UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

ANA PAULA RUAS DE SOUZA

Determinação de íons Cádmio e Zinco no Sistema Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape por voltametria de redissolução anódica

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
12/08/2010

ANA PAULA RUAS DE SOUZA

Determinação de íons Cádmio e Zinco no Sistema Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape por voltametria de redissolução anódica

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Química (Química Analítica)

Orientador(a): Prof. Dr. Mauro Bertotti

São Paulo

2010

Ana Paula Ruas de Souza

Determinação de íons Cádmio e Zinco no Sistema Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape por voltametria de redissolução anódica

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Química (Química Analítica).

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Aos meus amados pais, Eduardo e Cida.

Ao meu irmão, Marcio.

DEDICO

Ao Prof. Dr. Mauro Bertotti,
Pelos ensinamentos, paciência e confiança dispensados.

DEDICO

AGRADECIMENTO(S)

À Deus.

À Profa. Dra. Elisabeth Santos Braga, pela amizade, pela rica contribuição durante todo o desenvolvimento da dissertação, pela inclusão no projeto VAGRA possibilitando assim o desenvolvimento do meu trabalho e por toda a ajuda dada no exame de qualificação.

À Profa. Dra. Silvia Helena Pires Serrano, pela amizade, por ter contribuído aceitando participar do Exame de Qualificação e pelos ensinamentos oferecidos.

Ao Prof. Dr. Pedro Vitoriano de Oliveira, por permitir a utilização do seu laboratório de pesquisa para contribuir com este trabalho.

Aos demais professores da área de química analítica do Instituto de Química da USP pela amizade e pelos ensinamentos oferecidos.

Aos amigos do Laboratório de Sensores Eletroquímicos e Métodos Eletroanalíticos, Maiara, Pollyana, Roselyn, Alex, Gabriel, Aurea e Juan por toda a amizade e compreensão.

Aos Professores e ex-colegas de laboratório Denise, Thiago e Tiago (Pé).

Às técnicas, Cristina e Lúcia, por toda a ajuda no laboratório e pelas longas conversas descontraídas.

Aos colegas de outros laboratórios, em especial à Wanessa, ao Angerson, à Helena, à Juliana e ao André.

Aos colegas do LABNUT do Instituto de Oceanografia/USP, Samara, Léo, Cadu, Lívia e em especial, João, Vítor e Juliana.

À minha família, pela paciência, convivência, amizade e pelo apoio incondicional.

Às amigas Joice, Nathally, Miriam, Daniela J. e Daniela M. pelos momentos descontraídos.

À todos que, de alguma maneira contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e tecnológico, CNPq e à Fundação de Amparo à Pesquisa Científica do Estado de São Paulo, FAPESP, pelo apoio financeiro.

A principal meta da educação é criar homens que sejam capazes de fazer coisas novas, não simplesmente repetir o que outras gerações já fizeram. Homens que sejam criadores, inventores, descobridores. A segunda meta da educação é formar mentes que estejam em condições de criticar, verificar e não aceitar tudo que a elas se propõe. (Jean Piaget)

RESUMO

Souza, A. P. R. **Determinação de íons Cádmio e Zinco no Sistema Estuarino - Lagunar de Cananéia - Iguape por voltametria de redissolução anódica.** 2010. 105p. Dissertação de Mestrado- Programa de Pós-Graduação em Química (Química Analítica). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A determinação dos íons Cd(II) e Zn(II) foi realizada em amostras de águas estuarinas por voltametria de redissolução anódica utilizando microeletrodo de fibra de carbono (raio =3 μm). O filme de bismuto foi depositado in situ, simultaneamente com os analitos em microeletrodo sob as condições otimizadas. O intervalo linear da curva de calibração para ambos os íons metálicos foi 0,5 -10,0 nmol L^{-1} e os limites de detecção de Cd(II) e Zn(II) foram estimados em 17 e 52 pmol L^{-1}, respectivamente. A precisão dos resultados fornecidos empregando-se o microeletrodo de filme de bismuto (BiFME) foi avaliada pela realização de experimento com uma amostra certificada e teste de recuperação. A utilidade da metodologia foi demonstrada aplicando o BiFME para determinar baixas concentrações de Cd(II) e de Zn(II) em água do estuário.

Palavras-chave: zinco, cádmio, chumbo, “stripping”, microeletrodo, água estuarina.

ABSTRACT

Souza, A. P. R. **Determination of cadmium and zinc ions in the Lagoon - Estuarine System Cananéia – Iguape by anodic stripping voltammetry.** 2010. 105p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

A bismuth-film electrode for use in anodic stripping voltammetry was employed in order to quantify Cd(II) and Zn(II) in estuarine water samples. The bismuth film was deposited in situ simultaneously with the analytes onto a carbon fiber disc microelectrode (radius = 3 μm). Under the optimised conditions, calibration plots for both metallic ions were obtained in the range 0.5 to 10.0 nmol L^{-1} and the limits of detection for Cd(II) and Zn(II) were estimated as 17 and 52 pmol L^{-1}, respectively. The accuracy of the results supplied by the bismuth film microelectrode (BiFME) was assessed by performing experiment with a certified sample and addition-recovery experiments. The usefulness of the methodology was demonstrated by applying the BiFME to measuring the Cd(II) and Zn(II) content in estuarine water.

Keywords: zinc, cadmium, lead, "stripping", microelectrode, estuarine water.

Índice de Figuras

Figura 1. *Gráfico que apresenta um panorama dos artigos publicados nos últimos 5 anos utilizando filme de bismuto e mercúrio.* ____ ***25***

Figura 2. *Imagem do litoral sul paulista apresentando como destaque as regiões de Cananéia e Iguape (Maluf, 2009).* ____ ***26***

Figura 3. *Comparação da dimensão do microeletrodo de fibra de carbono (a) com o eletrodo de tamanho convencional (b). Fibra de carbono (c) e Conjunto de fibras de carbono (d).* ____ ***32***

Figura 4. *Imagem detalhada com a localização dos pontos de coleta (Maluf, 2009).* ***33***

Figura 5. *Voltamogramas de redissolução obtidos com eletrodo de carbono vítreo em solução tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (A) e em solução tampão acetato 0,1 mol L^{-1} contendo Bi(III)10 µmol L^{-1} (B). Parâmetros: E_{dep} = - 1.5 V, t_{dep} = 120 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV* ____ ***36***

Figura 6. *Voltamogramas de redissolução obtidos com eletrodo de carbono vítreo em solução tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (A) e solução tampão acetato 0,1 mol L^{-1} e contendo Bi(III) 10 µmol L^{-1} + Zn(II) 7,2 µmol L^{-1}(B). Parâmetros: E_{dep} = - 1.5 V, t_{dep} = 120 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV* ____ ***37***

Figura 7. *Voltamogramas de redissolução obtidos com eletrodo de carbono vítreo em Solução tampão acetato 0,1 mol L^{-1}(A), solução tampão acetato 0,1 mol L^{-1} contendo Bi(III)10 µmol L^{-1}(B) e solução tampão acetato 0,1 mol L^{-1} contendo Bi(III) 10 µmol L^{-1} + Zn(II) 7,2 µmol L^{-1} + Cd(II) 7,2 µmol L^{-1}(C). Parâmetros: E_{dep} = - 1.5 V, t_{dep} = 120 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.* ____ ***38***

Figura 8. *Voltamogramas consecutivos de redissolução obtidos em eletrodo de carbono vítreo em solução de NaOH 0,1 mol L^{-1} contendo Bi(III) 2,4 µmol L^{-1}, Zn(II) 2 µmol L^{-1} e Cd(II) 2 µmol L^{-1}. Parâmetros: E_{dep} = - 1.5 V, t_{dep} = 120 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.* ____ ***40***

Figura 9. *Voltamogramas consecutivos de redissolução obtidos em eletrodo de carbono vítreo modificado com Bi(III) 2,4 µmol L^{-1} em solução de NaOH 0,1 mol L^{-1}, Zn(II) 2 µmol L^{-1} e Cd(II) 2 µmol L^{-1}. Parâmetros: E_{dep} = - 1.5 V, t_{dep} = 120 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.* ____ ***41***

Figura 10. *Voltamogramas consecutivos de redissolução obtidos em eletrodo de carbono vítreo modificado com Bi(III) 2,4 µmol L^{-1} em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~4,5), Zn(II) 2 µmol L^{-1} e Cd(II) 2 µmol L^{-1}. Parâmetros: E_{dep} = - 1.5 V, t_{dep} = 120 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.* ____ ***42***

Figura 11. *Voltamogramas consecutivos de redissolução obtidos em eletrodo de carbono vítreo em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1}(pH ~4,5) contendo Bi(III) 2,4 µmol L^{-1}, Zn(II) 2 µmol L^{-1} e Cd(II) 2 µmol L^{-1}. Parâmetros: E_{dep} = - 1.5 V, t_{dep} = 120 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.* ____ ***43***

Figura 12. Voltamogramas registrados em eletrodo de carbono vítreo em solução de tampão acetato a) deposição in-situ do filme de Bi(III): Tampão acetato 0,1 mol L^{-1}(A) Tampão acetato 0,1 mol L^{-1} + Bi(III) 10 µmol L^{-1} (B) Tampão acetato 0,1 mol L^{-1} + Bi(III) 10 µmol L^{-1} + Cd(II) 7,2 µmol L^{-1}(C). b) Deposição ex-situ do filme de Bi(III) Tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (A) Tampão acetato 0,1 mol L^{-1} + Cd(II) 7,2 µmol L^{-1}(B). Parâmetros: E_{dep} = - 1.5 V, t_{dep} = 120 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV. _____ **46**

Figura 13. *Voltamogramas registrados em eletrodo de carbono vítreo em solução de tampão acetato a) deposição in-situ do filme de Bi^{3+}: Tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (A) Tampão acetato 0,1 mol L^{-1} + Bi(III) 10 µmol L^{-1} (B) Tampão acetato 0,1 mol L^{-1} + Bi(III) 10 µmol L^{-1} + Zn(II) 7,2 µmol L^{-1}(C). b) Deposição ex-situ do filme de Bi(III): Tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (A) Tampão acetato 0,1 mol L^{-1} + Zn(II) 7,2 µmol L^{-1}(B). Parâmetros: E_{dep} = - 1.5 V, t_{dep} = 120 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.* _____ **47**

Figura 14. *Dependência da corrente para os processos de redissolução do Cd (-0,73V) e do Zn (-1,0V) em função da variação da concentração de Zn(II) (0-10 µmol L^{-1}) em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} na presença de 10 µmol L^{-1}Bi (III) contendo Cd(II) 7,2 x 10^{-7} mol L^{-1}. Parâmetros: E_{dep} = - 1.5 V, t_{dep} = 120 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV*_____ **49**

Figura 15. *Influência do potencial de depósito no sinal voltamétrico para Zn(II) (a) e Cd(II) (b) em experimentos realizados com eletrodo de carbono vítreo em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~4,5) contendo Bi(III) 10 µmol L^{-1}, Cd(II) 7,2 µmol L^{-1} e Zn(II) 7,2 µmol L^{-1}. Parâmetros: t_{dep} = 120 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.* _____ **52**

Figura 16. *Influência do tempo de deposição no sinal voltamétrico para Zn(II) (a) e Cd(II) (b) em experimentos realizados com eletrodo de carbono vítreo em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~4,5) contendo Bi(III) 10 µmol L^{-1}, Cd(II) 7,2 µmol L^{-1} e Zn(II) 7,2 µmol L^{-1}. Parâmetros: E_{dep}= -1,6 V, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.* _____ **54**

Figura 17. *Influência da amplitude ($E_{amplitude}$) no sinal voltamétrico para Zn(II) (a) e Cd(II) (b) em experimentos realizados com eletrodo de carbono vítreo em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~4,5) contendo Bi(III) 10 µmol L^{-1}, Cd(II) 7,2 µmol L^{-1} e Zn(II) 7,2 µmol L^{-1}. Parâmetros: E_{dep} = - 1.6 V, t_{dep} = 400 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV.* _____ **55**

Figura 18. *Influência do step no sinal voltamétrico para Zn(II) (a) e Cd(II) (b) experimentos realizados com eletrodo de carbono vítreo em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~4,5) contendo Bi(III) 10 µmol L^{-1}, Cd(II) 7,2 µmol L^{-1} e Zn(II) 7,2 µmol L^{-1}. Parâmetros: : E_{dep} = - 1.6 V, t_{dep} = 400 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, $E_{amplitude}$ = 25 mV.* _____ **56**

Figura 19. *Influência da frequência no sinal voltamétrico para Zn(II) (a) e Cd(II) (b) em experimentos realizados com eletrodo de carbono vítreo em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~4,5) contendo Bi(III) 10 µmol L^{-1}, Cd(II) 7,2 µmol L^{-1} e Zn(II) 7,2 µmol L^{-1}. Parâmetros: : E_{dep} = - 1.6 V, t_{dep} = 400 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3V, t_{cond} = 30s, E_{step}= 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV* _____ **57**

Figura 20. *Voltamogramas de redissolução obtidos com eletrodo de carbono vítreo em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~4,5) modificado com filme de Bi para adições de Cd(II) na faixa de 0,1 – 1 µmol L^{-1} (a) Curva analítica do Cd(II) (b).*

Parâmetros: E_{dep} = - 1.6 V, t_{dep} = 400 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,7V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV. _____ **58**

Figura 21. *Voltamogramas de redissolução obtidos em eletrodo de carbono vítreo em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~4,5) modificado com filme de Bi para adições de Zn(II) na faixa de 0,1 – 1,2 µmol L^{-1} (a) Curva analítica do íon Zn(II) (b). Parâmetros: E_{dep} = - 1.6 V, t_{dep} = 400 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,7V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.* _____ **59**

Figura 22. *Voltamogramas de redissolução obtidos com eletrodo de carbono vítreo em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~ 4,5) e amostra de água da Antártica diluídos na proporção de 5 : 1, contendo Bi(III)10 µmol L^{-1}(a): amostra fortificada com Cd(II) e Zn(II) 1 10^{-6} mol L^{-1} (A) e adições consecutivas de 100 µL da solução estoque de Cd(II) 1 10^{-4} mol L^{-1}(B, C, D, E). Curva analítica para o Cd(II) (b). Parâmetros: E_{dep} = - 1.6 V, t_{dep} = 400 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,7V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.* _____ **62**

Figura 23. *Voltamogramas de redissolução obtidos com eletrodo de carbono vítreo em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~ 4,5) e amostra de água da Antártica diluídos na proporção de 5 : 1, contendo Bi(III)10 µmol L^{-1}(a): amostra fortificada com Cd(II) e Zn(II) 1 10^{-6} mol L^{-1} (A) e sinais referentes a adições consecutivas de 50 µL (B), 100 µL (C) e 200 µL (D) da solução estoque de Cd(II) 1 10^{-4} mol L^{-1}. Curva analítica para o Cd(II) (b). Parâmetros: E_{dep} = - 1.6 V, t_{dep} = 400 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,7V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.* _____ **63**

Figura 24. *Voltamograma registrado utilizando um microeletrodo de fibra de carbono em solução de $K_3Fe(CN)_3$ 0,01 mol L^{-1} e KCl 0,1 mol L^{-1}. Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1}.* _____ **65**

Figura 25. *Influência do potencial de depósito (E_{dep}) no sinal voltamétrico para Zn(II) (a) e Cd(II) (b) em experimentos realizados com microeletrodo de fibra de carbono em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~4,5) contendo Bi(III) 10 µmol L^{-1}, Cd(II) 4 µmol L^{-1} e Zn(II) 4 µmol L^{-1}. Parâmetros: t_{dep} = 400 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,7V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.* _____ **66**

Figura 26. *Influência da amplitude ($E_{amplitude}$) no sinal voltamétrico para (a) Zn(II) e (b) Cd(II) em experimentos realizados com microeletrodo de fibra de carbono em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~4,5) contendo Bi(III) 10 µmol L^{-1}, Cd(II) 4 µmol L^{-1} e Zn(II) 4 µmol L^{-1}. Parâmetros: E_{dep} = -1,6 V, t_{dep} = 400 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,7V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV.* _____ **67**

Figura 27. *Influência da frequência no sinal voltamétrico para Zn(II) (a) e Cd(II) (b) em experimentos realizados com microeletrodo de fibra de carbono em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~4,5) contendo Bi(III) 10 µmol L^{-1}, Cd(II) 4 µmol L^{-1} e Zn(II) 4 µmol L^{-1}. Parâmetros: E_{dep} = -1,6 V, t_{dep} = 400 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,7V, t_{cond} = 30s, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.* _____ **68**

Figura 28. *Influência do potencial de step (E_{step}) no sinal voltamétrico para Zn(II) (a) e Cd(II) (b) em experimentos realizados com microeletrodo de fibra de carbono em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~4,5) contendo Bi(III) 10 µmol L^{-1}, Cd(II) 4 µmol L^{-1} e Zn(II) 4 µmol L^{-1}. Parâmetros: E_{dep} = -1,6 V, t_{dep} = 400 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,7V, t_{cond} = 30s, freqüência = 30 Hz, $E_{amplitude}$ = 25 mV.* _____ **69**

Figura 29. *Influência do tempo de deposição (t_{dep}) no sinal voltamétrico para Zn(II) (a) e Cd(II) (b) em experimentos realizados com microeletrodo de fibra de carbono em*

solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~4,5) contendo Bi(III) 10 µmol L^{-1}, Cd(II) 4 µmol L^{-1} e Zn(II) 4 µmol L^{-1}. Parâmetros: E_{dep} = -1,6 V, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3 V, t_{cond} = 30s, freqüência = 30 Hz, E_{step} = 10 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV. **70**

Figura 30. *Voltamogramas de redissolução obtidos com microeletrodo de fibra de carbono em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~4,5) contendo 4 µmol L^{-1} de Cd(II) e 4 µmol L^{-1} de Zn(II), variando a concentração de Bi(III) na faixa de 2 – 20 µmol L^{-1}. Solução tampão de acetato 0,1 mol L^{-1} (A), Adições de soluções de Bi(III) (B) e Adição de 10 µmol L^{-1}(C). Parâmetros: E_{dep} = -1,6 V, t_{dep} = 1500 s, E_{fin} = 0,1 V, $E_{inicial}$ = -1,2 V, E_{cond} = 0,3V, t_{cond} = 30s, freqüência = 30 Hz, E_{step} = 10 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.* **72**

Figura 31. *Voltamogramas de redissolução anódica para Zn e Cd em diferentes pHs, sendo pH = 4,0 (a), pH = 4,5 (b), pH = 5,0 (c), pH = 5,5 (d). Experimento realizado com microeletrodo de fibra de carbono em solução de acetato 0,1 mol L^{-1} contendo Bi(III) 10 µmol L^{-1}, Cd(II) 4 µmol L^{-1} e Zn(II) 4 µmol L^{-1}. Parâmetros: E_{dep} = -1,6 V, t_{dep} = 800s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3 V, t_{cond} = 30s, freqüência = 30 Hz, E_{step} = 10 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.* **73**

Figura 32. *Valores de I_p vs. pH para a faixa de 3,5 a 6,0 em experimento realizado com microeletrodo de fibra de carbono em solução de acetato 0,1 mol L^{-1} contendo Bi(III) 10 µmol L^{-1}, Cd(II) 4 µmol L^{-1}(A) e Zn(II) 4 µmol L^{-1}(B). Parâmetros: E_{dep} = -1,6 V, t_{dep} = 800s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3 V, t_{cond} = 30s, freqüência = 30 Hz, E_{step} = 10 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.* **74**

Figura 33. *Voltamogramas registrados em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1}(pH 5,5) (---), solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1}(pH 5,5) contendo Bi(III) 10 µmol L^{-1}, Cd(II) 4 µmol L^{-1} e Zn(II) 4 µmol L^{-1} (—) e solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1}(pH 5,5) contendo Bi(II) 10 µmol L^{-1}, Cd(II) 4 µmol L^{-1}, Zn(II) 4 µmol L^{-1} e NaBr 10 µmol L^{-1} (—). Experimentos realizados utilizando microeletrodo de fibra de carbono. Parâmetros: E_{dep} = -1,6 V, t_{dep} = 800s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3 V, t_{cond} = 30s, freqüência = 30 Hz, E_{step} = 10 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.* **76**

Figura 34. *Voltamogramas de redissolução obtidos com microeletrodo de fibra de carbono em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~5,5) modificado com filme de Bi para adições de Cd(II) na faixa de 0,01 – 25 nmol L^{-1}. Parâmetros: E_{dep} = -1,6 V, t_{dep} = 800s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3 V, t_{cond} = 30s, freqüência = 30 Hz, E_{step} = 10 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.* **77**

Figura 35. *Voltamogramas de redissolução obtidos com microeletrodo de fibra de carbono em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~ 5,5) modificado com filme de Bi para adições de Zn(II) na faixa de 0,1 – 20 nmol L^{-1}. Parâmetros: E_{dep} = -1,6 V, t_{dep} = 800s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3 V, t_{cond} = 30s, freqüência = 30 Hz, E_{step} = 10 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.* **78**

Figura 36. *Voltamogramas de redissolução obtidos com microeletrodo de fibra de carbono em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~ 5,5) modificado com filme de Bi para adições de Zn(II), Cd(II) e Pb(II) na faixa de 0,5 – 10 nmol L^{-1}. Parâmetros: E_{dep} = -1,6 V, t_{dep} = 800s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3 V, t_{cond} = 30s, freqüência = 30 Hz, E_{step} = 10 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.* **79**

Figura 37. *Voltamogramas de redissolução obtidos com microeletrodo de fibra de carbono modificado com filme de Bi em amostra de água de estuário (pH ~ 2) antes (A) e após adições que resultem em uma concentração de Zn(II), Cd(II) e Pb(II) 2 nmol L^{-1}*

(B). Parâmetros: E_{dep} = -1,6 V, t_{dep} = 800s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3 V, t_{cond} = 30s, freqüência = 30 Hz, E_{step} = 10 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV. ____ ***81***

Figura 38. *Voltamogramas de redissolução obtidos com microeletrodo de fibra de carbono modificado com filme de Bi em amostra de água de estuário (pH ~ 5,5) antes (A) e após adições que resultem em uma concentração de Zn(II), Cd(II) e Pb(II) 1 nmol L^{-1} (B). Parâmetros: E_{dep} = -1,6 V, t_{dep} = 800s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3 V, t_{cond} = 30s, freqüência = 30 Hz, E_{step} = 10 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.* ____ ***83***

Figura 39. *Voltamograma de redissolução obtido com microeletrodo de fibra de carbono modificado com filme de Bi(III) em amostra de água de estuário na estação 4. Parâmetros: E_{dep} = -1,6 V, t_{dep} = 800s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3 V, t_{cond} = 30s, freqüência = 30 Hz, E_{step} = 10 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.* ____ ***88***

Figura 40. *Voltamograma de redissolução obtido com microeletrodo de fibra de carbono modificado com filme de Bi(II) em amostra de água de estuário na estação 9, sendo a) sinal do Zn(II) b) sinal do Pb(II). Parâmetros: E_{dep} = -1,6 V, t_{dep} = 800s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3 V, t_{cond} = 30s, freqüência = 30 Hz, E_{step} = 10 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.* ____ ***89***

Figura 41. *Dados de corrente de pico em função do local de coleta para Zn(II) (a) e Pb(II) (b) obtidos de voltamogramas registrados com microeletrodo de fibra de carbono modificado com filme de Bi (II). Parâmetros: E_{dep} = -1,6 V, t_{dep} = 800s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3 V, t_{cond} = 30s, freqüência = 30 Hz, E_{step} = 10 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.* ____ ***90***

Índice de Tabelas

Tabela 1. *Latitude e longitude das 11 estações hidrográficas de coleta no sistema lagunar de Cananéia- Iguape.* ___ ***34***

Tabela 2. *Comparação da repetibilidade e reprodutibilidade para construção do filme em meio de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} para o íon de interesse Cd(II) utilizando a técnica de "stripping": in-situ e ex-situ.* ___ ***48***

Tabela 3. *Comparação da repetibilidade e reprodutibilidade para construção do filme em meio de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} para o íon de interesse Zn(II) utilizando a técnica de "stripping": in-situ e ex-situ.* ___ ***48***

Tabela 4. *Dados referentes ao estudo de interferência do Pb(II), Cu(II) e Zn(II) no sinal do Cd(II) 7,2 μmol L^{-1}.* ___ ***50***

Tabela 5. *Dados referentes ao estudo de interferência do Pb(II), Cu(II) e Cd(II) no sinal do Zn(II) 7,2 μmol L^{-1}.* ___ ***50***

Tabela 6. P*arâmetros otimizados para o eletrodo de carbono vítreo com filme de bismuto registrados em tampão acetato 0,1 mol L^{-1} e seus respectivos valores.* ___ ***58***

Tabela 7. *Dados reportados de três artigos encontrados na literatura e respectivas faixas de concentração para Cd(II) e Zn(II).* ___ ***60***

Tabela 8. *Valores referentes ao estudo da adição e recuperação do Cd(II) em água da Antártica.* ___ ***63***

Tabela 9. *Valores referentes ao estudo da adição e recuperação do Zn(II) em água da Antártica.* ___ ***64***

Tabela 10. *Dados referentes aos parâmetros otimizados para o microeletrodo de fibra de carbono modificado com filme de bismuto, registrados em tampão acetato 0,1 mol L^{-1}.* ___ ***71***

Tabela 11. *Dados referentes à curva analítica dos íons Cd(II), Zn(II) e Pb(II).* ___ ***80***

Tabela 12. *Dados referentes à determinação dos metais em amostras de águas salobras do sistema estuarino lagunar de Cananéia-Iguape (pH 2,0).* ___ ***82***

Tabela 13. *Dados referentes à determinação dos metais em amostras de águas salobras do sistema estuarino lagunar de Cananéia-Iguape (pH 5,5).* ___ ***83***

Tabela 14. D*ados referentes à determinação dos íons livres e totais (após a extração) em amostras de águas salobras do sistema estuarino lagunar de Cananéia-Iguape.* ___ ***84***

Tabela 15. *Programa de aquecimento do GFAAS para Pb(II)* ___ ***85***

Tabela 16. *Programa de aquecimento do GFAAS para Zn(II)* ___ ***85***

Tabela 17. T*este de recuperação do método eletroanalítico.* ___ ***86***

Tabela 18. D*ados referentes à determinação dos metais em amostra certificada de águas estuarinas.* ___ ***87***

Tabela 19. *Valores obtidos para alguns parâmetros físico - químicos e para as concentrações dos íons Cd(II), Zn(II) e Pb(II) nas 11 estações de coleta no sistema estuarino lagunar de Cananéia- Iguape.* ___ ***92***

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO ____ *17*

1.1 ZINCO E CÁDMIO ____ **19**

1.2 LEGISLAÇÃO ____ **21**

1.3 TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS ____ **22**

1.4 REGIÃO DE COLETA ____ **26**

1.4.1 SISTEMA ESTUARINO LAGUNAR DE CANANÉIA – IGUAPE ____ 26

1.4.2 CARACTERÍSTICAS HISTÓRICAS DA REGIÃO ____ 27

1.4.3 FONTES DE CONTAMINAÇÃO DA REGIÃO ____ 28

2. OBJETIVOS ____ *29*

3. PARTE EXPERIMENTAL ____ *30*

3.1 REAGENTES ____ **30**

3.2 INSTRUMENTAÇÃO ____ **30**

3.3 FABRICAÇÃO DO MICROELETRODO ____ **31**

3.4 MÉTODO DE AMOSTRAGEM ____ **32**

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES ____ *35*

4.1 ESTUDOS PRELIMINARES: IDENTIFICAÇÃO DO SINAL DO Bi(III), Zn(II) e Cd(II) ____ **35**

4.2 ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE DEPOSIÇÃO DOS METAIS ____ **39**

4.3 ESTUDO DO PROCEDIMENTO DE DEPOSIÇÃO E ANÁLISE DE INTERFERENTES ____ **45**

4.4 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA UTILIZANDO ELETRODO DE CARBONO VÍTREO COM FILME DE BISMUTO ____ **51**

4.5 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA OTIMIZADA E AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA MATRIZ SOBRE O SINAL VOLTAMÉTRICO ____ **61**

4.6 CÁLCULO DO RAIO DO MICROELETRODO ____ **64**

4.7 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS UTILIZANDO UM MICROELETRODO DE FIBRA DE CARBONO ____ **66**

4.8 APLICAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO NAS AMOSTRAS ____ **80**

5. CONCLUSÕES ____ *95*

6. PERSPECTIVAS ____ *96*

7. REFERÊNCIAS ____ *97*

8. LISTA DE ANEXOS ____ *101*

1. INTRODUÇÃO

As atividades humanas têm afetado os ciclos biogeoquímicos de muitas substâncias no meio ambiente e, dentre estes, um importante ciclo é o da água. As pesquisas indicam que apesar de todos os esforços, a qualidade da água está se deteriorando cada vez mais rápido devido principalmente às ações antrópicas decorrentes da crescente concentração populacional, tais como falta de saneamento básico, poluição industrial, atividades náuticas, efluentes domésticos, agricultura (fertilizantes), dentre outros. Os metais têm significativa importância por não serem biodegradáveis (uma vez no meio ambiente não são destruídos) e por sofrerem processos de bioacumulação e bioconcentração (Braga, 2002; Furtado, 2007).

