:1	-3,7 (± 0,3)	-14,8 (± 0,3)	-12,8 (± 0,6)
Sn 100:1	-2,6 (± 0,2)	-15,8 (± 0,2)	-13,1 (± 0,5)
CN ⁻ 10:1	-1,1 (± 0,5)	-0,5 (± 0,3)	-3,8 (± 0,3)
CN ⁻ 50:1	-5,4 (± 0,4)	-2,7 (± 0,4)	-28,1 (± 0,4)
CN ⁻ 100:1	-28,5 (± 0,6)	-7,2 (± 0,3)	-86,4 (± 0,5)

^a A concentração dos metais Zn, Pb e Cu é de $1,00 \cdot 10^{-6}$ mol L⁻¹ na cela voltamétrica;

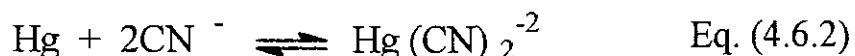
^b A relação dos interferentes equivale a $1,00 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ para 10:1; $5,00 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ para 50:1 e $1,00 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹ para 100:1 na cela voltamétrica;

s: Estimativa do desvio padrão (n=3).

Com relação a presença do íon CN⁻, alguns metais como Cu e Zn formam complexos estáveis em solução com este íon. Na Figura 27 verifica-se que pela adição de CN⁻ na proporção 100:1, a intensidade do pico em -4 mV diminui, decaindo a praticamente zero quando a proporção de CN⁻:Cu chega a 100:1, e um novo pico em 180 mV aparece. Na etapa de redissolução, o pico em -100 mV (Figura 27) é decorrente da oxidação do Cu na presença de cianeto, o qual ocorre em potencial mais negativo do que o Cu na ausência deste, uma vez que o Cu é estabilizado em solução como pode ser observado através da constante de dissociação do complexo Cu(CN)₄²⁻ (Eq. 4.6.1, pK_d = 25).



O pico em 180 mV é decorrente da oxidação do mercúrio na presença de cianeto, que também sofre um deslocamento para potencial mais negativo pela formação de complexo (Eq 4.6.2).



Com relação ao Zn, ele também forma complexo com o CN^{-} conforme a equação 4.7.3, no entanto pela constante de dissociação deste complexo ($\text{pK}_d = 13,4$) ele é menos estável que o $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$. Igualmente ao Cu, também foi observado uma redução na de corrente de pico em -980 mV pela adição de CN^{-} à cela voltamétrica.

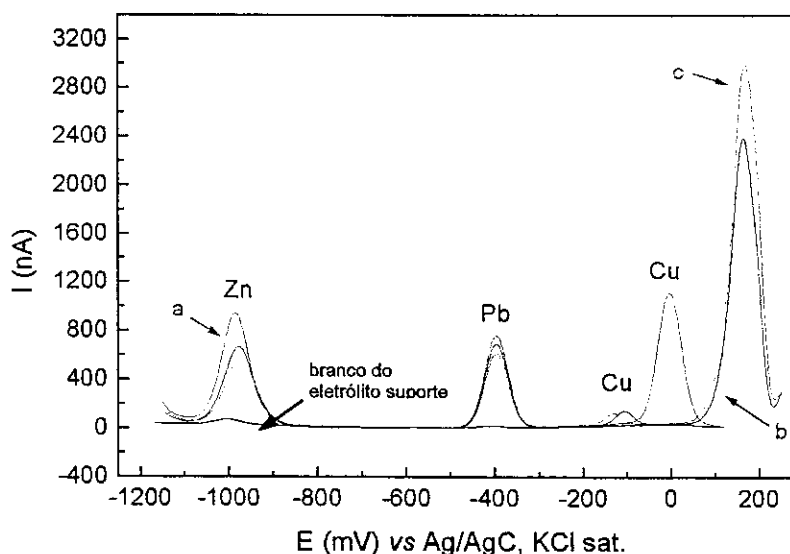


Figura 27: Voltamograma referente ao estudo da interferência do íon CN^{-} na determinação simultânea de Zn, Pb, Cu e em eletrólito suporte de ácido cítrico $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH}=3$.

(a) Concentração de $2,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Zn e Cu e $1,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb na cela voltamétrica.

(b) Concentração de $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de CN^{-} na cela voltamétrica (relação CN^{-} 100:1).

(c) Concentração de $2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de CN^{-} na cela voltamétrica

Técnica: DPASV; Condições experimentais: E_{in} : -1200 mV; E_{fin} : -180 mV; E_d : -1200 mV, t_d : 120 s, t_r : 20 s, ΔE : -50 mV e v : 20 mV s^{-1} .

Nas condições otimizadas deste eletrólito suporte é possível fazer a determinação de Cd simultaneamente com Zn, Pb e Cu como podemos observar na Figura 28. Como Cd foi proibido das indústrias de galvanoplastias, este metal não foi incluído em nosso trabalho. No entanto, empregando este eletrólito o Cd pode ser quantificado em outros tipos de águas ou efluentes industriais.

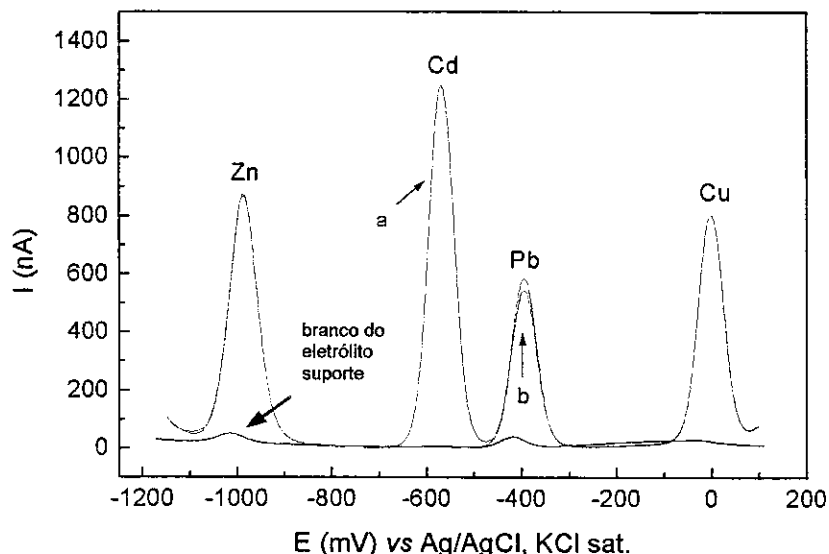


Figura 28: Voltamograma referente a determinação simultânea de Zn, Pb, Cu e Cd em eletrólito suporte de ácido cítrico $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em pH=3.

(a) Concentração de $2,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Zn e Cu e $1,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb na cela voltamétrica
(b) Concentração de $3,80 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd na cela voltamétrica.

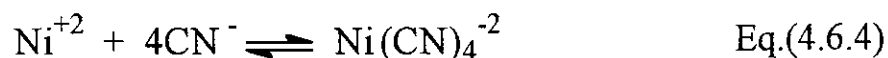
Técnica: DPASV; Condições experimentais: E_m : -1200 mV; E_{in} : -180 mV; E_d : -1200 mV, t_d : 120 s, t_r : 20 s, ΔE : -50 mV e v : 20 mV s^{-1} .

6.4.2- Eletrólito de ácido cítrico $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, tampão NH_4OH $0,150 \text{ mol L}^{-1}/\text{NH}_4\text{Cl}$ $1,50 \text{ mol L}^{-1}$ e DMG $2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

Segundo a literatura, Co [76] pode ser determinado também por DPAdSV através da formação de complexo com DMG em tampão amônio. No entanto no eletrólito de ácido cítrico $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, tampão NH_4OH $0,150 \text{ mol L}^{-1}/\text{NH}_4\text{Cl}$ $1,50 \text{ mol L}^{-1}$ e DMG $2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, o Co não apresentou pico no domínio de

eletroatividade e, portanto, não interferiu na determinação do Ni.

Entretanto, foi verificada uma diminuição de, aproximadamente, 20% da intensidade da corrente de pico do Ni quando Cr está presente na proporção de 100:1 em concentração. Provavelmente em concentrações elevadas de Cr, também ocorre a formação de complexo intermetálico Ni-Cr. Novamente dos ânions estudados, apenas o CN^- interfere. Verifica-se no voltamograma (Figura 29) que a intensidade da I_p do Ni diminui pela adição de cianeto, a partir de uma proporção de CN^- 10:1. Aumentando-se sucessivamente a concentração de CN^- em solução ocorre uma redução significativa da I_p do Ni, até o completo desaparecimento do pico em -970 mV. Em meio alcalino o Ni se complexa com CN^- , como mostra a reação a Eq. 4.6.4.



Tendo em vista que a constante de dissociação do complexo $\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$ ($\text{pK}_d \text{Ni}(\text{CN})_4^{-2} = 22$) é maior que a constante de dissociação do complexo $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ ($\text{pK}_d \text{Ni}(\text{DMG})_2 = 17$), a complexação de Ni com CN^- é favorecida. Pelos voltamogramas obtidos verifica-se que o complexo entre Ni e CN^- não é depositado na superfície do mercúrio nas condições experimentais empregadas.