O zinco é um micronutriente essencial para os microorganismos, plantas e animais, mas em altas concentrações é tóxico, podendo ocasionar vômitos, diarréias, cólicas, alteração no sistema nervoso, mutagênese e também carcinogênse (Braga, 2002). O cádmio é tóxico em qualquer concentração e a contaminação causada por este íon pode acarretar colapso no esqueleto, aumento da porosidade dos ossos e inibição do mecanismo de reparo ósseo, nefrotoxicidade, carcinogenicidade e toxicidade nos sistemas endócrino e reprodutivo (Goyer, 1995).

Em sistemas oceânicos, os teores naturais de metais pesados estão na ordem de nmol L^{-1}, enquanto que em sistemas mais costeiros, os valores podem ser ligeiramente incrementados em função dos *inputs* continentais (Braga, 2002). Nos estuários, as concentrações de metais pesados podem

atingir níveis críticos. Os sistemas estuarinos e as regiões costeiras são muito utilizados para a disposição de efluentes urbanos e industriais, acarretando a contaminação das águas e da vida marinha por diversos poluentes. Pode-se verificar, mundialmente, aumento nos níveis desses contaminantes, e essa constatação tem levado à formulação de estratégias para diminuir o impacto causado nesses ecossistemas que sustentam a maior parte da biodiversidade marinha, os principais recursos pesqueiros e as reservas mundiais. Do ponto de vista da saúde, o grau de contaminação desses ecossistemas pode colocar em risco principalmente a saúde das populações ribeirinhas, que utilizam essas águas tanto para a pesca quanto para o lazer.

No Brasil é utilizada a Resolução CONAMA nº 387 de 25 de março de 2005 (Brasil, 2005), que estabelece limites máximos de cádmio e zinco em águas salobras, os valores são 0,005 mg L^{-1} de Cd(II) e 0,09 mg L^{-1} de Zn(II). Desta forma, a quantificação de concentrações traço e o monitoramento contínuo da quantidade de metais pesados biodisponíveis na água do mar são de extrema importância.

O monitoramento dos metais no meio ambiente é feito atualmente em sua maioria por técnicas espectroscópias, mas em alguns casos não há possibilidade da determinação com estas técnicas devido às baixas concentrações destes íons metálicos no meio ambiente, em especial nos estuários. Como ferramenta alternativa empregam-se técnicas eletroquímicas por possuírem algumas vantagens que podem possibilitar a determinação dos íons em concentrações da faixa de nmol L^{-1}.

1.1 ZINCO E CÁDMIO

A poluição marinha é caracterizada como a introdução de substâncias, pelo homem, diretamente ou indiretamente, no meio marinho (incluindo estuários), resultando em efeitos deletérios, tais como: perigo para os recursos vivos, risco para a saúde humana, obstáculos às atividades marinhas incluindo a pesca, diminuição da qualidade e da atração para o uso da água do mar (Braga, 2002).

Várias destas substâncias existem em níveis naturais, e outras ocorrem de forma tóxica nos ambientes aquáticos como conseqüência das ações antrópicas. Essas substâncias podem apresentar efeitos tóxicos atuando sobre o individuo e modificando seu metabolismo, provocando com isso anomalias no comportamento, problemas fisiológicos e, em último caso, problemas que podem levar à morte. Neste tópico trataremos em especial do zinco e cádmio, que são substâncias que apresentam efeitos nocivos em altas concentrações.

O zinco encontra-se no meio ambiente como íon livre hidratado ou como complexos e compostos dissolvidos e insolúveis. No ambiente aquático ele se associa predominantemente ao material suspenso antes de se acumular no sedimento.

Este íon é considerado micronutriente essencial para os microorganismos, plantas e animais. Tem um papel essencial nos processos fisiológicos e metabólicos de muitos microorganismos, tais como síntese de muitas enzimas e seus componentes aminoácidos; produção de antibióticos; fixação do nitrogênio (Higging, 1975). O nível de zinco no ambiente aquático é da ordem de 10 µg L^{-1} e no terrestre, da ordem de 40 mg L^{-1} (Marecek, Janchenova *et al.*, 1986). Embora seja essencial, em altas concentrações é

tóxico, podendo ocasionar vômitos, diarréias, cólicas, e por atuar no sistema nervoso pode provocar mutagênese e carcinogênse (Maluf, 2009).

O cádmio é encontrado em águas superficiais ou subterrâneas como íon hidratado ou como um complexo iônico com outras substâncias inorgânicas e orgânicas. Enquanto as formas solúveis podem migrar na água, o cádmio em complexos insolúveis ou adsorvido na matéria orgânica é relativamente estável.

O cádmio é um componente natural do solo, rios e mares por ser a principal impureza dos minérios de zinco, tal como o ZnS (1 : 200, Cd : Zn). Sua utilização mundial vem se expandindo nas mais diversas áreas (baterias, pigmentos para tintas e vernizes, indústria de plásticos, ligas metálicas) e, desta forma, a emissão de cádmio no meio ambiente vem sendo aumentada em relação à emissão por fontes naturais (Maluf, 2009).

Altas concentrações de cádmio na água do mar indicam perigo a todos os seres vivos, principalmente àqueles que se encontram no topo da cadeia alimentar (por exemplo, o homem), pois juntamente com os outros metais pesados, o cádmio poderá ser acumulado em vários níveis da cadeia trófica, tendo início nos organismos vegetais (fitoplâncton) e nos demais organismos na seqüência alimentar (Braga, 2002).

Acumulando-se principalmente em estruturas que contêm cálcio (ossos, conchas e outros), o íon cádmio provoca colapso no esqueleto, aumento da porosidade dos ossos e inibição do mecanismo de reparo ósseo, nefrotoxicidade, carcinogenicidade e toxicidade nos sistemas endócrino e reprodutivo (Goyer, 1995). Em sistemas muito impactados, o íon cádmio substitui o zinco em muitas das suas funções essenciais nos microorganismos, causando ainda mutações nestas espécies (Maluf, 2009).

Felizmente, a retenção do íon Cd(II) nos mamíferos é muito baixa (1-2%) e a acumulação é lenta, mas a quantificação e controle dos níveis de cádmio na água do mar é de extrema importância para todas as formas de vida, sejam elas aquáticas ou terrestres (Maluf, 2009).

A determinação dos íons metálicos em seus vários compartimentos no sistema hídrico é importante para o monitoramento das águas e para isso é preciso conhecer a legislação vigente.

1.2 LEGISLAÇÃO

A legislação brasileira que estabelece padrões de classificação dos corpos de água é a resolução CONAMA e suas especificações encontram-se descritas a seguir:

> *"O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) no uso das competências que lhe são conferidas pelos arts. 6º, inciso II e 8º, inciso VII, da Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, regulamentada pelo Decreto nº 99.274, de 6 de junho de 1990 e suas alterações, tendo em vista o disposto em seu Regimento Interno, e considerando a vigência da Resolução nº 357, de 17 de março de 2005 dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências (Brasil, 2005)".*

Na resolução CONAMA encontra-se a classificação das águas como doce, salina e salobra. As águas salobras são águas com salinidade na faixa

de 0,5 a 30 UPS (Unidade Prática de Salinidade), com carbono orgânico total até 3 mg L^{-1}, com oxigênio dissolvido (OD), em qualquer amostra, não inferior a 5 mg L^{-1} O_2 e pH com valores que variam de 6,5 a 8,5.

As águas salobras de classe I são destinadas à recreação, proteção das comunidades aquáticas e à criação natural ou intensiva (aqüicultura) de espécies para alimentação humana e atividades de pesca, onde os limites máximos de cádmio e zinco são 0,005 mg L^{-1} e 0,09 mg L^{-1}, respectivamente. Estes limites máximos permitidos na água do estuário são suficientes para causar diversas patologias nos indivíduos dentro da cadeia alimentar, sendo que estas já foram citadas anteriormente. Desta forma, a quantificação de concentrações traço e o monitoramento contínuo da quantidade de metais pesados biodisponíveis na água do mar são de extrema importância e, portanto, se faz necessário o desenvolvimento de técnicas analíticas sensíveis e portáteis.

1.3 TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS

O estudo dos metais pesados em seus vários compartimentos no sistema hídrico requer a utilização de técnicas analíticas sensíveis, de forma que o limite de detecção do método permita o reconhecimento e a distinção entre as concentrações determinadas para a avaliação da qualidade ambiental. As técnicas rotineiramente utilizadas em estudos ambientais estão restritas às espectroscópicas, as quais algumas vezes não permitem a quantificação de concentrações-traço. Observa-se, porém, que as técnicas eletroquímicas vêm substituindo as técnicas espectroscópicas neste campo, pois apresentam diversas vantagens: a) alcance de baixos limites de detecção, b) análise

simultânea de diferentes cátions, c) possibilidade de especiação dos analitos, d) alta velocidade de análise, e) desnecessário pré-tratamento de amostra, f) baixo custo de análise e de manutenção e g) versatilidade da técnica (Wang, Tian *et al.*, 1999).

Dentre as técnicas eletroquímicas utilizadas para a determinação de elementos-traço, a polarografia clássica foi uma das primeiras a contribuir para a determinação de alguns poluentes antrópicos, em particular metais pesados em concentrações na ordem de 10^{-5} – 10^{-7} mol L^{-1} e especiação de íons em soluções aquosas (Kounaves e Zirino, 1979; Emons e Ostapczuk, 1996). Porém, devido à baixa concentração destes metais no ambiente marinho, a determinação direta por esta técnica não poderia ser realizada sem uma prévia concentração do analito de interesse. Neste âmbito, a utilização de métodos de pré-concentração constitui-se em fator de real importância na quantificação de analitos cuja concentração seja pequena o suficiente para restringir a detecção instrumental. Métodos eletroquímicos corriqueiramente recorrem a esta possibilidade concentrando o analito na superfície do eletrodo em etapa prévia, para posterior oxidação anódica do material acumulado. Este procedimento é denominado redissolução anódica ou “stripping” e é de fundamental importância, pois a etapa de pré-concentração viabiliza limites de detecção menores que os demais procedimentos voltamétricos (Wang, Tian *et al.*, 1999; Hutton, Van Elteren *et al.*, 2004; Wang, 2005), aumentando com isso a sensibilidade da técnica, como observado em muitas publicações em que se reporta a quantificação de metais pesados em amostras de água do mar (Batley, 1983; Nurnberg, 1984; Locatelli e Torsi, 2002; Annibaldi, Truzzi *et al.*, 2007; Hwang, Han *et al.*, 2008).

O eletrodo de trabalho ideal é aquele que proporciona efetiva pré-concentração, favorece a reação de redução do metal, apresenta bons resultados para reprodutibilidade e regeneração da superfície (Hutton, Van Elteren *et al.*, 2004).

Dentre as superfícies utilizadas para a realização de experimentos por "stripping", a mais utilizada é a de mercúrio em função de propriedades eletródicas tais como a elevada sobretensão para a redução de prótons e possibilidade de renovação contínua da superfície eletródica com elevada repetibilidade (no caso do eletrodo gotejante de mercúrio). Entretanto, aspectos ambientais relativos às propriedades tóxicas do mercúrio direcionam pesquisam com o objetivo da busca de materiais alternativos para sua substituição. Dentre estas, a literatura tem reportado diversas vantagens do uso de bismuto (Wang, Lu *et al.*, 2001; Hutton, Van Elteren *et al.*, 2004; Economou, 2005; Hutton, Hocevar *et al.*, 2005; Kefala e Economou, 2006; Svancara, Baldrianova *et al.*, 2006; De Carvalho, Do Nascimento *et al.*, 2007; Serrano, Martin *et al.*, 2009), sendo a principal delas a menor toxicidade do bismuto e seus sais, considerado assim como "amigo do ambiente". Outras vantagens dizem respeito à possibilidade de preparação de filme (in-situ), alta sensibilidade, boa definição do sinal, excelente resolução (entre os picos vizinhos), repetibilidade, dentre outras (Wang, Lu *et al.*, 2001; Hutton, Hocevar *et al.*, 2005). Devido a estes aspectos, há um aumento das pesquisas desenvolvidas utilizando filme de bismuto (Figura 1).

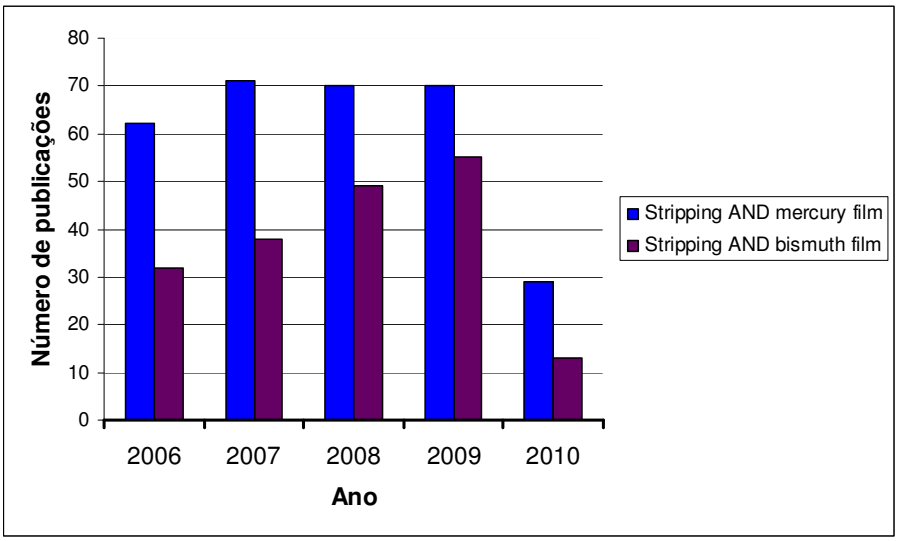

Figura 1. *Gráfico que apresenta um panorama dos artigos publicados nos últimos 5 anos utilizando filme de bismuto e mercúrio.*

Outro aspecto relevante das técnicas eletroanalíticas diz respeito à utilização dos microeletrodos, os quais apresentam propriedades singulares tais como alta velocidade no transporte de massa, baixa sensibilidade à queda ôhmica e elevada relação corrente faradaica / corrente capacitiva (Correia, Mascaro *et al.*, 1995). Estes vêm se tornando uma ferramenta decisiva nas análises e determinações de contaminantes ambientais. A utilização destes dispositivos em técnicas de redissolução possibilita o alcance de limites de detecção ainda menores e com bastante precisão, pois a agitação durante a etapa de pré-concentração do analito é desnecessária devido ao tipo de difusão característica em eletrodos de dimensões micrométricas (difusão radial). Trabalhos na literatura relatam o uso de microeletrodos com superfície modificada por filmes finos de bismuto em técnicas de *stripping* (Krolicka, Pauliukaite *et al.*, 2002; Baldrianova, Svancara, Economou *et al.*, 2006; Baldrianova, Svancara, Vlcek *et al.*, 2006; Baldrianova, Svancara *et al.*, 2007) e os resultados apresentados são bastante promissores.

1.4 REGIÃO DE COLETA

1.4.1 SISTEMA ESTUARINO LAGUNAR DE CANANÉIA – IGUAPE

O complexo estuarino lagunar de Cananéia-Iguape está localizado no litoral sul do estado de São Paulo, próximo à divisa com o Paraná, entre as latitudes de 24º 50'S e 25º 10'S e longitudes 47º25'W e 48º00'W (Figura 2). É formado por quatro ilhas que se destacam por seu tamanho: Iguape, Cananéia, Comprida e Cardoso. Esse sistema estuarino faz parte da maior planície costeira do Estado de São Paulo, além de apresentar grande complexidade no que se refere às características físico-químicas. Tal fato dificulta a classificação do complexo, razão pela qual ele é conhecido como sistema estuarino lagunar.

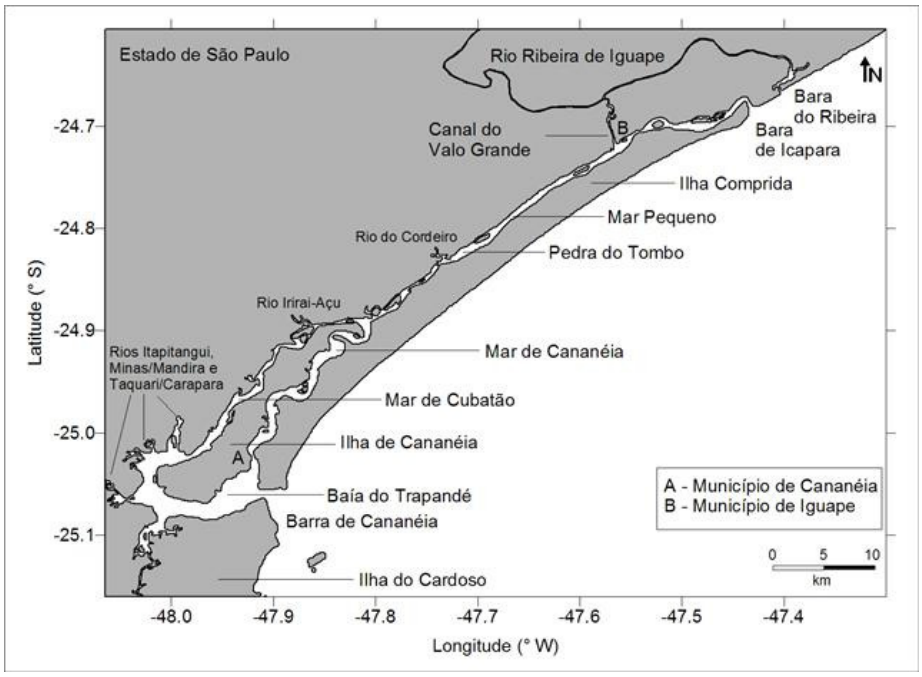

Figura 2. *Imagem do litoral sul paulista apresentando como destaque as regiões de Cananéia e Iguape (Maluf, 2009).*

1.4.2 CARACTERÍSTICAS HISTÓRICAS DA REGIÃO

Cananéia foi fundada em 1531 e suas principais atividades econômicas são o turismo, a agricultura, a pecuária e a pesca, que é praticada em uma escala local. Iguape foi fundada em 1538 e suas atividades são majoritariamente comercial e industrial.

No século XVI, o Vale do Ribeira foi ocupado por índios seminômades, que sobreviviam de caça, da pesca e da agricultura de mandioca. No século seguinte, a mineração de ouro passa a causar o aumento no movimento migratório em direção ao vale do Ribeira de Iguape, cujo escoamento, através do Porto de Iguape, torna esta localidade referência no território paulista.

No início do século XIX, por causa do ciclo do arroz e visando facilitar a migração da população pelo Porto, foram iniciadas as obras do canal artificial do Valo Grande. No século XX, iniciam-se as culturas de banana e chá.

Com a finalidade de facilitar o escoamento da produção de arroz, a construção do canal do Valo Grande, em 1852, interligando o rio Ribeira de Iguape com o Mar Pequeno, tornou Iguape um local privilegiado quanto ao arroz. Mas, com o tempo, o solo ao redor do canal começou a ceder, causando seu alargamento. Para remediar o problema foi construída uma barragem para restabelecer o percurso do rio, mas em 1995 as fortes chuvas destruíram a barragem e este processo acabou alargando o rio de 4 para 250 metros.

A Região do Vale do Ribeira foi sede de atividades de mineração e refino de metais, sendo que nela havia minas de chumbo, prata e zinco. Isto acarretou na contaminação das águas e dos sedimentos da região com chumbo, zinco, arsênio e cobre. Após 1996, houve o fechamento de uma importante mineradora da região, a Plumbum.

Atualmente, a região de Cananéia-Iguape é considerada área de proteção ambiental e algumas ilhas da região são reservas estaduais. Esta região preserva grande diversidade ecológica, incluindo um manguezal, sendo assim, é um ecossistema frágil.

1.4.3 FONTES DE CONTAMINAÇÃO DA REGIÃO

A região mais preocupante é o Vale do Ribeira, por apresentar intensificado processo de ocupação urbana e industrial. Este aspecto pode contribuir para a contaminação do estuário via ligação com o Valo Grande. No Vale do Ribeira existe intensa agricultura de banana, arroz e chá e essas culturas necessitam de solos ricos em nutrientes, o que não é o caso da região. Portanto, é necessário o uso de fertilizantes e estes são fonte de alguns metais para solos e lençóis freáticos.

A bacia do Ribeira de Iguape é considerada a principal região com potencial minerador de São Paulo. Por isso, a região comportava uma série de mineradoras, sendo que a mais importante delas foi a Plumbum, que fechou em 1996. Por causa da intensa atividade mineradora da região, ela é a principal fonte de contaminação de metais ao estuário. Segundo Moraes (Moraes, 1997), essa região, apesar do fechamento das mineradoras, ainda é palco de contaminação de metais, principalmente chumbo. Em contraste, a parte sul do sistema estuarino lagunar se mostra bastante preservada, pois apresenta um baixo impacto por fonte antrópica.

2. OBJETIVOS

1) Implementar técnicas de *stripping* voltamétrico para a determinação dos íons Zn(II) e Cd(II) em amostras de água do estuário, utilizando microeletrodos de fibra de carbono modificados com filme de bismuto.

2) Desenvolver uma aparelhagem miniaturizada para a determinação da concentração dos íons metálicos *in locu* (no barco de coleta).

3) Determinar os íons Zn(II) e Cd(II) em diferentes estações do estuário de Cananéia-Iguape e estabelecer correlações com alguns parâmetros rotineiramente analisados (salinidade, oxigênio dissolvido, temperatura e pH) para avaliação dos processos ocorridos neste estuário.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 REAGENTES

As soluções de sulfato de zinco heptahidratado, nitrato de cádmio tetrahidratado, nitrato de chumbo e nitrato de cobre (II) foram preparadas dissolvendo os respectivos sais em tampão acetato 0,1 mol L^{-1}, pH ~ 4,5. A solução de Bi(III) foi preparada dissolvendo-se o sal $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ em ácido nítrico aproximadamente 18%, para posterior ajuste até o volume desejado com água desionizada.

A solução tampão ácido acético/acetato foi preparada misturando o sal de acetato de sódio com ácido acético (sem diluição) para posterior adição de água deionizada, de forma que o pH da solução resultante fosse 4,5. A solução de limpeza do eletrodo foi preparada misturando 3 mL de solução de ácido nítrico (65% m/v) com 1 mL de solução de peróxido de hidrogênio (30% v/v).

Todos os reagentes utilizados tinham procedência Merck (Darmstadt, Alemanha), com exceção do acetato de sódio da Synth (São Paulo, Brasil).

3.2 INSTRUMENTAÇÃO

Foi utilizado um potenciostato portátil da PalmSens (Palmsens BV, Houten, The Netherlands), conectado a um microcomputador. Os experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica com sistema de 3 eletrodos,

sendo o eletrodo de trabalho o microeletrodo de fibra de carbono (d= 3µm), o de referência de Ag/AgCl saturado com KCl e o auxiliar de platina (Metrohm).

3.3 FABRICAÇÃO DO MICROELETRODO

Uma fibra de carbono (3 µm de diâmetro) (Fig. 3c) foi conectada a um fio de Ni/Cr com cola de prata (Joint Metal Comércio LTDA, São Paulo, Brasil) e inserida em um capilar de vidro, cuja ponta foi isolada com resina epóxi (Paixão e Bertotti, 2009). Em seguida, deixou-se o eletrodo secar por aproximadamente 3h. O microeletrodo de fibra de carbono (Fig. 3a) foi obtido polindo sua superfície com lixa e depois com alumina. Em seguida, a superfície do eletrodo foi lavada com água. O raio do eletrodo foi obtido medindo a corrente limite de difusão em uma solução de $K_3Fe(CN)_6$ de concentração conhecida e 0,1 mol L^{-1} de KCl.

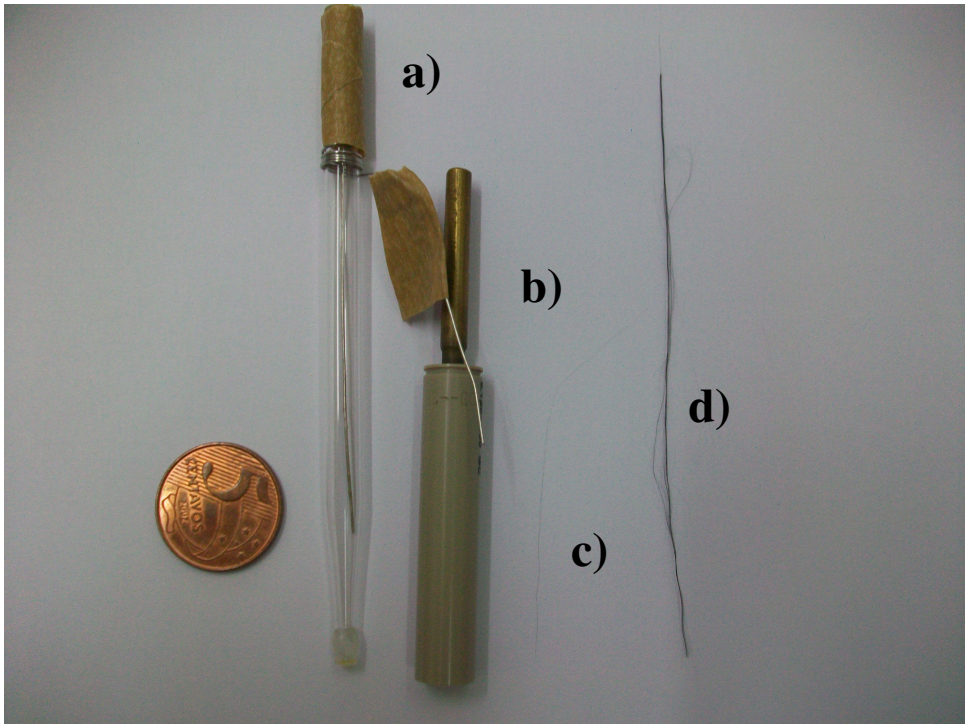

Figura 3. *Comparação da dimensão do microeletrodo de fibra de carbono (a) com o eletrodo de tamanho convencional (b). Fibra de carbono (c) e Conjunto de fibras de carbono (d).*

3.4 MÉTODO DE AMOSTRAGEM

As amostras foram coletadas no complexo estuarino lagunar de Cananéia Iguape das porções sul até a parte norte. Neste sistema foram coletadas amostras de água em 11 diferentes pontos (estações). O deslocamento no estuário foi feito na embarcação Bp. Albacora, do Instituto de Oceanografia da USP. As campanhas foram realizadas em agosto de 2009 e março de 2010. Em cada estação de amostragem foram coletadas amostras de

água utilizando garrafas tipo nansen de policarbonato. Imediatamente após a coleta, as amostras foram mantidas sobre refrigeração (~4ºC) (Maluf, 2009).