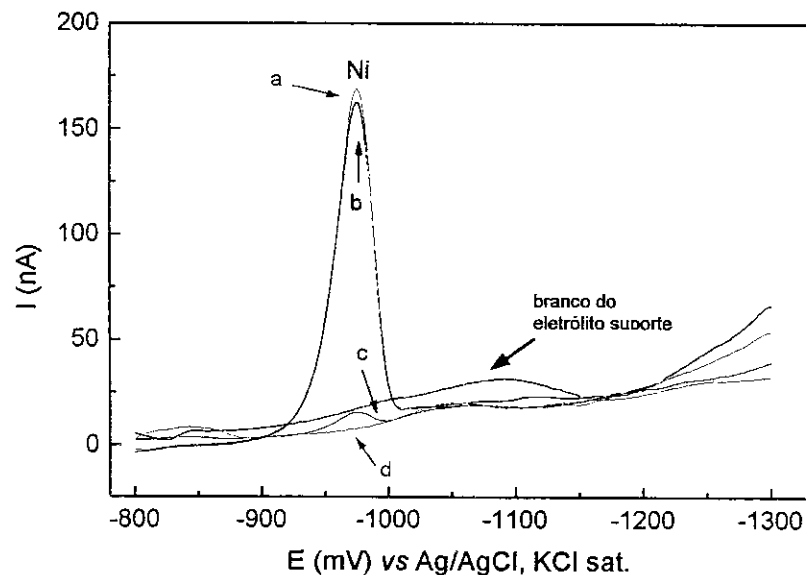


Figura 29: Voltamograma referente ao estudo da interferência do íon CN^- na determinação de Ni em eletrólito suporte de ácido cítrico $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, tampão NH_4OH $0,150 \text{ mol L}^{-1}/\text{NH}_4\text{Cl}$ $1,50 \text{ mol L}^{-1}$ e DMG $2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

- (a) Concentração de $1,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Ni na cela voltamétrica;
 (b) Concentração de $1,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de CN^- na cela voltamétrica;
 (c) Concentração de $5,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de CN^- na cela voltamétrica
 (d) Concentração de $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de CN^- na cela voltamétrica. Técnica: DPAdSV; Condições experimentais: E_{in} : -800 mV; E_{fin} : -1150 mV; E_d : -800 mV, t_d : 60 s, t_r : 20 s, ΔE : -50 mV e v : 20 mV s^{-1} .

6.4.3- Eletrólito de ácido cítrico $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, NaNO_3 $7,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ e DTPA $4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, pH entre 5,8 a 6,6

No eletrólito para determinação de Cr total não houve aparecimento de pico referente aos interferentes estudados, havendo apenas uma variação da altura de pico do Cr de $\pm 5 \%$ tanto, para os ânions como para as outras espécies estudadas. Na realidade esta variação é devido ao próprio desvio do método proposto.

6.4.4- Eletrólito suporte de $\text{HCl } 1,80 \text{ mol L}^{-1} + \text{etanol} + i\text{-propanol}$ (20+60+20 v/v/v)

Para este eletrólito, também não foi observada interferência significativa de todos os elementos estudados. No entanto, neste eletrólito o Cd apresentou um pico bem definido com potencial de pico em -670 mV (Figura 30). Sendo assim, o Cd pode ser determinado simultaneamente com o Sn, Pb e Cu. No entanto, mesmo todos os metais estarem na mesma magnitude de concentração, a altura de pico para o Cd chega a ser 10 vezes superior a altura de pico de Sn e Pb. Sendo assim matrizes na qual a concentração de Cd é mais elevada que Sn e Pb (aproximadamente 5 vezes), a determinação simultânea destes metais fica comprometida, pois a resolução do pico de Sn é prejudicada.

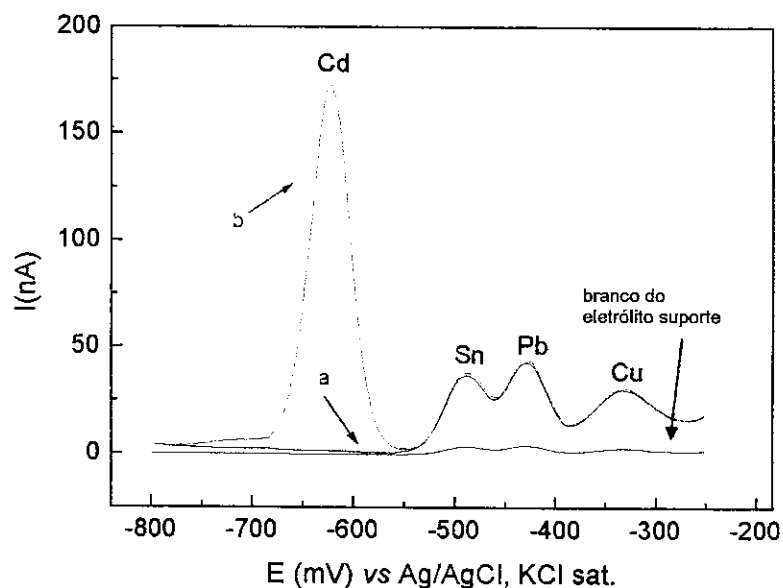


Figura 30: Voltamograma referente a determinação simultânea de Sn, Pb, Cu e Cd em eletrólito suporte composto de: $\text{HCl } 1,8 \text{ mol L}^{-1}$, 60% de etanol e 20% de iso-propanol em volume.

(a) Concentração $2,50 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Sn e Pb e $5,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de Cu na cela voltamétrica.

(b) Concentração $2,50 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd na cela voltamétrica.

Técnica: DPASV; Condições experimentais: $E_{\text{in}}: -800 \text{ mV}$; $E_{\text{fn}}: -250 \text{ mV}$; $E_{\text{dep}}: -800 \text{ mV}$, $t_d: 120 \text{ s}$, $t_r: 20 \text{ s}$, $\Delta E: -50 \text{ mV}$ e $v: 20 \text{ mV s}^{-1}$.

6.5- Exatidão do método proposto

A exatidão dos resultados empregando DPASV e DPAdSV com os diferentes eletrólitos suportes estudados, foi avaliada através da comparação dos resultados obtidos neste trabalho com os resultados obtidos empregando espectrometria de absorção atômica (AAS) para cinco amostras de efluentes de empresas de galvanoplastia e água de poço. A AAS é o método oficial utilizado para a determinação destes metais em diferentes tipos de águas e efluentes de acordo com “STANDARD METHODS FOR EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER”, 20^a Edição. Cabe destacar, que não existe diferença significativa (com um nível de confiança de 95%) entre a exatidão dos dois métodos (AAS e voltametria).

As amostras 1A, 5A e 10A eram provenientes dos efluentes tratados da empresa de galvanoplastia A e a amostra 3B da empresa de galvanoplastia B, sendo que as duas empresas empregam processos diferentes no tratamento de seus efluentes. A amostra 1C é proveniente de água de poço semi-artesiano. O preparo de amostras, visando a remoção de matéria orgânica, foi realizado conforme descrito no item 6 (capítulo III, pág. 64) e discutido no item 7.1 deste capítulo (pág. 122) em todas as amostras analisadas, Ni, Cr, Pb e Sn não foram detectados pelo método de AAS. Somente Zn e Cu foram determinados, sendo que o Zn foi encontrado nas amostras 1A, 5A e 10A. Na Tabela 24 estão listados os resultados obtidos para estes dois metais empregando a AAS e DPASV.

Tabela 24: Resultados obtidos na determinação quantitativa de Cu e Zn empregando DPASV e AAS.

Amostra	$C_{Zn(II)} (mg L^{-1})^a$		$C_{Cu(II)} (mg L^{-1})^a$	
	DPASV ^b	AAS	DPASV ^b	AAS
1A	1,73	1,60	0,520	0,740
5A	1,51	1,60	0,550	0,60
10A	0,720	0,500	0,720	1,04
3B	0,470	ND	0,190	0,270
1C	0,260	ND	0,0900	0,100

^a Valor médio para três determinações;

^b Eletrólito suporte ácido cítrico $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, pH=3;

ND: abaixo do limite de determinação ($< 0,4 \text{ mg L}^{-1}$)

Mediante comparação de resultados provenientes das amostras 1A, 5A e 10A, verificou-se que não existe diferença significativa entre os valores médios determinados por AAS e DPASV, a um nível de confiança de 95 %, para os metais Zn e Cu.

Como não foi possível a determinação dos metais Ni, Cr, Sn e Pb nas cinco amostras por AAS, foi necessário coletar uma nova amostra (empresa A), sendo que a mesma foi adicionada de quantidades conhecidas de todos os metais. Sendo assim, esta nova amostra fortificada foi analisada pelo método proposto neste trabalho e também por AAS. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 25. Com exceção do Sn, verificou-se que as médias encontradas para os metais por AAS e DPASV ou DPAdSV não diferem significativamente a um nível de confiança de 95 %, ou seja, o método voltamétrico não apresenta erros sistemáticos e, portanto, pode ser considerado exato. Quanto ao Sn, outro método analítico teria que ser empregado para confirmar a exatidão do método proposto.

Tabela 25: Resultados obtidos na determinação quantitativa de uma amostra de efluentes fortificada com Zn, Cu, Pb, Ni, Sn e Cr empregando DPASV / DPAdSV e AAS.

Concentração dos metais	Análise da amostra de efluentes antes da fortificação DPASV / DPAdSV ^b (mg L ⁻¹)	Quantidade adicionada de metais na amostra de efluentes (mg L ⁻¹)	DPASV/DPAdSV ^b (mg L ⁻¹)	AAS ^b (mg L ⁻¹)
C _{Zn} (II) ^a	3,02	5,00	8,22	7,80
C _{Cu} (II) ^a	0,50	10,0	10,60	10,5
C _{Pb} (II) ^a	0,063	0,500	0,560	0,490
C _{Ni} (II)	0,03	2,00	2,04	2,50
C _{Cr} (VI)	0,18	1,00	1,21	1,40
C _{Sn} (II)	0,69	3,00	3,78	<0,1

^a Determinação destes metais com eletrólito suporte ácido cítrico 1,00 10⁻¹ mol L⁻¹, pH=3;

^b Valor médio para três determinações.

7- Amostras de efluentes

Uma vez validado o método voltamétrico para a determinação de Zn, Pb, Cu, Ni, Cr total e Sn, foi realizada a análise de amostras de efluentes de galvanoplastias totalizando 14 amostras. Dez amostras foram cedidas pela empresa A, que representam dez dias de tratamento de efluentes utilizando a técnica de precipitação de metais e uma amostra referente a um poço semi-artesiano localizado nesta empresa. A empresa B cedeu 3 amostras que são referentes a três bateladas de um tratamento de efluentes empregando colunas de troca iônica. Para todas as amostras foram seguidos os fluxogramas apresentados nas págs. 64-65 do capítulo III.

7.1- Preparo das amostras de efluentes

Um dos grandes interferentes na voltametria é a matéria orgânica. Tendo em vista que os efluentes de galvanoplastias apresentam matéria orgânica, se faz necessário um pré-tratamento das amostras antes da análise voltamétrica.

Para um bom funcionamento dos banhos de eletrodeposição alguns aditivos orgânicos são adicionados tanto para aumentar a velocidade de deposição do metal na base como dar brilho e uniformidade para a camada depositada. Devido às etapas de lavagem necessárias no processo, parte destes aditivos acaba sendo arrastada para as águas de lavagem e, conseqüentemente, podem contaminar os efluentes. Outro fator que faz necessário um pré-tratamento das amostras é a utilização de floculadores na etapa final do tratamento de efluentes. Geralmente os floculadores são conhecidos como polieletrólitos sendo o poliacrilato-amida (Figura 31) muito utilizado no tratamento de águas e efluentes. Os polieletrólitos apresentam oxigênio em intervalos regulares da cadeia favorecendo a interação com compostos inorgânicos iônicos e, assim, ocorre um crescimento do flóculo acelerando o processo de decantação das águas tratadas. Neste caso, mesmo após a decantação, parte do floculador pode ficar em solução e posteriormente interferir na análise desses efluentes [121].

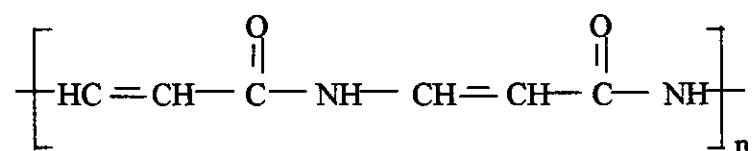


Figura 31: Estrutura de um floculador a base de poliacrilato de amida.

Observou-se que para a análise da amostra diretamente, sem um pré-tratamento, houve uma interferência na determinação de Cu e Zn no eletrólito de ácido cítrico, dificultando a resolução de ambos os picos. Para os demais metais não foi observada perda de resolução nos picos. No entanto, devido ao problema apresentado para Zn e Cu, foi realizado um pré-tratamento nas amostras de efluentes.

Desta forma, otimizou-se um tratamento no preparo das amostras de efluentes onde foi utilizado hipoclorito de sódio e água oxigenada como agentes oxidantes para a eliminação de compostos orgânicos. Para eliminar os excessos dos agentes oxidantes, o tratamento é feito sob aquecimento e após 10 minutos é adicionado HCl às amostras. Este tratamento foi desenvolvido para atender as necessidades referentes a este tipo de amostra.

7.2- Quantificação das amostras de efluentes

Para a quantificação dos metais nas amostras de efluentes e água do poço foi empregado o método de adição de padrão. Os resultados obtidos são referentes à análise das amostras em triplicata sendo calculado a estimativa do desvio padrão (s) e o intervalo de confiança para um nível de 95%.

A título de ilustração, as Figuras 32 a 33 referem-se aos voltamogramas obtidos para a análise da amostra de efluente 1A pelo método de adição de padrão, sendo a Figura 32 referente a determinação de Zn, Pb e Cu, a Figura 33 referente a determinação de Ni e as Figuras 34 e 35 referentes a determinação de Cr e Sn, respectivamente. Observou-se que o método proposto apresenta seletividade adequada para determinação destes metais em efluentes tratados de galvanoplastia

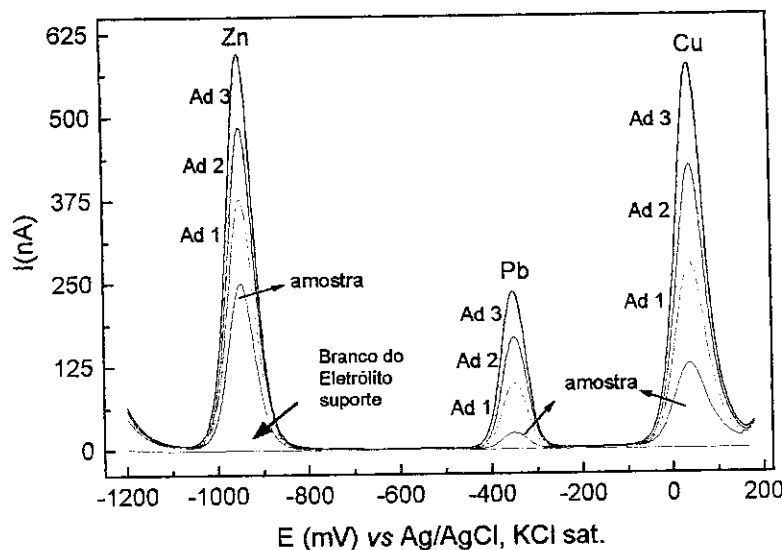


Figura 32: Voltamogramas referentes à adição de padrão para quantificação de Zn, Pb e Cu da amostra 1A. Volume de amostra adicionado na cela: 150 μL ; Volume das 3 adições de padrão: 100 μL de uma solução 4,00 mg L^{-1} de Zn, Pb e Cu. Volume do eletrólito suporte: 10 mL de ácido cítrico 1,00 10^{-1} mol L^{-1} , pH=3. Técnica: DPASV; Condições experimentais: E_{in} : -1200 mV; E_{m} : -180 mV; E_{d} : -1200 mV, t_{d} : 120 s, t_{r} : 20 s, ΔE : -50 mV e v : 20 mV s^{-1} .

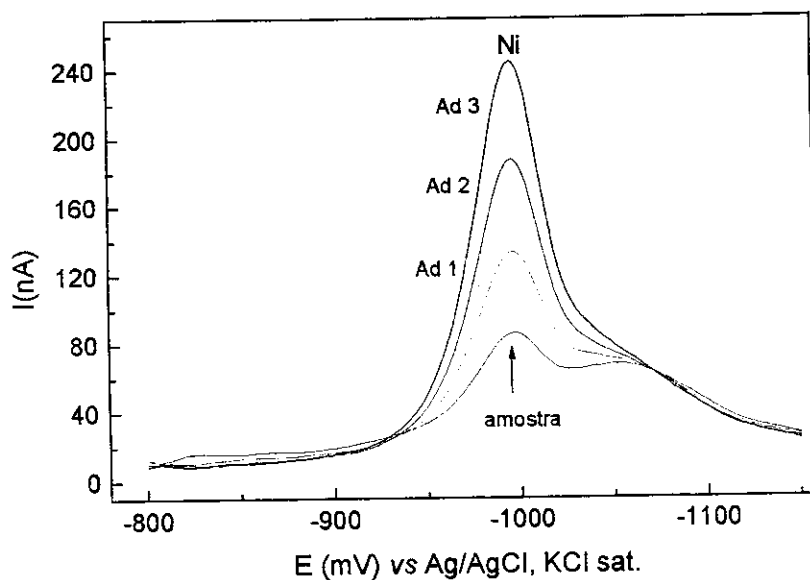


Figura 33: Voltamogramas referentes à quantificação de Ni da amostra 1A. Volume de amostra: 150 μL ; Volume das 3 adições de padrão: 100 μL de solução 3,50 mg L^{-1} de Ni. Volume final do eletrólito suporte 20,4 mL assim composto: 10,0 mL de ácido cítrico 1,00 10^{-1} mol L^{-1} , 300 μL das adições da solução padrão de Zn, Pb e Cu, 10,0 mL de tampão NH_4OH 0,30 mol L^{-1} / NH_4Cl 3,00 mol L^{-1} e 100 μL de DMG 2,00 10^{-4} mol L^{-1} . Técnica: DPAdSV; E_{in} : -800 mV; E_{m} : -1150 mV; E_{d} : -800 mV, t_{d} : 60 s, ΔE : -50 mV e v : 20 mV s^{-1} .