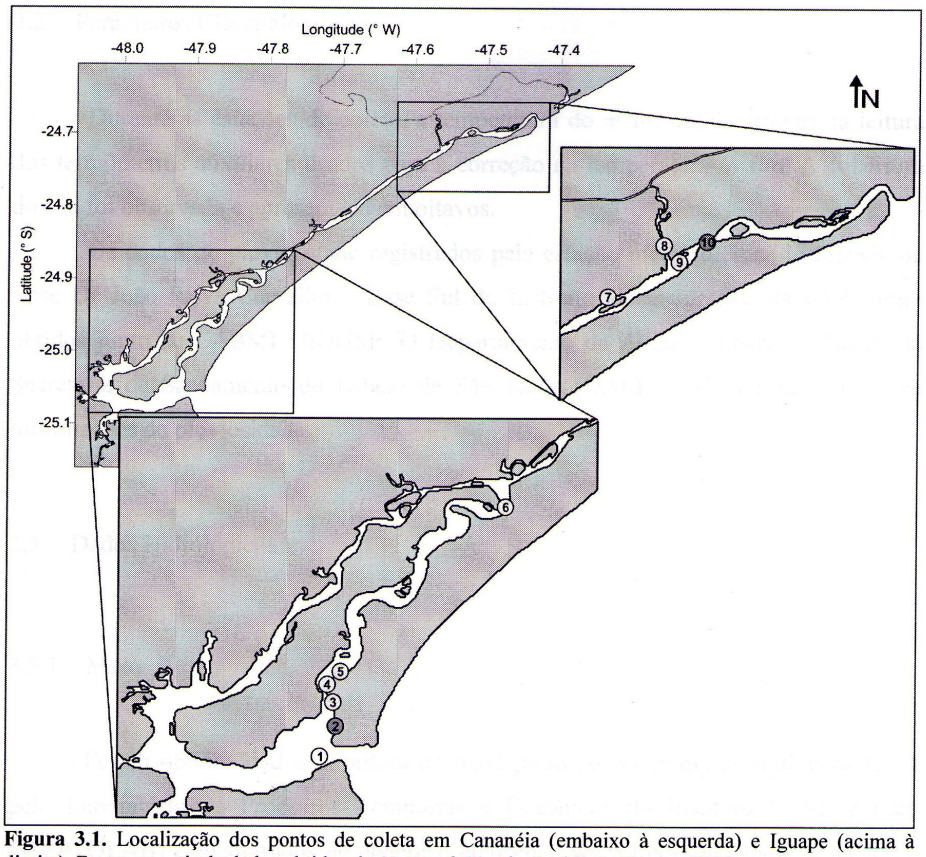

Figura 3.1. Localização dos pontos de coleta em Cananéia (embaixo à esquerda) e Iguape (acima à direita). Fonte: a partir de dados obtidos do *National Geophysical Data Center, 2009.*

Figura 4. *Imagem detalhada com a localização dos pontos de coleta (Maluf, 2009).*

As amostras de água foram obtidas em duas profundidades (superfície e fundo), em onze estações de coletas. A localização das estações encontra-se na Tabela 1.

Tabela 1. *Latitude e longitude das 11 estações hidrográficas de coleta no sistema lagunar de Cananéia- Iguape.*

ESTAÇÕES DE COLETA					
Local	***Data***	***Estações***	***Horário***	***Latitude S (º dec.)***	***Longitude W (º dec.)***
Cananéia	***14 de Março/ 2010***	*1*	*09:20*	*25°03,437'*	*47°92, 63'*
		2	*11:30*	*25°01,876'*	*47°91,51'*
		3	*12:55*	*25°01,085'*	*47°92,11'*
		4	*15:55*	*25°00,468'*	*47°92,54'*
		5	*16:22*	*24°54,123'*	*47°92,22'*
Iguape	***16 de Março/ 2010***	*6*	*19:50*	*24°44,473*	*47°80,98'*
		7	*15:32*	*24°44,500'*	*47°59,95'*
		8	*13:50*	*24°44,060'*	*47°56,74'*
		9	*12:12*	*24°42,184'*	*47°56,27'*
		10	*10:32*	*24°42,837'*	*47°53,73'*
		11	*08:00*	*24°42,041'*	------

A amostra certificada usada para validação do método foi a SLEW-3, Estuarine Water Reference Material for Trace Metals (Água estuarina de referência para metais traços). Esta amostra de referência foi obtida pela National Research Council of Canadá (Documento no anexo 1).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ESTUDOS PRELIMINARES: IDENTIFICAÇÃO DO SINAL DO Bi(III), Zn(II) e Cd(II)

No presente trabalho pretende-se desenvolver um sensor eletroquímico para a determinação de íons metálicos em águas estuarinas. O sensor foi confeccionado pela modificação da superfície do eletrodo de carbono vítreo com filme de bismuto. A curva B apresentada na Figura 5 mostra a resposta referente a um experimento de "stripping" em solução de Bi(III) (10 μmol L^{-1}) em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~ 4,5) em eletrodo de carbono vítreo. Como pode ser visto, o potencial de redissolução anódica do Bi aparece por volta de -0,1V.

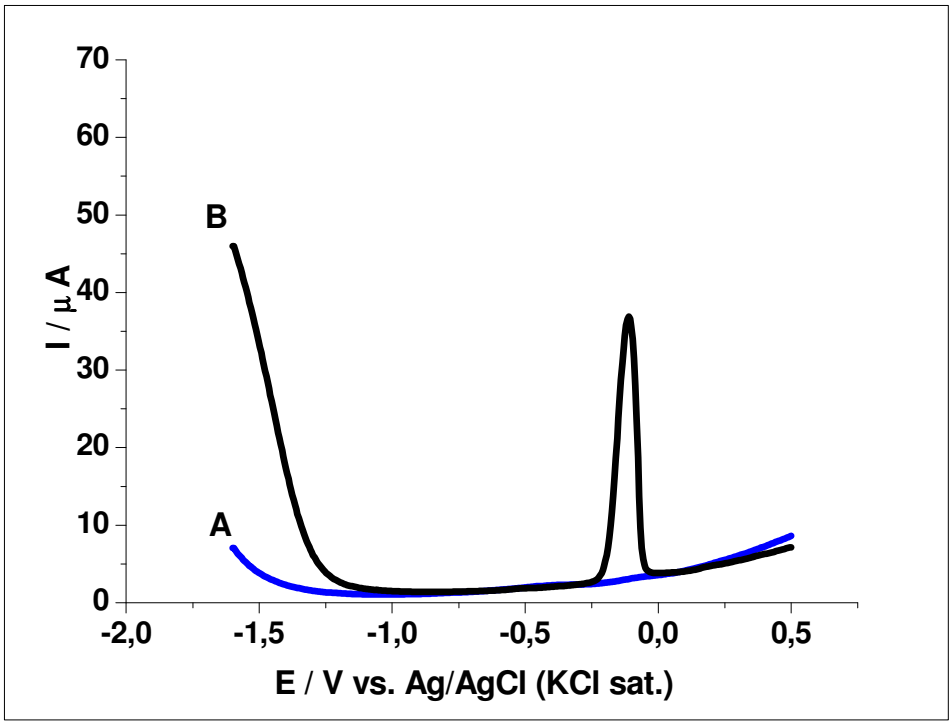

Figura 5. *Voltamogramas de redissolução obtidos com eletrodo de carbono vítreo em solução tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (A) e em solução tampão acetato 0,1 mol L^{-1} contendo Bi(III)10 μmol L^{-1} (B). Parâmetros: E_{dep} = - 1.5 V, t_{dep} = 120 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV*

O sinal mostrado na Figura 6 representa a resposta referente a um experimento de "stripping" em solução de Bi(III) (10 μmol L^{-1}) e Zn(II) (7,2 μmol L^{-1}) em tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~ 4,5) em eletrodo de carbono vítreo. O sinal voltamétrico referente à redissolução anódica do Zn ocorre em -1,0 V.

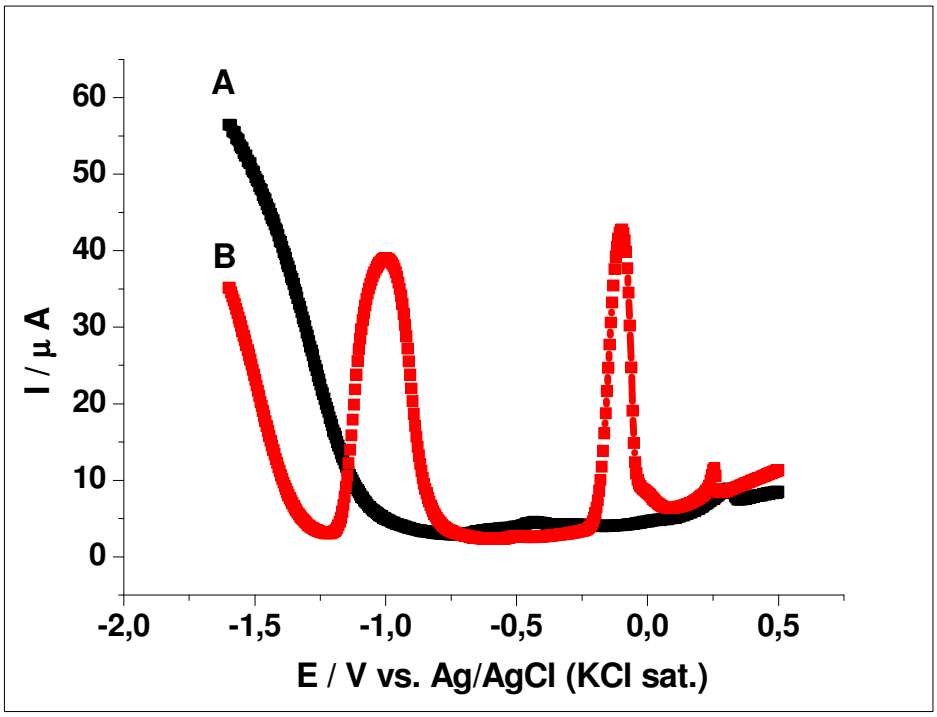

Figura 6. *Voltamogramas de redissolução obtidos com eletrodo de carbono vítreo em solução tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (A) e solução tampão acetato 0,1 mol L^{-1} e contendo Bi(III) 10 µmol L^{-1} + Zn(II) 7,2 µmol L^{-1}(B). Parâmetros: E_{dep} = - 1.5 V, t_{dep} = 120 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV*

A Figura 7 apresenta os voltamogramas registrados em meio de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~ 4,5) contendo Bi(III) 10 µmol L^{-1} e os metais Cd(II) 7,2 µmol L^{-1} e Zn(II) 7,2 mol L^{-1} em eletrodo de carbono vítreo. O sinal referente aos metais aparece respectivamente em -0,73V e -1,05 V e esses potenciais estão de acordo com os dados reportados da literatura (Wang, Lu *et al.*, 2000; Hutton, Van Elteren *et al.*, 2004; Liu, Sun *et al.*, 2008; Torma, Kadar *et al.*, 2008; Tian, Li *et al.*, 2009). Houve um pequeno deslocamento do sinal do Zn(II) provavelmente devido à presença de Cd(II) em solução.

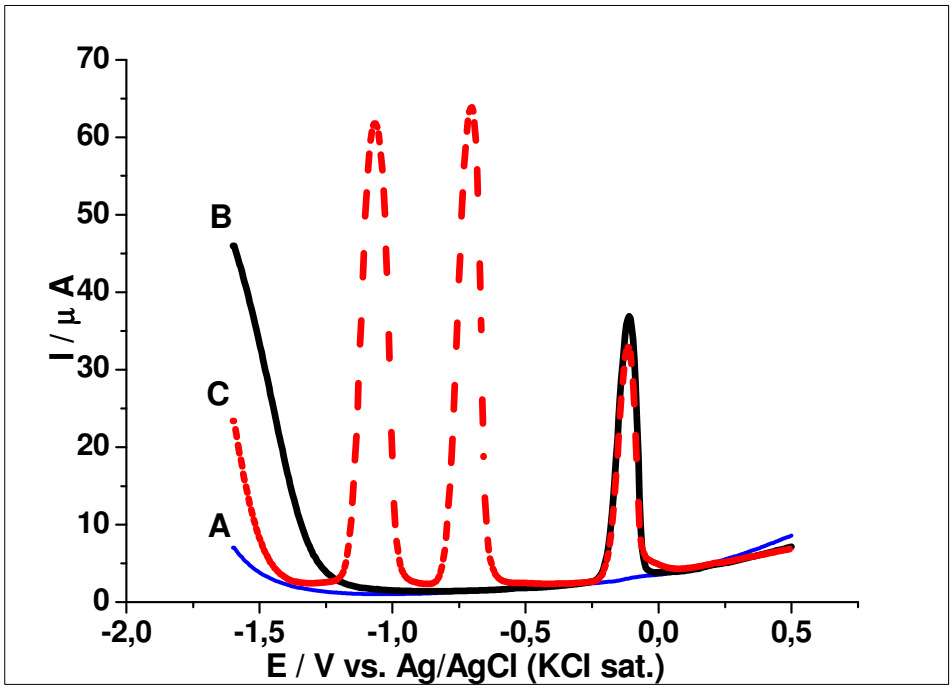

Figura 7. *Voltamogramas de redissolução obtidos com eletrodo de carbono vítreo em Solução tampão acetato 0,1 mol L^{-1}(A), solução tampão acetato 0,1 mol L^{-1} contendo Bi(III)10 μmol L^{-1}(B) e solução tampão acetato 0,1 mol L^{-1} contendo Bi(III) 10 μmol L^{-1} + Zn(II) 7,2 μmol L^{-1} + Cd(II) 7,2 μmol L^{-1}(C). Parâmetros: E_{dep} = - 1.5 V, t_{dep} = 120 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.*

Como visto nos voltamogramas apresentados nas figuras anteriores, foi possível identificar os sinais voltamétricos referentes à redissolução anódica de Bi, Zn e Cd nos respectivos potenciais, -0,1, -1,0 e -0,73 V. A resposta obtida neste estudo está coerente com os resultados encontrados na literatura (Wang, Tian *et al.*, 1999; Hutton, Van Elteren *et al.*, 2004). Para avaliar os potenciais em que os analitos são eletroativos, foram adicionadas alíquotas de soluções padrão dos íons. Esse estudo foi importante para os trabalhos futuros e para familiarização com a técnica.

4.2 ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE DEPOSIÇÃO DOS METAIS

O filme de bismuto pode ser depositado seguindo-se dois procedimentos descritos por Economou (Economou, 2005): in-situ (o filme é depositado junto com o metal de interesse) e ex-situ (o filme é depositado em solução contendo Bi(III) e o eletrodo é então transferido para a solução que contém a amostra). Também foram realizados experimentos em meio neutro, ácido e alcalino.

O meio neutro não apresentou bons resultados para os íons Cd(II) e Zn(II), devido à espontânea e irreversível hidrólise do íon Bi(III), seguindo as equações apresentadas (Svancara, Baldrianova *et al.*, 2006):

$$Bi(III) + H_2O \rightarrow BiO^+ + 2\ H^+$$

ou

$$Bi(III) + 3\ H_2O \rightarrow Bi(OH)_3 + 3\ H^+$$

A Figura 8 apresenta três voltamogramas referentes à deposição in situ do Bi(III) em meio básico NaOH 0,1 mol L^{-1} para as mesmas concentrações dos metais, sendo que em (1) tem-se o sinal referente ao Zn(II) 2 µmol L^{-1} e em (2) tem-se o sinal referente a Cd(II) 2 µmol L^{-1}.

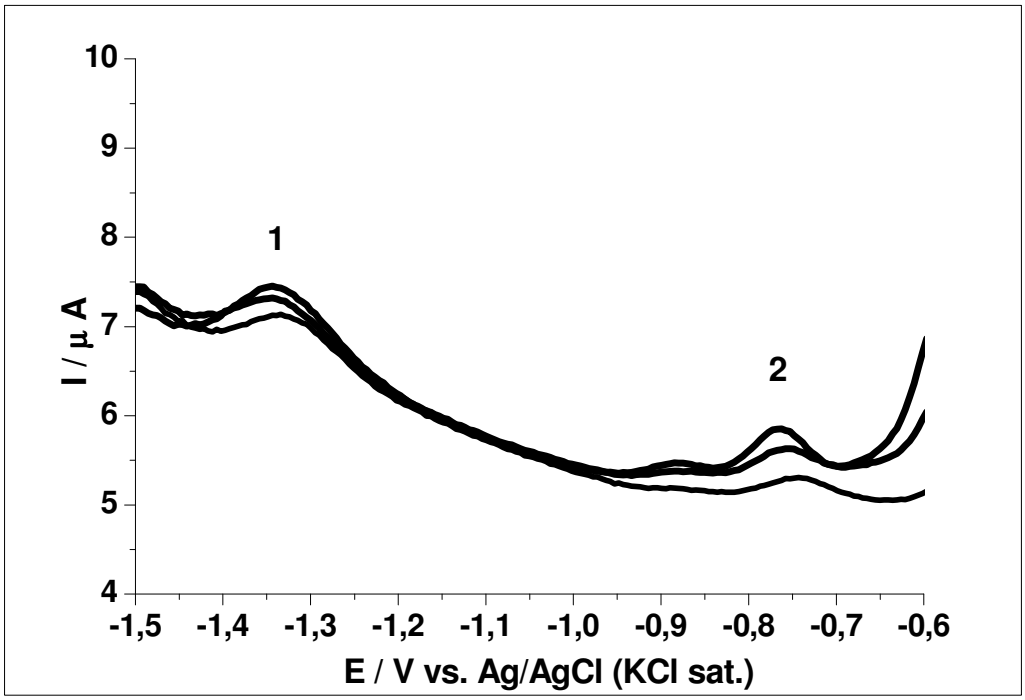

Figura 8. *Voltamogramas consecutivos de redissolução obtidos em eletrodo de carbono vítreo em solução de NaOH 0,1 mol L^{-1} contendo Bi(III) 2,4 µmol L^{-1}, Zn(II) 2 µmol L^{-1} e Cd(II) 2 µmol L^{-1}. Parâmetros: E_{dep} = - 1.5 V, t_{dep} = 120 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.*

A Figura 9 apresenta três voltamogramas referentes à deposição ex situ do Bi(III) em meio básico NaOH 0,1 mol L^{-1} para as mesmas concentrações dos metais, sendo que em (1) tem-se o sinal referente ao Zn(II) 2 µmol L^{-1} e em (2) tem-se o sinal referente a Cd(II) 2 µmol L^{-1}.

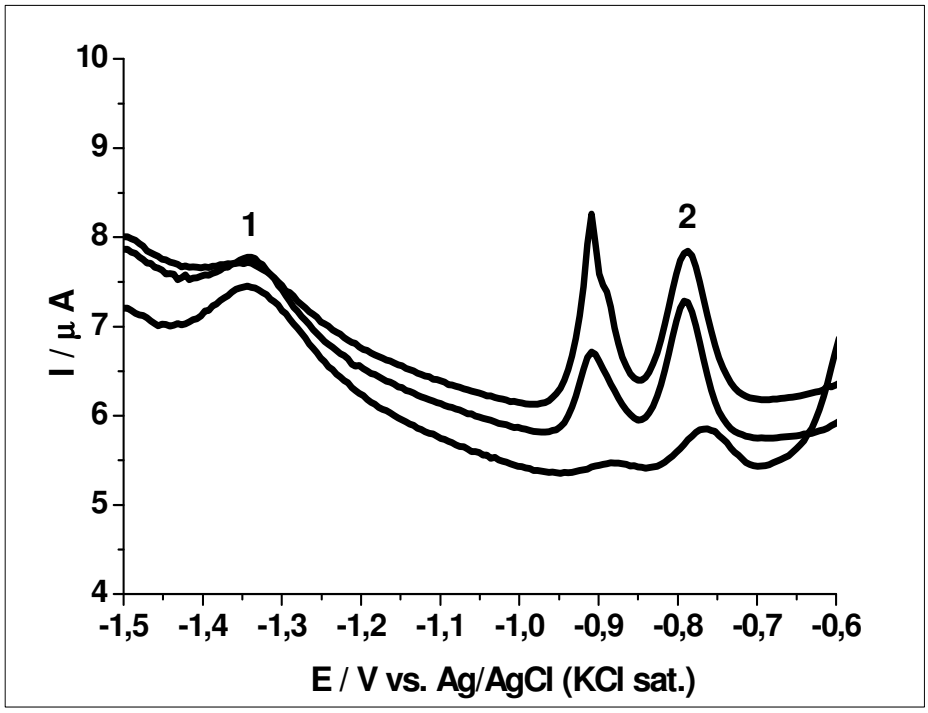

Figura 9. *Voltamogramas consecutivos de redissolução obtidos em eletrodo de carbono vítreo modificado com Bi(III) 2,4 µmol L^{-1} em solução de NaOH 0,1 mol L^{-1}, Zn(II) 2 µmol L^{-1} e Cd(II) 2 µmol L^{-1}. Parâmetros: E_{dep} = - 1.5 V, t_{dep} = 120 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.*

A Figura 10 mostra três voltamogramas referentes à deposição in-situ do Bi(III) em meio de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} para as mesmas concentrações dos metais, sendo que em (1) tem-se o sinal referente ao Zn(II) 2 µmol L^{-1} e em (2) tem-se o sinal referente a Cd(II) 2 µmol L^{-1}.

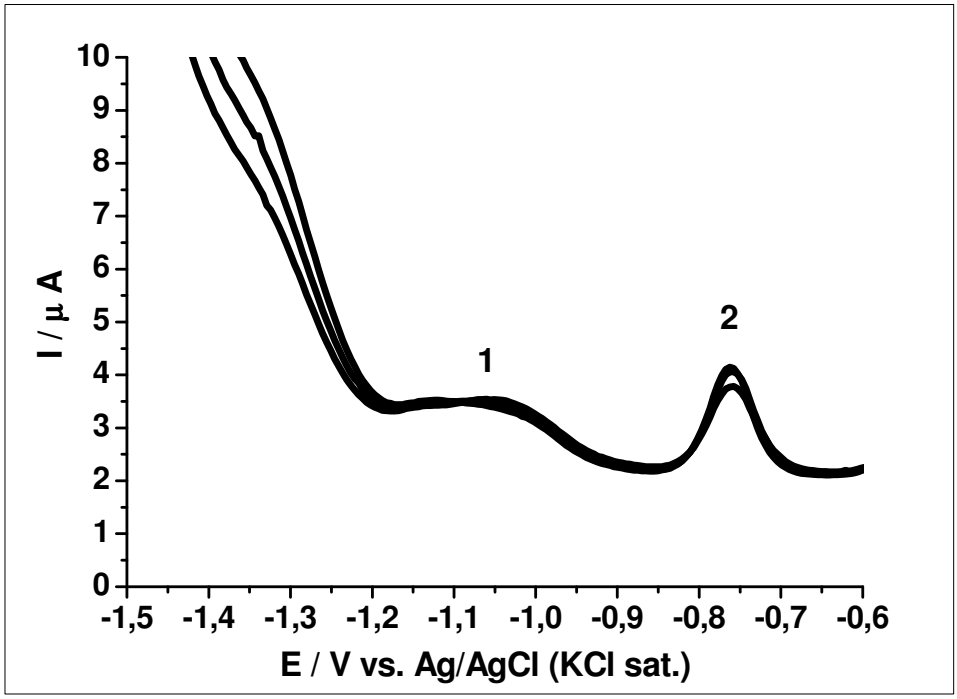

Figura 10. *Voltamogramas consecutivos de redissolução obtidos em eletrodo de carbono vítreo modificado com Bi(III) 2,4 µmol L^{-1} em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~4,5), Zn(II) 2 µmol L^{-1} e Cd(II) 2 µmol L^{-1}. Parâmetros: E_{dep} = - 1.5 V, t_{dep} = 120 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.*

A Figura 11 apresenta três voltamogramas referentes à deposição ex situ do Bi(III) em meio de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} para as mesmas concentrações dos metais, sendo que em (1) tem-se o sinal referente ao Zn(II) 2 µmol L^{-1} e em (2) tem-se o sinal referente a Cd(II) 2 µmol L^{-1}.

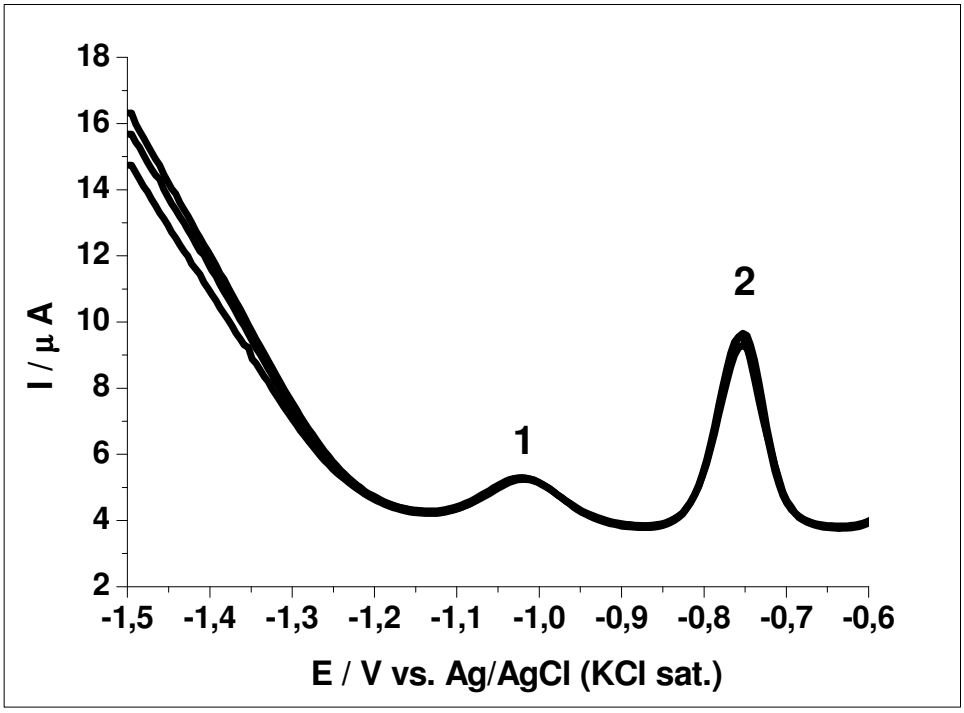

Figura 11. *Voltamogramas consecutivos de redissolução obtidos em eletrodo de carbono vítreo em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1}(pH ~4,5) contendo Bi(III) 2,4 µmol L^{-1}, Zn(II) 2 µmol L^{-1} e Cd(II) 2 µmol L^{-1}. Parâmetros: E_{dep} = - 1.5 V, t_{dep} = 120 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.*

Baseado nos voltamogramas apresentados pode-se observar em um primeiro momento que nos voltamogramas registrados em meio básico ocorre um deslocamento do pico referente ao Zn(II) do potencial de -1,0 V para -1,4 V. Este deslocamento foi também observado por Svancara e col. (Svancara, Baldrianova *et al.*, 2006) para o sinal do bismuto. Os autores observaram que o potencial de redissolução do bismuto deslocava-se para potenciais mais negativos quando se alterava o meio de tampão acetato 0,2 mol L^{-1} para NaOH 0,2 mol L^{-1} e também conforme se aumentava a concentração de hidróxido de sódio. Outro fato semelhante foi observado por Salles e col. (Salles, De Souza

et al., 2009) para o sinal do Bi(III) e do Pb(II). Os autores observaram que o pico referente à redissolução do Bi e do Pb se deslocava para potenciais mais negativos quando alterava-se o meio de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~ 4,5) para NaOH 0,1 mol L^{-1} e atribuíram este fato à variedade de complexos formados em altas concentrações de OH^-, como por exemplo para o Bi: $Bi(OH)^{2+}$ (log β = 12,9), $Bi(OH)_2^+$ (log β = 22,54), $Bi(OH)_3$ (log β = 31,34), $Bi(OH)_4^-$ (log β = 32,57), incluindo também algumas estruturas polinucleares: $Bi_6(OH)_{12}^{6+}$ (log β = 165), $Bi_9(OH)_{20}^{7+}$ (log β = 272), $Bi_9(OH)_{21}^{6+}$ (log β = 282), $Bi_9(OH)_{22}^{5+}$ (log β = 294). Os complexos mais estáveis são formados em maiores valores de pH, justificando assim o deslocamento do potencial de pico para valores mais negativos. Os autores acrescentam ainda, que devido ao fato de a concentração do bismuto ser muito baixa nos experimentos realizados (μmol L^{-1}), é provável que apenas as espécies monoméricas estejam presentes nas soluções. Analogamente ao deslocamento que ocorre com o pico do bismuto, o potencial de pico referente à redissolução anódica do zinco também desloca-se para potenciais mais negativos em meio básico. Este fato ocorre devido à formação de complexos solúveis em meio básico para este metal.

Observa-se também que próximo ao potencial referente ao íon Cd(II) ocorre a formação de um composto intermediário que pode ocasionar interferência no sinal obtido para Cd em meio básico. Já para os voltamogramas registrados em meio de tampão acetato pH ~ 4,5 observa-se que há uma boa resolução dos picos e os potenciais de redissolução anódica do Cd e Zn são, respectivamente, -0,75 V e -1,05 V.

Outro aspecto relevante a ser levado em consideração é a repetibilidade do sinal (refere-se a medidas sucessivas realizadas com o mesmo filme). A

repetibilidade foi medida pelo valor de desvio padrão relativo (d.p.r.). Os d.p.r. para a deposição in situ e ex situ são respectivamente, 27% e 17% para Zn(II) e 13% e 39% para Cd(II) em meio de NaOH 0,1 mol L^{-1} e os valores para o meio de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} são para deposição in situ e ex situ, respectivamente, 3% e 4% para Zn(II) e de 4% e 6% para Cd(II). Portanto, a repetibilidade é maior para os voltamogramas registrados em meio de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~ 4,5) e por isso este foi o meio escolhido para as próximas etapas do trabalho. O valor de pH adotado será de pH 4,5, o que está de acordo com a literatura.

4.3 ESTUDO DO PROCEDIMENTO DE DEPOSIÇÃO E ANÁLISE DE INTERFERENTES

Inicialmente realizou-se um estudo sobre a influência da concentração de íons metálicos presentes na amostra no sinal do analito de interesse e a eventual formação de intermetálicos, aspecto já destacado em artigo publicado por Economou (Economou, 2005). O autor comprovou a existência de uma interferência do tipo Zn-Cu, com alteração na intensidade do sinal do íon Zn(II) na presença de altas concentrações de Cu(II). O excesso de cobre pode acarretar ainda uma supressão do efeito de resposta de Cd(II) e Pb(II) e para diminuir este tipo de interferência os autores indicam a adição de uma determinada quantidade de íon gálio. Ainda em relação à interferência do metal Cu, no artigo publicado por Hwang e col. (Hwang, Han *et al.*, 2008) discute-se a supressão do sinal do Pb e do Cd. Os autores observaram que quando a concentração de Cu é 2,5 vezes maior que a do Pb e do Cd ocorre a diminuição da intensidade de corrente para esses metais. Os autores justificam

este efeito considerando que há uma competição entre a eletrodeposição do bismuto e do cobre no local ativo da superfície do eletrodo, em virtude de o potencial de redissolução do cobre ser muito próximo ao do bismuto. Desta forma, foram realizadas investigações para avaliar a influência da eventual formação de intermetálicos na resposta referente ao íons Zn(II) e Cd(II) na concentração em que se encontram nos estuários. Este dado é relevante, pois existe a pretensão de alterar o menos possível a composição da amostra.

O filme de bismuto foi depositado seguindo-se os dois procedimentos descritos por Economou (Economou, 2005): in-situ e ex-situ. Os perfis voltamétricos para o Cd(II) obtidos para o filme depositado in-situ estão apresentados na Figura 12.

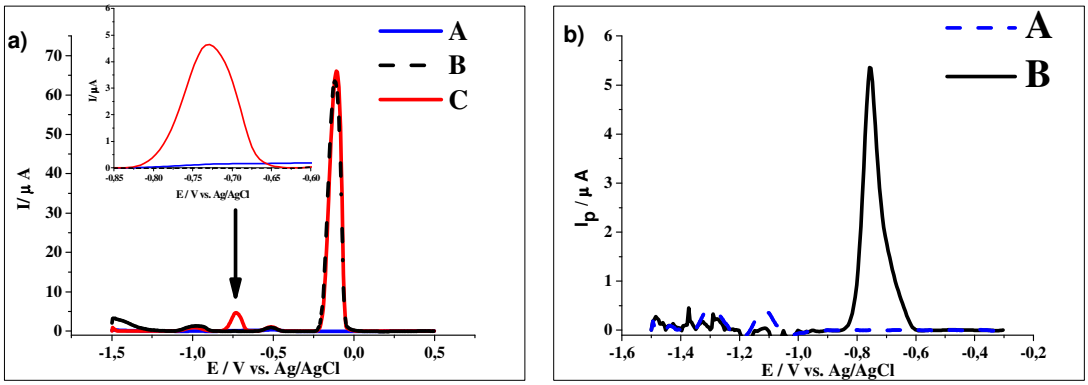

Figura 12. *Voltamogramas registrados em eletrodo de carbono vítreo em solução de tampão acetato a) deposição in-situ do filme de Bi(III): Tampão acetato 0,1 mol L^{-1}(A) Tampão acetato 0,1 mol L^{-1} + Bi(III) 10 µmol L^{-1} (B) Tampão acetato 0,1 mol L^{-1} + Bi(III) 10 µmol L^{-1} + Cd(II) 7,2 µmol L^{-1}(C). b) Deposição ex-situ do filme de Bi(III) Tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (A) Tampão acetato 0,1 mol L^{-1} + Cd(II) 7,2 µmol L^{-1}(B). Parâmetros: E_{dep} = - 1.5 V, t_{dep} = 120 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.*

Como visto nas curvas B e C da Figura 12a, o processo eletroquímico referente à redissolução anódica do Bi ocorre no potencial de -0,10 V. Na curva C da Figura 12a e na curva B da Figura 12b observa-se a redissolução anódica do Cd no potencial de - 0,73 V, valor significativamente diferente do processo anódico associado ao Bi.

O mesmo pode ser observado para o Zn, que tem seu potencial de redissolução anódica por volta de -1,05 V, conforme apresentado na figura 13.

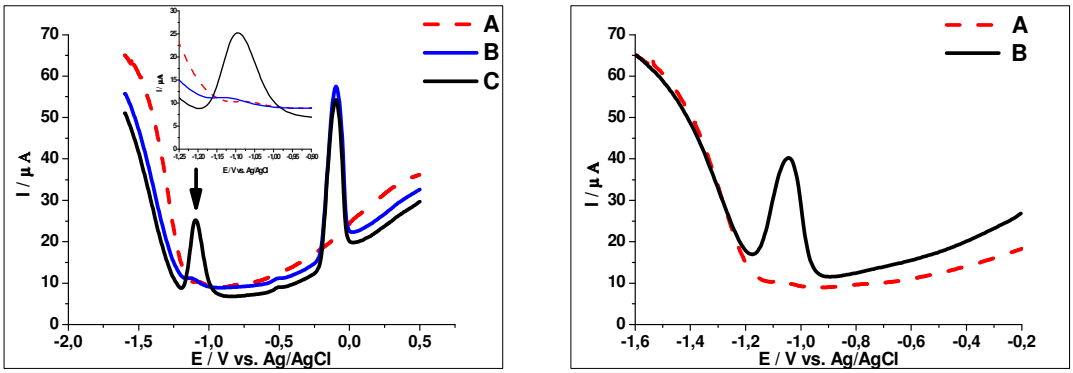

Figura 13. *Voltamogramas registrados em eletrodo de carbono vítreo em solução de tampão acetato a) deposição in-situ do filme de Bi^{3+}: Tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (A) Tampão acetato 0,1 mol L^{-1} + Bi(III) 10 µmol L^{-1} (B) Tampão acetato 0,1 mol L^{-1} + Bi(III) 10 µmol L^{-1} + Zn(II) 7,2 µmol L^{-1}(C). b) Deposição ex-situ do filme de Bi(III): Tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (A) Tampão acetato 0,1 mol L^{-1} + Zn(II) 7,2 µmol L^{-1}(B). Parâmetros: E_{dep} = - 1.5 V, t_{dep} = 120 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.*

A Tabela 2 apresenta os dados de repetibilidade (refere-se a medidas sucessivas realizadas com o mesmo filme) e reprodutibilidade (refere-se a medidas em que os voltamogramas foram obtidos iniciando-se o procedimento

com um eletrodo polido) para o sinal do Cd em função do procedimento de deposição do filme de Bi (ex-situ e in-situ).

Tabela 2. *Comparação da repetibilidade e reprodutibilidade para construção do filme em meio de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} para o íon de interesse Cd(II) utilizando a técnica de "stripping": in-situ e ex-situ.*

	REPETIBILIDADE			***REPRODUTIBILIDADE***		
	n	***X****	***SD*****	***n***	***X****	***SD*****
In-situ	*6*	*11,40*	*0,70*	*5*	*8,20*	*0,40*
Ex-situ	*7*	*10,50*	*0,80*	*8*	*10,21*	*2,26*

** X = média de n medidas ** SD = Desvio*

A Tabela 3 apresenta os dados de repetibilidade e reprodutibilidade para o sinal do Zn(II) em função do procedimento de deposição do filme de Bi (ex-situ e in-situ).

Tabela 3. *Comparação da repetibilidade e reprodutibilidade para construção do filme em meio de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} para o íon de interesse Zn(II) utilizando a técnica de "stripping": in-situ e ex-situ.*

	REPETIBILIDADE			***REPRODUTIBILIDADE***		
	n	***X****	***SD*****	***n***	***X****	***SD*****
In-situ	*6*	*23,70*	*0,50*	*5*	*14,00*	*0,70*
Ex-situ	*7*	*11,20*	*0,60*	*8*	*12,30*	*1,80*

** X = média de n medidas ** SD = Desvio*

Com base nos valores contidos nas Tabela 2 e 3, pode-se observar que o procedimento in-situ conduz, na maioria dos casos, a maiores valores de corrente de pico e menores valores de desvio padrão. Com base nestas informações, a metodologia escolhida para o desenvolvimento deste trabalho foi a deposição do filme de Bi pelo procedimento in-situ.

A Figura 14 mostra a influência da presença de Zn(II) em diferentes concentrações no sinal de oxidação do Cd (E = -0,73 V). Observou-se que o sinal do Cd sofre interferência do Zn apenas para concentrações superiores a 9 µmol L^{-1}. Diante deste resultado pode-se inferir que o Zn(II) não seria um potencial interferente para o sinal do íon Cd(II) em estuários, visto que nestes ambientes a concentração do Zn(II) situa-se na faixa de nmol L^{-1} (Smith e Redmond, 1971; Jakuba, Moffett *et al.*, 2008).

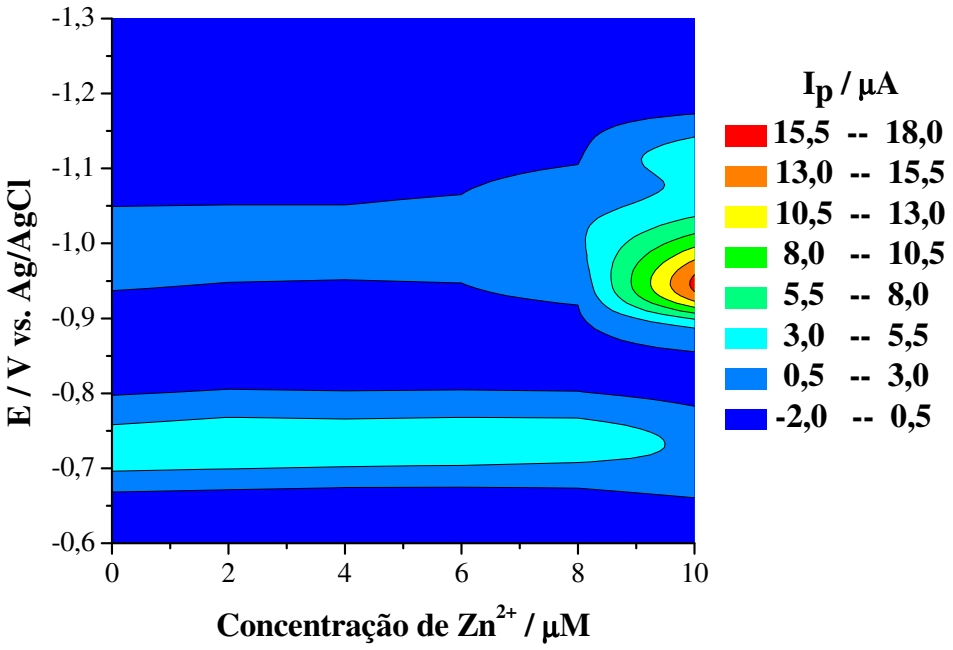

Figura 14. *Dependência da corrente para os processos de redissolução do Cd (-0,73V) e do Zn (-1,0V) em função da variação da concentração de Zn(II) (0-10 µmol L^{-1}) em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} na presença de 10 µmol L^{-1}Bi (III)*

contendo Cd(II) 7,2 x 10^{-7} mol L^{-1}. Parâmetros: E_{dep} = - 1.5 V, t_{dep} = 120 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV

A Tabela 4 apresenta os dados referentes aos demais interferentes estudados (Pb(II), Zn(II) e Cu(II)) para o metal Cd(II).

Tabela 4. *Dados referentes ao estudo de interferência do Pb(II), Cu(II) e Zn(II) no sinal do Cd(II) 7,2 µmol L^{-1}.*

Concentração (mol L^{-1})		***1x10^{-12} até 1x10^{-7}***	***1x10^{-6}***	***1x10^{-5}***	***1x10^{-4}***
Interferentes	*Pb(II)*	*Não*	*Não*	*Não*	*Não*
	Zn(II)	*Não*	*Não*	***Sim***	***Sim***
	Cu(II)	*Não*	*Não*	*Não*	*Não*

A Tabela 5 apresenta os dados referentes aos demais interferentes estudados (Pb(II), Cd(II) e Cu(II)) para o metal Zn(II).

Tabela 5. *Dados referentes ao estudo de interferência do Pb(II), Cu(II) e Cd(II) no sinal do Zn(II) 7,2 µmol L^{-1}.*

Concentração (mol L^{-1})		***1x10^{-12} até 1x10^{-7}***	***1x10^{-6}***	***1x10^{-5}***	***1x10^{-4}***
Interferentes	*Pb(II)*	*Não*	*Não*	*Não*	***Sim***
	Cd(II)	*Não*	*Não*	***Sim***	***Sim***
	Cu(II)	*Não*	***Sim***	***Sim***	***Sim***

Baseado nos dados apresentados nas Tabela 4 e 5, pode-se concluir que os íons Cu(II), Pb(II) e Zn(II) não são interferentes para o sinal voltamétrico do Cd(II) em processo de redissolução anódica, com exceção do Zn(II) para concentrações superiores a 1 x 10^{-5} mol L^{-1}. O mesmo observa-se para os íons Cu(II), Pb(II) e Cd(II), que não são interferentes para o sinal do Zn(II), com exceção do Pb(II), para concentrações superiores a 1 x 10^{-5} mol L^{-1}, do Cd(II), para valores superiores a 1 x 10^{-6} mol L^{-1} e do Cu(II), para valores superiores a 1 x 10^{-7} mol L^{-1}. Esses dados são concordantes com aqueles encontrados na literatura para o interferente cobre (Economou, 2005; Hwang, Han *et al.*, 2008). É importante ressaltar que nos estuários marinhos os íons metálicos são encontrados em concentrações da ordem de nmol L^{-1} e, portanto, os íons estudados não são potenciais interferentes para os metais de interesse (Cd(II) e Zn(II)) empregando-se o método proposto.

Após o estudo de interferência foram realizados estudos de otimizações dos parâmetros voltamétricos para as determinações executadas com eletrodo de dimensões convencionais (milimétricas).

4.4 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA UTILIZANDO ELETRODO DE CARBONO VÍTREO COM FILME DE BISMUTO

Os parâmetros da voltametria de onda quadrada foram variados com o intuito de observar como estes afetam a intensidade do sinal referente aos analitos de interesse (Zn(II) e Cd(II)).

O primeiro estudo realizado diz respeito ao potencial de depósito dos metais. Observa-se que do potencial de -1,1 até -1,4 V para o Cd(II), a corrente de pico tem um pequeno decréscimo. A partir de -1,4 V e até -1,6 V tem-se um aumento da corrente de pico com o aumento do potencial e de -1,6 a -2,0 V há uma tendência à estabilização dos valores de corrente. Para o Zn(II) tem-se um aumento da corrente de pico com o aumento do potencial até o valor de -1,6V e a partir deste valor observa-se a estabilização do sinal, conforme apresentado na Figura 11. O valor escolhido foi de -1,6 V por apresentar a maior corrente de pico para ambos os metais.

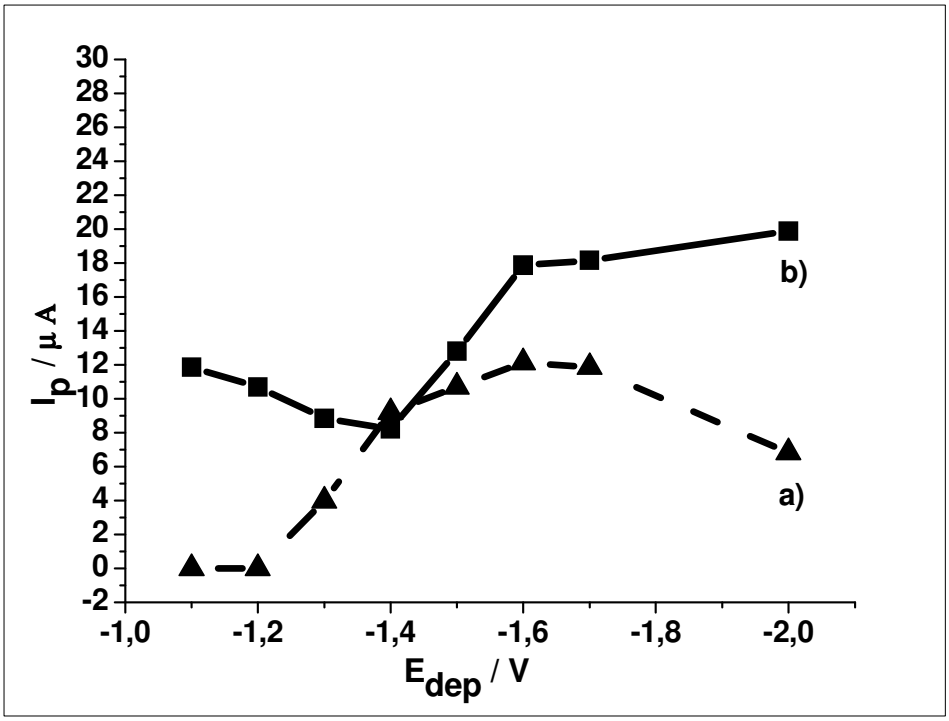

Figura 15. *Influência do potencial de depósito no sinal voltamétrico para Zn(II) (a) e Cd(II) (b) em experimentos realizados com eletrodo de carbono vítreo em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~4,5) contendo Bi(III) 10 µmol L^{-1}, Cd(II) 7,2 µmol L^{-1} e Zn(II) 7,2 µmol L^{-1}. Parâmetros: t_{dep} = 120 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.*

A Figura 16 apresenta dados sobre a influência do tempo de deposição (t_{dep}) no sinal voltamétrico para Zn(II) e Cd(II). Observa-se que com o aumento do tempo de deposição há um aumento da corrente de pico e isso se deve ao fato de que a corrente é proporcional à quantidade do analito acumulado no eletrodo. No entanto, este aumento tende à estabilização do sinal, como pode ser observado a partir de 400s para Cd(II) e um pequeno decréscimo para Zn(II). A estabilização da corrente pode ser devido ao fato de a superfície do eletrodo estar completamente recoberta com as formas metálicas das espécies de interesse. Este fato indica que há uma quantidade limite de analito a ser acumulado na superfície do eletrodo por um determinado tempo. Valores superiores a este tempo não ocasionam alteração na corrente referente aos íons Cd(II) e Zn(II). O tempo de deposição escolhido foi de 400s.

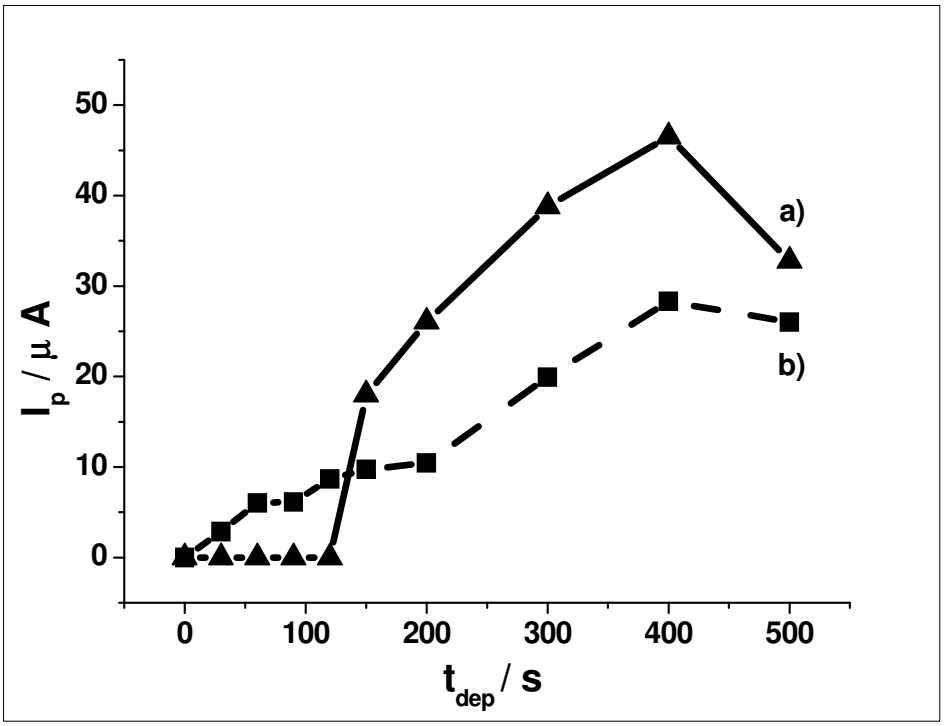

Figura 16. *Influência do tempo de deposição no sinal voltamétrico para Zn(II) (a) e Cd(II) (b) em experimentos realizados com eletrodo de carbono vítreo em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~4,5) contendo Bi(III) 10 μmol L^{-1}, Cd(II) 7,2 μmol L^{-1} e Zn(II) 7,2 μmol L^{-1}. Parâmetros: E_{dep}= -1,6 V, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.*

O mesmo fenômeno verificado para o estudo da influência do tempo de depósito no sinal analítico dos íons foi observado nos experimentos em que a amplitude foi variada, como mostra a Figura 17. Nesta figura pode-se observar que houve um aumento de sinal até 45 mV e posterior decréscimo. A variação de corrente para valores de amplitude de 25 mV a 45 mV tende à estabilização. O valor escolhido foi de 25 mV.

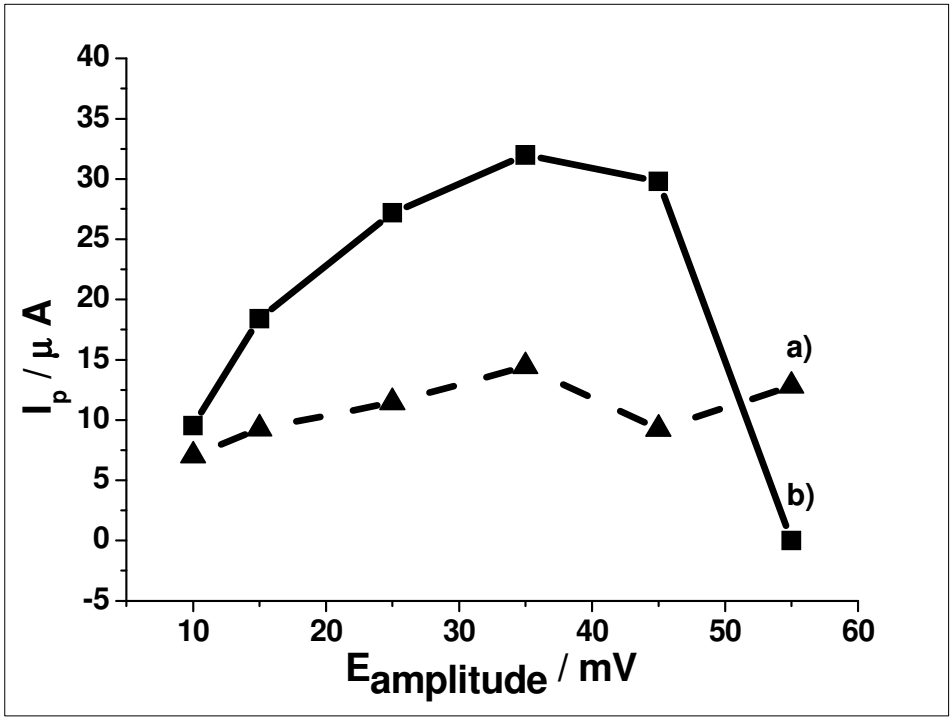

Figura 17. *Influência da amplitude ($E_{amplitude}$) no sinal voltamétrico para Zn(II) (a) e Cd(II) (b) em experimentos realizados com eletrodo de carbono vítreo em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~4,5) contendo Bi(III) 10 µmol L^{-1}, Cd(II) 7,2 µmol L^{-1} e Zn(II) 7,2 µmol L^{-1}. Parâmetros: E_{dep} = - 1.6 V, t_{dep} = 400 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV.*

A Figura 18 mostra os dados da otimização do E_{step} (pulso de potencial). O valor de *step* foi escolhido em relação ao maior valor de corrente de pico obtido para ambos os metais. O valor de 50 mV não foi escolhido, pois o pico voltamétrico referente aos metais apresentou-se alargado. O valor de *step* adotado foi 5 mV.

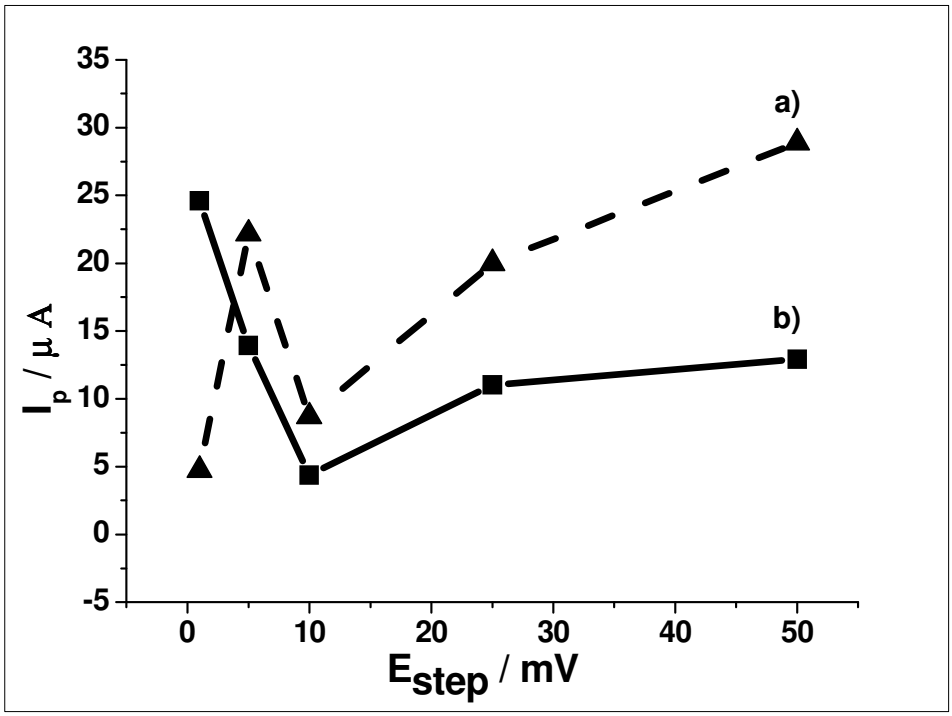

Figura 18. *Influência do step no sinal voltamétrico para Zn(II) (a) e Cd(II) (b) experimentos realizados com eletrodo de carbono vítreo em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~4,5) contendo Bi(III) 10 μmol L^{-1}, Cd(II) 7,2 μmol L^{-1} e Zn(II) 7,2 μmol L^{-1}. Parâmetros: : E_{dep} = - 1.6 V, t_{dep} = 400 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, $E_{amplitude}$ = 25 mV.*

A Figura 19 apresenta dados sobre a influência da freqüência no sinal voltamétrico. Observa-se um crescimento para ambos os metais até 30 Hz e a partir deste valor a corrente de pico passa a sofrer um decréscimo. A freqüência adotada neste trabalho foi de 20 Hz, pois se observou um alargamento do pico do Zn no voltamograma para o sinal deste metal a partir de 30Hz.