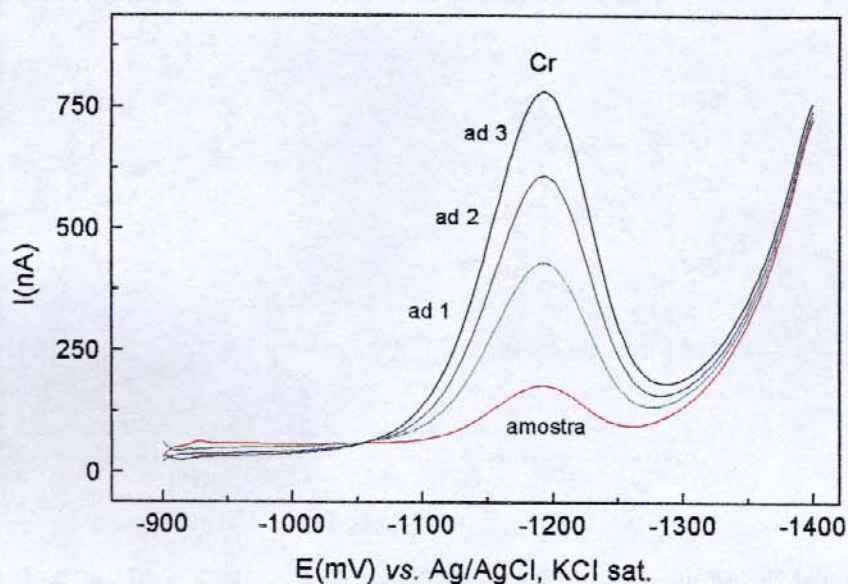


Figura 34: Voltamogramas referentes à quantificação de Cr total da amostra 1A. Volume de amostra: 150 μL ; Volume das 3 adições de padrão: 50 μL de uma solução 1,30 mg L^{-1} de Cr. Volume do eletrólito suporte: 10,0 mL de ácido cítrico 5,00 $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, NaNO_3 7,00 mol L^{-2} e DTPA 4,00 $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, com pH final do eletrólito em 6,2. Técnica: DPAdSV; E_{in} : -900 mV; E_{fin} : -1400 mV; E_d : -900 mV, t_d : 30 s, ΔE : -50 mV e v : 20 mV s^{-1} .

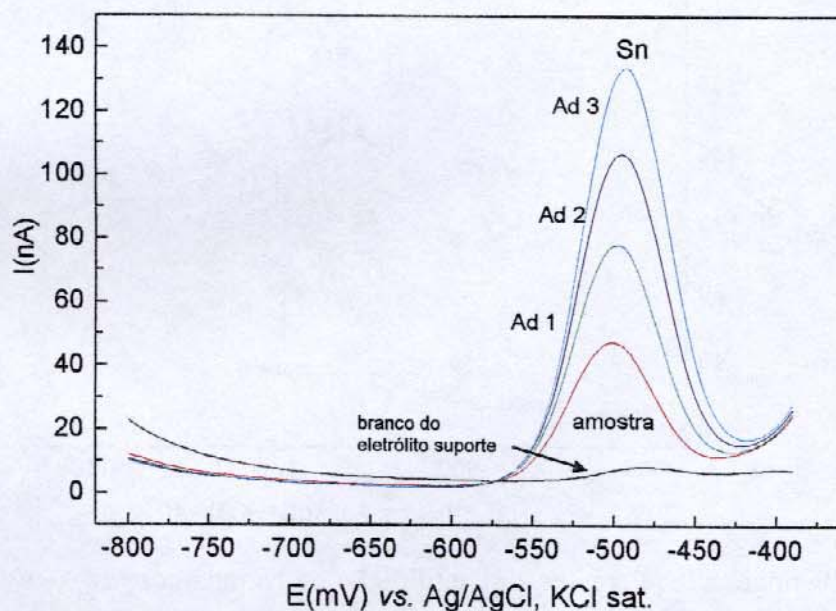


Figura 35: Voltamogramas referentes à quantificação de Sn da amostra 1A. Volume de amostra: 200 μL ; Volume das 3 adições de padrão: 20 μL de uma solução 15 mg L^{-1} de Sn. Volume do eletrólito suporte: 10 mL de HCl 1,80 mol L^{-1} + etanol + i-propanol (20+60+20 v/v/v). Técnica: DPASV; E_{in} : -800 mV; E_{fin} : -150 mV; E_d : -800 mV, t_d : 120 s, t_r : 20 s, ΔE : -50 mV e v : 20 mV s^{-1} .

Os resultados obtidos para as amostras analisadas dos efluentes da empresa A, apresentados na Tabela 26 estão de acordo com as legislações atuais da CETESB (artigo 18 e 19-A) [12] e pela resolução do CONAMA (artigo 21) [41], conforme descritos no capítulo II (pág. 30) em relação às concentrações máximas permitidas para os metais Zn, Pb, Ni, Sn e Cr. Somente a concentração do Cu não se enquadrou em todos os artigos. As amostras 3A, 7A, 8A e 9A não apresentaram resultados satisfatórios com relação aos artigos 18 e 21 (concentração máxima permitida de 1000 mg L^{-1}). Já para o artigo 19-A, apenas a amostra 8A não se enquadrou como descarte de efluente aceitável na rede de esgoto.

Na Tabela 27 estão relatados os resultados com relação às amostras de efluentes cedidos pela empresa B. Observou-se que as concentrações obtidas para todos os metais atendem as legislações vigentes no país (CETESB e CONAMA) e que os valores encontrados são, de modo geral, inferiores quando comparados com os efluentes tratados da empresa A.

Estas diferenças ocorrem pois o tratamento de efluentes mediante emprego de colunas de troca iônica é muito mais eficaz na remoção de íons metálicos dos efluentes do que o tratamento por precipitação de metais. Este fato ocorre principalmente para Zn e Cu, pois geralmente no tratamento por precipitação de metais (tratamento convencional) estes são precipitados na forma de seus hidróxidos ou seja, Zn(OH)_2 e Cu(OH)_2 , e devido ao caráter anfótero do Zn em meio alcalino (pH do meio não pode ser maior que 11,5). O pH recomendado para a precipitação de Zn na forma de Zn(OH)_2 é 9,5, no entanto neste pH nem todo Cu está na forma de hidróxido. Sendo assim o controle do pH é a etapa determinante para um tratamento eficaz dos efluentes que contenham estes metais.

As águas tratadas com coluna de troca iônica podem ser reaproveitadas em qualquer etapa de um processo de galvanoplastia. No entanto, o emprego deste método para tratamento de efluentes ainda é recente e, geralmente, é utilizado

quando o volume de efluente a ser tratado é pequeno. Para efeito de comparação a empresa A trata aproximadamente 30.000 L de efluentes diariamente, enquanto a empresa B gera em torno de 1000 L de efluentes por dia. Na Figura 36 comparou-se as diferentes concentrações determinadas para Zn e Cu pelos dois métodos de tratamento de efluentes citados. Pela Figura 37, é possível verificar a flutuação dos metais determinados no efluente da empresa A durante dez dias consecutivos de trabalho. Esta flutuação é decorrente do aumento ou diminuição da produção de peças que receberam o tratamento de eletrodeposição destes metais.

Tabela 26: Resultados (concentração média $\pm ts/\sqrt{N}$) obtidos para as amostras de efluentes da empresa A (efluentes tratados por técnica de precipitação de metais).

Amostra	C_{Zn} (m) ($mg L^{-1}$)	C_{Pb} (m) ($mg L^{-1}$)	C_{Cu} (m) ($mg L^{-1}$) ^b	C_{Ni} (m) ($mg L^{-1}$)	C_{Cr} (total) ($mg L^{-1}$)	C_{Sn} (m) ($mg L^{-1}$)
Artigo 18 ^a	5,0	0,5	1,0	2,0	0,1	4,0
Artigo 19-A ^a	5,0	1,5	1,5	2,0	1,5	4,0
Artigo 21 ^a	5,0	0,5	1,0	2,0	0,5	4,0
1A	1,7 \pm 0,1	0,0347 \pm 0,0007	0,52 \pm 0,02	0,30 \pm 0,01	0,10 \pm 0,01	0,501 \pm 0,012
2A	2,43 \pm 0,05	0,30 \pm 0,03	0,201 \pm 0,002	1,18 \pm 0,04	0,089 \pm 0,003	1,77 \pm 0,04
3A	0,43 \pm 0,05	0,032 \pm 0,007	1,42 \pm 0,05	0,38 \pm 0,05	0,062 \pm 0,004	1,42 \pm 0,06
4A	1,29 \pm 0,02	0,12 \pm 0,02	0,89 \pm 0,02	0,890 \pm 0,002	0,065 \pm 0,005	0,50 \pm 0,01
5A	1,51 \pm 0,05	0,10 \pm 0,01	0,57 \pm 0,01	0,925 \pm 0,01	0,060 \pm 0,006	0,73 \pm 0,01
6A	1,60 \pm 0,05	0,220 \pm 0,004	0,73 \pm 0,03	0,480 \pm 0,003	0,085 \pm 0,007	2,14 \pm 0,07
7A	0,93 \pm 0,02	0,102 \pm 0,001	1,53 \pm 0,07	1,45 \pm 0,01	0,041 \pm 0,004	1,30 \pm 0,01
8A	1,04 \pm 0,02	0,15 \pm 0,01	1,60 \pm 0,07	1,43 \pm 0,07	0,04 \pm 0,02	1,30 \pm 0,01
9A	1,11 \pm 0,05	0,05 \pm 0,01	1,05 \pm 0,02	0,346 \pm 0,007	0,062 \pm 0,005	1,55 \pm 0,07
10A	0,72 \pm 0,07	0,13 \pm 0,01	0,73 \pm 0,02	0,26 \pm 0,03	0,058 \pm 0,002	1,23 \pm 0,06

^a Concentrações máximas dos metais no descarte do efluente. ^b A quantificação de Cu foi realizada em eletrólito de ácido cítrico 1,00 10⁻¹ mol L⁻¹, pH=3. A estimativa do desvio padrão (s) foi calculada para três determinações e o intervalo de confiança foi calculado com $p < 0,05$.

Tabela 27: Resultados (concentração média $\pm ts/\sqrt{N}$) obtidos para as amostras de efluentes da empresa B (efluentes tratados por técnica de coluna de troca iônica).

Amostra	$C_{Zn} (II) (mg L^{-1})$	$C_{Pb} (II) (mg L^{-1})$	$C_{Cu} (II) (mg L^{-1})$ ^b	$C_{Ni} (II) (mg L^{-1})$	$C_{Cr} (total) (mg L^{-1})$	$C_{Sn} (II) (mg L^{-1})$
Artigo 18 ^a	5,0	0,5	1,0	2,0	0,1	4,0
Artigo 19-A ^a	5,0	1,5	1,5	2,0	1,5	4,0
Artigo 21 ^a	5,0	0,5	1,0	2,0	0,5	4,0
1B	$0,63 \pm 0,02$	ND	$0,134 \pm 0,007$	$0,129 \pm 0,006$	$0,051 \pm 0,002$	ND
2B	$0,43 \pm 0,01$	$0,022 \pm 0,002$	$0,18 \pm 0,01$	$0,158 \pm 0,001$	ND	$0,43 \pm 0,02$
3B	$0,47 \pm 0,01$	$0,016 \pm 0,007$	$0,20 \pm 0,01$	$0,085 \pm 0,003$	$0,041 \pm 0,004$	$0,125 \pm 0,006$

^a Concentrações máximas dos metais no descarte do efluente. ^b A quantificação de Cu foi realizada em eletrólito de ácido cítrico $1,00 \cdot 10^{-3} mol L^{-1}$, pH=3. A estimativa do desvio padrão (s) foi calculada para três determinações e o intervalo de confiança (μ) foi calculado com $p < 0,05$. ND: não detectável

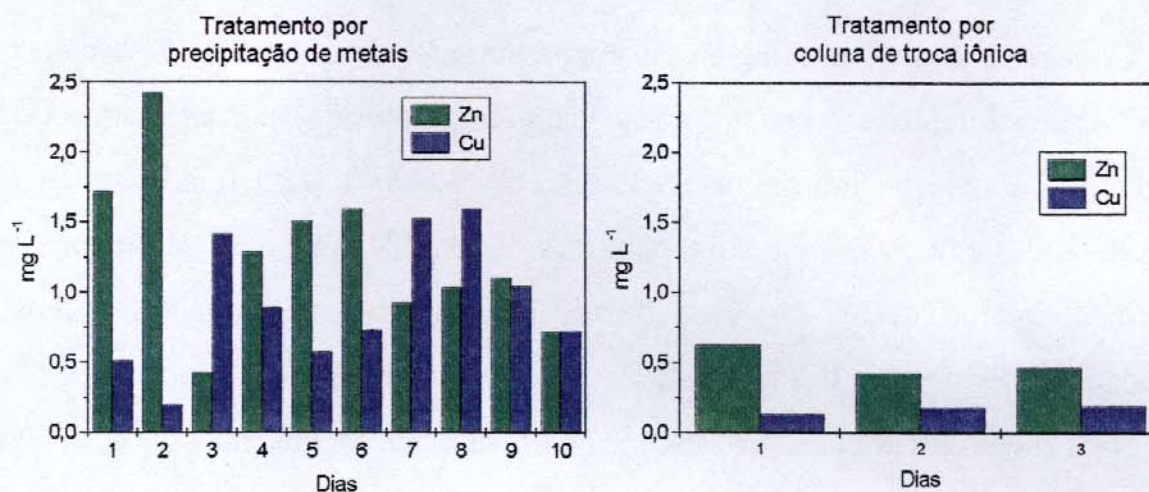


Figura 36: Comparativo da concentração dos metais Zn e Cu determinadas nos tratamentos de efluentes de galvanoplastia por precipitação de metais e por coluna de troca iônica

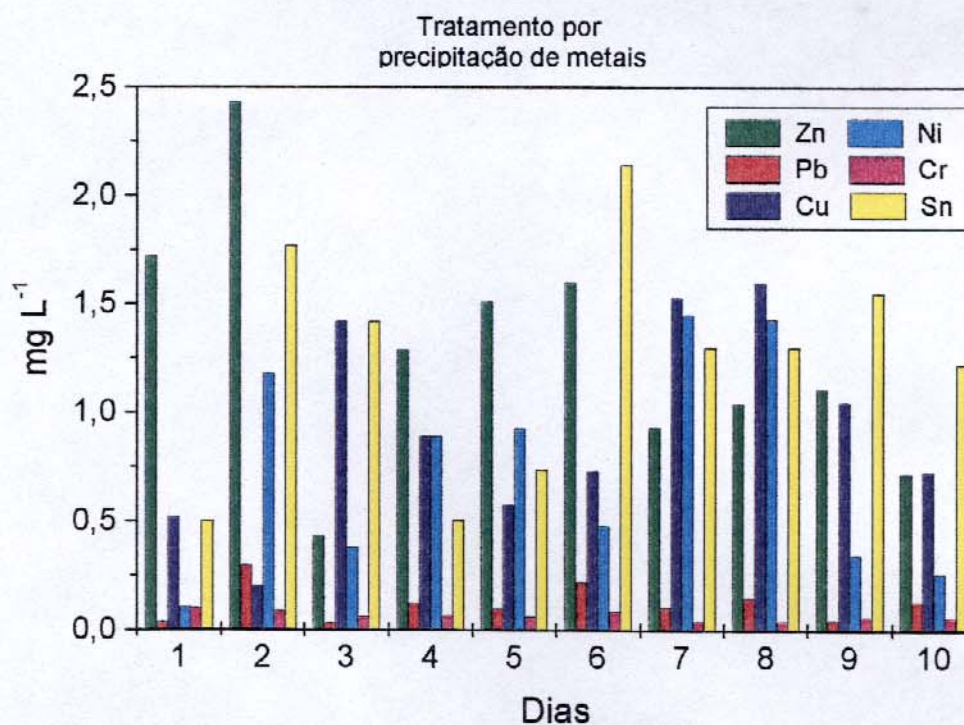


Figura 37: Variação da concentração dos metais Zn, Pb, Cu, Ni, Cr e Sn para dez dias de tratamento de efluentes de galvanoplastia por precipitação

Com relação à água coletada do poço semi-artesiano localizado na empresa A, foi verificado que as concentrações máximas permitidas destes metais estão dentro dos padrões aceitáveis pelas portaria nº 36/1990 [122] (ainda válida até março de 2004) e também pela nova portaria nº 518/2004 [123] que entrou em vigor a partir de março deste ano. Dos metais analisados neste trabalho, apenas a quantidade de Pb aceitável diminuiu de 0,05 para 0,01 mg L⁻¹ em relação a portaria atual. Na Tabela 28 podem ser verificados os resultados obtidos na análise de água de poço empregando o método voltamétrico proposto no trabalho. De todos os metais avaliados, apenas o Sn não foi detectado.

Tabela 28: Resultados (concentração média $\pm ts/\sqrt{N}$) obtido para a amostra da água de poço semi-artesiano da empresa A.

Amostra	$C_{Zn} (II) (mg L^{-1})$	$C_{Pb} (II) (mg L^{-1})$	$C_{Cu} (II) (mg L^{-1})^b$	$C_{Ni} (III) (mg L^{-1})$	$C_{Cr} (total) (mg L^{-1})$	$C_{Sn} (III) (mg L^{-1})$
Portaria ^(a) n°	5,0	0,05	2,0		0,05	
36/1990				0,025 ^(c)		2,0 ^(c)
Portaria ^(a)	5,0	0,01	2,0		0,05	
n° 518/2004						
Água de poço	$0,243 \pm 0,008$	$0,0083 \pm 0,0004$	$0,0923 \pm 0,004$	$0,026 \pm 0,001$	$0,0057 \pm 0,0004$	ND

^a Concentrações máximas dos metais em água potável. ^b A quantificação de Cu foi realizada em eletrólito de ácido cítrico $1,00 \cdot 10^{-1} mol L^{-1}$, pH=3.

^c Valores máximos permitidos conforme resolução do CONAMA para águas pertencente a classe I e II (água potável). ND: não detectável.

A estimativa do desvio padrão (s) foi calculada para três determinações e o intervalo de confiança foi calculado com $p < 0,05$.

Neste trabalho, os elementos Cu e Pb podem ser determinados empregando o eletrólito suporte de ácido cítrico $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, pH=3 como também empregando o eletrólito suporte de HCl $1,80 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol + *i*-propanol (20+60+20 v/v/v/). Desta forma, para cinco amostras de efluentes, foram feitas as determinações destes metais em ambos eletrólitos suporte e seus resultados comparados.

No entanto, em eletrólito suporte de HCl $1,80 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol + *i*-propanol (20+60+20 v/v/v/) foram obtidos resultados somente para o Cu. Não foi possível a determinação de Pb. Na Tabela 29 verifica-se que os resultados obtidos para Cu empregando os dois eletrólitos suportes não diferem significativamente a um nível de confiança de 95%.

Tabela 29: Resultados obtidos na determinação de Cu (II) em cinco amostras empregando diferentes eletrólitos suportes.

Amostras*	Ácido cítrico $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, pH=3	HCl $1,80 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol + <i>i</i> -propanol (20+60+20 v/v/v/)
1 A	$0,517 \pm 0,025$	$0,470 \pm 0,002$
2 A	$0,201 \pm 0,002$	$0,180 \pm 0,004$
8 A	$1,60 \pm 0,07$	$1,41 \pm 0,03$
9 A	$1,05 \pm 0,02$	$0,920 \pm 0,012$
1 B	$0,134 \pm 0,007$	$0,117 \pm 0,026$

* Valor médio para três determinações. A estimativa do desvio padrão (s) foi calculada para três determinações e o intervalo de confiança foi calculado com $p < 0,05$

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

O emprego de voltametria de redissolução, juntamente com o eletrodo de mercúrio como eletrodo de trabalho, apresentou sensibilidade e seletividade adequada para a determinação simultânea de (i) Zn, Cu, Pb e Ni (ii) Zn, Cu, Pb e Cr e (iii) Sn, Pb e Cu em águas de efluentes tratados por indústrias de galvanoplastia. Os resultados obtidos foram bons e independeram do tratamento do efluente empregado, seja por precipitação ou resina de troca iônica. Para todas as amostras, os limites de quantificação determinados estavam adequados com relação à legislação vigente do Estado de São Paulo (artigos 18, 19 e 19 A).