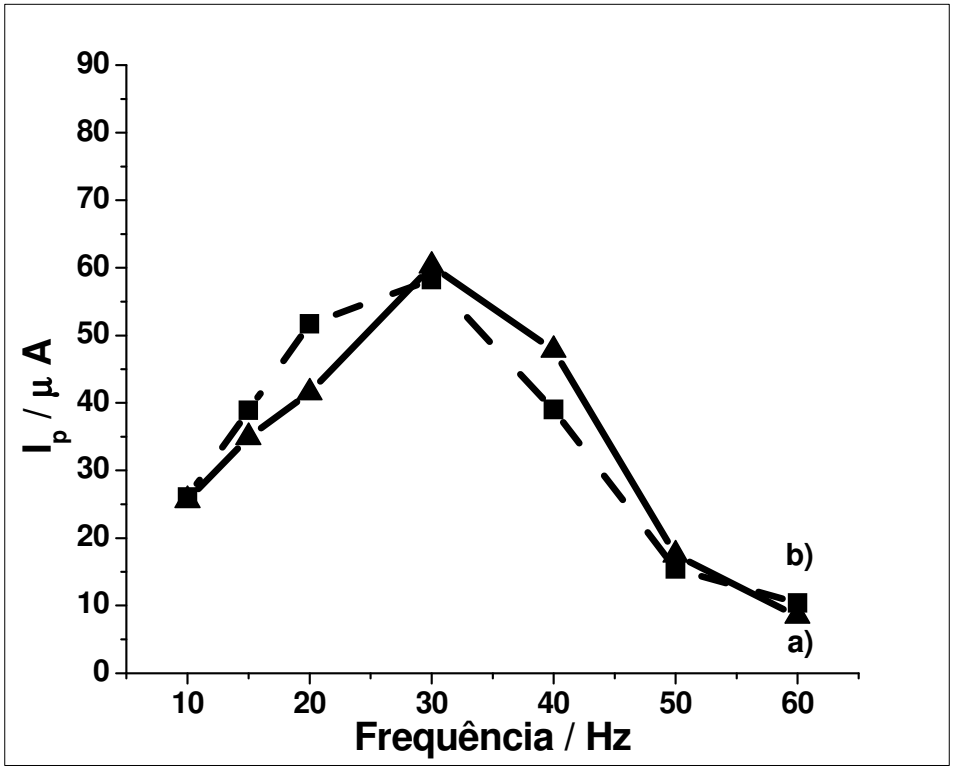

Figura 19. *Influência da frequência no sinal voltamétrico para Zn(II) (a) e Cd(II) (b) em experimentos realizados com eletrodo de carbono vítreo em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~4,5) contendo Bi(III) 10 µmol L^{-1}, Cd(II) 7,2 µmol L^{-1} e Zn(II) 7,2 µmol L^{-1}. Parâmetros: : E_{dep} = - 1.6 V, t_{dep} = 400 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3V, t_{cond} = 30s, E_{step}= 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV*

Realizou-se também a otimização para o potencial de limpeza e para o tempo de limpeza. O potencial de limpeza escolhido foi de 0,7 V, pois a partir deste valor há um decaimento do sinal. Já para o tempo de limpeza tem-se um crescimento do sinal voltamétrico até 30 s, e para tempos maiores o sinal permanece invariável. Portanto, o valor adotado foi de 30s.

Os valores de todos os parâmetros otimizados para o eletrodo de carbono vítreo de tamanho convencional encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6. *Parâmetros otimizados para o eletrodo de carbono vítreo com filme de bismuto registrados em tampão acetato 0,1 mol L^{-1} e seus respectivos valores.*

Parâmetro	Faixa de estudo	Valor otimizado
$E_{dep.}$	-1,1 to –2,0 V	-1,6 V
E_{step}	0 to 50 mV	5 mV
$E_{amplitude}$	10 to 55 mV	25 mV
$E_{limpeza}$	0,1 to 1,0 V	0.7 V
Frequência	10 to 60 Hz	20 Hz
$t_{dep.}$	0 to 500 s	400 s
$t_{limpeza}$	10 to 60 s	30 s

Após a otimização dos parâmetros para voltametria de onda quadrada, construiu-se então uma curva analítica para os íons Cd(II) e Zn(II).

A Figura 20 apresenta os dados referentes à curva analítica do íon Cd(II). Na Figura 20a observam-se os voltamogramas referentes às sucessivas adições de metal e na Figura 20b a reta obtida.

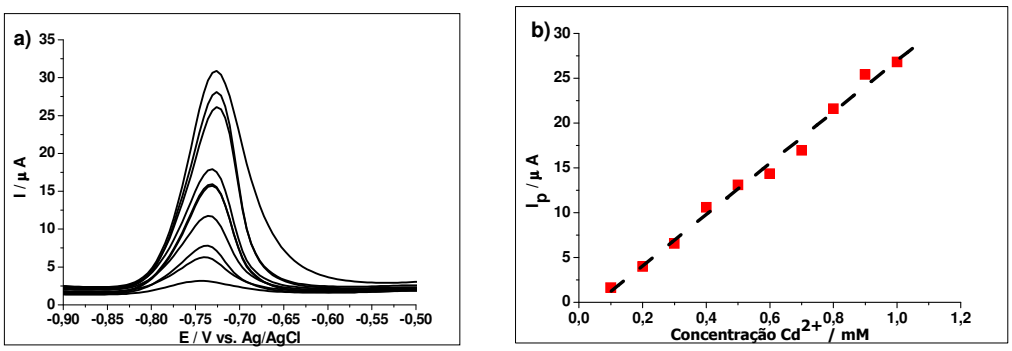

Figura 20. *Voltamogramas de redissolução obtidos com eletrodo de carbono vítreo em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~4,5) modificado com filme de Bi para adições de Cd(II) na faixa de 0,1 – 1 µmol L^{-1} (a) Curva analítica do Cd(II) (b). Parâmetros: E_{dep} = - 1.6 V, t_{dep} = 400 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,7V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.*

A linearidade da curva analítica ocorreu no intervalo de 0,1 a 1 μmol L^{-1}, e esta obedeceu à seguinte equação: I (μ A) = - 7,06 + 2,83 $C_{Cd(II)}$ (μmol L^{-1}), com coeficiente de correlação linear igual a 0,99 (n = 6). A partir da curva analítica foi obtido o limite de detecção (LD) de 24,9 nmol L^{-1}, calculado pela equação apresentada a seguir:

LD = 3. s. m^{-1} (equação 1) (Bruce, Minkkinen *et al.*, 1998)

s: Desvio padrão do branco

m: sensibilidade da curva analítica

A Figura 21 apresenta os dados referentes à curva analítica do Zn. A Figura 21a mostra os voltamogramas e a Figura 21b a curva analítica.

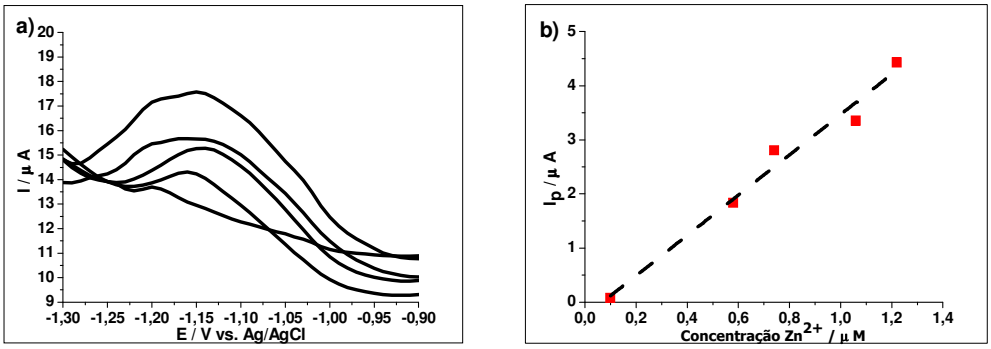

Figura 21. *Voltamogramas de redissolução obtidos em eletrodo de carbono vítreo em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~4,5) modificado com filme de Bi para adições de Zn(II) na faixa de 0,1 – 1,2 μmol L^{-1} (a) Curva analítica do íon Zn(II) (b). Parâmetros: E_{dep} = - 1.6 V, t_{dep} = 400 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,7V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.*

A curva analítica segue uma relação linear para o intervalo de 0,1 a 1,2 µmol L^{-1}, obedecendo à seguinte equação: I (µ A) = 3,72 + 0,25 $C_{Zn(II)}$ (µmol L^{-1}), com coeficiente de correlação linear igual a 0,98 (n = 5). A partir da curva analítica foi obtido o limite de detecção (LD) 195,9 nmol L^{-1}, por meio da equação 1.

Como visto, os limites de detecção obtidos para Cd(II) (LD = 24,9 nmol L^{-1}) e Zn(II) (LD = 195,9 nmol L^{-1}), mesmo após otimização dos parâmetros, não são compatíveis com os valores encontrados na literatura. Na Tabela 6 observam-se valores de concentrações reportados em três artigos da literatura. A faixa de concentração do íon Cd(II) é de 3,5 a 105,9 nmol L^{-1} e do Zn(II) é de 60 a 1190 nmol L^{-1}. Observa-se que não seria possível a aplicação desta metodologia para a determinação dos metais em água do mar, pois a mesma não apresenta limite de detecção baixo o suficiente para determinar os metais na concentração em que estes estão presentes na água do mar, como relatado na Tabela 7.

Tabela 7. *Dados reportados de três artigos encontrados na literatura e respectivas faixas de concentração para Cd(II) e Zn(II).*

Referência	**Localização**	**Concentração de Cd(II) (nmol L^{-1})**	**Concentração de Zn(II) (nmol L^{-1})**
(Annibaldi, Truzzi *et al.*, 2007)	Baía Terra Nova (Antártida)	0,17	---
(Jagner, 1979)	Mar Báltico	2,14	59,6
(Locatelli e Torsi, 2002)	Amostra de estuário certificada	106	8360
(Locatelli e Torsi, 2002)	Baía Goro (inverno)	11,6 até 43,6	205 até 708
(Locatelli e Torsi, 2002)	Baía Goro (verão)	12,4 até 47,2	250 até 911

Com o objetivo de diminuir o limite de detecção da metodologia pode-se aumentar o tempo de depósito dos metais. Todavia, os dados apresentados na Figura 12 mostram que para valores superiores a 400s para o tempo de depósito há um decaimento do sinal analítico. Em função deste problema e levando em consideração a perspectiva de aplicação do método em análises *in locu*, foram realizados experimentos em que um microeletrodo de fibra de carbono foi empregado como eletrodo de trabalho. Os dados serão apresentados na seção 4.7.

Os microeletrodos apresentam algumas vantagens, tais como alta velocidade no transporte de massa, baixa sensibilidade à queda ôhmica e elevada relação corrente faradaica / corrente capacitiva *(Correia, Mascaro et al., 1995).* Portanto a utilização destes dispositivos em técnicas de redissolução possibilita o alcance de limites de detecção ainda menores e com bastante precisão, pois a agitação durante a etapa de pré-concentração do analito é descartada devido ao tipo de difusão característica em eletrodos de dimensões micrométricas (difusão radial).

4.5 APLICAÇÃO DA METODOLOGIA OTIMIZADA E AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DA MATRIZ SOBRE O SINAL VOLTAMÉTRICO

Para fins de verificação do efeito causado pela matriz da água do mar, aplicou-se esta metodologia realizando um estudo de adição e recuperação

dos metais em uma amostra de água do mar, obtida na Antártica em um dos pontos de coleta do Instituto Oceanográfico da USP. A concentração dos metais neste ambiente conservado (ou seja, ambiente que ainda não sofreu a ação antrópica) é da ordem de pmol L^{-1}. Utilizando os parâmetros otimizados para o eletrodo de tamanho convencional não é possível determinar os metais na concentração em que se encontram na água do mar. Com isso, foram adicionados íons Zn(II) e Cd(II) na amostra de forma que a concentração resultante dos metais fosse da ordem de 1,0 10^{-6} mol L^{-1}, valor situado na faixa de linearidade da curva analítica dos metais Zn(II) e Cd(II). Posteriormente, realizou-se a determinação dos metais utilizando a metodologia otimizada. Observa-se na Figura 18 um exemplo de sinal obtido na amostra de água do mar para o íon Cd(II).

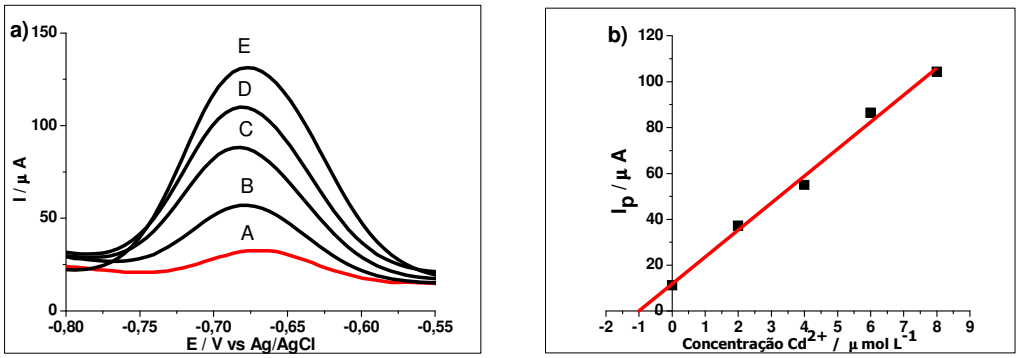

Figura 22. *Voltamogramas de redissolução obtidos com eletrodo de carbono vítreo em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~ 4,5) e amostra de água da Antártica diluídos na proporção de 5 : 1, contendo Bi(III)10 µmol L^{-1}(a): amostra fortificada com Cd(II) e Zn(II) 1 10^{-6} mol L^{-1} (A) e adições consecutivas de 100 µL da solução estoque de Cd(II) 1 10^{-4} mol L^{-1}(B, C, D, E). Curva analítica para o Cd(II) (b). Parâmetros: E_{dep} = - 1.6 V, t_{dep} = 400 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,7V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.*

A Tabela 8 apresenta os valores obtidos para a adição e recuperação do Cd(II) em água do mar.

Tabela 8. *Valores referentes ao estudo da adição e recuperação do Cd(II) em água da Antártica.*

Concentração adicionada (mol L^{-1})	Concentração obtida (mol L^{-1})	Recuperação (%)
1,0 10^{-6}	0,993 10^{-6} (n = 3)	99,3
1,0 10^{-6}	1,10 10^{-6} (n = 3)	110

Na Figura 23 tem-se o sinal voltamétrico e a curva de adição de analito obtida para o metal Zn na amostra de água do mar.

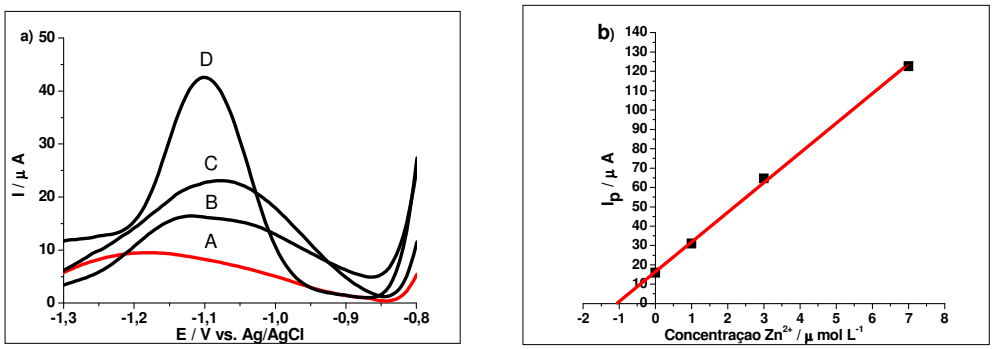

Figura 23. *Voltamogramas de redissolução obtidos com eletrodo de carbono vítreo em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~ 4,5) e amostra de água da Antártica diluídos na proporção de 5 : 1, contendo Bi(III)10 µmol L^{-1}(a): amostra fortificada com Cd(II) e Zn(II) 1 10^{-6} mol L^{-1} (A) e sinais referentes a adições consecutivas de 50 µL (B), 100 µL (C) e 200 µL (D) da solução estoque de Cd(II) 1 10^{-4} mol L^{-1}. Curva analítica para o Cd(II) (b). Parâmetros: E_{dep} = - 1.6 V, t_{dep} = 400 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,7V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.*

A Tabela 9 apresenta os valores obtidos para a adição e recuperação do Zn(II) em água do mar.

Tabela 9. *Valores referentes ao estudo da adição e recuperação do Zn(II) em água da Antártica.*

Concentração adicionada (mol L^{-1})	**Concentração obtida (mol L^{-1})**	**Recuperação (%)**
$1{,}0\ 10^{-6}$	$1{,}08\ 10^{-6}$ (n = 3)	108

Os resultados apresentados para a adição e recuperação dos metais Zn e Cd levam à conclusão de que a matriz complexa da água do mar, mesmo contendo uma alta concentração de matéria orgânica (Nicolau, Louis *et al.*, 2008), não interferiu na determinação dos metais adicionados, ou seja, é possível determinar metais em água do mar com a metodologia otimizada para o eletrodo de carbono vítreo sem que haja influência da composição da matriz.

4.6 CÁLCULO DO RAIO DO MICROELETRODO

Após a construção dos microeletrodos, descrita na parte experimental, foram registrados 3 voltamogramas em solução de ferricianeto. O perfil voltamétrico referente ao microeletrodo que será utilizado nas otimizações futuras encontra-se na Figura 24.

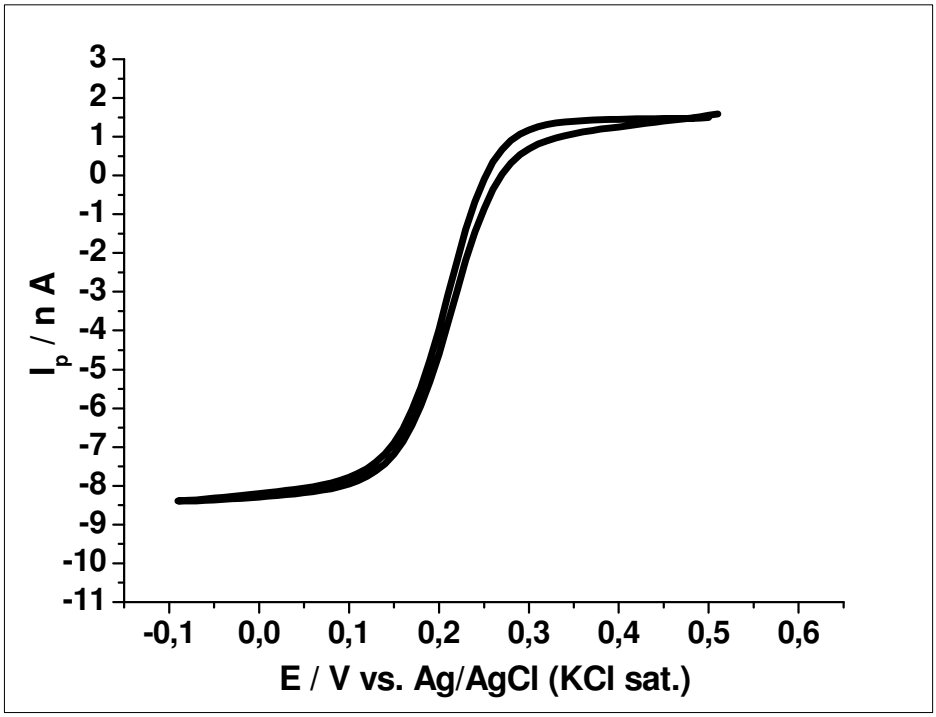

Figura 24. *Voltamograma registrado utilizando um microeletrodo de fibra de carbono em solução de $K_3Fe(CN)_3$ 0,01 mol L^{-1} e KCl 0,1 mol L^{-1}. Velocidade de varredura: 20 mV s^{-1}.*

Pela equação de corrente limite para microeletrodos, mostrada a seguir, é possível calcular o raio do microeletrodo.

$$I_L = 4nFDCr$$ **Equação (2)** (Brett e Brett, 1998)

I_L = corrente limite

n = número de elétrons envolvidos na reação

F = constante de Faraday

D = coeficiente de difusão da espécie eletroativa

C = concentração da espécie eletroativa

r = raio do microeletrodo

Substituindo as variáveis, temos que o microeletrodo tem raio aproximado de 3 µm. Este microeletrodo foi utilizado em outros estudos descritos neste relatório.

4.7 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS UTILIZANDO UM MICROELETRODO DE FIBRA DE CARBONO

Inicialmente realizou-se o estudo do E_{dep}. Como visto na Figura 25, o melhor valor foi escolhido em função da maior I_p (corrente de pico) e o perfil observado mostra que na faixa de -1,2V a -1,6V tem-se um crescimento da I_p e para valores mais negativos de potencial há um decaimento da I_p. Portanto, o valor escolhido foi de -1,6V.

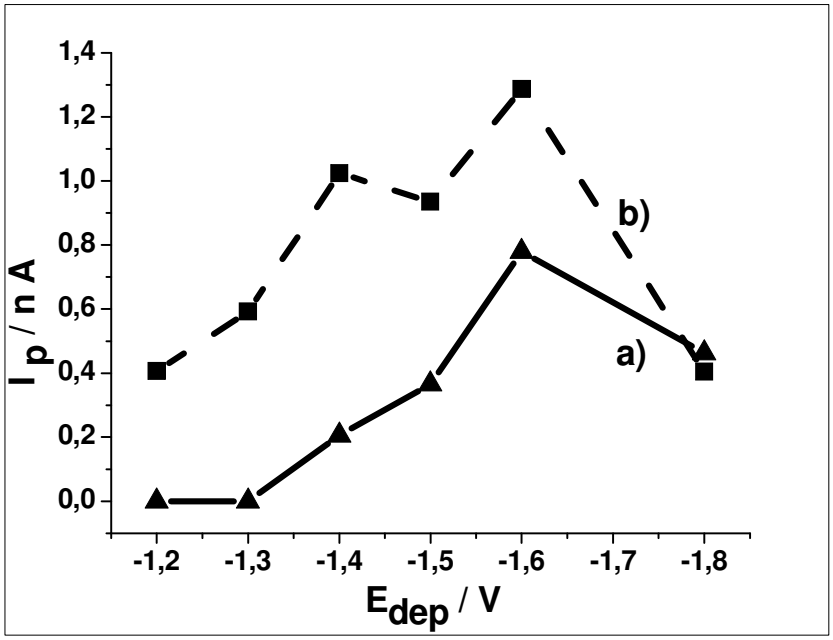

Figura 25. *Influência do potencial de depósito (E_{dep}) no sinal voltamétrico para Zn(II) (a) e Cd(II) (b) em experimentos realizados com microeletrodo de fibra de carbono em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~4,5) contendo Bi(III) 10 µmol L^{-1}, Cd(II) 4*

μmol L^{-1} e Zn(II) 4 μmol L^{-1}. Parâmetros: t_{dep} = 400 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,7V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.

A Figura 26 apresenta dados referentes à amplitude. Observa-se que para ambos os metais há um crescimento da I_p até 25 mV e após este valor os voltamogramas tendem a uma estabilização da corrente referente ao sinal dos metais. O valor adotado foi de 25 mV.

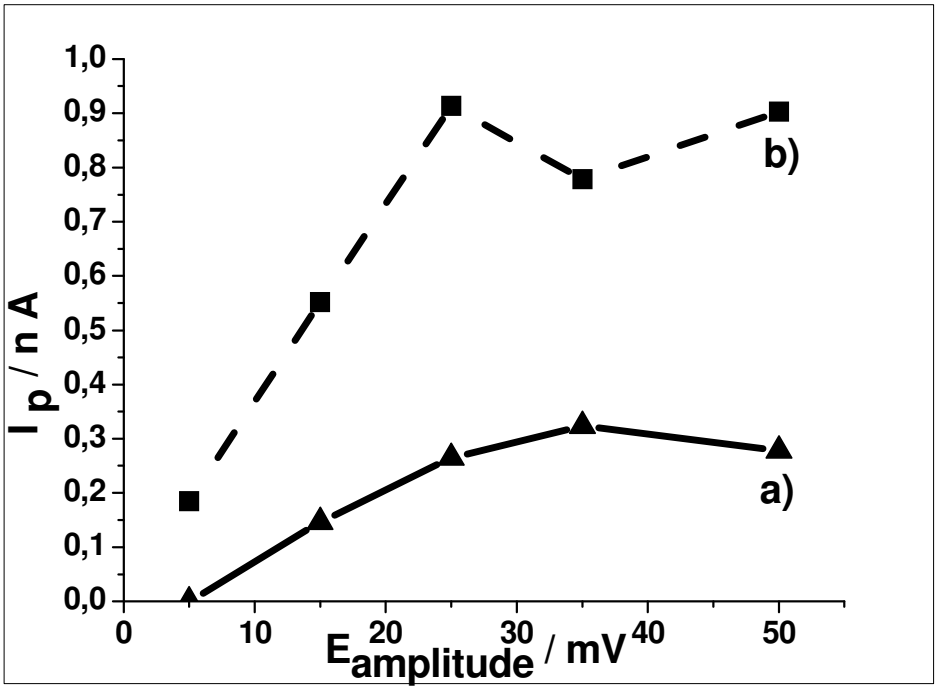

Figura 26. *Influência da amplitude ($E_{amplitude}$) no sinal voltamétrico para (a) Zn(II) e (b) Cd(II) em experimentos realizados com microeletrodo de fibra de carbono em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~4,5) contendo Bi(III) 10 μmol L^{-1}, Cd(II) 4 μmol L^{-1} e Zn(II) 4 μmol L^{-1}. Parâmetros: E_{dep} = -1,6 V, t_{dep} = 400 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,7V, t_{cond} = 30s, freqüência = 20 Hz, E_{step} = 5 mV.*

A Figura 27 apresenta valores para otimização da freqüência. Observa-se que para a faixa de 5 até 30 Hz ocorre um pequeno crescimento e que para

valores superiores a 30 Hz há estabilização da corrente referente ao sinal dos metais. Com isso, o valor adotado foi 30 Hz.

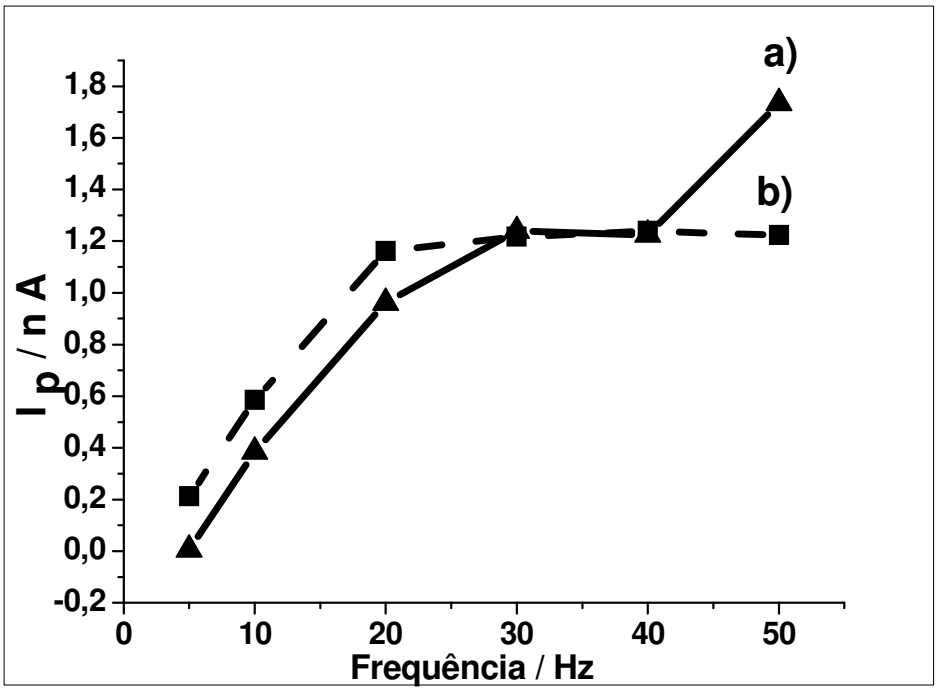

Figura 27. *Influência da frequência no sinal voltamétrico para Zn(II) (a) e Cd(II) (b) em experimentos realizados com microeletrodo de fibra de carbono em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~4,5) contendo Bi(III) 10 µmol L^{-1}, Cd(II) 4 µmol L^{-1} e Zn(II) 4 µmol L^{-1}. Parâmetros: E_{dep} = -1,6 V, t_{dep} = 400 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,7V, t_{cond} = 30s, E_{step} = 5 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.*

O *step* (diferença entre dois pulsos) foi otimizado e o perfil obtido está apresentado na Figura 24. Para este parâmetro observa-se um crescimento da I_p para todos os valores otimizados. O valor escolhido foi de 10 mV, pois a partir deste valor de *step* ocorre um alargamento do pico referente aos metais Zn(II) e Cd(II).

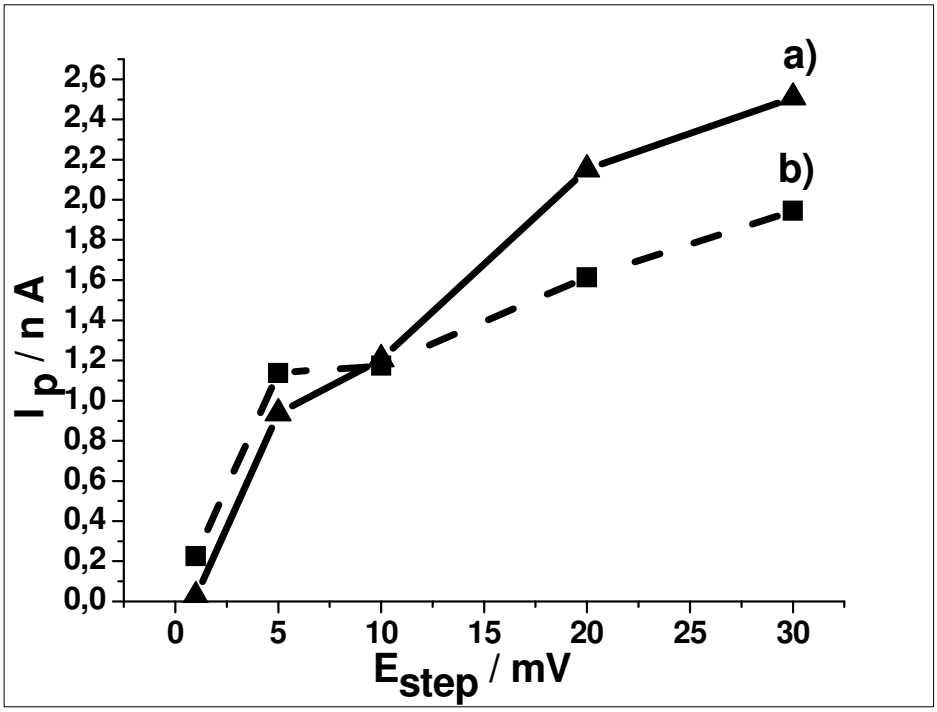

Figura 28. *Influência do potencial de step (E_{step}) no sinal voltamétrico para Zn(II) (a) e Cd(II) (b) em experimentos realizados com microeletrodo de fibra de carbono em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~4,5) contendo Bi(III) 10 µmol L^{-1}, Cd(II) 4 µmol L^{-1} e Zn(II) 4 µmol L^{-1}. Parâmetros: E_{dep} = -1,6 V, t_{dep} = 400 s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,7V, t_{cond} = 30s, freqüência = 30 Hz, $E_{amplitude}$ = 25 mV.*

Realizou-se também a otimização para o potencial de limpeza e para o tempo de limpeza. O potencial de limpeza escolhido foi de 0,3 V, pois a partir deste valor há um decaimento do sinal voltamétrico. Já para o tempo de limpeza, tem-se um crescimento do sinal voltamétrico até 30 s, e para os demais tempos o sinal sofre uma estabilização. Portanto, o valor adotado foi de 30s, por apresentar o maior valor de corrente de pico para Zn(II) e Cd(II). A Figura 29 mostra os dados referentes ao estudo do tempo de depósito (t_{dep}).

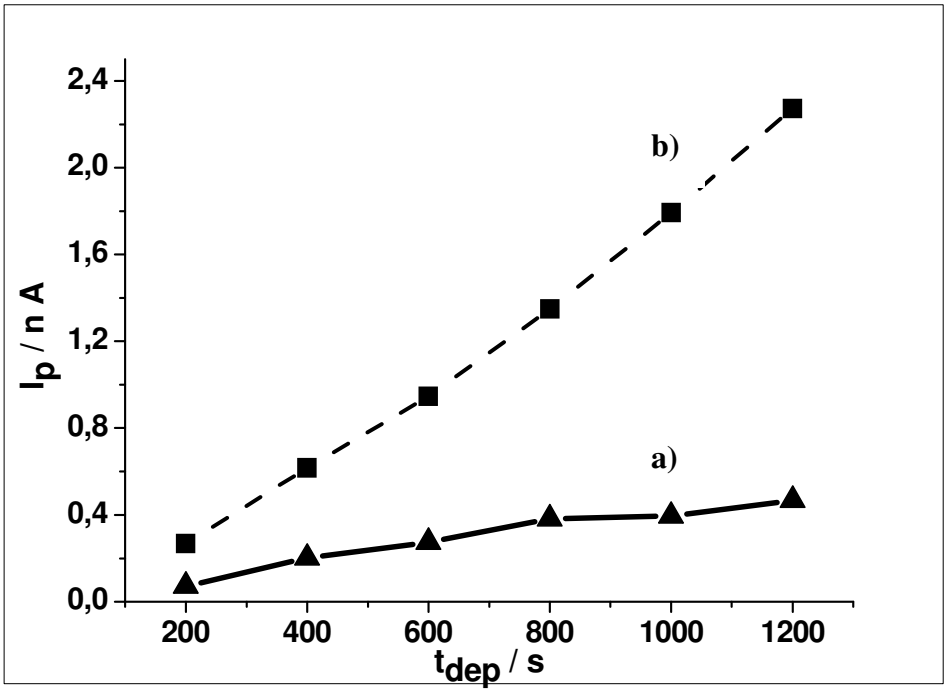

Figura 29. *Influência do tempo de deposição (t_{dep}) no sinal voltamétrico para Zn(II) (a) e Cd(II) (b) em experimentos realizados com microeletrodo de fibra de carbono em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~4,5) contendo Bi(III) 10 µmol L^{-1}, Cd(II) 4 µmol L^{-1} e Zn(II) 4 µmol L^{-1}. Parâmetros: E_{dep} = -1,6 V, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3 V, t_{cond} = 30s, freqüência = 30 Hz, E_{step} = 10 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.*

Como visto na Figura 29, na curva (a) referente ao tempo de deposição do íon Zn(II), observa-se uma tendência a estabilização da corrente de pico (I_p) para este metal a partir do valor de 800s. Por outro lado, a I_p do Cd não sofreu estabilização, pelo contrário, para este íon houve um crescimento aparentemente linear da I_p vs. t_{dep}. O valor escolhido para o t_{dep} foi de 800s por possuir um bom valor de I_p para ambos os metais. Os parâmetros estudados encontram se na Tabela 10.

Tabela 10. *Dados referentes aos parâmetros otimizados para o microeletrodo de fibra de carbono modificado com filme de bismuto, registrados em tampão acetato 0,1 mol L^{-1}.*

Parâmetro	Faixa de estudo	Valor otimizado
$E_{dep.}$	-1,2 to –1,8 V	-1,6 V
E_{step}	2,5 to 30 mV	10 mV
$E_{amplitude}$	5 to 50 mV	25 mV
$E_{limpeza}$	0,1 to 0,7 V	0,3 V
Frequência	5 to 50 Hz	30 Hz
$t_{dep.}$	200 to 1200 s	800 s
$t_{limpeza}$	10 to 60 s	30 s

No artigo publicado por Wang e col. (Wang, Lu *et al.*, 2001) há um estudo relacionado com a interferência da concentração do Cu (II) sobre o sinal do Bi(III). Neste trabalho os autores relacionam a interferência à competição existente na etapa de deposição dos metais. Fazendo uma analogia, pode-se explicar da mesma maneira o perfil dos voltamogramas apresentados na Figura 30, pois se observa um crescimento do sinal analítico até a concentração de Bi(III) da ordem de 10 µmol L^{-1}, ou seja, nesta concentração de bismuto não há interferência sobre o sinal dos metais. Para valores de concentração de Bi(III) superiores a 10 µmol L^{-1} tem-se um decaimento da corrente, o que pode indicar a existência da competição entre os metais e o bismuto. Com isso, a concentração de 10 µmol L^{-1} de bismuto foi adotada por apresentar maiores valores de corrente. A relação para a concentração de Bi(III) e concentração de Zn(II) e Cd(II) é de 2,5, ou seja, a concentração do bismuto tem que ser no

máximo 2,5 vezes maior que a concentração do íon em solução para que sejam obtidos picos com boa resolução e sem duplicação.

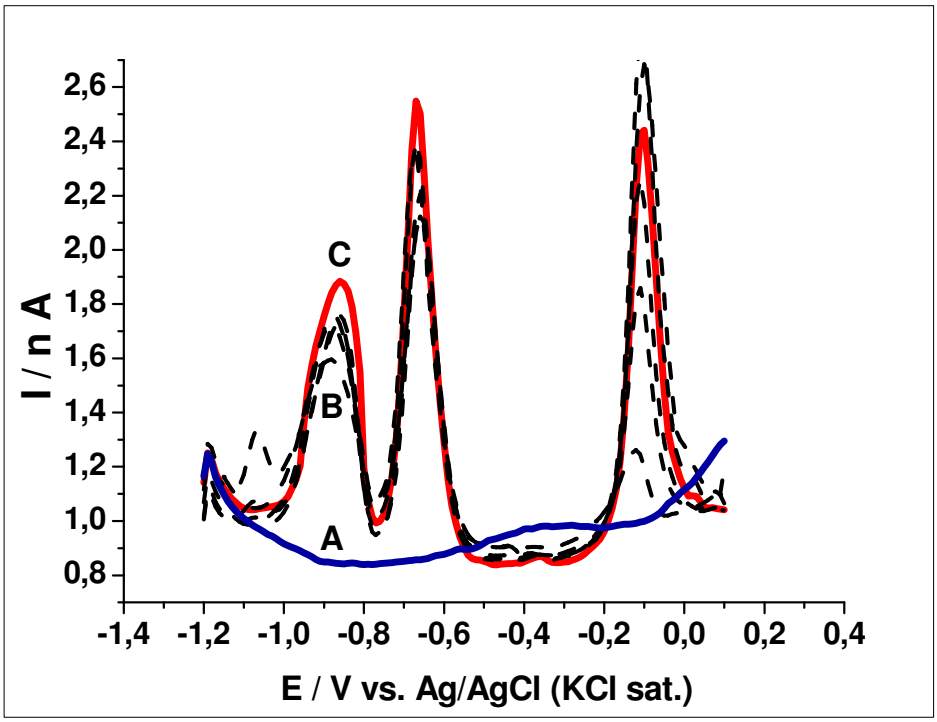

Figura 30. *Voltamogramas de redissolução obtidos com microeletrodo de fibra de carbono em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~4,5) contendo 4 µmol L^{-1} de Cd(II) e 4 µmol L^{-1} de Zn(II) , variando a concentração de Bi(III) na faixa de 2 – 20 µmol L^{-1}. Solução tampão de acetato 0,1 mol L^{-1} (A), Adições de soluções de Bi(III) (B) e Adição de 10 µmol L^{-1}(C). Parâmetros: E_{dep} = -1,6 V, t_{dep} = 1500 s, E_{fin} = 0,1 V, $E_{inicial}$ = -1,2 V, E_{cond} = 0,3V, t_{cond} = 30s, freqüência = 30 Hz, E_{step} = 10 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.*

No estudo do pH da solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} para valores de pH menores que 7, observou-se uma boa definição do pico voltamétrico dos íons Cd(II) e Zn(II) e este meio foi escolhido para os estudos. O meio de tampão acetato é bastante utilizado em trabalhos envolvendo o uso de filmes de bismuto (Economou, 2005; Wang, 2005; Svancara, Baldrianova *et al.*,

2006). Na Figura 31 observam-se alguns voltamogramas referentes à mudança de pH da solução de acetato 0,1 mol L^{-1}. A variação de pH foi feita para a faixa de 3,5 a 6,0 e na Figura 31 apresentam-se os voltamogramas referentes aos pH: a) 4,0; b) 4,5; c) 5,0 e d) 5,5.

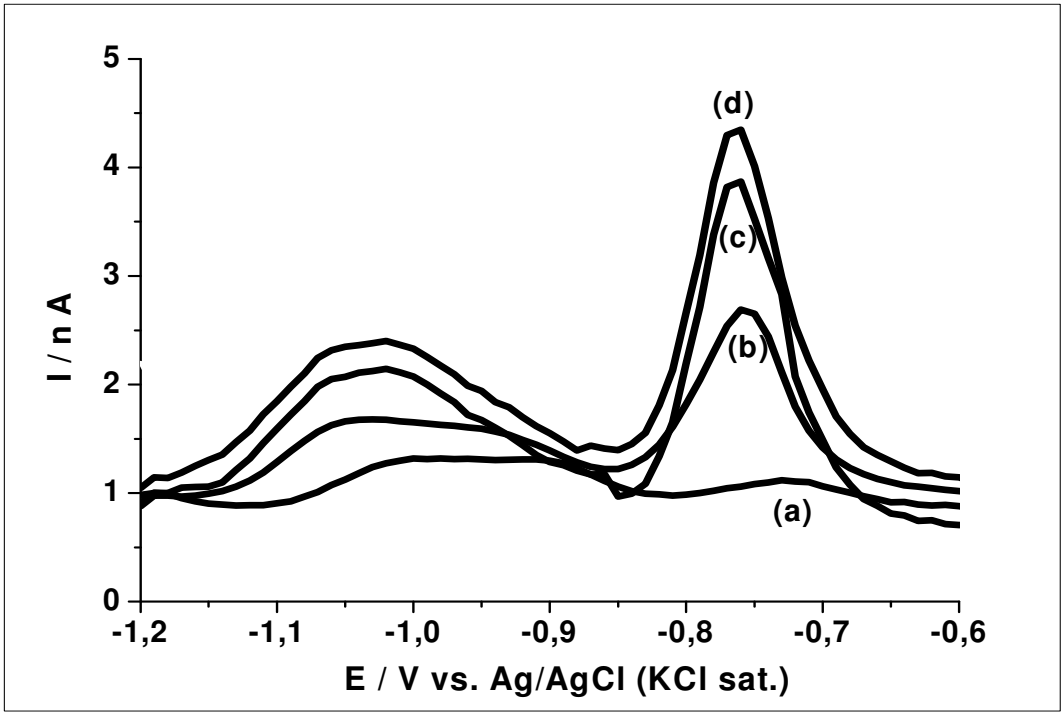

Figura 31. *Voltamogramas de redissolução anódica para Zn e Cd em diferentes pHs, sendo pH = 4,0 (a), pH = 4,5 (b), pH = 5,0 (c), pH = 5,5 (d). Experimento realizado com microeletrodo de fibra de carbono em solução de acetato 0,1 mol L^{-1} contendo Bi(III) 10 µmol L^{-1}, Cd(II) 4 µmol L^{-1} e Zn(II) 4 µmol L^{-1}. Parâmetros: E_{dep} = -1,6 V, t_{dep} = 800s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3 V, t_{cond} = 30s, freqüência = 30 Hz, E_{step} = 10 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.*

A Figura 32 apresenta os valores I_p vs. pH para a faixa de 3,5 a 6,0.

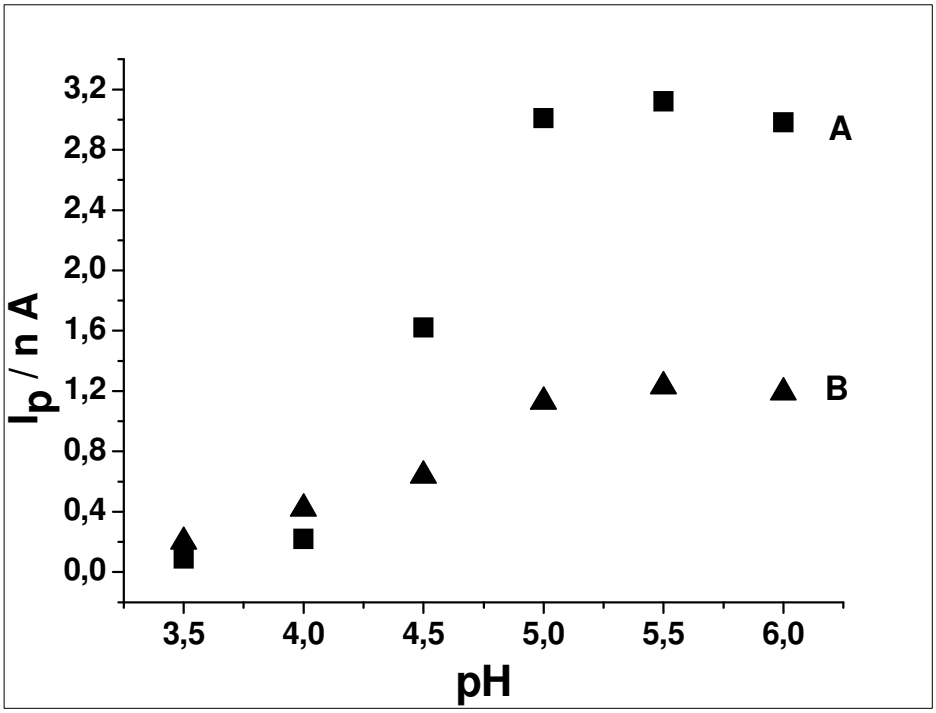

Figura 32. *Valores de I_p vs. pH para a faixa de 3,5 a 6,0 em experimento realizado com microeletrodo de fibra de carbono em solução de acetato 0,1 mol L^{-1} contendo Bi(III) 10 µmol L^{-1}, Cd(II) 4 µmol L^{-1}(A) e Zn(II) 4 µmol L^{-1}(B). Parâmetros: E_{dep} = -1,6 V, t_{dep} = 800s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3 V, t_{cond} = 30s, freqüência = 30 Hz, E_{step} = 10 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.*

Como visto na Figura 32, a partir do pH 5,0 ocorre uma estabilização da I_p para ambos os metais. A faixa de 5,0 a 5,5 é, portanto, mais adequada para a realização dos trabalhos futuros. No pH 6,0 observa-se um pequeno decréscimo do sinal voltamétrico como conseqüência da formação de espécies insolúveis de Bi(III). Para valores de pH menores que 3,5 a corrente de pico foi muita baixa e os valores não foram incluídos no gráfico da Figura 32.

A fim de aumentar a sensibilidade e a precisão do método analítico foi realizado um estudo da variação do meio de deposição do filme de Bi e para

isso alterou-se a composição da solução adicionando ou não brometo. Segundo Grinciene e col (Grinciene, Selskiene *et al.*, 2009), a adição de íons de brometo à solução empregada na deposição do filme de Bi torna-o uniforme, compacto e homogêneo. Os autores acrescentam, ainda, que a adição de brometo altera a morfologia do filme de bismuto, formando diferentes agregados de acordo com a composição da solução. Nas soluções que contêm Cd(II), o filme depositado não fica uniforme, mas há formação de nanoparticulas agregadas que podem aumentar a intensidade do sinal do metal e do bismuto, aumentando assim a sensibilidade do método (Grinciene, Selskiene *et al.*, 2009). Na Figura 33 observam-se os voltamogramas dos metais na presença e ausência de brometo.

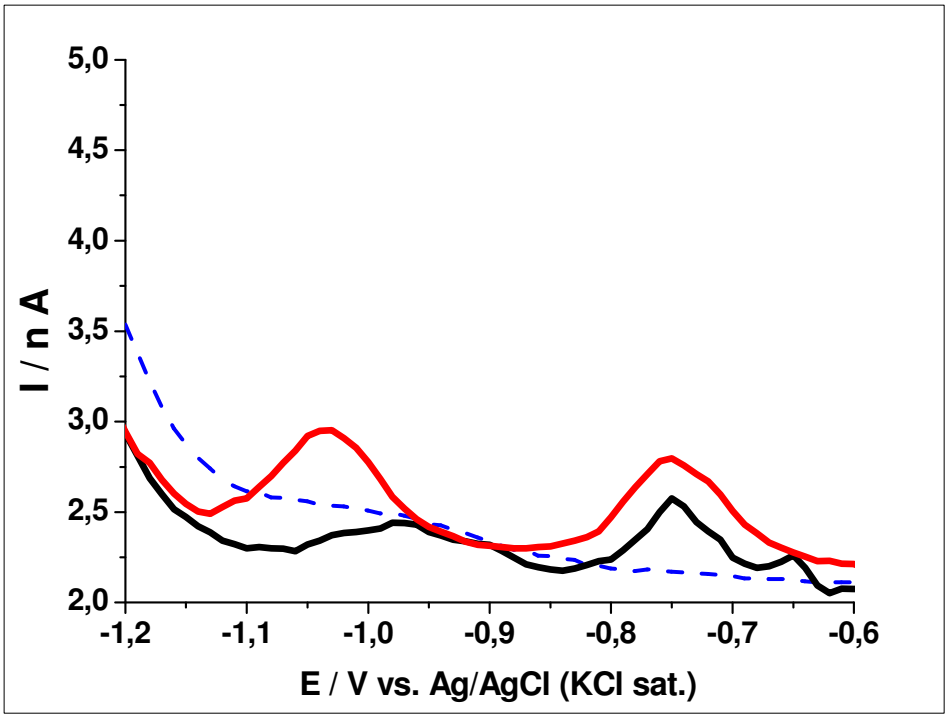

Figura 33. *Voltamogramas registrados em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1}(pH 5,5) (---), solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1}(pH 5,5) contendo Bi(III) 10 µmol L^{-1}, Cd(II) 4 µmol L^{-1} e Zn(II) 4 µmol L^{-1} (—) e solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1}(pH 5,5) contendo Bi(II) 10 µmol L^{-1}, Cd(II) 4 µmol L^{-1}, Zn(II) 4 µmol L^{-1} e NaBr 10 µmol L^{-1} (—). Experimentos realizados utilizando microeletrodo de fibra de carbono. Parâmetros: E_{dep} = -1,6 V, t_{dep} = 800s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3 V, t_{cond} = 30s, freqüência = 30 Hz, E_{step} = 10 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.*

Apesar de a Figura 33 demonstrar que há um aumento no sinal referente aos analitos de interesse após a adição de brometo, estudos posteriores demonstraram que para concentrações muito baixas de metais (nmol L^{-1}) não houve alteração considerável do sinal para estes analitos. No artigo do Grinciene e col (Grinciene, Selskiene *et al.*, 2009), os autores comentam que a formação das nanopartículas agregadas só ocorre quando a concentração dos

metais depositados é relativamente alta, razão pela qual o uso de brometo não se justifica no presente trabalho.

Após a otimização dos parâmetros para voltametria de onda quadrada e do estudo da composição da solução, foram construídas curvas analíticas para Cd(II) e Zn(II).

A Figura 34 apresenta os voltamogramas referentes a soluções contendo Cd(II) em diferentes concentrações.

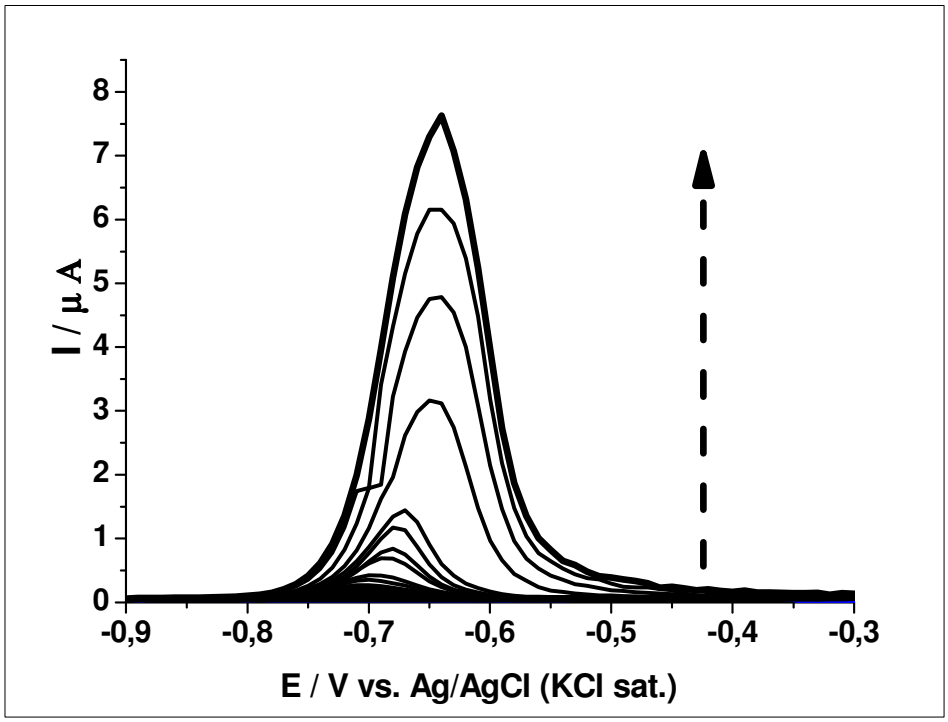

Figura 34. *Voltamogramas de redissolução obtidos com microeletrodo de fibra de carbono em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~5,5) modificado com filme de Bi para adições de Cd(II) na faixa de 0,01 – 25 nmol L^{-1}. Parâmetros: E_{dep} = -1,6 V, t_{dep} = 800s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3 V, t_{cond} = 30s, freqüência = 30 Hz, E_{step} = 10 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.*

A linearidade da curva analítica ocorreu no intervalo de 0,01 a 25 nmol L^{-1}, e esta obedeceu à seguinte equação: I (µA) = 0,1 + 0,3 $C_{Cd(II)}$ (nmol L^{-1}), com

coeficiente de correlação linear igual a 0,999. A partir da curva analítica foram obtidos o limite de detecção (LD, 2,4 pmol L^{-1}) e o limite de quantificação (LQ, 8,0 pmol L^{-1}**.** A Figura 35 apresenta os voltamogramas correspondentes ao Zn.

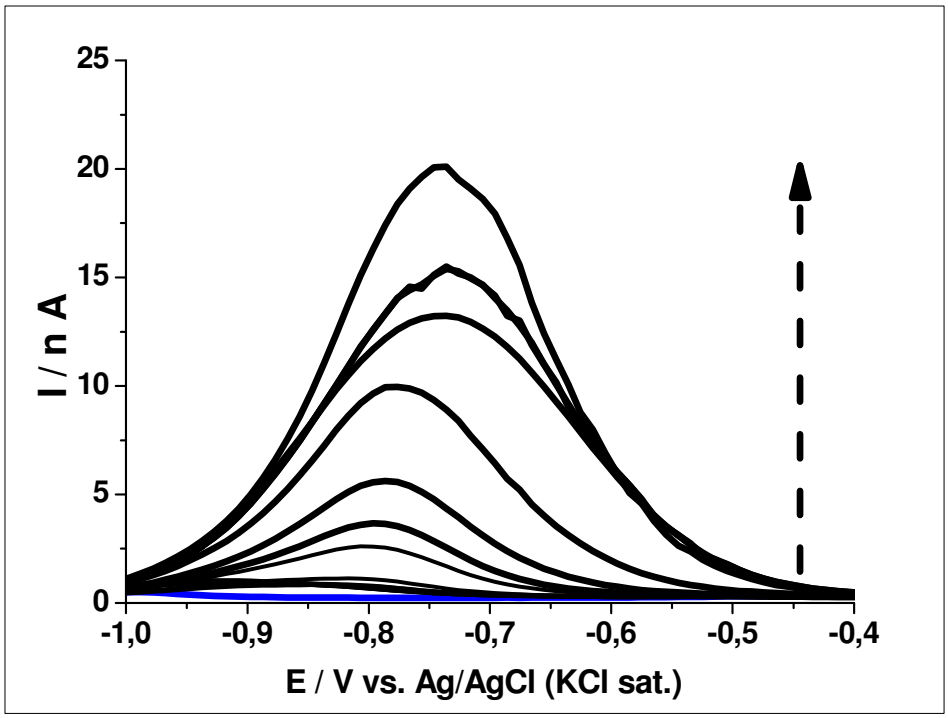

Figura 35. *Voltamogramas de redissolução obtidos com microeletrodo de fibra de carbono em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~ 5,5) modificado com filme de Bi para adições de Zn(II) na faixa de 0,1 – 20 nmol L^{-1}. Parâmetros: E_{dep} = -1,6 V, t_{dep} = 800s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3 V, t_{cond} = 30s, freqüência = 30 Hz, E_{step} = 10 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.*

A curva analítica segue uma relação linear para o intervalo de 0,1 a 20 nmol L^{-1}, obedecendo à seguinte equação: I (nA) = 0,8 + 1,0 $C_{Zn(II)}$ (nmol L^{-1}), com coeficiente de correlação linear igual a 0,994. A partir da curva analítica foram obtidos o LD (12 pmol L^{-1}) e LQ (40 pmol L^{-1}) empregando-se as equações 1 e 2.