A determinação simultânea dos metais (Zn, Cu, Pb, Ni, Cr e Sn) não foi possível utilizando apenas um único eletrólito suporte. Foi necessário dividir o procedimento de análise em 3 etapas, empregando-se, para tanto, três eletrólitos suporte distintos. No entanto os limites de quantificação obtidos foram bons ficando abaixo dos apresentados na literatura.

Para a determinação de Zn, Pb e Cu otimizou-se o eletrólito suporte em ácido cítrico $1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, pH 3, aplicando DPASV. Os LOQ calculados foram de 0,640, 0,130 e $0,575 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente para estes metais. Adicionando amônia e DMG na mesma cela voltamétrica foi determinado Ni, onde o eletrólito ficou composto de ácido cítrico $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, tampão NH_4OH $3,00 \text{ mol L}^{-1}$ / NH_4Cl $3,00 \text{ mol L}^{-1}$ e DMG $2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Para a determinação deste metal foi empregado a DPAdSV e o LOQ ficou em $0,0490 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. O Cr foi quantificado no eletrólito suporte desenvolvido de ácido cítrico $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, NaNO_3 $7,00 \text{ mol L}^{-2}$ e DTPA $4,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,2. Para este metal também foi empregado DPAdSV e o LOQ foi de $0,0450 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

A determinação de Sn foi realizada após o desenvolvimento de um eletrólito suporte composto de mistura solventes, que ficou otimizado em HCl $1,80 \text{ mol L}^{-1}$ + etanol + i-propanol (20+60+20 v/v/v) e foi empregado DPASV. O LOQ do Sn neste tipo de eletrólito suporte foi de $1,50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. A adição de solventes orgânicos a

eletrólitos aquosos abre a possibilidade de determinação de metais que apresentam potenciais de picos muito próximos nos eletrólitos aquosos, como para Pb e Sn.

Sendo assim cabe ressaltar que o ponto central do método voltamétrico para a determinação simultânea destes elementos é a composição do eletrólito suporte. A sua otimização é fundamental pois esta é responsável tanto pela sensibilidade como seletividade do método. Alternativamente, o método ainda pode ser variado para determinar simultaneamente os seguintes metais: Zn, Pb, Cu e Ni; Zn, Pb, Cu e Cr e também os metais Sn, Pb e Cu. Com relação a seletividade, o método não apresenta interferentes em potencial na determinação dos metais em efluentes tratados de galvanoplastias; o cianeto que é o principal interferente é eliminado no preparo de amostras.

Devido aos bons limites de quantificação obtidos, o método também pode ser empregado para amostras que apresentam menores concentrações de metais do que os efluentes tratados de galvanoplastias, como amostras de águas doces ou salgadas. Foi verificado a potabilidade de uma água de poço com relação aos metais estudados neste trabalho. Analisou-se, com o método desenvolvido, uma amostra de água de poço semi-artesiano e os resultados para os metais Zn, Pb, Cu e Cr obtidos atenderam as portarias nacionais nº 36/1990 e nº 518/2004. Para os metais Ni e Sn, ambos atenderam a resolução do CONAMA com relação às águas potáveis de classe I e II.

Desta forma conclui-se que o método voltamétrico proposto é um método alternativo ao de Espectrometria de Absorção Atômica, apresentando as vantagens como menor custo por análise e determinação simultânea de vários elementos. Ainda, o método é abrangente, podendo ser aplicado para diversas matrizes e também pode ser utilizado como um método para análise de rotina em indústrias de galvanoplastias, pois o tempo estimado para a quantificação destes seis metais é de aproximadamente 1 hora e 30 minutos.

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Salbu, B. & Steinnes E. (1996). *Trace elements in natural waters*, London, Ed. CRC Press.
- [2] Locatelli, C. (2000). Proposal of new analytical procedures for heavy metal determinations in mussels, clams and fishes. *Foods. Add. Contam.*, 17, 769-774.
- [3] Baliteu, J. Y.; Gunkel, P. & Prado, G. (1999). Ion chromatographic and voltammetric determination of heavy metals in soils. Comparasion with atomic emission spectroscopy. *Analusis*, 27, 823-828.
- [4] Buchmann, J. H.; Sarkis, J. E. D. & Rodrigues, C. (2000). Determination of metals in plant samples by using a sector field inductively coupled plasma mass spectrometer. *Sci. Total Environ.*, 263, 221-229.
- [5] Sandroni, V. & Smith, C. M. M. (2002). Microwave digestion of sludge, soil and sediment samples for metal analysis by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 468, 335-344.
- [6] Torsi, G. & Locatelli, C. (1998). Simultaneous voltammetric determination of toxic metals in sediments. *Talanta*, 46, 623-629.
- [7] Clark, J. H. (1995). *Chemistry of waste minimization*. London, Blackie Academic & Professional, p. 462-465.
- [8] Miranda, F. J. F.; Barcia, O. E.; Diaz, S. L.; Mattos, O. R. & Wiart, R. (1996). Electrodeposition of Zn-Ni alloys in sulfate electrolytes. *Electrochim. Acta*. 41, 1041-1049.
- [9] Onoda, M.; Shimizu, K.; Tsuchiya, T. & Watanabe, T. (1995). Preparation and structures of amorphous Ni-Co-B alloy-films electrodeposited on rotary electrode. *Materials Trans. Jim.*, 36, 1104-1111.
- [10] Pagotto, S. O.; Freire, C. M. D. & Ballester, M. (1999). Zn-Ni alloy deposits obtained by continuous and pulsed electrodeposition processes. *Surf. Coat. Tech.*, 122, 10-13.
- [11] Fettis, G. (1995). *Automotive paints and coatings*. New York, VCH Publishers.
- [12] São Paulo (ESTADO). Regulamento da Lei Estadual de São Paulo 997 de 31/03/1976 aprovado pelo decreto 8468 de 08/09/1976.

- [13] Prichard, E.; MacKay, G. M. & Points, J. (1996). *Trace analysis: A structured approach to obtaining reliable results*. Cambridge, The Royal Society of Chemistry Publ.
- [14] Wang, J. (1985). *Stripping Analysis – Principles, Instrumentation and Applications*. Florida, VCH Publishers, Inc.
- [15] Riley, T. & Watson, A. (1987). *Polarography and other Voltammetric Methods*. London, John Wiley & Sons. p. 180-199.
- [16] Lehmann, H. P.; Fuentes-Arderiu, X. & Bertello, L. F. (1996). Glossary of terms in quantities and units in clinical chemistry. *Pure & Appl. Chem.*, 68, 957-1000.
- [17] Gentil, V. (1987). *Corrosão*. 2ª ed, Rio de Janeiro, Guanabara Koogan.
- [18] Schweitzer, P.A. (1989). *Corrosion and corrosion protection handbook*. 2nd ed., New York, Marcel Dekker Inc.
- [19] Bertorelli, E. (1974), *Trattato di galvanotécnica*. Milão, Ulrico Hoepli.
- [20] Foldes, P. A. (1973). *Galvanotécnica prática*. São Paulo, Polígono.
- [21] Agostinho, S. M. L. (1987). *Introdução à engenharia eletroquímica – processos eletrometalúrgicos*. São Paulo, ABM.
- [22] Graham, A. K. (1971). *Electroplating engineering handbook*. 3rd ed., London, New York, Van Nostrand Reinhold Company.
- [23] Harrison, R. M. (1996). *Pollution: causes, effects and control*. 3rd ed., The Royal Society of Chemistry, p 123-124.
- [24] Mance, G. (1987). *Pollution threat of heavy metals in aquatic environments*. London, Elsevier Applied Science Publishers, p 6-8
- [25] Kramer, J. R. & Allen, H. E. (1988). *Metal speciation – theory, analysis and application*. Chelsea, Lewis Publishers.
- [26] Rajagopalan, N; Lindsey, T. & Sparks, J. (1999). Recycling of Aqueous Cleaning Solutions with Membrane Filtration: Issues and Practice. *Metal Finishing*, 97, (7), 25-28.

- [27] Clark, J. H. (1995). *Chemistry of waste minimization*. London, Blackie Academic & Professional, p 496-501.
- [28] Junior, C. H. (1998). O reuso de água nos tratamentos de metais. *Trat. Superficies*, 90, 46-48.
- [29] Mason, S. (1999). Recycling rinsewater saves money and reduces hazardous wastes. *Metal Finishing*. 97, (10), 36-39.
- [30] Nieboer, E. & Richardson, D. H. S. (1980). The Replacement of the Nondescript Term "Heavy Metal" by a Biologically and Chemically significant Classification of Metals Ions. *Environ. Pollut. Ser.B*; 1, p. 3-26.
- [31] Duffus, J. H. (1980). *Environmental toxicology*. London, Edward Arnold.
- [32] Lester, J. N. (1987), *Heavy Metals in wastewater and sludge treatment processes, Vol. 1 – Sources, analysis and legislation*. Flórida, CRC Press.
- [33] Lester, J. N. (1987), *Heavy Metals in wastewater and sludge treatment processes, Vol. 2 – Treatment and disposal*. Flórida, CRC Press.
- [34] Reis, E. M. (2002). Variáveis e conceitos no estágio de enxágüe. *Trat. Superficies*, 116, 48-54.
- [35] Nollet, L. M. L. (2000). *Handbook of water analysis*. New York, Marcel Dekker Inc.
- [36] Manahan & Stanley, E. (1994). *Environmental Chemistry*. 6th ed, Florida, CRC Press, p 223-241.
- [37] Word Health Organization. (1970). *European standards for drinking water*. 2nd ed., Geneva, Word Health Organization.
- [38] Word Health Organization. (1971). *International standards for drinking water*. Geneva, 2nd ed., Word Health Organization.
- [39] Word Health Organization. (1984). *Guidelines for drinking water Quality.Vol. 1-Recommendations*, Geneva, Word Health Organization.