Os íons Cd(II) e Zn(II) são encontrados simultaneamente em águas de estuário e por este motivo se faz necessário a construção de curvas analíticas em soluções contendo ambos os íons metálicos, avaliando-se a eventual interferência da formação de compostos inter-metálicos. Além disso, nos sistemas estuarinos e em especial no sistema lagunar de Cananéia- Iguape, Pb(II) está presente na água do estuário juntamente com Cd(II) e Zn(II). Sendo assim, para serem obtidas informações mais completas sobre a concentração de vários íons metálicos no estuário, foram construídas curvas analíticas em soluções contendo simultaneamente Cd(II), Zn(II) e Pb(II) (Figura 36).

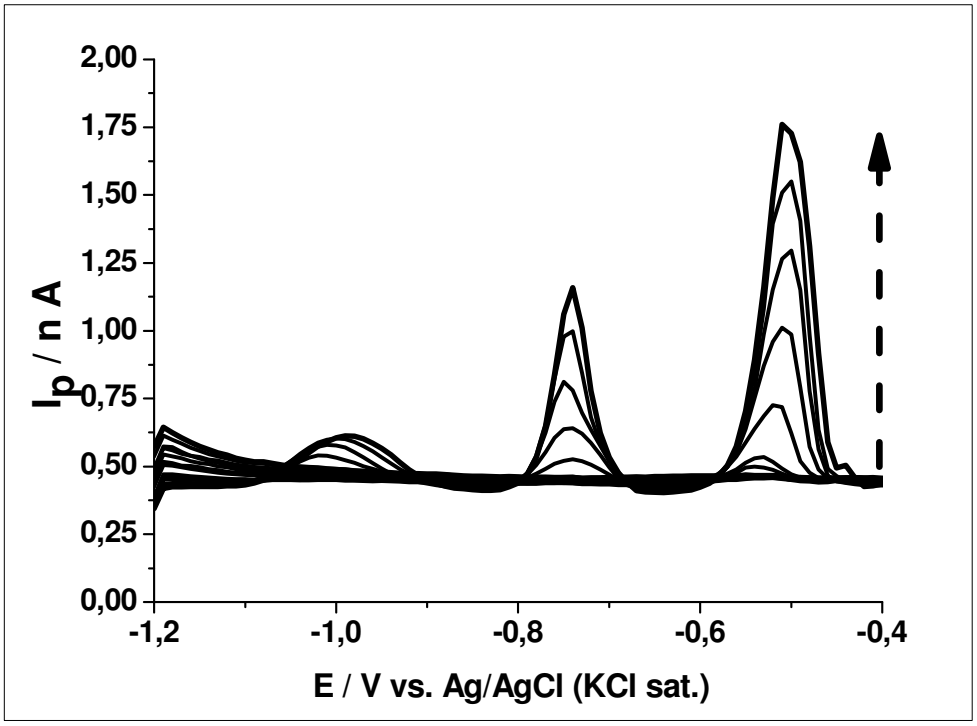

Figura 36. *Voltamogramas de redissolução obtidos com microeletrodo de fibra de carbono em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH ~ 5,5) modificado com filme de Bi para adições de Zn(II), Cd(II) e Pb(II) na faixa de 0,5 – 10 nmol L^{-1}. Parâmetros: E_{dep} = -1,6 V, t_{dep} = 800s, E_{fin} = 0.5 V, E_{cond} = 0,3 V, t_{cond} = 30s, freqüência = 30 Hz, E_{step} = 10 mV, $E_{amplitude}$ = 25 mV.*

A Tabela 11 mostra os dados de faixa de resposta linear da curva analítica, equação da reta, R (coeficiente de correlação linear), LD (limite de detecção) e LQ (limite de quantificação) referentes às curvas analíticas.

Tabela 11. *Dados referentes à curva analítica dos íons Cd(II), Zn(II) e Pb(II).*

ÍON	FAIXA LINEAR/ nmol L^{-1}	EQUAÇÃO DA RETA	R	LD/ pmol L^{-1}	LQ/ pmol L^{-1}
Zn(II)	0,5 a 10	I (nA) = - 0,3 + 20 $C_{Zn(II)}$ (nmol L^{-1})	0,982	52	173
Cd(II)	0,5 a 10	I (nA) = - 0,4 + 60 $C_{Cd(II)}$ (nmol L^{-1})	0,985	17	57
Pb(II)	0,5 a 10	I (nA) = - 6,0 + 115 $C_{Pb(II)}$ (nmol L^{-1})	0,998	8,6	29

Segundo Maluf (Maluf, 2009) as concentrações medianas de Cd(II), Zn(II) e Pb(II) no estuário onde as coletas foram efetuadas, são respectivamente, 36 pmol L^{-1}, 2,2 nmol L^{-1} e 1,5 nmol L^{-1}. Comparando estes dados com aqueles apresentados na Tabela 11, conclui-se que os limites de detecção obtidos viabilizam a determinação de Zn(II) e Pb(II), mas há problemas no que diz respeito à determinação de Cd(II).

4.8 APLICAÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO NAS AMOSTRAS

Após a construção da curva analítica, realizou-se a determinação das concentrações dos metais em amostras do estuário estudado. Os

voltamogramas referentes à adição de padrão registrados em uma das amostras (pH~2) encontram-se na Figura 37.

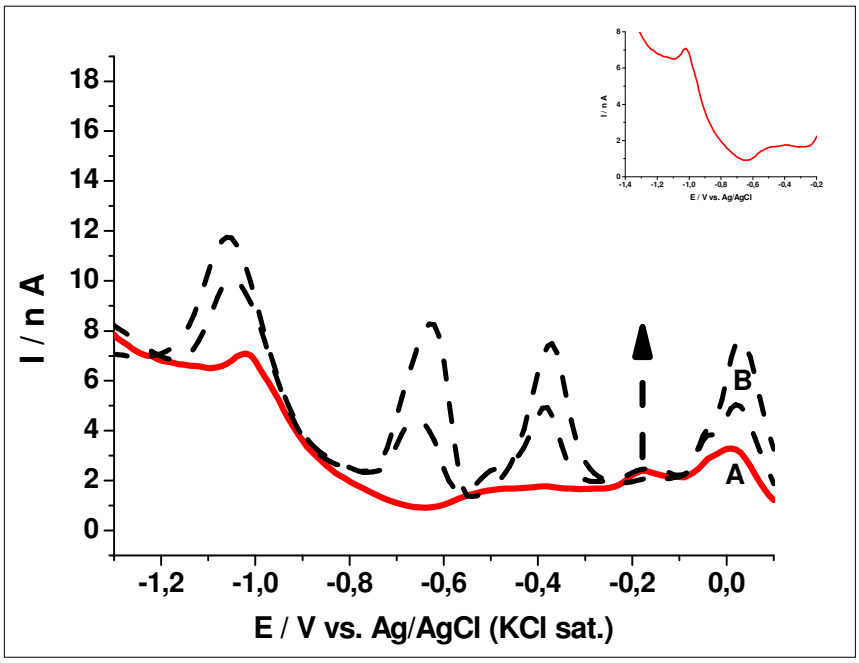

Figura 37. *Voltamogramas de redissolução obtidos com microeletrodo de fibra de carbono modificado com filme de Bi em amostra de água de estuário (pH ~ 2) antes (A) e após adições que resultem em uma concentração de Zn(II), Cd(II) e Pb(II) 2 nmol* L^{-1} *(B). Parâmetros:* E_{dep} *= -1,6 V,* t_{dep} *= 800s,* E_{fin} *= 0.5 V,* E_{cond} *= 0,3 V,* t_{cond} *= 30s, freqüência = 30 Hz,* E_{step} *= 10 mV,* $E_{amplitude}$ *= 25 mV.*

A Figura 37 mostra os voltamogramas referentes ao íons Zn(II), Cd(II) e Pb(II), podendo-se observar que não foi possível determinar a concentração do íon Cd(II) nestas condições experimentais.

Os resultados da determinação dos íons metálicos em duas amostras de água do sistema estuarino e os respectivos parâmetros analíticos encontram-se na Tabela 12.

Tabela 12. *Dados referentes à determinação dos metais em amostras de águas salobras do sistema estuarino lagunar de Cananéia-Iguape (pH 2,0).*

AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO (nmol L^{-1})		
	Zn(II)	**Cd(II)**	**Pb(II)**
1	2,05	----	0,80
2	2,01	----	0,76
Outono*	2,00	0,05	0,21
Primavera*	2,20	0,02	0,80

*Dados obtidos a partir de Maluf (Maluf, 2009) para os mesmos pontos de coletas.

Conforme apresentado na Tabela 12, os dados obtidos pelo método desenvolvido com microeletrodo de fibra de carbono modificado com Bi são concordantes com os valores obtidos na primavera/2007 utilizando eletrodo de carbono vítreo com filme de mercúrio (Maluf, 2009).

Foram realizados determinações na amostra com ajuste de pH para valores aproximados de 5,5. A Figura 38 mostra os voltamogramas registrados na amostra com ajuste de pH.

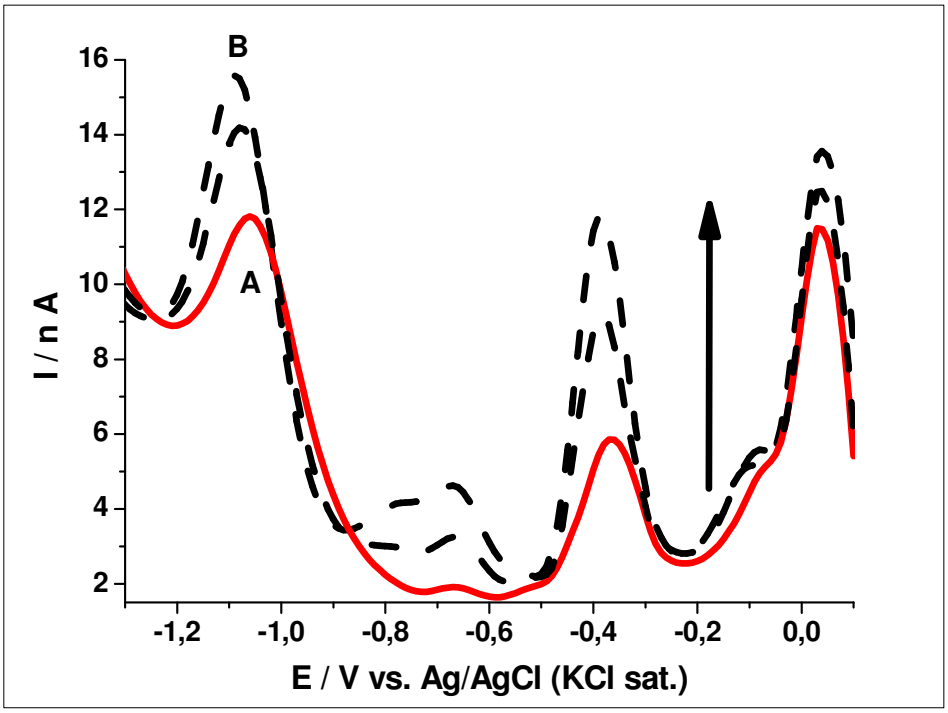

Figura 38. *Voltamogramas de redissolução obtidos com microeletrodo de fibra de carbono modificado com filme de Bi em amostra de água de estuário (pH ~ 5,5) antes (A) e após adições que resultem em uma concentração de Zn(II), Cd(II) e Pb(II) 1 nmol* L^{-1} *(B). Parâmetros:* E_{dep} *= -1,6 V,* t_{dep} *= 800s,* E_{fin} *= 0.5 V,* E_{cond} *= 0,3 V,* t_{cond} *= 30s, freqüência = 30 Hz,* E_{step} *= 10 mV,* $E_{amplitude}$ *= 25 mV.*

Os resultados da determinação dos íons metálicos em três amostras de água do sistema estuarino, coletadas no outono, encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13. *Dados referentes à determinação dos metais em amostras de águas salobras do sistema estuarino lagunar de Cananéia-Iguape (pH 5,5).*

AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO (nmol L^{-1})		
	Zn(II)	Cd(II)	Pb(II)
1	2,4	0,050	0,20
2	2,5	0,058	0,24
3	2,5	0,063	0,25

Como visto na Tabela 13 os dados são concordantes com os valores encontrados por Maluf, apresentados na Tabela 12.

Em seguida, foi determinada a concentração dos íons antes e após extração com HCl (Annibaldi, Truzzi *et al.*, 2007). Os resultados deste estudo encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14. *Dados referentes à determinação dos íons livres e totais (após a extração) em amostras de águas salobras do sistema estuarino lagunar de Cananéia-Iguape.*

Amostra	Íons	Zn(II) / nmol L^{-1}	Cd(II)/ nmol L^{-1}	Pb(II) / nmol L^{-1}
1	Livres	2,4	0,050	0,20
	Totais	2,9	0,063	0,28
2	Livres	2,5	0,058	0,24
	Totais	3,2	0,079	0,39
3	Livres	2,5	0,063	0,25
	Totais	3,5	0,078	0,37

A porcentagem de extração média para Zn(II), Cd(II) e Pb(II) é respectivamente, 30%, 29% e 50%. Esses valores estão coerentes com os obtidos por Annibaldi e col. (Annibaldi, Truzzi *et al.*, 2007). Estes autores constataram que ao adicionar ácido clorídrico os íons complexados com a matéria orgânica tornavam-se solúveis e foi observado também que após o procedimento de extração a concentração de íons Pb(II) insolúvel era maior que a de Cd(II). Com os dados obtidos foi possível avaliar que a parcela de chumbo insolúvel é maior que para os outros íons e isso pode ser devido à maior interação do chumbo com a matéria orgânica. Com este estudo pode-se constatar que a extração utilizada conduziu a bons resultados, pois apresentou valores de porcentagem de extração parecida com as obtidas em outros

trabalhos apresentados na literatura. As amostras utilizadas foram coletadas em outono de 2010.

A validação de um método analítico é geralmente realizada de três diferentes maneiras: 1) Determinação por um segundo método fundamentado em outra técnica, 2) Realização de teste de recuperação (procedimento de enriquecimento da amostra e posterior determinação do analito) e 3) Uso de amostra certificada (determinação do analito na amostra certificada, que contém constituintes semelhantes aos da matriz de interesse e que foram analisados por diversos laboratórios e diversos métodos) (Aleixo, 2003).

Os parâmetros utilizados na tentativa de determinação dos íons metálicos por técnica alternativa (espectrometria de absorção atômica por forno de grafite (GFAAS)), encontram-se nas Tabelas 15 (Pb(II)) e 16 (Zn(II)).

***Tabela 15**. Programa de aquecimento do GFAAS para Pb(II)*

PROGRAMA DE AQUECIMENTO (GFAAS)- CHUMBO				
Etapas	**Temp (°C)**	**Rampa (min)**	**Patamar (min)**	**Fluxo de Argônio**
Secagem 1	110	5,0	10	250
Secagem 2	200	10,0	20	250
Pirólise	800	10	20	250
Atomização	2000	0	5	0
Limpeza	2400	1	5	250

***Tabela 16.** Programa de aquecimento do GFAAS para Zn(II)*

PROGRAMA DE AQUECIMENTO (GFAAS) – ZINCO				
Etapas	**Temp (°C)**	**Rampa (min)**	**Patamar (min)**	**Fluxo de Argônio**
Secagem 1	110	5,0	10	250
Secagem 2	200	10,0	20	250
Pirólise	800	10	20	250
Atomização	2000	0	5	0
Limpeza	2400	1	5	250

A curva analítica para Pb(II) construída de acordo com os parâmetros mostrados na Tabela 15 resultou em LD e LQ, respectivamente, 17,4 µmol L^{-1} e 58,4 µmol L^{-1}. Realizou-se então a determinação de Pb (II) na amostra da água do estuário, mas o limite de detecção do método alternativo estava acima da concentração do Pb (II).

Para o Zn(II) o LD e LQ foram respectivamente, 3,06 µmol L^{-1} e 10,7 µmol L^{-1}. O limite de detecção da técnica não possibilitou a determinação do íon na amostra de água. Diante dos resultados, não foram realizados estudos para o íon Cd (II).

O segundo método de validação foi o teste de recuperação e os resultados obtidos para este teste encontram-se na Tabela 17.

Tabela 17. *Teste de recuperação do método eletroanalítico.*

	Íons	**Concentração encontrada/ nmol L^{-1}**	**Concentração adicionada/ nmol L^{-1}**	**Concentração encontrada após adição/ nmol L^{-1}**	**Recuperação/ %**
Amostra (1)	**Zn(II)**	2,4	2,0	4,4	100
	Cd(II)	0,05	0,05	0,095	90
	Pb(II)	0,2	0,2	0,39	95
Amostra (10)	**Zn(II)**	2,0	2,0	3,8	90
	Cd(II)	0,11	0,1	0,22	110
	Pb(II)	0,47	0,4	0,90	108

Os resultados obtidos para o teste de recuperação encontram-se dentro do valor aceitável, que varia de 40 a 120 % para amostras com concentrações da ordem de nmol L^{-1} (Bruce, Minkkinen *et al.*, 1998; Huber, 1998). Conclui-se que o método desenvolvido pode ser utilizado para a determinação de Zn(II) e Pb(II) em amostras salobras.

Para fins de validação do método realizou-se a determinação da concentração dos íons em água estuarina de referência para metais traços (SLEW – 3), como visto na Tabela 18.

Tabela 18. *Dados referentes à determinação dos metais em amostra certificada de águas estuarinas.*

Analito	**Amostra de referência/ nmol L^{-1}**	**Valor médio encontrado/ nmol L^{-1}**	**Recuperação/ %**
Zn(II)	3,0	3,4 ± 0,2	113 ± 7
Cd(II)	0,4	0,40 ± 0,06	100 ± 15
Pb(II)	0,043	0,049 ± 0,004	114 ± 9

Como mostra a Tabela 18 os valores encontrados estão coerentes com os da amostra de referência, demonstrando que o método desenvolvido pode ser aplicado para determinações de íons em amostras de estuários.

Após a otimização do método analítico utilizando microeletrodo de fibra de carbono modificado com filme de bismuto, realizou-se uma campanha (coleta de amostra) em março de 2010. Nesta campanha a metodologia desenvolvida já estava otimizada e a aparelhagem necessária para a determinação foi levada a campo. Em cada estação foram registrados voltamogramas com potenciostato portátil. A Figura 39 apresenta o voltamograma registrado no barco durante a coleta referente à estação 4, que se encontra na região de Cananéia. Os picos identificados como a e b na Figura 39 correspondem aos sinais de Zn(II) (a) e Pb(II) (b), respectivamente, conforme estudos de adição de padrão realizados posteriormente (voltamogramas não apresentados).

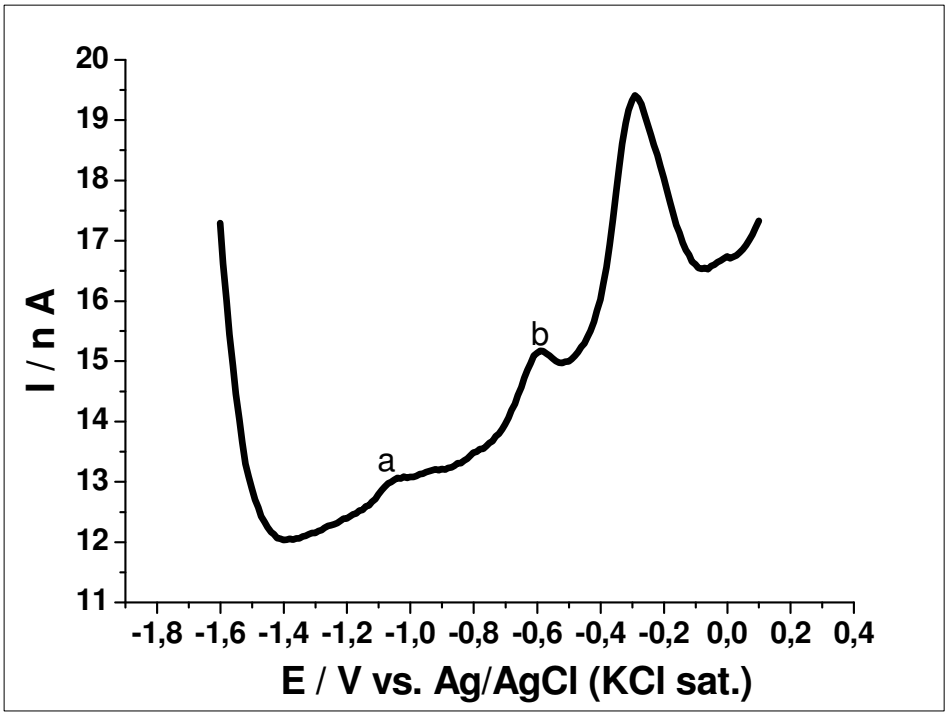

Figura 39. *Voltamograma de redissolução obtido com microeletrodo de fibra de carbono modificado com filme de Bi(III) em amostra de água de estuário na estação 4. Parâmetros:* E_{dep} *= -1,6 V,* t_{dep} *= 800s,* E_{fin} *= 0.5 V,* E_{cond} *= 0,3 V,* t_{cond} *= 30s, freqüência = 30 Hz,* E_{step} *= 10 mV,* $E_{amplitude}$ *= 25 mV.*

A Figura 40 apresenta o voltamograma registrado na embarcação durante a coleta da água na estação 9, região de Iguape, sendo que os picos a e b representam Zn(II) e Pb(II), respectivamente.

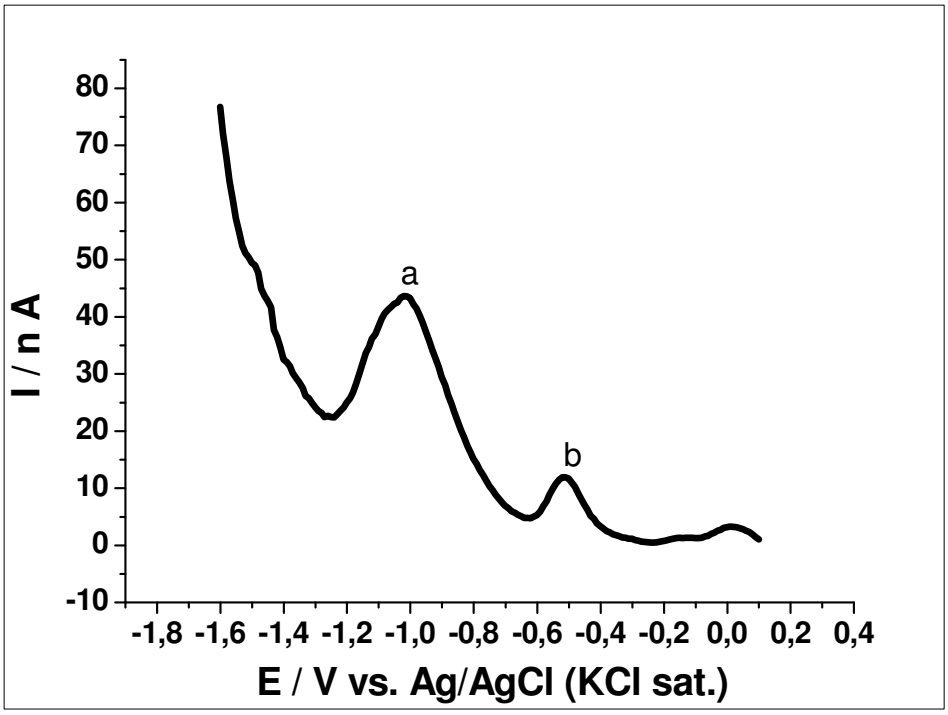

Figura 40. *Voltamograma de redissolução obtido com microeletrodo de fibra de carbono modificado com filme de Bi(II) em amostra de água de estuário na estação 9, sendo a) sinal do Zn(II) b) sinal do Pb(II). Parâmetros:* E_{dep} *= -1,6 V,* t_{dep} *= 800s,* E_{fin} *= 0.5 V,* E_{cond} *= 0,3 V,* t_{cond} *= 30s, freqüência = 30 Hz,* E_{step} *= 10 mV,* $E_{amplitude}$ *= 25 mV.*

A análise comparativa das Figuras 39 e 40 permite inferir o seguinte:

1) o pico referente ao Bi (III) sofreu um decréscimo da estação 4 para a estação 9 e tal fato pode ser explicado pela diferença nos parâmetros físico-químicos entre os locais.

2) a concentração dos íons metálicos é menor na estação 4, que fica localizada em Cananéia e é mais preservada por estar longe da fonte de contaminação.

3) a concentração de Zn(II) na estação 9 é muito maior do que na estação 4 devido à proximidade de plantações onde fertilizantes que contêm zinco são utilizados.

4) os voltamogramas registrados com amostras coletadas nas regiões 4 e 9 apresentam linhas bases bastante diferentes e tal fato pode ser devido a uma significativa mudança na composição da matriz determinada pela variação do pH (de 7,5 na estação 9 para 8,5 na estação 4) e da salinidade (de 2% na estação 9 para 26% na estação 4).

A Figura 41 apresenta os sinais de corrente de pico medidos na embarcação relativos aos picos de Zn(II) e Pb(II) no decorrer dos 7 pontos de amostragem.

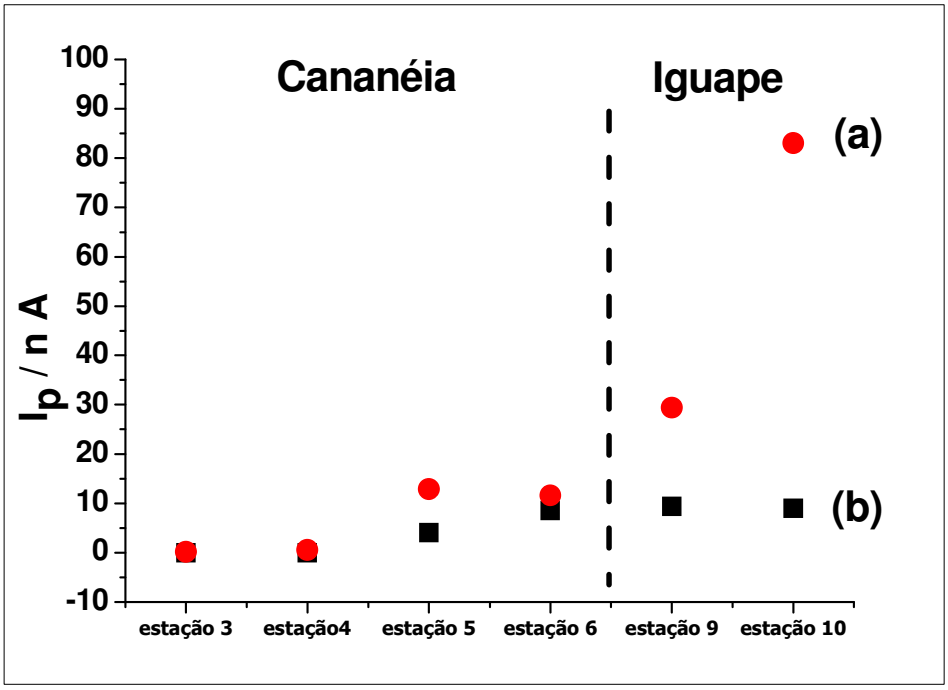

Figura 41. *Dados de corrente de pico em função do local de coleta para Zn(II) (a) e Pb(II) (b) obtidos de voltamogramas registrados com microeletrodo de fibra de carbono modificado com filme de Bi (II). Parâmetros:* E_{dep} *= -1,6 V,* t_{dep} *= 800s,* E_{fin} *= 0.5 V,* E_{cond} *= 0,3 V,* t_{cond} *= 30s, freqüência = 30 Hz,* E_{step} *= 10 mV,* $E_{amplitude}$ *= 25 mV.*

A análise da Figura 41 demonstra que há um decréscimo de corrente no estuário rumando-se de Iguape (região mais poluída e que sofre maior ação antrópica) para Cananéia (região preservada). Os metais sofrem um processo de diluição ao longo do estuário, sendo Iguape próximo ao Valo Grande (região mineradora) até a chegada em Cananéia e posteriormente ao mar.

Os dados referentes à determinação dos íons Cd(II), Zn(II) e Pb(II) nas 11 estações de coleta foram obtidos em amostras estuarinas (pH ~5,5) e encontram-se na Tabela 19.

Tabela 19. *Valores obtidos para alguns parâmetros físico - químicos e para as concentrações dos íons Cd(II), Zn(II) e Pb(II) nas 11 estações de coleta no sistema estuarino lagunar de Cananéia- Iguape.*

Estação	Superfície (0 m) ou fundo (5 m)	Temp. (ºC)	Salin. (UPS)	OD (mL L^{-1})	% Sat. O_2	pH	Zn(II) (nmol L^{-1})	Cd(II) (nmol L^{-1})	Pb(II) (nmol L^{-1})
1	Superfície	27,35	17,873	4,17	83	8,063	2,4	0,05	0,20
	Fundo	**27,30**	**25,047**	**3,66**	**76**	**8,294**	**2,8**	**0,06**	**0,28**
2	Superfície	27,84	13,241	4,03	79	7,994	2,5	0,058	0,24
	Fundo	**27,46**	**18,915**	**4,12**	**83**	**8,303**	**3,5**	**0,065**	**0,33**
3	Superfície	25,55	14,283	3,77	72	8,094	2,5	0,063	0,25
	Fundo	**25,83**	**21,460**	**3,94**	**78**	**8,220**	**4,0**	**0,071**	**0,48**
4	Superfície	25,53	23,123	4,01	80	8,327	3,0	0,075	0,27
	Fundo	**25,55**	**23,687**	**4,28**	**86**	**8,352**	**4,0**	**0,12**	**0,48**
5	Superfície	25,65	4,462	4,27	77	7,722	3,5	0,075	0,38
	Fundo	**25,77**	**4,781**	**4,27**	**77**	**7,817**	**5,2**	**0,13**	**0,45**
6	Superfície	23,85	0,027	3,87	66	7,099	2,0	0,11	0,47
	Fundo	**22,63**	**0,205**	**4,14**	**69**	**6,964**	**3,0**	**0,18**	**0,63**
7	Superfície	26,08	0,024	4,39	78	6,692	3,0	0,115	0,53
	Fundo	**26,33**	**0,024**	**4,46**	**79**	**6,690**	**4,0**	**0,20**	**0,75**
8	Superfície	26,87	0,027	4,70	84	6,668	4,2	0,08	0,55
	Fundo	**26,97**	**0,024**	**4,74**	**85**	**6,671**	**5,5**	**0,12**	**0,83**
9	Superfície	26,67	0,026	4,50	80	6,498	4,7	0,07	0,53
	Fundo	**26,27**	**0,026**	**3,99**	**71**	**6,556**	**6,8**	**0,13**	**0,96**
10	Superfície	-	0,024	4,60	-	6,445	5,9	0,12	0,55
	Fundo	**-**	**0,164**	**4,35**	**-**	**6,509**	**7,2**	**0,27**	**1,15**
11	Superfície	26,64	0,029	4,47	80	6,665	6,3	0,15	0,59
	Fundo	**27,23**	**0,028**	**4,03**	**73**	**6,680**	**8,0**	**0,30**	**1,30**

A temperatura da água referente aos pontos de coleta em Cananéia variou na faixa de 25,53 a 27,84ºC, e em Iguape a faixa foi de 22,63 a 27,23ºC. Este parâmetro influencia nos processos biológicos, reações químicas e bioquímicas que ocorrem na água e também em outros processos, como a solubilidade dos gases dissolvidos. Os valores de temperatura estão de acordo com os encontrados em águas estuarinas da região (Maluf, 2009).

Em Cananéia, a água apresentou salinidade com valores entre 4,462 a 25,047 UPS e esta faixa de salinidade encontra-se de acordo com a Resolução CONAMA 357/2005, que estabelece como água salobra aquelas com faixa entre 0,5 a 30 UPS. Os primeiros pontos encontram-se próximos ao mar e por isso têm os maiores valores de salinidade. Os dados encontrados pra salinidade em Iguape encontram se na faixa de 0,024 a 0,205 UPS e estes valores de salinidade são característicos de água doce, de acordo com a Resolução CONAMA 357/2005 (Brasil, 2005), o que é justificado pela proximidade com o Valo Grande. O sistema estuarino lagunar de Cananéia-Iguape perdeu suas características estuarinas na região de Iguape.

O teor de oxigênio dissolvido na água apresentou pouca variação, considerando os dois setores do sistema, sofrendo variação de 3,66 a 4,28 mL L^{-1} em Cananéia e de 3,87 a 4,74 mL L^{-1} em Iguape. Os valores encontrados não caracterizam situação de baixa concentração de oxigênio dissolvido em nenhuma das duas regiões do sistema estuarino de Cananéia – Iguape.

Os valores de pH estão mais elevados em Cananéia, com faixa de variação de 8,357 a 7,722. Em Iguape, os valores variaram entre 6,445 a 7,099. O pH encontra-se dentro dos padrões característicos da água da região (Maluf, 2009) e da resolução CONAMA 357/2005(Brasil, 2005).

As condições hidrológicas, em especial a salinidade, apresentam variações correspondentes às diferenças entre as regiões de Cananéia e Iguape, devido às influências da descarga de água doce do rio Ribeira de Iguape através do Valo Grande.

5. CONCLUSÕES

Os estudos realizados foram relevantes para o desenvolvimento da metodologia analítica. O método desenvolvido possibilita a determinação de Zn(II), Cd(II) e Pb(II) no estuário, cujas concentrações situam-se na faixa de nmol L^{-1}.

A metodologia desenvolvida mostrou-se viável quanto à aplicação para a determinação de íons metálicos no local de coleta da amostra. Esta vantagem é um grande diferencial deste trabalho, pois com o uso dos microeletrodos existe a possibilidade do trabalho em meios com alta resistência, sem agitação mecânica e em especial, no local da amostragem. As determinações no local da amostragem são extremamente importantes para os pesquisadores que trabalham com monitoramento de águas e, em especial, para o grupo de pesquisadores da oceanografia, pois a otimização do tempo de amostragem, a economia de material e espaço de estocagem das amostras se faz extremamente importante para estas pesquisas. Os resultados obtidos para a água estuarina de referência certificada estão coerentes, indicando a possibilidade de aplicação do método para determinação Zn(II), Cd(II) e Pb(II). Os valores de concentração encontrados pelo método desenvolvido para as 11 estações de coleta são coerentes com aqueles obtidos em outros trabalhos realizados na área do estuário de Cananéia - Iguape.

6. PERSPECTIVAS

Os estudos desenvolvidos neste trabalho levantam a possibilidade de realização de outros experimentos envolvendo a determinação de íons Pb(II), Cd(II) e Zn(II):

1) Determinação dos íons in locu (no barco).
2) Determinação dos íons em diferentes estações climáticas.
3) Aplicação da metodologia desenvolvida em águas de diferentes procedências (água do mar, água de rio, água de chuva, entre outras).
4) Aplicação do sensor desenvolvido para determinação de outros íons metálicos com relevância ambiental, tais como o Cu(II).

7. REFERÊNCIAS

Aleixo, L. M. Voltametria: Conceitos e Técnicas. Campinas: UNICAMP**:** 21 p. 2003.

Annibaldi, A., C. Truzzi, S. Illuminati, E. Bassotti e G. Scarponi. Determination of water-soluble and insoluble (dilute-HCl-extractable) fractions of Cd, Pb and Cu in Antarctic aerosol by square wave anodic stripping voltammetry: distribution and summer seasonal evolution at Terra Nova Bay (Victoria Land). Analytical and Bioanalytical Chemistry, v.387, n.3, p.977-998. 2007.

Baldrianova, L., I. Svancara, A. Economou e S. Sotiropoulos. Anodic stripping voltammetry at in situ bismuth-plated carbon and gold microdisc electrodes in variable electrolyte content unstirred solutions. Analytica Chimica Acta, v.580, n.1, p.24-31. 2006.

Baldrianova, L., I. Svancara e S. Sotiropoulos. Anodic stripping voltammetry at a new type of disposable bismuth-plated carbon paste mini-electrodes. Analytica Chimica Acta, v.599, n.2, p.249-255. 2007.

Baldrianova, L., I. Svancara, M. Vlcek, A. Economou e S. Sotiropoulos. Effect of Bi(III) concentration on the stripping voltammetric response of in situ bismuth-coated carbon paste and gold electrodes. Electrochimica Acta, v.52, n.2, p.481-490. 2006.

Batley, G. E. Electroanalytical techniques for the determination of heavy-metals in seawater. Marine Chemistry, v.12, n.2-3, p.107-117. 1983.

Braga, E. S. Bioquímica Marinha e efeitos da poluição nos processos bioquímicos. São Paulo: Fundespa, v.1. 2002. 108 p.

Brasil. CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente- resolução 357 de 15 de março de 2005: Diário Oficial**:** 23 p. 2005.

Brett, C. M. A. e A. M. O. Brett. Electroanalysis. Oxford: Oxford University Press. 1998

Bruce, P., P. Minkkinen e M. L. Riekkola. Practical method validation: Validation sufficient for an analysis method. Mikrochimica Acta, v.128, n.1-2, p.93-106. 1998.

Correia, A. N., L. H. Mascaro, S. A. S. Machado, L. H. Mazo e L. A. Avaca. Ultramicroelectrodes .1. theoretical revision and outlook. Química Nova, v.18, n.5, p.475-480. 1995.

De Carvalho, L. M., P. C. Do Nascimento, A. Koschinsky, M. Bau, R. F. Stefanello, C. Spengler, D. Bohrer e C. Jost. Simultaneous determination of cadmium, lead, copper,

and thallium in highly saline samples by anodic stripping voltammetry (ASV) using mercury-film and bismuth-film electrodes. Electroanalysis, v.19, n.16, p.1719-1726. 2007.

Economou, A. Bismuth-film electrodes: recent developments and potentialities for electroanalysis. Trac-Trends in Analytical Chemistry, v.24, n.4, p.334-340. 2005.

Emons, H. e P. Ostapczuk. Electroanalysis for the purpose of environmental monitoring and specimen banking: Is there a future? Analyst, v.121, n.12, p.1917-1921. 1996.

Furtado, J. G. C. Estudos de impactos ambientais causados por metais pesados em água do mar da Baía de São Marcos: correlações e níveis de background. Química, UFPB, Paraíba, 2007.

Goyer, R. A. Toxicology of metals - biochemical aspects. New York: Springer-Verlag, v.XXII. 1995. 467 p. (Handbook of Experimental Pharmacology)

Grinciene, G., A. Selskiene, R. Verbickas, E. Norkus e R. Pauliukaite. Peculiarities of Electrochemical Bismuth Film Formation in the Presence of Bromide and Heavy Metal Ions. Electroanalysis, v.21, n.15, Aug, p.1743-1749. 2009.

Higging, I. J. A. B., R. G. The chemistry and microbiology of pollution. London: NewYork: Academic Press, v.VIII. 1975. 248 p.

Huber, L. Validation of analytical methods: review and strategy. LG/GC international**:** 17 p. 1998.

Hutton, E. A., S. B. Hocevar e M. Ogorevc. Ex situ preparation of bismuth film microelectrode for use in electrochemical stripping microanalysis. Analytica Chimica Acta, v.537, n.1-2, p.285-292. 2005.

Hutton, E. A., J. T. Van Elteren, B. I. Ogorevc e M. R. Smyth. Validation of bismuth film electrode for determination of cobalt and cadmium in soil extracts using ICP-MS. Talanta, v.63, n.4, p.849-855. 2004.

Hwang, G. H., W. K. Han, J. S. Park e S. G. Kang. Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a bismuth-modified carbon nanotube electrode. Talanta, v.76, n.2, Jul, p.301-308. 2008.

Jagner, D. Potentiometric stripping analysis in non-deaerated samples. Analytical Chemistry, v.51, n.3, p.342-345. 1979.

Jakuba, R. W., J. W. Moffett e M. A. Saito. Use of a modified, high-sensitlivity, anodic stripping voltammetry method for determination of zinc speciation in the North Atlantic Ocean. Analytica Chimica Acta, v.614, n.2, p.143-152. 2008.

Kefala, G. e A. Economou. Polymer-coated bismuth film electrodes for the determination of trace metals by sequential-injection analysis/anodic stripping voltarnmetry. Analytica Chimica Acta, v.576, n.2, p.283-289. 2006.

Kounaves, S. P. e A. Zirino. Studies of cadmium-ethylenediamine complex-formation in sea-water by computer-assisted stripping polarography. Analytica Chimica Acta, v.109, n.2, p.327-339. 1979.

Krolicka, A., R. Pauliukaite, I. Svancara, R. Metelka, A. Bobrowski, E. Norkus, K. Kalcher e K. Vytras. Bismuth-film-plated carbon paste electrodes. Electrochemistry Communications, v.4, n.2, p.193-196. 2002.

Liu, X. Y., P. Sun, S. Ren e L. S. Wen. Electrodeposition of high-pressure-stable bcc phase bismuth flowerlike micro/nanocomposite architectures at room temperature without surfactant. Electrochemistry Communications, v.10, p.136-140. 2008.

Locatelli, C. e G. Torsi. A new voltammetric method for the simultaneous monitoring of heavy metals in sea water, sediments, algae and clams: Application to the Goro Bay ecosystem. Environmental Monitoring and Assessment, v.75, n.3, p.281-292. 2002.

Maluf, J. C. C. Estudo dos metais (zinco, cádmio e chumbo) em duas Regiões do Complexo Estuarino-Lagunar de Cananéia-Iguape (SP) sob diferentes pressões antrópicas. (Dissertação). Instituto de Oceanografia (IO) Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2009. 128 p.

Marecek, V., H. Janchenova, Z. Samec e M. Brezina. Voltammetric determination of nitrate, perchlorate and iodide at a hanging electrolyte drop electrode. Analytica Chimica Acta, v.185, p.359-362. 1986.

Moraes, R. P. Transporte de chumbo e metais associados no Rio Ribeira de Iguape. Instituto de Geociências, UNICAMP, Campinas, 1997.

Nicolau, R., Y. Louis, D. Omanovic, C. Garnier, S. Mounier e I. Pizeta. Study of interactions of concentrated marine dissolved organic matter with copper and zinc by pseudopolarography. Analytica Chimica Acta, v.618, n.1, p.35-42. 2008.

Nurnberg, H. W. The voltammetric approach in trace-metal chemistry of natural-waters and atmospheric precipitation. Analytica Chimica Acta, v.164, n.OCT, p.1-21. 1984.

Paixão, T. R. L. C. e M. Bertotti. Métodos para fabricação de microeletrodos visando a detecção em microambientes. Química Nova, v.32, n.5, p.1306-1314. 2009.

Salles, M. O., A. P. R. De Souza, J. Naozuka, P. V. De Oliveira e M. Bertotti. Bismuth Modified Gold Microelectrode for Pb(II) Determination in Wine Using Alkaline Medium. Electroanalysis, v.21, n.12, Jun, p.1439-1442. 2009.

Serrano, N., N. Martin, J. M. Diaz-Cruz, C. Arino e M. Esteban. Bismuth Film Electrode in Metal Complexation Studies: Stripping Analysis of the Pb(II)-, Cd(II)-, and Zn(II)-Binding with Phthalate. Electroanalysis, v.21, n.3-5, Feb, p.431-438. 2009.

Smith, J. D. e J. D. Redmond. Anodic stripping voltammetry applied to trace metals in seawater. Journal of Electroanalytical Chemistry, v.33, n.1, p.169-&. 1971.

Svancara, I., L. Baldrianova, E. Tesarova, S. B. Hocevar, S. A. A. Elsuccary, A. Economou, S. Sotiropoulos, B. Ogorevc e K. Vytras. Recent advances in anodic stripping voltammetry with bismuth-modified carbon paste electrodes. Electroanalysis, v.18, n.2, p.177-185. 2006.

Tian, Y. Q., N. B. Li e H. Q. Luo. Simultaneous Determination of Trace Zinc(II) and Cadmium(II) by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry Using a MWCNTs-NaDBS Modified Stannum Film Electrode. Electroanalysis, v.21, n.23, p.2584-2589. 2009.

Torma, F., M. Kadar, K. Toth e E. Tatar. Nafion (R)/2,2 '-bipyridyl-modified bismuth film electrode for anodic stripping voltammetry. Analytica Chimica Acta, v.619, n.2, p.173-182. 2008.

Wang, J. Stripping analysis at bismuth electrodes: A review. Electroanalysis, v.17, n.15-16, p.1341-1346. 2005.

Wang, J., J. M. Lu, S. B. Hocevar, P. A. M. Farias e B. Ogorevc. Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry. Analytical Chemistry, v.72, n.14, Jul, p.3218-3222. 2000.

Wang, J., J. M. Lu, U. A. Kirgoz, S. B. Hocevar e B. Ogorevc. Insights into the anodic stripping voltammetric behavior of bismuth film electrodes. Analytica Chimica Acta, v.434, n.1, p.29-34. 2001.

Wang, J., B. M. Tian, J. Y. Wang, J. M. Lu, C. Olsen, C. Yarnitzky, K. Olsen, D. Hammerstrom e W. Bennett. Stripping analysis into the 21st century: faster, smaller, cheaper, simpler and better. Analytica Chimica Acta, v.385, n.1-3, Apr, p.429-435. 1999.

8. LISTA DE ANEXOS

a) ANEXO 1

Certified Reference Material

National Research Council Canada | Conseil national de recherches Canada

SLEW-3

Estuarine Water Reference Material for Trace Metals

The following table shows the eleven metals for which certified values have been established. Certified values are based on the results of determinations by at least two independent methods of analysis. The uncertainties represent 95 percent confidence limits for an individual subsample. That is, 95 percent of samples from any bottle would be expected to have concentrations within the specified range 95 percent of the time.

Trace Metal Concentrations
(micrograms/litre)

Arsenic (n,r)	1.36	± 0.09
Cadmium (i,m,o,r)	0.048	± 0.004
Chromium (m,o,r)	0.183	± 0.019
Cobalt (o,q,r)	0.042	± 0.010
Copper (i,m,o,r)	1.55	± 0.12
Iron (i,m,o)	0.568	± 0.059
Lead (m,o,r)	0.0090	± 0.0014
Manganese (d,i,q)	1.61	± 0.22
Molybdenum (c)	(5.1)*	
Nickel (i,m,o,s)	1.23	± 0.07
Silver (m,o)	(0.003)*	
Uranium (m)	(1.8)*	
Vanadium (q,r)	2.57	±0.31
Zinc (i,m,o)	0.201	± 0.037

*information value only

c - Direct determination by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS)
d - Direct determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS)
i - Immobilized ligand separation, GFAAS determination
m - Immobilized ligand separation, isotope dilution ICPMS
n - In situ hydride generation, GFAAS determination
o - Co-precipitation, ICPMS determination
q - Immobilized ligand separation, ICPMS determination
r - Reductive precipitation separation, GFAAS determination
s - Solvent extraction, GFAAS determination

NRC · CNRC

SLEW-3 is the third estuarine water certified reference material for trace metals prepared by NRC. Unlike the previous two samples, this water was gathered in the San Francisco Bay at the 5 metre level near Pt. Molate at latitude 37° 57.470' and longitude -122° 25.703'. The water was peristaltically pumped through cleaned polyethylene lined ethylvinyl acetate tubing and 0.45 µm acrylic copolymer filters. It was acidified to pH 1.6 with ultrapure nitric acid during its immediate transfer to 50-litre acid leached polypropylene carboys. The water was later refiltered through 0.2 µm porosity acrylic copolymer filters and homogenized in a 400-litre polyethylene tank in a clean room at NRC in Ottawa. It was subsequently bottled in cleaned 500 mL polyethylene bottles and gamma irradiated with 25 kGy. The salinity is 15.

This certified reference material is primarily intended for use in the calibration of procedures and the development of methods used for the analysis of seawater for trace metals. It is recommended that the material be stored in a cool, clean location. The bottles should be opened only in a clean area with precautions taken against contamination during sampling.

Homogeneity

Randomly selected bottles were chosen for the analytical determinations. Results from different bottles showed no significant differences, nor was there any correlation between values obtained and bottle sequence. Thus, it is assumed that the trace metal concentrations of all bottles are similar.

Certification

Certification analysis was carried out within the Institute for National Measurement Standards and by four external expert laboratories. It would appear from the values obtained that the estuarine water was not significantly contaminated in the collection and bottling process. It is anticipated that, as more data become available, certified values may be assigned to more elements. These updates will be posted on our www site (http://www.nrc-cnrc.gc.ca/eng/services/inms/reference-materials.html).

Studies of similar waters indicate that the material is stable with respect to total trace metal concentrations for at least fifteen years.

Acknowledgements

This certified reference material was prepared in collaboration with the San Francisco Estuary Institute, Richmond, CA

These members of the staff of the Institute for National Measurement Standards, NRC, participated in the collection, preparation and analysis of SLEW-3: V. Clancy, J. Lam, J.W. McLaren, A. Mykytiuk, C. Scriver, S. Willie and L. Yang.

The cooperation of the following is gratefully acknowledged: R. Hoenicke, SFEI, J. Gold and Skipper G. Smith of the RV David Johnston.

Jim Kuwabara, Brent Topping, US Geological Survey, Menlo Park, CA

David Tucker, City of San Jose, San Jose, CA

Genine Scelfo, UC Santa Cruz, Department of Environmental Toxicology, Santa Cruz, CA

Beverly H. van Buuren, Anacleta Nadong
Frontier Geosciences, Seattle, WA

Eric Crecelius, Batelle Pacific Northwest, Sequim, WA

Howard E. Taylor, U.S. Geological Survey, Boulder, CO

Date of issue: June 2000
Date of expiry: June 2015

The results listed in this certificate are traceable to the SI through gravimetrically prepared standards of established purity and international measurement intercomparisons. As such, they serve as suitable reference materials for laboratory quality assurance programs, as outlined in ISO/IEC 17025. This CRM is registered at the Bureau International des Poids et Mesures (BIPM) in Appendix C of the Comité International des Poids et Mesures database listing Calibration and Measurement Capabilities accepted by signatories to the Mutual Recognition Arrangement of the Metre Convention.

Comments, information and inquiries should be addressed to:

Dr. R.E. Sturgeon
National Research Council of Canada
Institute for National Measurement Standards
M-12, Montreal Road
Ottawa, Ontario, Canada K1A 0R6

Telephone (613) 993-2359
Facsimile (613) 993-2451
E-mail crm.inms@nrc-cnrc.gc.ca

Également disponible en français sur demande.

SÚMULA CURRICULAR

1) DADOS PESSOAIS

Nome: Ana Paula Ruas de Souza

Local e data de nascimento: São Paulo, 15 de dezembro de 1984.

2) EDUCAÇÃO

Segundo Grau:
Escola Estadual Senador Filinto Muller, Diadema, 2002.

Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.
Licenciatura Plena em Química

3) OCUPAÇÃO

Desde 2008 - Bolsista FAPESP.

***4)* PUBLICAÇÕES**

4.1) Artigos completos publicados em periódicos:

SALLES, M. O.; SOUZA, A. P. R.; NAOZUKA, J.; OLIVEIRA, P. V.; BERTOTTI, M. Bismuth Modified Gold Microelectrode for Pb(II) Determination.. Electroanalysis (New York), v. 21, p. 1439-1442, 2009.

MARTINS J. V.; SOUZA A. P. R.; SALLES, M. O.; SERRANO S. H. P. Determinação de ácido acéttico em amostra de vinagre adulterada com ácido clorídrico - um experimento integrado de titulação potenciométrica e condutométrica. Química Nova (Impresso), v. 33, p. 755-758, 2010.

4.2) Artigos completos submetidos para publicação:

SOUZA, A. P. R.; LIMA, A. S.; SALLES, M. O.; NOGUEIRA, A. N.; BERTOTTI, M. The use of a gold disc microelectrode for the determination of copper in human sweat. Submetido à Talanta.

SOUZA, A. P. R.; SALLES, M. O.; BRAGA, E. S.; BERTOTTI, M. Determination of dissolved Zn(II) and Cd(II) in estuarine water by using a bismuth film microelectrode. Submetido à Microchimica Acta.

4.3) Trabalhos Completos publicados em anais de congressos:

SALLES, M. O.; SOUZA, A. P. R.; BERTOTTI, M. Uso de um microeletrodo de ouro modificado com bismuto em meio básico para a determinação de Pb^{2+} em vinho. In: XVII impósio Barsileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2009, Fortaleza.

SOUZA, A. P. R.; SALLES, M. O.; BERTOTTI, M. Estudo da interferência dos metais Pb, Zn e Cu no sinal do Cd utilizando eletrodo de carbono vítreo com filme de bismuto depositado in-situ por stripping. In: XVII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2009, Fortaleza.

4.4) Resumos publicados em anais de congressos:

SOUZA, A. P. R.; LIMA, A. S.; SALLES, M. O.; BERTOTTI, M. Uso de Microeletrodos de Au na Determinação de Cobre em Gostas de Suor por "Stripping". In: 33a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2010, Águas de Lindóia.

SOUZA, A. P. R.; BRAGA, E. S.; BERTOTTI, M. Utilização de microeletrodos modificados com filme de Bi(III) para determinação de metais em águas marinhas. In: 15° Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA), 2009, Salvador.

SALLES, M. O.; SOUZA, A.P.R.; BERTOTTI, M. The use of a bismuth modified gold microelectrode for lead determination in nail varnish. In: 60th The Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, 2009, Chicago.

SOUZA, A. P. R.; SACZK, A. A.; MAGRIOTIS, Z. M.; TAVARES, K. M.; TAVARES, T. S. Análise da Demanda Química de Oxigênio dos Rio Capivari, Ribeirão Carrancas e Complexo Vargem Grande em Carrancas-MG. In: XXI Encontro Regional Sociedade Brasileira de Química, 2007, Uberlândia.

SOUZA, A. P. R.; TAKEUCHI, R. M.; SACZK, A. A.; OLIVEIRA JÚNIOR, F. A.; STRADIOTTO, N. R. Utilização de Microeletrodo de ouro na determinações de íons cobre em cachaças artesanais de Minas Gerias. In: XXI Encontro Regional Sociedade Brasileira de Química, 2007, Uberlândia.
SOUZA, A. P. R.; SACZK, A. A.; GUARIEIRO, A. L. N. Frutas auxiliando no processo de ensino-aprendizagem de Química. In: V Evento de Educação em Química, 2007, Araraquara.
SOUZA, A. P. R.; Damásio, S. B.; Mesquita, M. G. B. F. A Lenda de Arquimedes e o Ensino Aprendizagem de Química. In: 29º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006.
SOUZA, A. P. R.; NUNES, C. A. C.; Mesquita, M. G. B. F. Um jogo para desvendar a Tabela Periódica. In: 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia.

DAMÁSIO, S. B.; SOUZA, A. P. R.; GUARIEIRO, A. L. N.; ANJOS, J. P.; FONSECA, R. L.; OLIVEIRA, L. C. A. Adsorção dos Corantes Vermelho Reativo e Azul de Metileno em Goethita Pura e Goethita dopada com Nióbio. In: III Encontro Nacional de Química Ambiental, 2006, Cabo Frio.

SOUZA, A. P. R.; Mesquita, M. G. B. F. História da Química: Ferramenta para Educadores e Educandos. In: Congresso de Iniciação da UFLA- CIUFLA, 2006, Lavras.