- [40] ABTS & SINDUSPER (2001). Mesa redonda com enfoque em tratamento de efluentes. *Trat. Superfícies*, 108, 46-48.
- [41] Brasil. Resolução CONAMA nº 20, de 18 de junho de 1986. O conselho nacional do meio ambiente-CONAMA resolve estabelecer a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional.
- [42] Skoog, D. A.; Hollr, F. J. & Nieman, T. A. (2002). *Princípios de Análise Instrumental*. 5ª ed., São Paulo, Bookman.
- [43] Platte, J. A. & Marcy, V. M. (1959). Photometric determination of zinc with zincon-application to water containing heavy metals. *Anal. Chem.*, 31, 1226-1228.
- [44] Kumar, B.K.; Sarma, J. R. & Reddy, L. S. (2002). Sensitive extractive spectrophotometric determination of zinc (II) in biological and environmental samples using benzildithio semicarbazone. *Anal. Letters*, 35, 1415-1427.
- [45] Gao, H. W. (2000). Updated investigation of the reaction between copper and naphtol blue black B and determination of trace amounts of copper in water. *J. Anal. Chem.*, 55, 958-963.
- [46] Chernysh, V. V.; Proskurnin, M. A.; Dzyabchenko, A. A. & Ivanova, E. K. (2000). Determination of copper with neocuproine by thermal-lens spectrometry. *J. Anal. Chem.*, 55, 338-343.
- [47] Kolotyrkina, L. Y. & Shpigun, Y. A. (1991). Shipboard flow-injection met for the determination of manganese in sea-water using in-valve preconcentration and catalytic spectrophotometric detection. *Analyst* 116, 707-710.
- [48] Mitic, S. S. & Obradovic, M. V. (1995). Catalytic determination of nanograms from iron(III) using its catalytic effect on the oxidation of sodium pyrogallol-5-sulfonate by hydrogen-peroxide. *Talanta*. 42, 1273-1278.
- [49] Nakano, S.; Nakaso, K. & Noguchi, T. (1997). Catalytic flow-injection detemination of copper at nanogram levels by using color formation of N-phenyl-p-phenylenediamine with m-phenylenediamine in the presence of pyridine and ammonia as activators. *Talanta*, 44, 775-770.
- [50] Oktavec, D.; Lehotay, J. & Hornaskova, E. (1995). Determination of Cr(III) and Cr(VI) in underground water and wastewater by flame and graphite furnance AAS. *Atom. Spectr.*, 16, 92-96.

- [51] Hirata, S.; Honda, K. & Kumamaru, T. (1990). Trace metal enrichment by automated on-line column preconcentration for flow-injection atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 221, 65- 76.
- [52] Babu, N. R. & Naidu, P. R. (1991). A solvent-extraction atomic-absorption technique for the simultaneous determination of low concentrations of iron, nickel, chromium and manganese in drinking-water. *Talanta*, 38, 175-179.
- [53] Balaji, T.; Chiranjeevi, P. & Naidu, G. R. K. (1998). Simultaneous determination of trace amounts of chromium, cobalt and lead in waste water and plant materials by extraction-atomic absorption spectrometry. *Anal. latters*, 31, 1081-1094.
- [54] Anthemidis, A. J.; Zachariadis, G. A. & Stratis, J. A. (2002). On-line preconcentration and determination of copper, lead and chromium(VI) using unloaded polyurethane foam packed column by flame atomic absorption spectrometry in natural waters and biological samples. *Talanta*, 58, 831-840.
- [55] Cabrera, C.; Lopez, M. & Gallego, C. (1995). Lead contamination levels in potable, irrigation and waste waters from an industrial area in Southern Spain. *Sci, Total Environ.*, 159, 17-21.
- [56] Samanta, G. & Chakraborti, D. (1996). Flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry (FI-HG-AAS) and spectrophotometric methods for determination of lead in environmental samples *Environ. Technol.* 17, 1327-1337.
- [57] Zhang, J.; Huang, W. W. & Wang, J. H. (1994). Trace metal chemistry of the Huanghe (Yellow River) – examination of the data from in situ measurements and laboratory approach. *Chem. Geol.*, 114, 83-94.
- [58] Hashemi, P. & Olin, A. (1997). Equilibrium and kinetic properties of a fast iminodiacetate based chelating ion exchanger and its incorporation in a FIA-ICP-AES system. *Talanta*, 44, 1037-1053.
- [59] Nicolai, M.; Rosin, C.; Tousset, N. & Nicolai, Y. (2000). Trace metals analysis in estuarine and seawater by ICP-MS using on line preconcentration and matrix elimination with chelating resin. *Talanta*, 50, 433-444.

- [60] Batterham, G. J.; Munksgaard, N. C. & Parry, D. L. (1997). Determination of trace metals in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry after off-line dithiocarbamate solvent extraction. *J. Anal. Atom. Spectr.*, 12, 1277-1280.
- [61] Stoica, A. L. (1999). Analytical studies on the pollution of Arges River. *Critical Reviews in Anal. Chem.*, 29, 243-247.
- [62] Bowman, J.; Fairman, B. & Catterick, T. (1997). Development of a multi-elements hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry procedure for the simultaneous determination of arsenic, antimony, selenium and tin in waters. *J. Anal. Atom. Spectr.*, 12, 313-316.
- [63] Pentsarkallio, M. & Manninen, P. K. G. (1997). Simultaneous determination of toxic arsenic and chromium species in water samples by ion chromatography and inductive coupled plasma mass spectrometry. *J. Chromatography*, 779, 139-146.
- [64] Bloxham, M. J.; Hill, S. J. & Worsfold, P. J. (1998). Determination of trace metals in seawater and the online removal of matrix interferences by flow-injection with inductively-coupled plasma- mass spectrometric detection. *J. Anal. Atom. Spectr.*, 9, 935-938.
- [65] Pouzar, M.; Cernohorsky, T. & Krejcová, A. (2003). Determination of metals in drinking, surface and waste water by XRF spectrometry after preconcentration of sample on the ion-exchange filter. *Chem. Analityczna*, 48, 55-64.
- [66] Holynska, B.; Ostachowicz, B. & Wegrzynek, D. (1996). Simple method of determination of copper, mercury and lead in potable water with preliminary pre-concentration by total reflection X-ray fluorescence spectrometry. *Spectr. Acta Part-B Atom. Spectr.*, 51, 769-773.
- [67] Eltayeb, M. A., H. & Vangrieken, R. E. (1994). Coprecipitation with aluminum hydroxide and X-ray fluorescence determination of trace metals in water. *Anal. Chim. Acta*, 268, 177-183.
- [68] Plambeck, J. A. (1982). *Electroanalytical Chemistry – Basic, Principle and Applications*. New York, John Wiley & Sons.
- [69] Christie, J. H.; Turner, J. A. & Osteryoung, R. A. (1977). Square wave voltammetry at the mercury electrode: theory. *J. Anal. Chem.*, 49, 1899-1903
- [70] Bret, A. M. O. & Bret, C. M. A. (1996). *Electroquímica- Princípios, Métodos e Aplicações*. Nova York, Oxford University Press Inc.

- [71] Golimowski, J. & Szczepanska, T. (1996). Voltammetric method for the determination of Zn, Cd, Pb, Cu and Ni in interstitial water. *Fres. J. Anal. Chem.*, 354, 735-737.
- [72] Locatelli, C. & Torsi, G. (2000). Determination of Se, As, Cu, Pb, Cd, Zn and Mn by anodic and cathodic stripping voltammetry in marine environmental matrices in the presence of reciprocal interference. Proposal of a new analytical procedure. *Microchem. J.*, 65, 293-303.
- [73] Korolczuk, M. & Grabarczyk, M. (1999). Voltammetric determination of traces of Cr(VI) in the flow system in the presence of bipyridine. *Talanta*, 49, 703-709.
- [74] Korolczuk, M. & Grabarczyk, M. (1999). Voltammetric determination of Cr(VI) in a flow system in the presence of diethylenetriaminepentacetic acid (DTPA) following its deposition in the metallic state. *Anal. Chim. Acta*, 387, 97-102.
- [75] Abolino, O., Aceto, M. & Sacchero, G. (1995). Determination of copper, cadmium, iron, manganese, nickel, and zinc in Antarctic seawater. Comparison of electrochemical and spectroscopic procedures. *Anal. Chim. Acta.*, 305, 200-206.
- [76] Paneli, M. G. & Voulgaropoulos, N. (1994). Simultaneous voltammetric determination of Co, Ni and labile Zn using 2-quinolinethiol in the presence of surfactants without prior digestion. *Fres. J. Anal. Chem.*, 348, 837-839.
- [77] Khoo, S. B. & Guo, S. X. (2002). Rapidly renewable and reproducible mercury film coated carbon paste electrode for anodic stripping voltammetry. *Electroanal.*, 12, 813-822.
- [78] Emons, H.; Baade, A. & Schoning, M. J. (1999). Voltammetric determination of heavy metals in microvolumes of rain water. *Electroanal.*, 15, 1171-1176.
- [79] Daniele, S.; Baldo, M. A. & Bragato, C. (2002). In situ monitoring of electroactive species by using voltammetry at microelectrodes. *J. Bras. Chem. Soc.*, 13, 425-432.
- [80] Howell, K. A. & Achterberg, E. P. (2003). Voltammetric in situ measurements of trace metals in coastal waters. *Trends in Anal. Chem.*, 22, 828-834.
- [81] Faller, C.; Henze, G. & Stojko, N. (1997). Modified solid electrodes for stripping voltammetric determination of tin. *Fres. J. Anal. Chem.*, 358, 670-676.

- [82] Zhang, Z.; Liu, H. & Zhang, H. (1996). Simultaneous cathodic stripping voltammetric determination of Hg, Co, Ni, and Pd by mixed binder carbon paste electrode containing dimethylglyoxime. *Anal. Chim. Acta*, 333, 119-124.
- [83] Miller, J.C. & Miller, J. N. (1993). *Estadística para Química Analítica* 2ª ed., Wilmington, Addison-Wesley Iberoamericana.
- [84] Labuda, J. & Buckova, M. (2000). Selectivity of voltammetric determination at an ion-exchanger modified electrode. *Electrochem. Commun.*, 2, 322-324.
- [85] Jyothi, N. V. V.; Anitha, K. & Sirisha, K. (2000). Simultaneous determination of copper and zinc by anodic stripping voltammetry in "Allamanda cathartica". *J. Indian Chem. Soc.*, 77, 360-361.
- [86] Zuhri, A. Z. A. & Volter, W. (1996). Applications of adsorptive stripping voltammetry for the trace analysis of metals, pharmaceuticals and biomolecules. *Fres. J. Anal. Chem.*, 360, 1-9.
- [87] Barcelo-Quintal, M. H.; Manzanilla-Cano, J. A. & Flores-Rogrigues, J. (2001). Implementation of a differential pulse anodic stripping voltammetry at a HMDE procedure for the analysis of airborne heavy metals. *Anal. Letters*, 34, 3249-3260.
- [88] Locatelli, C. & Torsi, G. (2003). Analytical procedures for the simultaneous voltammetric determination of heavy metals in meals. *Microchem. Journal*, 75, 233-240.
- [89] Korolczuk, M. (2000). Voltammetric determination of traces of Cr(VI) in the presence of Cr(III) and humic acid. *Anal. Chim. Acta*, 414, 165-171.
- [90] Sanllorente, S.; Ortiz, M. C. & Arcos, M. J. (1998). Optimization of digestion procedure for the determination of nickel in wine by differential-pulse adsorptive stripping voltammetry. *Analyst*, 123, 513-517.
- [91] Golimowski, J. & Ostrega, K. B. (1998). Voltammetric determination of heavy metals leached from ceramics. *Fres. J. Anal. Chem.*, 361, 65-68.
- [92] Torsi, G & Locatelli, C. (2000). Proposal of new analytical procedures for heavy metal determinations in mussels, clams and fishes. *Food Add. and Contam.*, 17, 769-774.
- [93] Tamrakar, P. K. & Pitre, K. S. (2001). Application of electroanalytical techniques for the determination of trace metals in airborne particulate matter. *Indian J. Chem*, 40A, 1353-1355.

- [94] Torsi, G & Locatelli, C. (2001). Voltammetric trace metal determinations by cathodic and anodic stripping voltammetry in environmental matrices in the presence of mutual interference. *J. Electroanal. Chem.*, 509, 80-89.
- [95] Meenakumari, V. (1995). Extraction and voltammetric determination of copper, lead, cadmium and zinc in iron ore samples. *Analyst*, 120, 2849-2851.
- [96] Wassiak, W.; Ciszewska, W. & Ciszewski A. (1996). Hair analysis part 1: Differential pulse anodic stripping voltammetric determination of lead, cadmium, zinc and copper in human hair samples of persons in permanent contact with a polluted workplace environment. *Anal. Chim. Acta*, 335, 201-207.
- [97] Farghaly, O. A. (2003). Direct and simultaneous voltammetric analysis of heavy metals in tap water at Assiut city: an approach to improve the analysis time for nickel and cobalt determination at mercury film electrode. *Microchem. J.*, 75, 119-131.
- [98] Svickova, M. & Havranek, E. (1995). Determination of heavy metals in samples of plants drugs by differential pulse polarography. *Pharmazie*, 50, 4-7.
- [99] Kruhah, I. & Kovacevic-Filipovic, Z. (1996). Simultaneous determination of Cr, Ni and Se by voltammetric techniques. *Anal. Letters*, 29, 451-461.
- [100] Sharma, P.; Kumbhat, S. & Rawat, C. (1990). Voltammetric determination of trace level nickel in presence of cadmium, lead and zinc. *Indian J. Chem.*, 29A, 195-196.
- [101] Pihlar, B.; Valenta, P. & Nurnberg, H. W. (1981). New high performance analytical procedure for the voltammetric determination of nickel in routine analysis of waters, biological materials and food. *Fres. J. Anal. Chem.*, 307, 337-346.
- [102] Esteban, M.; Ruisánchez, I. & Larrechi, M. S. (1992). Expert systems for the voltammetric determination of trace metals. Part II: Methods for determining Ni, Co and Tl at different concentration ratios. *Anal. Chim. Acta*, 268, 107-114.
- [103] Barros, N. B.; Scarminio, I. S. & Bruns, R. E. (2001). *Como fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*. Campinas, Ed. Unicamp.
- [104] Baccan, N.; Andrade, J.C.; Godinho & Q. E.S.; Barone, J. S. (2001). *Química Analítica Quantitativa Elementar*, 3ª ed. São Paulo, Ed. Guanabara, ,

- [105] Gao, Z. & Siow, K. S. (1996). Catalytic adsorptive stripping voltammetric determination of chromium in environmental materials. *Electroanal.*, 8, 602-606.
- [106] Golimowski, J.; Valenta, P. & Nurnenberg, H. W. (1985). Trace determination of chromium in various types by adsorption differential pulse voltammetry. *Fres. J. Anal. Chem.* 322, 315-322.
- [107] Vukomanovic, D. V. & Van Loon, G. V. (1997). Determination of Cr (VI) and Cr (III) by adsorptive stripping voltammetry with pyrocatecol violet. *Microchem. J.*, 57, 86-95.
- [108] Paneli, M.; Vougaropoulos, V. & Kalcher, K. (1993). The catalytic adsorptive stripping voltammetric determination of chromium with TTHA and nitrate. *Mikrochim. Acta.*, 110, 205-215.
- [109] Korolczuk, M. (2000). Application of pulsed potential accumulation for minimization of interferences from surfactants in voltammetric determination of traces of Cr (VI). *Electroanalysis*. 12, 837-840.
- [110] Scholz, F.; Lange, B. & Draheim, M. (1990). The catalytic adsorptive stripping voltammetric determination of chromium with DTPA and nitrate. *Fres. J. Anal. Chem.*, 338, 627-629.
- [111] Korolczuk, M. & Grabarczyk, M. (1999). Selective voltammetric determination of chromium(VI) with DTPA and nitrate. *Fres. J. Anal. Chem.* 363, 421-423.
- [112] Heppeler, F.; Sander, S & Henze, G. (1996). Determination of tin in water by adsorptive stripping voltammetry. *Anal. Chim. Acta*, 319, 19-24.
- [113] Wang, J. & Zadeii, J. (1987). Ultrasensitive and selective measurements of tin by adsorptive stripping voltammetry of the tin tropolone complex. *Talanta*, 34, 909-914.
- [114] Vandenberg, C. M. G.; Khan, S. H. & Riley, J. P. (1989). Determination of tin in sea-water by adsorptive cathodic stripping voltammetry. *Anal. Chim. Acta*, 222, 43-54.
- [115] Gao, Z. & Siow, S. (1996). Adsorptive stripping differential pulse voltammetric determination of trace amounts of tin in biological samples. *Anal. Sci.*, 12, 267-271.

- [116] Hofbauerová, H.; Labuda, J. & Fisera, M. (1995). Simultaneous voltammetric determination of antimony, copper, lead and tin in steel using a hydrochloric acid-isopropanolic medium. *Electroanal.*, 8, 788-790.
- [117] Mccroryjoy, C.; & Rosamilia, J. M. (1982). Differential pulse polarography of germanium, tin, arsenic, antimony, selenium and tellurium at the static mercury drop electrode in catechol perchlorate-media. *Anal. Chim. Acta*, 142, 231-238.
- [118] Mamantov, G. (1978). *Characterization of solutes in Nonaqueous Solventes*. London, Plenum Press.
- [119] Burger, K. (1983). *Solvation, ionic and complex formation reactions in non-aqueous solvents*, Elsevier Sci.Publ. Comp.
- [120] Kolthoff, I. M. & Lingane, J. J. (1952). *Polarography*. 2nd ed., New York, Interscience Publishers. p. 97-100.
- [121] William, L. K. S. (1981). *Polyeletrolytes for water and Wasterwater Treatment*. London, CRC Press. p 145-159.
- [122] Brasil, Ministério do Estado da Saúde. Portaria nº 36 de 19 de janeiro de 1990. Aprova norma para padrão de potabilidade da água destinada ao consumo humano.
- [123] Brasil, Ministério do Estado da Saúde. Portaria nº 518 de 25 de março de 2004. Estabelece procedimentos relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano