

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INDUSTRIAL**

**SARAH MENDES DA SILVA**

**DETECÇÃO DE ZINCO EM FERTILIZANTES DE ESTRUVITA POR  
VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA DE ONDA QUADRADA  
UTILIZANDO UM ELETRODO DE OURO DESCARTÁVEL**

**UBERLÂNDIA - MG**

**2020**

**SARAH MENDES DA SILVA**

**DETECÇÃO DE ZINCO EM FERTILIZANTES DE ESTRUVITA POR  
VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA DE ONDA QUADRADA  
UTILIZANDO UM ELETRODO DE OURO DESCARTÁVEL**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Instituto de  
Química da Universidade Federal  
de Uberlândia como requisito  
parcial para obtenção do título de  
Bacharel em Química Industrial.

**Orientador:** Prof. Dr. Rodrigo  
Alejandro Abarza Muñoz.

**Co-orientador:** Dr. Diego Pessoa Rocha

**UBERLÂNDIA - MG**

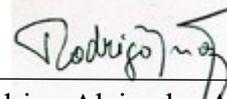
**2020**

**SARAH MENDES DA SILVA**

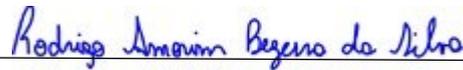
**DETECÇÃO DE ZINCO EM FERTILIZANTES DE ESTRUVITA POR  
VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA DE ONDA QUADRADA  
UTILIZANDO UM ELETRODO DE OURO DESCARTÁVEL**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao instituto de Química da  
Universidade Federal de Uberlândia  
como requisito parcial para a obtenção  
do título de Bacharel em Química  
Industrial.

**Uberlândia, 07 de dezembro de 2020.**



\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Rodrigo Alejandro Abarza Munõz  
(Orientador)



\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Rodrigo Amorim Bezerra da Silva  
(Examinador)



\_\_\_\_\_  
Dr.ª. Jéssica Santos Stefano  
(Examinador)

## *Agradecimentos*

À Deus primeiramente, que esteve comigo ao longo de todo este percurso e tornou possível a realização deste sonho.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr<sup>o</sup>. Rodrigo Alejandro Abarza Munoz pela orientação, confiança e paciência durante toda esta trajetória.

Aos meus pais (Francisca e Doglas), por sempre apoiarem e acreditarem em mim; obrigada por tudo!

Ao meu noivo Diego, que jamais me negou apoio, carinho, incentivo, e que durante toda essa jornada se desdobrou em esforços para me ajudar durante a elaboração desse trabalho. Obrigada por ser sempre tão atencioso, sem você do meu lado esse trabalho não seria possível. Eu te amo!

A todos os amigos do laboratório NUPE, por tudo que aprendi, por todos os momentos vividos e pelas amizades construídas durante esta jornada.

Aos professores do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia.

A todos que torceram e que direta ou indiretamente contribuíram para esta realização.

E a todos aqueles que eventualmente não foram aqui mencionados, mas ajudaram nesta conquista.

## RESUMO

A estruvita é um fertilizante natural que pode ser manufaturada (via precipitação) a partir da urina por adição de óxido de magnésio (MgO). Esse composto pode apresentar em sua composição grandes quantidades de macro e micronutrientes. Contudo, substâncias tóxicas (incluindo metais) presentes na urina podem ser concomitantemente precipitadas com os macros e micronutrientes e contaminar o solo, plantas, corpos hídricos, podendo chegar aos animais. Nesse sentido, o presente trabalho apresenta um método eletroanalítico simples, sensível e de baixo custo para a determinação de zinco em estruvita empregando a técnica de voltametria de onda quadrada por redissolução anódica (SWASV, do inglês *square wave anodic stripping voltammetry*), utilizando eletrodos impressos de ouro (SPGE, do inglês *Screen-Printed Gold Electrode*) descartáveis acoplados a uma célula eletroquímica de 10 mL. Sob condições previamente otimizadas o método proposto apresentou um baixo limite de detecção e uma ampla faixa linear de  $2,6 \mu\text{g L}^{-1}$  (99,7% nível de confiança) e 10 a  $70 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. O desvio padrão relativo (DPR) e o desvio inter-eletródo foram estimados em 3% ( $n=10$ ,  $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e 16% ( $n=3$ ), respectivamente. Para a obtenção desses valores foram utilizados os seguintes parâmetros: -0,9 V e 90 s para o potencial e tempo de pré-concentração, respectivamente; 1000 rpm para a velocidade de agitação; 4 mV para o incremento de potencial; 50 mV para amplitude de pulso e 50 Hz para frequência, utilizando como eletrólito suporte o tampão Britton-Robinson (BR)  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  em pH 7,0. Além disso, a técnica empregada permitiu obter um limite de quantificação de  $8,4 \mu\text{g L}^{-1}$  e apresentou satisfatórios valores de recuperação de  $98\% \pm 1\%$ , indicando ser uma metodologia de análise direta precisa e exata, com respostas rápidas, sem influências de interferentes, de baixo custo e que possibilita análises em campo.

**Palavras-chave:** Estruvita, Voltametria de onda quadrada por redissolução anódica, Screen-printed electrodes, Zinco, Fertilizante orgânico, Análises *in-loco*.

## ABSTRACT

Struvite is a natural fertilizer that can be manufactured (via precipitation) from urine by adding magnesium oxide (MgO). This compound can present in its composition large amounts of macro and micronutrients. However, toxic substances (including metals) present in the urine can be concomitantly precipitated with macros and micronutrients and contaminate the soil, plants, water, and animals. In this sense, the present work shows a simple, sensitive and low-cost electroanalytical method for the determination of zinc in struvite by square wave anodic stripping voltammetry (SWASV) using gold screen-printed electrodes (SPGE) coupled to a 10 mL electrochemical cell. Under optimized conditions, the proposed method had a low detection limit and a wide linear range of  $2.55 \mu\text{g L}^{-1}$  (99.7% confidence level), 10 to  $70 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectively. Relative standard deviation (RSD) and inter-electrode deviation were estimated at 3% ( $n = 10$ ,  $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ) and 16% ( $n = 3$ ), respectively. To obtain these values, the following parameters were used: -0.9 V and 90 s for the potential and time of pre-concentration, respectively; 1000 rpm for stirring rate; 4 mV for step potential; 50 mV for modulation amplitude and 50 Hz for frequency using Britton-Robinson buffer (BR)  $0.04 \text{ mol L}^{-1}$  at pH 7.0 as the supporting electrolyte. In addition, the technique employed allowed a quantification limit of  $8.4 \mu\text{g L}^{-1}$  and presented satisfactory recovery values of  $98\% \pm 1\%$ , indicating that it is a precise and accurate direct analysis methodology with rapid responses, without influences of interferences, of low cost and that makes possible in-field analysis.

Keywords: Struvite, Square-wave anodic redissolution voltammetry, Screen-printed electrodes, Zinc, Organic fertilizer, In-situ analysis

## SUMÁRIO

1.	Introdução.....	13
1.1.	Agricultura no Brasil .....	13
1.2.	Fertilizantes.....	13
1.3.	Estruvita.....	15
1.4.	Zinco.....	17
1.5.	Métodos de determinação de Zinco .....	18
1.6.	Técnicas eletroanalíticas .....	20
1.6.1.	Voltametria cíclica .....	20
1.6.2.	Voltametria de onda quadrada .....	22
1.6.3.	Voltametria de redissolução .....	23
1.7.	Eletrodos Impressos (SPE's) .....	25
2.	Objetivo .....	27
3.	Procedimento Experimental .....	27
3.1.	Reagentes e soluções .....	27
3.2.	Instrumentação e eletrodos .....	28
3.2.1.	Instrumentação .....	28
3.2.2.	Eletrodos.....	29
4.	Resultados e discussões .....	30
4.1.	Otimizações .....	30
4.1.1.	Estudo de pH.....	30
4.1.2.	Estudo do tempo de deposição .....	33
4.1.3.	Estudo do Potencial de deposição.....	34
4.1.4.	Estudo da etapa de condicionamento.....	35
4.1.5.	Estudo da velocidade de agitação .....	36
4.2.	Otimização dos parâmetros que influenciam na SWV .....	37
4.2.1.	Amplitude .....	38

4.2.2.	Incremento de Potencial .....	40
4.2.3.	Frequência.....	41
4.3.	Figuras de mérito do método proposto .....	42
4.3.1.	Adição e recuperação.....	45
5.	Comparação com outros trabalhos presentes na literatura .....	47
6.	Conclusão .....	48
7.	Referências .....	48

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estrutura cristalina da estruvita com seus respectivos (a) arranjos de grupos iônicos, e (b) dimensões de cristal de estruvita ortorrômbica.....	16
<b>Figura 2.</b> (a) Perturbação aplicada no ET e (b) resposta na forma de voltamograma cíclico (E vs i). .....	21
<b>Figura 3.</b> (a) Forma de aplicação do potencial na voltametria de onda quadrada. (b) Voltamograma esquemático de onda quadrada .....	23
<b>Figura 4.</b> Etapas envolvidas na voltametria de redissolução anódica.....	24
<b>Figura 5.</b> Voltamograma de redissolução para mistura Cd e Cu. ....	25
<b>Figura 6.</b> Adaptação de uma célula eletroquímica de 10 mL para SPGE.....	29
<b>Figura 7.</b> SPGE resistente a solventes orgânicos. ET: eletrodo de trabalho; EPR: eletrodo pseudo-referência, EA: eletrodo auxiliar.....	30
<b>Figura 8.</b> (A) Registros voltamétricos para a escolha do melhor tampão em pH 7,0. Condições experimentais em (A) e (B): 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ (concentração de $\text{Zn}^{2+}$ ); 1000 rpm (velocidade de agitação); - 0,9 V (potencial de deposição); 90 s (tempo de deposição); +0,55 V (potencial de condicionamento); 90 s (tempo de condicionamento). Condições da SWASV: 8 mV (incremento de potencial); 50 Hz (frequência); 50 mV (amplitude). (B) Gráfico da área de pico vs pH. ....	32
<b>Figura 9.</b> $I_p$ vs tempo de deposição (30 a 240 s) em meio de tampão BR 0,04 mol $\text{L}^{-1}$ (pH 7,0) (eletrólito suporte) contendo 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de $\text{Zn}^{2+}$ . Condições experimentais: 1000 rpm (velocidade de agitação); - 0,9 V (potencial de deposição); + 0,55 V (potencial de condicionamento); 90 s (tempo de condicionamento). Condições da SWASV: 8 mV (incremento de potencial); 50 Hz (frequência); 50 mV (amplitude). ....	34
<b>Figura 10.</b> $I_p$ vs potencial de deposição (-1,0 a -0,6 V) em meio de tampão BR 0,04 mol $\text{L}^{-1}$ (pH 7,0) (eletrólito suporte) contendo 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de $\text{Zn}^{2+}$ . Condições experimentais: 1000 rpm (velocidade de agitação); 90 s (tempo de deposição); + 0,55 V (potencial de condicionamento); 90 s (tempo de condicionamento). Condições da SWASV: 8 mV (incremento de potencial); 50 Hz (frequência); 50 mV (amplitude) .....	35
<b>Figura 11.</b> $I_p$ vs tempo de condicionamento (0 a 120 segundos) em meio de tampão BR 0,04 mol $\text{L}^{-1}$ (pH 7,0) (eletrólito suporte) contendo 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de $\text{Zn}^{2+}$ . (B). Condições experimentais: 1000 rpm (velocidade de agitação); 90 s (tempo de deposição); - 0,9 V (potencial de deposição); + 0,55 V (potencial de condicionamento). Condições da	

SWASV: 8 mV (incremento de potencial); 50 Hz (frequência); 50 mV (amplitude) .....36

**Figura 12.**  $I_p$  vs velocidade de agitação (250 a 2500 rpm) em meio de tampão BR 0,04 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) (eletrólito suporte) contendo 50 µg L<sup>-1</sup> de Zn<sup>2+</sup>. Condições experimentais: 90 s (tempo de deposição); - 0,9 V (potencial de deposição); + 0,55 V (potencial de condicionamento); 90 s (tempo de condicionamento). Condições da SWASV: 8 mV (incremento de potencial); 50 Hz (frequência); 50 mV (amplitude) .....37

**Figura 13.** (A) Voltamogramas obtidos para o estudo da otimização da amplitude (10 a 100 mV) em meio de tampão BR 0,04 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) (eletrólito suporte) contendo 50 µg L<sup>-1</sup> de Zn<sup>2+</sup>. (B)  $I_p$  vs amplitude. Condições experimentais: 1000 rpm (velocidade de agitação); 90 s (tempo de deposição); - 0,9 V (potencial de deposição); + 0,55 V (potencial de condicionamento); 90 s (tempo de condicionamento). Condições da SWASV: 8 mV (incremento de potencial); 50 Hz (frequência) ..... 39

**Figura 14.**  $I_p$  vs incremento de potencial (1 a 10 mV) em meio de tampão BR 0,04 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) (eletrólito suporte) contendo 50 µg L<sup>-1</sup> de Zn<sup>2+</sup>. Condições experimentais: 1000 rpm (velocidade de agitação); 90 s (tempo de deposição); - 0,9 V (potencial de deposição); + 0,55 V (potencial de condicionamento); 90 s (tempo de condicionamento). Condições da SWASV: 50 mV (amplitude); 50 Hz (frequência)..... 40

**Figura 15.** (A) Voltamogramas obtidos para o estudo da otimização da frequência (10 a 100 Hz) em meio de tampão BR 0,04 mol L<sup>-1</sup> pH (7,0) (eletrólito suporte) contendo 30 µg L<sup>-1</sup> de Zn<sup>2+</sup>. (B)  $I_p$  vs frequência. Condições experimentais: 1000 rpm (velocidade de agitação); 90 s (tempo de deposição); - 0,9 V (potencial de deposição); + 0,55 V (potencial de condicionamento); 90 s (tempo de condicionamento). Condições da SWASV: 4 mV (incremento de potencial); 50 mV (amplitude). ..... 41

**Figura 16.** (A) Registros de SWASV com correção de plano de fundo do estudo de faixa linear (10 a 70 µg L<sup>-1</sup> de Zn<sup>2+</sup>). (B) Curva analítica de concentrações crescentes de Zn<sup>2+</sup>. Condições experimentais: 1000 rpm (velocidade de agitação); 90 s (tempo de deposição); - 0,9 V (potencial de deposição); + 0,55 V (potencial de condicionamento); 90 s (tempo de condicionamento). Condições da SWASV: 50 mV (amplitude); 50 Hz (frequência); 4 mV (incremento de potencial). Tampão BR 0,04 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) usado como eletrólito suporte ..... 43

**Figura 17.** Dados de repetibilidade (n=10) obtidos a partir de medidas sucessivas de uma solução contendo 20 µg L<sup>-1</sup> de Zn<sup>2+</sup>. Condições experimentais: 1000 rpm (velocidade de

agitação); 90 s (tempo de deposição); - 0,9 V (potencial de deposição); + 0,55 V (potencial de condicionamento); 90 s (tempo de condicionamento). Condições da SWASV: 4 mV (incremento de potencial); 50 mV (amplitude); 50 Hz (frequência). Tampão BR 0,04 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) usado como eletrólito suporte.....44

**Figura 18.** (A) Registros voltamétricos para a quantificação de Zn<sup>2+</sup> na amostra de estruvita enriquecida com concentração muito baixa (10 µg L<sup>-1</sup>) e três adições de padrões de Zn<sup>2+</sup> de 10 µg L<sup>-1</sup> a 30 µg L<sup>-1</sup>. (B) Curva analítica respectiva. Condições experimentais: 1000 rpm (velocidade de agitação); 90 s (tempo de deposição); - 0,9 V (potencial de deposição); + 0,55 V (potencial de condicionamento); 90 s (tempo de condicionamento). Condições da SWASV: 50 mV (amplitude); 50 Hz (frequência); 4 mV (incremento de potencial). Tampão BR 0,04 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) usado como eletrólito suporte ..... 46

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho .....	27
<b>Tabela 2.</b> Parâmetros analíticos para a determinação de $Zn^{2+}$ por SWASV em solução tampão BR em pH 7,0 ( $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ ). .....	45
<b>Tabela 3.</b> Comparação da determinação de zinco por voltametria de redissolução catódica.....	48

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$a$	Amplitude
ASV	<i>Anodic stripping voltammetry</i>
DP	Desvio Padrão
$E_{\text{deposição}}$	Potencial de pré-concentração
$E_{\text{pa}}$	Potencial do pico anódico
$E_{\text{pc}}$	Potencial do pico catódico
$E_s$	Incremento de potencial
$f$	Frequência
ICP-MS	<i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i>
$I_{\text{pa}}$	Corrente de pico anódico
$I_{\text{pc}}$	Corrente de pico catódico
$I_{\text{pico}}$	Corrente de pico
$n$	Número de medida
R	Coefficiente de regressão Linear
$S$	Inclinação da reta ( <i>slope</i> )
SPEs	<i>Screen-printed electrodes</i>
SPGE	<i>Screen-printed gold electrode</i>
SPGE-BT	<i>Screen-printed gold electrode low temperature</i>
SWASV	<i>Square wave anodic stripping voltametric</i>
SWV	<i>Square wave voltammetry</i>
$t_{\text{deposição}}$	Tempo de deposição
$v$	Velocidade de varredura
$V_{\text{agitação}}$	Velocidade de agitação
$\Delta E_p$	Pulsos de potencial

## **1. Introdução**

### **1.1. Agricultura no Brasil**

Em meados da década de 60, o Brasil passou por uma grande transformação histórica, denominada “Revolução Verde”, com o propósito de aumentar a produção agrícola através do desenvolvimento de pesquisas em sementes, fertilização do solo e utilização de máquinas nos campos que aumentasse a produtividade [1]. Porém, com as novas técnicas implementadas à agricultura, objetivando uma melhor produtividade, surgiram novos problemas diante as práticas agrícolas entre eles a contaminação pelo uso excessivo de produtos agroquímicos como os agrotóxicos e fertilizantes sintéticos solúveis [2].

Devido aos problemas socioambientais causados pela agricultura moderna, algumas questões ambientais passaram a ser mais discutidas na sociedade. Diante as adversidades encontradas, durante a década de 80 a 90 foi implementado o conceito de sustentabilidade e defesa da agricultura familiar como segmento social fundamental na construção do desenvolvimento do meio rural [3]. Então, por meio desse conceito, passou-se a pesquisar alternativas de adaptação das variedades às restrições de cada ecossistema agrícola, de forma a buscar uma maior simplificação do ambiente agrícola por meio da sustentabilidade maximizando a produtividade, que seria a fundamentação básica da “Revolução Verde” [4]. Em razão da busca por sustentabilidade, a modalidade de agricultura familiar tem sido cada vez mais explorada nos últimos anos por sua agricultura orgânica, destacando-se pela qualidade dos alimentos produzidos, uma vez que também promove o equilíbrio ambiental, preserva a biodiversidade, os ciclos e as atividades biológicas do solo, além de proporcionar melhor qualidade de vida para a saúde humana [5].

### **1.2. Fertilizantes**

Os fertilizantes na legislação brasileira, têm como definição básica “qualquer tipo de substâncias minerais ou orgânicas, naturais ou sintéticas, aplicadas ao solo para fornecer um ou mais nutrientes essenciais para a planta”. Sua principal função é a

reposição de macro e micronutrientes do solo a cada colheita, com o objetivo de manter ou ampliar o potencial produtivo [6].

Em busca da sustentabilidade e produtividade no Brasil, os fertilizantes orgânicos tem sido a principal escolha dos agricultores quando se trata de substância fornecedora de nutrientes, pois devido a exigência por solos ricos em nutrientes, a cultura acaba correspondendo bem à adubação orgânica, em solos de clima tropical, no qual a mineralização da matéria orgânica é intensa. Conseqüentemente, o uso adequado dos fertilizantes é indispensável, visto que estes insumos precisam ser homologados pela legislação e seguir as regulamentações das entidades certificadoras de agricultura orgânica [7].

No Brasil, o setor responsável pelas normativas de tipificação, processamento, embalagens, distribuição, identificação, e de certificação para os produtos orgânicos de origem animal e vegetal é o Ministério da Agricultura [8]. Os fertilizantes orgânicos podem ser classificados em quatro categorias: simples, mistos, compostos e organominerais. Os fertilizantes orgânicos simples são provenientes de um produto natural de origem vegetal ou animal, contendo um ou mais nutrientes de plantas. Os fertilizantes orgânicos mistos são um produto de natureza orgânica resultante da mistura de dois ou mais fertilizantes orgânicos simples, contendo um ou mais nutrientes de plantas. Os fertilizantes orgânicos compostos não são naturais, pois são obtidos por meio de processos químicos, físicos, físico-químicos ou bioquímicos, sempre a partir de matéria orgânica, além disso, podem ser enriquecidos com nutrientes de origem mineral. A classe dos fertilizantes organominerais, representa aqueles que não passam por nenhum processo específico, são simplesmente o produto de uma mistura de fertilizantes orgânicos e minerais [9,10].

Destes fertilizantes citados, alguns são solúveis em água, como os quelatos, sulfatos, cloretos e nitratos, enquanto outros são insolúveis, mas disponíveis às plantas quando aplicados no solo: é o caso dos carbonatos, fosfatos, óxidos, entre outros. Porém, nesta mesma legislação brasileira, abre um precedente que pode estar sendo usado por diversos fabricantes subprodutos industriais que contenham micronutrientes, com teores totais mínimos exigidos pela legislação, mas com esses elementos não estando nas formas químicas com que se rotulam e previstas na legislação. Um exemplo de onde este artifício pode ser usado é a comercialização de zinco metálico sob o rótulo de óxido de zinco. Essas formas químicas não contempladas na legislação como fonte de micronutriente, como o zinco metálico, silicato de zinco e sulfeto de zinco, são de eficiência agrícola

duvidosa e, além disso, podem ter teores elevados de contaminantes que, com o passar do tempo, podem ser grandes poluentes dos solos, podendo afetar a colheita e a qualidade dos produtos, sendo de grande importância o monitoramento e a realização da quantificação desses contaminantes.

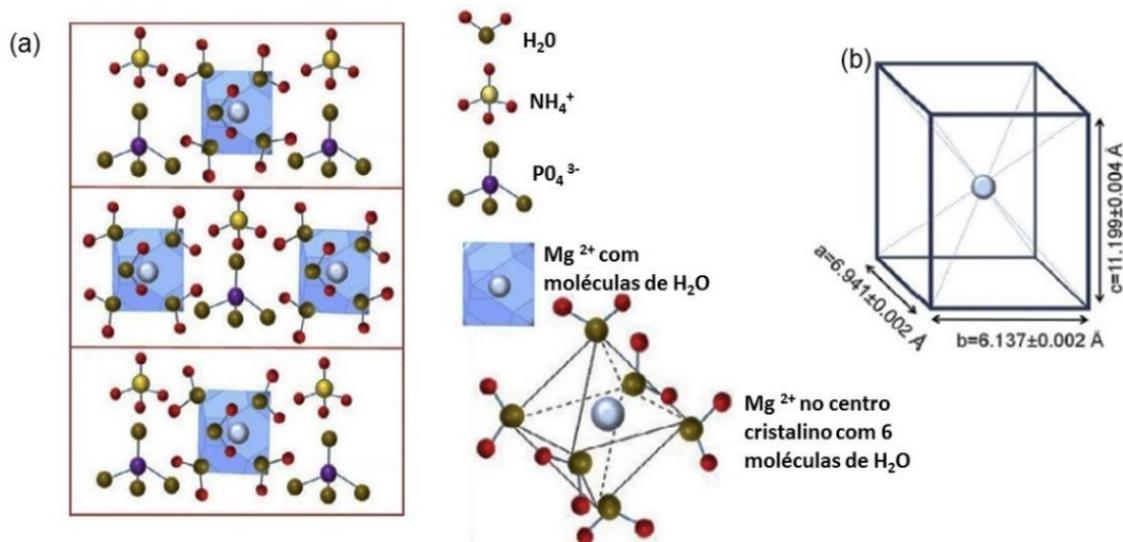
### 1.3. Estruvita

A estruvita é um fertilizante que foi identificado por volta de 1930, por gerar incrustações nas tubulações e nos equipamentos mecânicos de estações de tratamento de esgoto (ETEs) [11]. Tal problema ocasionava um incremento substancial dos custos de operação e manutenção devido ao maior consumo de energia, mão de obra e diminuição da capacidade do sistema. Além disso ocorre custos associados à substituição prematura dos equipamentos [12,13]. Porém, a estruvita é considerada uma boa fonte de fósforo e nitrogênio [14–16] por ser um fertilizante de liberação lenta. Sendo assim, sua utilização permite que as plantas possam assimilar os nutrientes antes que sejam lavados do solo, diminuindo, assim, a frequência de aplicação. Além disso, seu uso evita a adição de compostos não necessários às plantas, haja visto que em sua composição são encontradas concentrações de metais pesados muito menores que os fertilizantes fosfatados comerciais. Outro fator que torna o uso da estruvita como fertilizante orgânico bastante vantajoso é que sua aplicação disponibiliza simultaneamente fósforo, nitrogênio e magnésio no solo [17,18].

A estruvita, cientificamente conhecida como fosfato de amônio e magnésio hexahidratado ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ), é um mineral branco que se forma através da precipitação da urina (humana ou bovina) por meio da adição de óxido de magnésio [19].

Sua estrutura cristalina é composta por cristais ortorrômbicos brancos pontudos, curto-prismáticos, hemimórficos e com profundas reentrâncias [20], conforme indicado na Figura 1:

**Figura 1.** Estrutura cristalina da estruvita com seus respectivos (a) arranjos de grupos iônicos, e (b) dimensões de cristal de estruvita ortorrômbica.



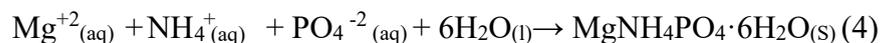
Primeiramente, o processo de precipitação ocorre por meio da reação de hidrólise da ureia (equação 1), principal fonte de nitrogênio da urina. Esta reação é catalisada pela enzima uréase (ureia amidohidrolase). Posteriormente, os íons amônio, na Equação (2), buscam o equilíbrio com a amônia aquosa, que, por sua vez, busca o equilíbrio com a amônia gasosa, como indicada na Equação (3). É em função da formação da amônia, (processo apresentado por meio das reações 1, 2 e 3), que ocorre o aumento do pH, e com isso ocorre a formação do precipitado.

As reações químicas envolvidas nesse processo de precipitação são descritas a seguir:



Devido a sua alta efetividade, taxa de reação, simplicidade e sustentabilidade ambiental, a precipitação de nitrogênio amoniacal pela formação de estruvita é uma alternativa válida na remoção de nutrientes de efluentes líquidos. Além disso, a presença de nitrogênio e fósforo em proporções definidas, agrega valor para aplicação como fertilizantes, uma estratégia viável, uma vez que a demanda global por nutrientes agrícolas nitrogenados se encontra em constante crescimento [21].

A equação genérica da reação de precipitação pode ser representada pela equação (4):



A estruvita é uma fonte de nutrientes de contaminação mínima, de fácil manuseio, transporte e armazenamento, além de oferecer alternativa simples, sem riscos potenciais à saúde, satisfaz critérios ecológicos para sua aplicação como fertilizante [22]. Contudo, Santos e colaboradores (2010) afirmam que uma das maiores fontes de contaminação do solo, ambientes aquáticos e flora acontece por meio de excrementos humanos e animais, ou seja, fezes e urina [23]. Deste modo, várias pesquisas estão sendo feitas em paralelo para avaliar as principais substâncias presentes na urina, e seus principais contaminantes [24–26], com destaque para os metais pesados, que podem ser liberados no meio ambiente [27].

#### 1.4. Zinco

O zinco (Zn) sempre foi um elemento mineral significativo para a agricultura, um metal pesado, classificado como um micronutriente. Quando disponível, é prontamente absorvido pelas plantas e culturas e desempenha um papel crítico em todos os organismos vivos. Está presente em vários sistemas enzimáticos, participando no metabolismo de proteínas, promovendo a síntese de RNA para a produção de proteínas e ao mesmo tempo participando na proteção do DNA [28–30]. No entanto, quantidades excessivas de Zn podem ser tóxicas e podem afetar negativamente a absorção de outros elementos. Por exemplo, o estresse de Zn pode reduzir a capacidade de enraizamento, o que é necessário para induzir o crescimento das plantas consideravelmente entre os diferentes tipos de plantas [31]. Fertilizantes podem ser uma fonte de Zn para plantas e culturas, porque a absorção ocorre principalmente através do solo [32], no entanto, quantidades não regulares de Zn em fertilizantes podem resultar em deficiências nutricionais ou efeitos tóxicos nas plantas.

Após a descoberta da essencialidade do Zn para as plantas, áreas extensas no mundo foram identificadas como tendo solos deficientes deste micronutriente para o crescimento adequado e desenvolvimento de plantas importantes para a agricultura. Solos arenosos e turfosos possuem baixas reservas de Zn [33]. Sua deficiência é comum entre as plantas cultivadas em solos calcários de alto pH, haja visto que o Zn é disponibilizado

através da adsorção à argila ou ao carbonato de cálcio [33]. Solos ricos em fósforo diminuem a solubilidade do zinco e isto pode resultar em sua deficiência nas plantas; este efeito é provavelmente encontrado em solos com grandes aplicações de fertilizantes fosfatados e com baixo teor de Zn [33]. Em solos encharcados, a deficiência de Zn ocorre devido à formação de compostos fracamente solúveis no rizosfera [33]. Esta é a base para a deficiência de Zn sendo a limitação nutricional mais importante nos rendimentos de arroz inundado em todo o mundo. Em 1972, a deficiência de Zn foi considerada uma das deficiências mais comuns de micronutrientes vegetais nos Estados Unidos [34]. Em 1990, uma pesquisa com 190 solos representativos de todo o mundo indicou que cerca de 49% deles eram deficientes em Zn [35]. Felizmente, a deficiência de Zn pode ser corrigida pelas aplicações no solo de sais inorgânicos solúveis, como sulfato de zinco [33].

Um indicativo que os teores de zinco no solo são deficientes pode ser fornecido pela ocorrência da deficiência deste micronutriente em humanos. Mapas publicados para solos deficientes em zinco e prevalência de sua deficiência em humanos são notavelmente similares [36]. Sua aplicação a culturas de arroz e trigo, proporciona um aumento significativo em sua concentração nos respectivos grãos, que são dois alimentos básicos importantes no mundo. O aumento da relação Zn / fitato nos grãos também aumenta a biodisponibilidade de Zn para humanos [37]. Além disso, o aumento da concentração de Zn no solo aumenta seu teor em raízes, leguminosas e vegetais folhosos. Infelizmente, fertilizantes contendo sais de zinco [37], muitas vezes não são acessíveis ou são de disponibilidade limitada em muitas partes do mundo. Além de diminuir o zinco na porção comestível das plantas, os solos com deficiência de zinco resultam em menor rendimento de grãos [37]. Os sinais mais característicos de deficiência nas dicotiledóneas são o crescimento raquítico e a diminuição do tamanho das folhas ou “pequena folha”. A clorose geralmente está associada a esses sinais de deficiência [38].

### **1.5. Métodos de determinação de Zinco**

Os métodos analíticos utilizados para a determinação de Zn são variados. Os métodos clássicos, como gravimetria, volumetria e outros, exigem tempo, elevado gasto de reagentes e recursos humanos intensivos, e os seus limites de detecção não respondem às exigências impostas na atualidade [39]. Assim, com o passar do tempo, estes métodos foram sendo substituídos por métodos instrumentais mais modernos como o de espectrometria de absorção atômica com chama, com forno de grafite e com geração de

hidretos, a espectrometria de emissão com plasma indutivo, a espectrometria de massa acoplada a plasma indutivo, entre outros. Esses equipamentos comumente fazem com que ocorra uma diminuição significativa do uso de reagentes, devido à automatização, e permitem que as escalas de concentração de elementos cheguem até níveis de ordem de grandeza de partes por milhão (ppm), partes por bilhão (ppb) ou até mesmo partes por trilhão (ppt). Porém, ao se escolher um método de análise apropriado para a caracterização da amostra em estudo é necessário levar em consideração os seguintes fatores [39]: (i) a quantidade de amostra disponível; (ii) a exatidão e precisão do método analítico; (iii) as interferências analíticas; (iv) possíveis contaminações; (v) tempo necessário para analisar cada amostra e (vi) o custo da análise de cada elemento por amostra. Ao levar em consideração esses aspectos, podemos afirmar que comparado as técnicas espectrométricas, as técnicas eletroanalíticas possuem um custo benefício mais baixo do que os métodos analíticos citados anteriormente, nos quais exigem alto investimento em equipamentos de custo elevado, além de empregar análises diretas com o mínimo de preparo de amostra, reduzindo assim possíveis interferentes.

A determinação de zinco em amostras de fertilizantes é realizada comumente por técnicas analíticas como espectrometria de emissão óptica induzida por micro-ondas (MIP OES) [40], espectroscopia de emissão atômica com plasma de micro-ondas (MIP AES)[41], espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) [42,43], fluorescência de raios X de reflexão total (TXRF) [44], espectroscopia de ruptura induzida por laser (LIBS) [45]. Porém essas técnicas trazem alguns inconvenientes como um alto custo, por serem equipamentos de alta performance, uma necessidade de mão de obra altamente qualificada e treinada para o manuseio desses equipamentos e além de dificultar análises in loco, por serem equipamentos mais robustos. Assim os métodos eletroquímicos vêm ganhando destaque entre os pesquisadores devido à sensibilidade comparável aos métodos espectrométricos, além de proporcionar vantagens relevantes que incluem fácil miniaturização (redução da quantidade de amostras e reagentes), instrumentação portátil e de menor custo além da possibilidade de análises diretas com a preparação mínima da amostra (diluição simples). Os eletrodos impressos (SPE) desempenham um papel fundamental no desenvolvimento de métodos eletroquímicos porque são produzidos em larga escala (eletrodos descartáveis) e possuem uma configuração na qual os três eletrodos (eletrodo de trabalho, referência e auxiliares) são impressos em um único eletrodo para a miniaturização do sistema e para um melhor desempenho de análise em tempo real e de

campo. [46–48]. Diferentes eletrodos impressos foram usados para a determinação de Zn em várias amostras, como suor humano [49], alimentos [50], água do mar [51], soro humano [52,53], amostras de água [54–59] e ervas [60]. Técnicas eletroanalíticas como voltametria de onda quadrada (SWV) e voltametria de redissolução anódica (ASV) foram utilizadas para determinação do metal nas amostras citadas. No entanto, nenhum trabalho até o momento relatou a determinação de Zn em amostras de fertilizantes utilizando eletrodos impressos comerciais não modificados.

## 1.6. Técnicas eletroanalíticas

As técnicas voltamétricas são um tipo de técnica eletroanalítica que vem sendo cada vez mais utilizada em várias áreas distintas como medicina, bioquímica, biologia molecular, química ambiental e físico-química, com o objetivo de se obter informações intrínsecas da matéria [61]. A utilização desta técnica possibilita o estabelecimento de relações diretas entre a concentração do analito e alguma propriedade elétrica como corrente, potencial, condutividade, resistência ou carga. São metodologias de análises rápidas e diretas, de baixo custo e com menor influência de interferentes, viabilizando o seu uso *in loco* de maneira eficaz e menos dispendioso [62]. Baixos limites de detecção também são destaques nesta técnica, resultante tanto dos métodos de pré-concentração quanto de modos de aquisição de sinal que proporcionam baixo sinal de fundo, entre outros [63,64].

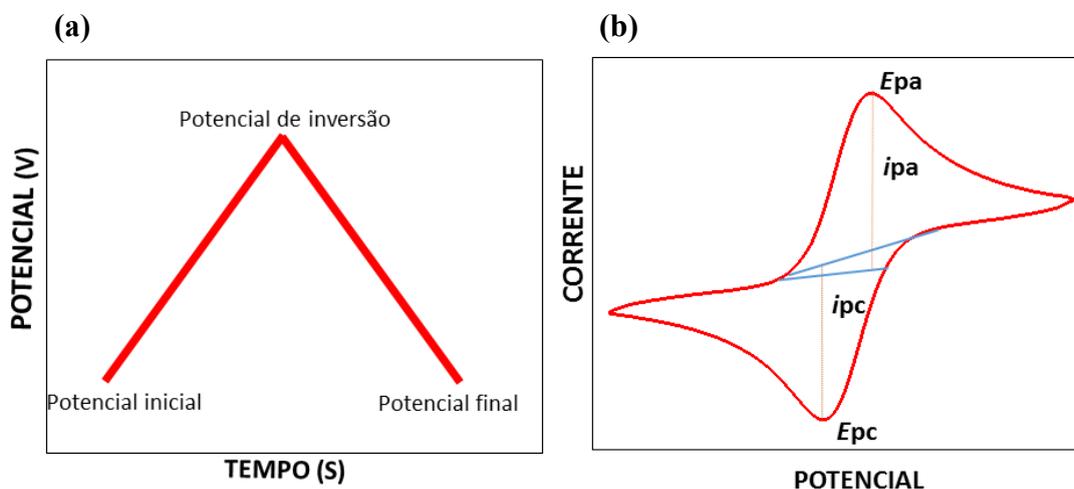
### 1.6.1. Voltametria cíclica

Dentre as técnicas eletroanalíticas existentes, destaca-se as de voltametria, que constituem um grupo de métodos que são obtidos através de medidas de corrente em função de uma varredura de potencial aplicado no sistema em questão. A eficácia desta técnica está relacionada com o fato da velocidade em que as informações são processadas sobre a cinética de reação *redox*, de reações heterogêneas de transferências de elétrons e sobre reações químicas acopladas a processos adsorptivos [65].

No caso em particular da voltametria cíclica, a resposta de um eletrodo inerte é mudada de acordo com um potencial de onda que varia, de forma linear, até que um seja atingido um valor máximo e, neste ponto, a varredura seja invertida e o potencial volte ao

valor mínimo, inicial. Os valores de potencial máximo e de potencial mínimo são comumente chamados de potenciais de inversão [66]. A resposta do eletrodo é dada em forma de voltamograma, que dependerá do tipo de mecanismo *redox* que o composto sofre para traçar seu perfil voltamétrico. A Figura 2a mostra uma representação do potencial aplicado em função do tempo de um eletrodo estacionário cuja a solução é mantida em repouso. Quando se aplica um potencial para regiões positivas, ocorre um aumento de potencial até atingir-se o potencial de inversão, em que posteriormente ocorrerá uma queda do potencial até atingir o valor aplicado inicialmente. Quando é aplicado um valor de potencial em regiões mais negativas ocorre a redução do composto em solução, obtendo um pico de corrente proporcional à concentração do analito. Ao atingir o potencial aonde ocorre a reação de redução de interesse, o mesmo é varrido no sentido inverso até o valor inicial. Se houver o caso de uma reação reversível, os produtos gerados em sentido direto (e estiverem próximos à superfície do eletrodo) serão oxidados, gerando um pico simétrico ao pico de redução, como mostrado na Figura 2b. O perfil do voltamograma gerado dependerá do tipo de reação *redox* em que o composto irá sofrer no eletrodo, o que faz da voltametria cíclica uma ferramenta seletiva para estudos de mecanismos mais minuciosos [66].

**Figura 2.** (a) Perturbação aplicada no ET e (b) resposta na forma de voltamograma cíclico (E vs i).



Na voltametria cíclica, os principais parâmetros que devem se levar em consideração são: o potencial catódico ( $E_{pc}$ ); o potencial do pico anódico ( $E_{pa}$ ); a corrente de pico catódico ( $I_{pc}$ ); a corrente de pico anódico ( $I_{pa}$ ) e carga [66].

Com base em um voltamograma, é possível identificar informações sobre as reações de oxidação/redução, os potenciais em que ocorrem os processos de transferência de elétrons para a análise de reversibilidade das reações *redox*, bem como na detecção de interferentes e nas análises de produtos formados no processo de uma reação [65].

### 1.6.2. Voltametria de onda quadrada

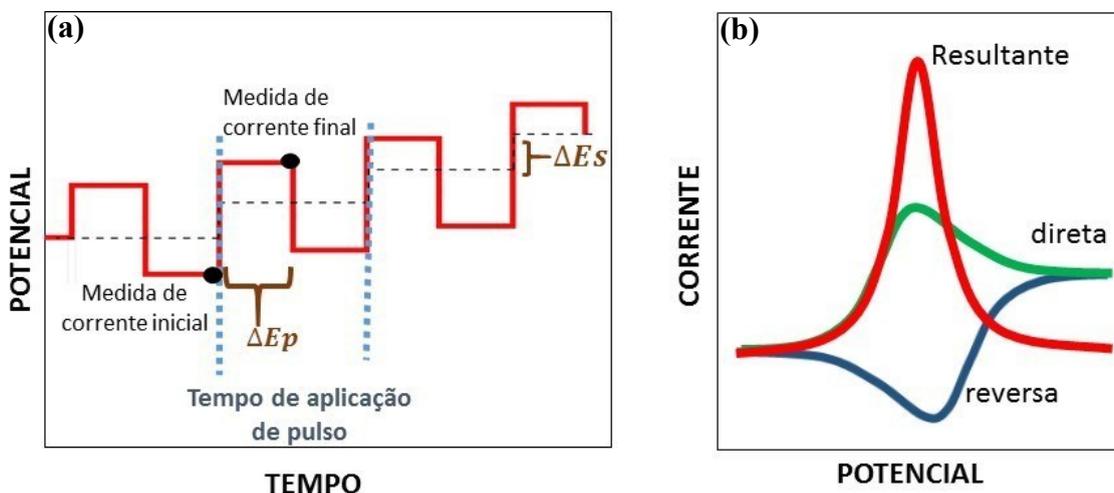
A voltametria de onda quadrada (do inglês *Square Wave Voltammetry*, SWV), surgiu na década de 50 devido aos estudos de Baker e Jenkins, baseados em pesquisas anteriores desenvolvidas por Breyer, Gutman e Hacobian que trabalhavam com correntes amperométricas de modo alternado, ao invés de contínuo, para as medidas voltamétricas [67]. A utilização da técnica era limitada pela tecnologia eletrônica da época, porém com o progresso tecnológico e digital, ela passou a ser incorporada nos polarógrafos a partir dos anos 80, principalmente em sua forma de varredura rápida.

A SWV pode ser utilizada para realizar experimentos de um modo bem mais rápido do que a técnica de pulso diferencial, com sensibilidade semelhante ou um pouco melhor, pois aqui também ocorrem compensações da corrente capacitiva [65,66,68–71]

A programação de potencial usada na voltametria de onda quadrada é realizada na forma de uma escada, no qual os pulsos de potencial ( $\Delta E_p$ ) contendo a mesma amplitude são aplicados a uma escada de potenciais de alturas e período constantes. Os sinais de corrente são medidos ao final dos pulsos diretos (catódico) e reverso (anódico), onde se obtém um sinal de pico de posição, altura e largura característicos do analito avaliado.

Nesta técnica a variação de potencial é realizada na forma de uma escada, conforme mostra a Figura 3a, pois os pulsos de potencial ( $\Delta E_p$ ) de mesma amplitude são sobrepostos a uma escada de potencial constante ( $\Delta E_s$ ). Ao final dos pulsos direto e reverso é realizado a medição das correntes, originando um pico simétrico com posição, largura e altura característicos do sistema avaliado [69].

**Figura 3.** (a) Forma de aplicação do potencial na voltametria de onda quadrada. (b) Voltamograma esquemático de onda quadrada.



Nesta técnica, temos várias vantagens apresentadas em relação as outras técnicas eletroanalíticas, pois fornece melhores resultados quanto a intensidade de corrente e perfil voltamétrico, já que a corrente faradaica pode ser coletada em um intervalo de tempo adequado para um grande decaimento da corrente capacitiva [66,69]

### 1.6.3. Voltametria de redissolução

Normalmente, as técnicas de eletroanálise permitem determinações analíticas da ordem de  $10^{-7}$  a  $10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>. Entretanto, atualmente tem-se trabalhado muito com análises em níveis traços da matéria, sendo necessário chegar a limites abaixo de  $10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>, o que não se conseguiria apenas com as medidas voltamétricas usuais [66].

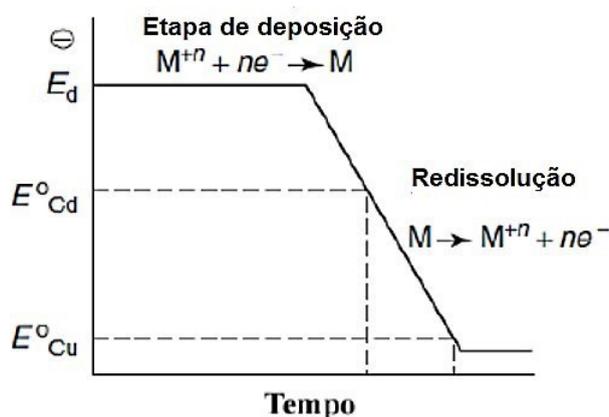
Uma possibilidade para resolver este problema é a utilização de processos de pré-concentração do analito a ser analisado, de maneira com que a corrente faradaica possa aumentar e chegar-se a limites de detecção inferiores a  $10^{-7}$  -  $10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>. A vantagem desse processo na análise voltamétrica é a capacidade de efetuar essa pré-concentração no próprio eletrodo de trabalho, sendo bastante fácil e conveniente a sua utilização [72]. Um dos métodos voltamétricos que utiliza processos de pré-concentração é a voltametria de redissolução anódica (do inglês, *anodic stripping voltammetry*, ASV), que é muito utilizada por sua principal característica de reduzir significativamente o limite de detecção ao reoxidar os metais concentrados no eletrodo de trabalho durante a etapa de eletrodeposição [70].

A ASV, exibe uma alta seletividade e detectabilidade devido a sua etapa de pré-concentração. Os metais nesta etapa da técnica são submetidos à um potencial constante sob agitação continua da solução, o que irá favorecer a convecção das espécies de interesse até a superfície do eletrodo de trabalho por um período de tempo controlado [66]. A deposição ocorre na superfície de um eletrodo mediante a aplicação de um potencial negativo com energia suficiente para reduzir o metal, no caso, a redução do íon metálico ( $M^{n+}$ ), formando amálgama  $M(Hg)$  para um eletrodo de mercúrio (Equação 7) ou, para eletrodos sólidos, depositando-se na superfície do eletrodo formando um filme metálico ( $M$ ), tais processos, estão relacionadas as seguintes equações:



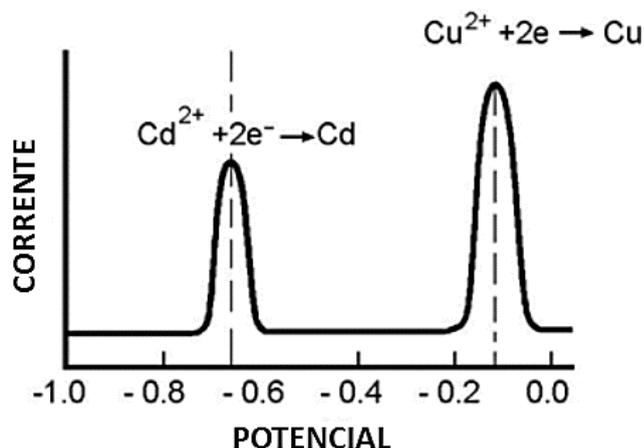
Posteriormente à deposição dos metais no eletrodo de trabalho, a agitação é interrompida e mantida em repouso por alguns segundos para promover o equilíbrio entre o metal depositado e a superfície do eletrodo. Quando o potencial de oxidação e redução é atingido é realizado uma varredura para promover a redissolução anódica das espécies que são encontradas na superfície do eletrodo (Equação 8), registrando assim um pico de corrente proporcional à concentração. Nesta segunda etapa da técnica, a detecção é feita por alguma técnica voltamétrica, para assim obter um perfil voltamétrico do analito em questão [66,73,74]. Todas as etapas envolvidas no processo de redissolução anódica são mostradas na Figura 4.

**Figura 4.** Etapas envolvidas na voltametria de redissolução anódica.



A Figura 5 apresenta um exemplo de voltamograma que corresponde à oxidação (redissolução) dos metais que estavam presentes na amálgama, com suas respectivas informações qualitativas em função dos valores de potencial de pico. De maneira geral, o comportamento exato que regula a forma do voltamograma obtido depende do tipo de eletrodo de trabalho e da forma de voltametria empregada, mas em todos os casos, a corrente de pico é proporcional ao tempo de deposição e à concentração do metal podendo atingir limites de detecção de concentrações a nível de  $10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup> (região nanomolar). Entretanto, quando a voltametria de redissolução anódica é associada com onda quadrada (do inglês *Square Wave Anodic Stripping Voltametric*, SWASV) ela pode atingir detecção de concentrações a nível de  $10^{-12}$  mol L<sup>-1</sup>, sendo assim, tornou-se uma alternativa promissora na análise de metais traço, uma vez que a deposição da substância na superfície do eletrodo de trabalho permite a detecção de menores concentrações de analito [66,74,75].

**Figura 5.** Voltamograma de redissolução para mistura Cd e Cu.



### 1.7. Eletrodos Impressos (SPE's)

Com o intuito de aprimorar ainda mais a sensibilidade da SWASV, nos últimos anos os eletrodos impressos (do inglês *screen-printed electrodes*, SPEs) passaram a ser empregados como alternativa aos eletrodos convencionais. Os SPE's podem ser produzidos em diferentes tintas condutoras em plásticos, materiais têxteis ou substratos cerâmicos. Inicialmente, para aumentar a condutividade elétrica do eletrodo impresso, a primeira camada pode ser um metal condutor (Au, Pt ou Ag) aplicada sobre o SPE's. Subsequentemente, são impressos sobre o eletrodo, em geral, uma configuração de três eletrodos impressos (trabalho, auxiliar e referência), que são impressos usando diferentes

padrões de tela e camada tratadas por aquecimento para ocorrer a solidificação desses eletrodos[47].

**Figura 6.** Imagem de um SPE.



**Fonte:** Adaptado da Dropsens [94].

Esses eletrodos apresentam um menor custo em relação aos eletrodos convencionais, boa reprodutibilidade, não sofrem envenenamento, não necessitam de pré-tratamento. Além disso, há possibilidade de utilizar diversos materiais (carbono, prata, ouro, platina) em sua construção, assim como realizar modificações químicas de sua superfície com intuito de aumentar sua sensibilidade e seletividade [80,81].

Nesse sentido, milhares de estudos envolvendo SPEs estão sendo desenvolvidos em diversas áreas do conhecimento, dentre elas podemos destacar meio ambiente, biotecnologia e alimentos. Além disso, sua aplicabilidade envolve tanto compostos orgânicos quanto inorgânicos em diferentes matrizes, tais como água, urina e sangue [80,82,83]. Atualmente, a literatura apresenta mais de quatro mil trabalhos aplicando SPEs, conforme indicado pelo portal periódico CAPES.

Com base nas informações supracitadas nota-se que as técnicas eletroanalíticas são amplamente empregadas no desenvolvimento de metodologia de análises diretas, visto que apresentam respostas rápidas, com baixo custo, e com menor influência de interferentes [84]. Sendo assim, o atrelamento da técnica SWASV com os SPEs surge como alternativa eficaz para determinação de metais traços em urina e estruvita. É válido ressaltar que é de suma importância o controle de qualidade deste insumo a fim de garantir seu uso como fertilizante na agricultura orgânica sem contaminar o solo e os alimentos orgânicos produzidos.

## 2. Objetivo

O principal objetivo desse trabalho foi desenvolver, otimizar e aplicar uma metodologia eletroanalítica de baixo custo para realizar o monitoramento da concentração de Zn em estruvita produzida a partir de urina humana ou bovina. Para isso, os seguintes objetivos específicos foram realizados:

- Otimizar e caracterizar os parâmetros responsáveis pelo desempenho analítico dos SPE's empregados e das metodologias propostas.
- Desenvolver uma metodologia eletroanalítica para a determinação de Zn em estruvita.
- Aplicar o método desenvolvido em amostra real de estruvita.

## 3. Procedimento Experimental

### 3.1. Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho apresentado foram de grau analítico, portanto não houve a necessidade previa de purificação (Tabela 1). As soluções foram preparadas com água deionizada de alta pureza ( $R \geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ) obtida de um sistema de purificação de água Milli Q com osmose reversa (Millipore, Bedford, MA, USA).

**Tabela 1.** Reagentes utilizados no desenvolvimento do trabalho

Reagentes	Teor	Procedência
Ácido Acético glacial	99.7% (m/v)	Rio de Janeiro (Brasil), Vetec
Ácido Bórico	99.5% (m/v)	Darmstadt (Alemanha), AppliChem
Ácido Fosfórico	85% (m/v)	Diadema (Brasil), Synth
Solução Padrão de Zn	1000 mg L <sup>-1</sup>	Jacareí (Brasil), Quimlab

Fonte: próprio autor

A amostra de estruvita foi obtida do Núcleo de Bioengenharia Aplicada ao Saneamento da Universidade Federal do Espírito Santo, onde foi processada por um reator com capacidade de 450 L de urina, acoplado a uma bomba centrífuga utilizada para misturar a solução de óxido de magnésio. Em nossos estudos, 60 mg de estruvita foram dissolvidos em 100 mL de 0,05 mol L<sup>-1</sup> em tampão BR.

## **3.2. Instrumentação e eletrodos**

### **3.2.1. Instrumentação**

Todos os registros eletroquímicos foram conduzidos usando um potenciostato  $\mu$ Autolab tipo III (Metrohm Autolab, Utrecht, The Netherlands), interfaceado à um computador com sistema operacional Windows 10®, juntamente a um agitador magnético modelo 728 (Metrom®, Herisau, Suíça). Um cabo conector (DRP-CAC) adquirido da Dropsens® foi necessário para efetivar a interface entre o potenciostato e o SPGE. Além disso foi feita uma adaptação de uma célula eletroquímica de 10 mL para SPGE (DRP-220BT) adquiridos da DropSenses®(Oviedo, Espanha). A Figura 6 apresenta o sistema descrito anteriormente. Para a realização do estudo de pH, foi utilizado um potenciostato portátil DropSenses®  $\mu$ STAT200 (Oviedo, Espanha).

**Figura 6.** Adaptação de uma célula eletroquímica de 10 mL para SPGE.

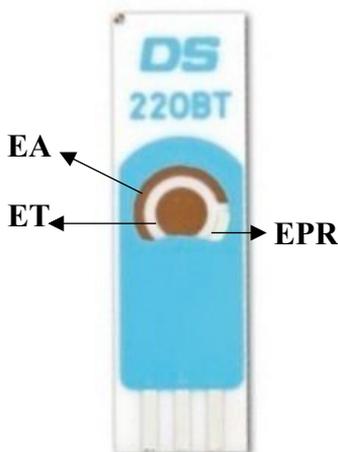


Fonte: Adaptado de [85]

### 3.2.2. Eletrodos

Para o desenvolvimento do trabalho foram utilizados três eletrodos impressos em uma configuração planar (trabalho, auxiliar e pseudo-referência) em diferentes materiais de impressão e substratos. O eletrodo impresso de ouro (SPGE), eletrodo de trabalho, foi fabricado com baixa temperatura de cura de tinta (SPGE-BT), com rugosidade média de 2,10  $\mu\text{m}$ , segundo o fabricante. O SPGE-BT foi fabricado em substrato cerâmico com um diâmetro de 4 mm. O contra eletrodo e o eletrodo pseudo-referência são de ouro e prata, respectivamente. Uma camada isolante resistente a solventes orgânicos foi impressa sobre o sistema de 3 eletrodos de tal maneira que apenas os contatos elétricos ficassem expostos. A Figura 7 representa o eletrodo descrito acima.

**Figura 7.** SPGE resistente a solventes orgânicos. ET: eletrodo de trabalho; EPR: eletrodo pseudo-referência, EA: eletrodo auxiliar.



Fonte: Metrohm.com

A ativação do eletrodo impresso de ouro antes da análise (eletrodos novos) foi realizado de acordo com procedimentos descritos anteriormente [86–88]. A estabilização da linha base foi obtida por meio de voltametria cíclica (10 ciclos) de uma faixa de potencial de 0.0 a +0.6V (*vs* pseudo-referencia) com velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  em eletrólito tampão Britton-Robinson (BR)  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0). A escolha desse intervalo de potencial foi feita de acordo com estudos preliminares usando voltametria cíclica.

## 4. Resultados e discussões

### 4.1. Otimizações

#### 4.1.1. Estudo de pH

Como previamente relatado na literatura, a utilização de ASV com um microeletrodo ( $10 \mu\text{m}$  de diâmetro) de ouro apresentou um baixo limite de detecção para zinco, no qual a maior resposta analítica foi obtida em valores de pH entre 6,5 e 7,5 (usando soluções tamponadas)[89]. Considerando este estudo prévio, condições similares de eletrólito foram avaliadas para determinação de zinco na amostra de estruvita.

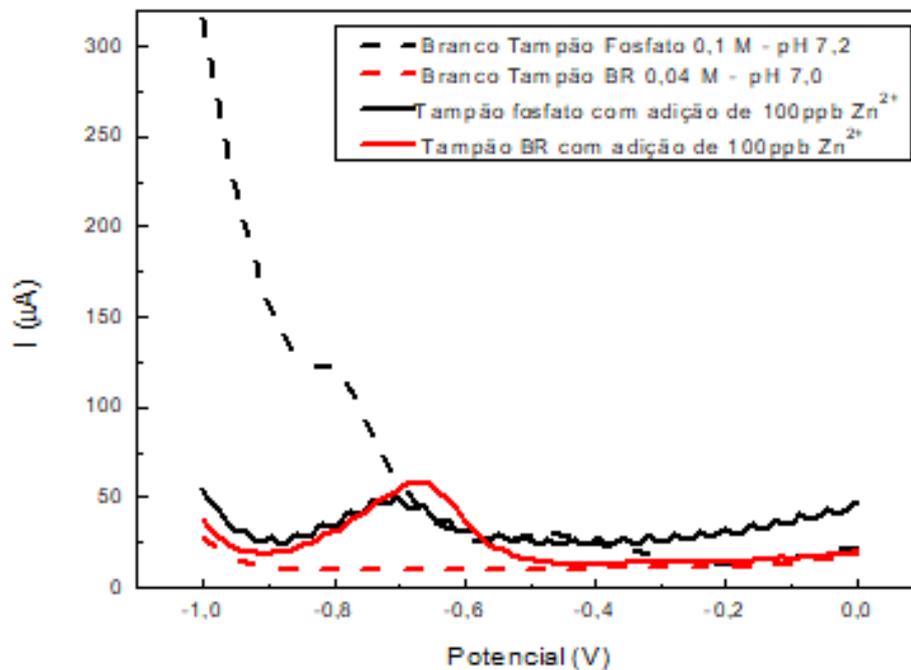
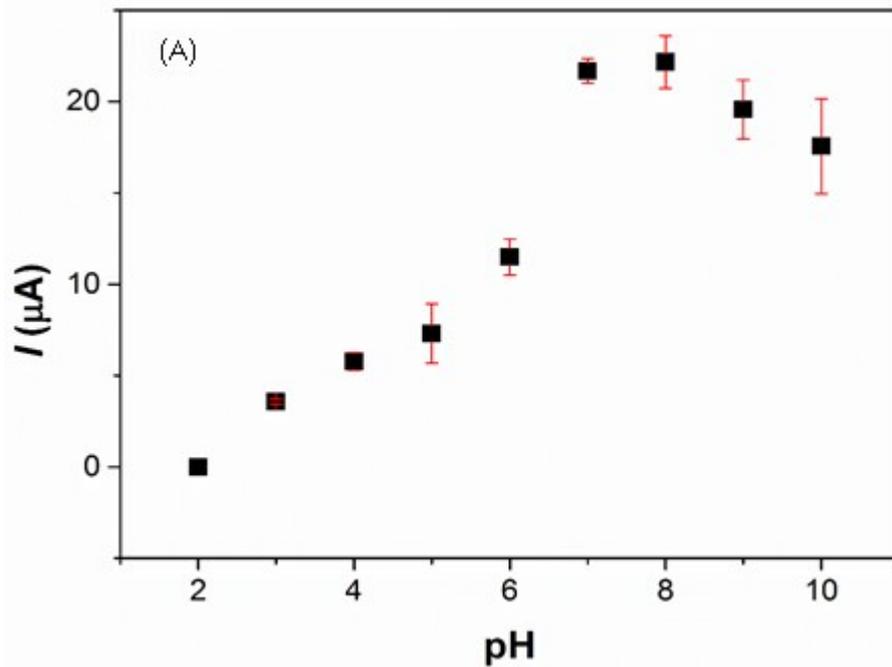
Com a finalidade de avaliar o efeito do pH na resposta analítica do zinco, realizou-se um estudo variando o mesmo em uma faixa entre 2 e 10, utilizando como eletrólito

suporte uma solução 0,04 mol L<sup>-1</sup> de tampão BR. Observa-se na Figura 8B que o sinal analítico teve um aumento expressivo a partir da solução tampão cujo o pH é 6. O pH escolhido foi o 7, devido ao alto sinal analítico e ao baixo desvio padrão apresentado. É possível notar que em soluções mais ácidas (pH ≤ 5) o sinal analítico é menor provavelmente devido a reação de evolução de hidrogênio, que pode competir com a redução de Zn no eletrodo de ouro e, conseqüentemente, ocorre uma diminuição do sinal analítico. Por outro lado, para soluções mais alcalinas, também é possível notar uma diminuição do sinal de Zn, isso pode ser atribuído à formação de compostos insolúveis como Zn(OH)<sub>2</sub>, Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Zn<sub>4</sub>(OH)PO<sub>4</sub> ou Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> [90].

Escolhido o melhor pH da solução tampão (7), foi realizado um estudo para a escolha do melhor eletrólito suporte (Figura A). Sendo assim, tampão fosfato e BR em pH 7, foram comparados frente a melhor linha de base e maior sinal analítico. De acordo com a Figura 8b, o tampão BR apresentou maior sinal analítico e menor corrente de fundo, indicando uma maior sensibilidade. Portanto, este meio foi escolhido para a realização dos trabalhos subsequentes.

Nas análises foi apresentado um pico na região perto de 0,0V, o qual não é atribuído ao metal estudado. Estudos reportados na literatura [91] mostraram que a presença deste pico está relacionado com uma contaminação do eletrodo de trabalho devido a presença de prata que é encontrada no eletrodo de pseudo-referência.

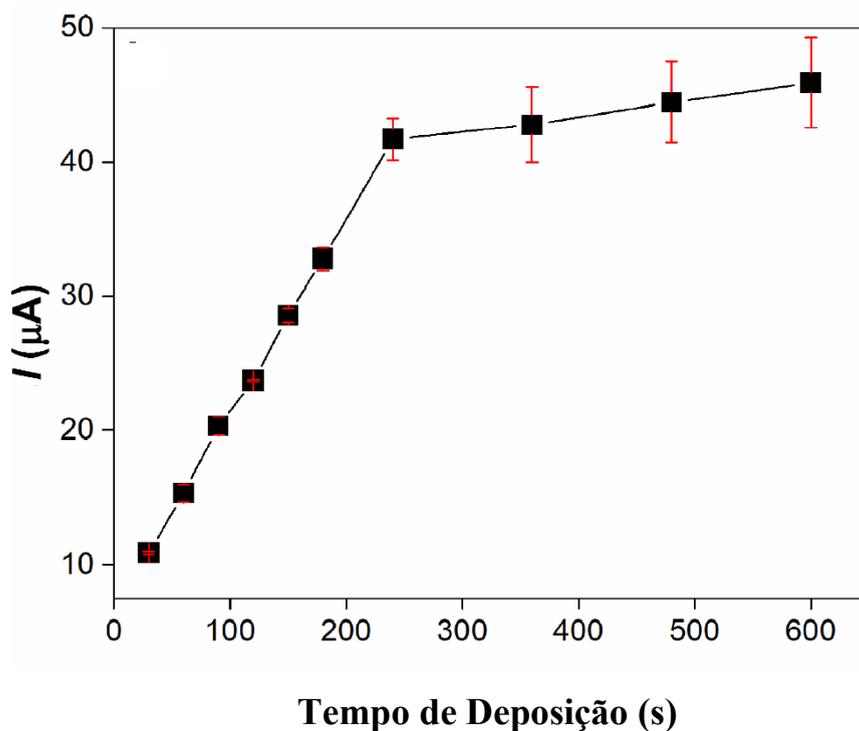
**Figura 8.** (A) Registros voltamétricos para a escolha do melhor tampão em pH 7,0. Condições experimentais em (A) e (B):  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  (concentração de  $\text{Zn}^{2+}$ ); 1000 rpm (velocidade de agitação);  $-0,9 \text{ V}$  (potencial de deposição); 90 s (tempo de deposição);  $+0,55 \text{ V}$  (potencial de condicionamento); 90 s (tempo de condicionamento). Condições da SWASV: 8 mV (incremento de potencial); 50 Hz (frequência); 50 mV (amplitude). (B) Gráfico da área de pico vs pH.



#### **4.1.2. Estudo do tempo de deposição**

O tempo de deposição foi variado com o objetivo de investigar se a detectabilidade é melhorada com um tempo de deposição maior. Foram realizados estudos na faixa de 30 a 240s em meio tampão BR 0,04 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) previamente otimizado. É possível observar um crescimento praticamente linear da corrente de pico (Ip) em função do aumento do tempo de deposição. Entretanto, no tempo de 90 segundos, foi obtido um valor satisfatório Ip, com um bom perfil voltamétrico. Sendo assim, este tempo foi escolhido como tempo de pré-concentração, pois além das características citadas anteriormente, ele proporciona uma melhor frequência analítica. O tempo de deposição igual a 120 segundos também apresenta características semelhantes ao tempo escolhido, contudo a escolha do tempo de 120 segundos levaria a uma menor frequência analítica, uma vez que a mesma é diminuída utilizando-se um maior tempo de deposição. A Figura 9 apresenta os dados obtidos deste estudo.

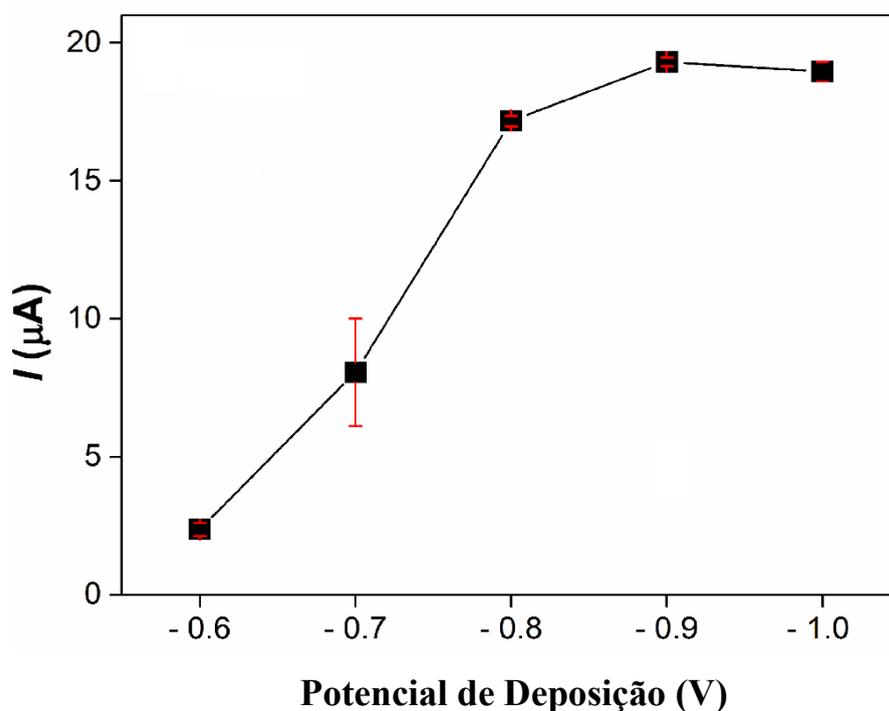
**Figura 9.**  $I_p$  vs tempo de deposição (30 a 240 s) em meio de tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) (eletrólito suporte) contendo  $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Zn}^{2+}$ . Condições experimentais: 1000 rpm (velocidade de agitação); - 0,9 V (potencial de deposição); + 0,55 V (potencial de condicionamento); 90 s (tempo de condicionamento). Condições da SWASV: 8 mV (incremento de potencial); 50 Hz (frequência); 50 mV (amplitude).



#### 4.1.3. Estudo do Potencial de deposição

Para otimizar o potencial de deposição, foi avaliado um intervalo de potencial entre -0,6 e -1,0 V. Conforme o resultado mostrado na Figura 10, observa-se que ocorreu um aumento pronunciado no  $I_p$  até o potencial de deposição de -0,8V. Sendo assim, o potencial de -0,9 V foi selecionado levando-se em consideração a maior resposta analítica e que utilizando este potencial, em testes subsequentes, foi obtido um baixo desvio padrão e um melhor perfil voltamétrico. Potenciais mais negativos que -1,0 V não foram estudados devido a possibilidade de ocorrência de reações de evolução de hidrogênio na superfície do eletrodo, causando interferência na deposição do analito estudado.

**Figura 10.**  $I_p$  vs potencial de deposição (-1,0 a -0,6 V) em meio de tampão BR 0,04 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) (eletrólito suporte) contendo 50 µg L<sup>-1</sup> de Zn<sup>2+</sup>. Condições experimentais: 1000 rpm (velocidade de agitação); 90 s (tempo de deposição); + 0,55 V (potencial de condicionamento); 90 s (tempo de condicionamento). Condições da SWASV: 8 mV (incremento de potencial); 50 Hz (frequência); 50 mV (amplitude).



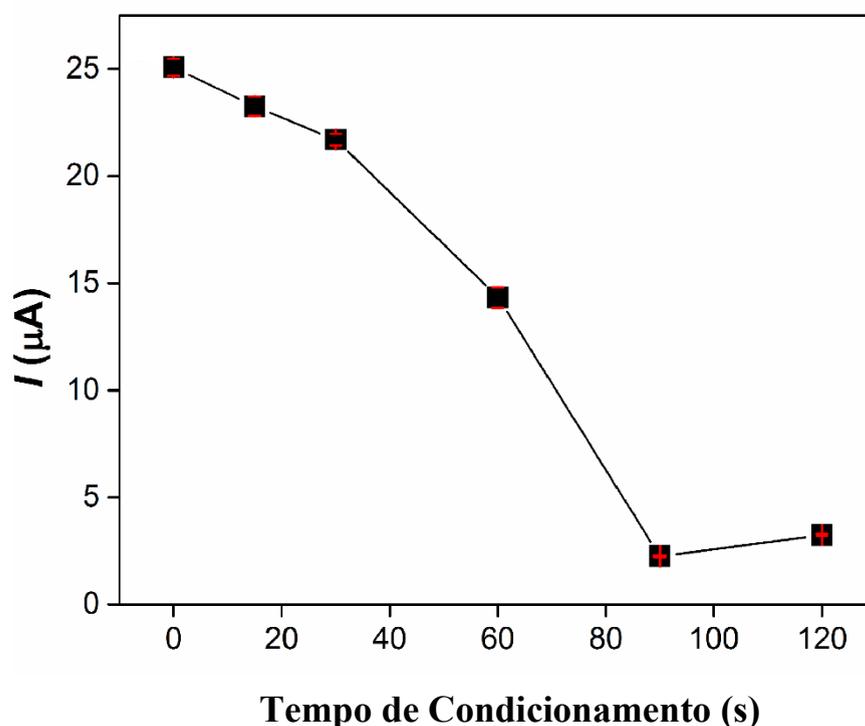
#### 4.1.4. Estudo da etapa de condicionamento

A etapa de condicionamento também foi avaliada. Esta etapa tem uma grande importância no trabalho, uma vez que o Zn depositado na etapa de pré-concentração pode não redissolver de forma integral para a solução. Isto pode levar a uma passivação dos sítios do eletrodo, levando a medidas irreprodutíveis.

Primeiramente, foi realizado um estudo do tempo de condicionamento entre 0 e 120 segundos, os resultados obtidos são mostrados na Figura 11. É possível notar que houve uma queda expressiva no  $I_p$  quando foi utilizada limpeza até o tempo de 90 segundos, e que praticamente não houve mudança no  $I_p$  nos tempos de 90 segundo e 120 segundos. Sendo assim, visando uma maior frequência analítica, o tempo de 90 segundos

foi escolhido. Estes resultados estão de acordo com dados previamente publicados na literatura [90].

**Figura 11.**  $I_p$  vs tempo de condicionamento (0 a 120 segundos) em meio de tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) (eletrólito suporte) contendo  $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Zn}^{2+}$ . (B). Condições experimentais: 1000 rpm (velocidade de agitação); 90 s (tempo de deposição); - 0,9 V (potencial de deposição); + 0,55 V (potencial de condicionamento). Condições da SWASV: 8 mV (incremento de potencial); 50 Hz (frequência); 50 mV (amplitude).



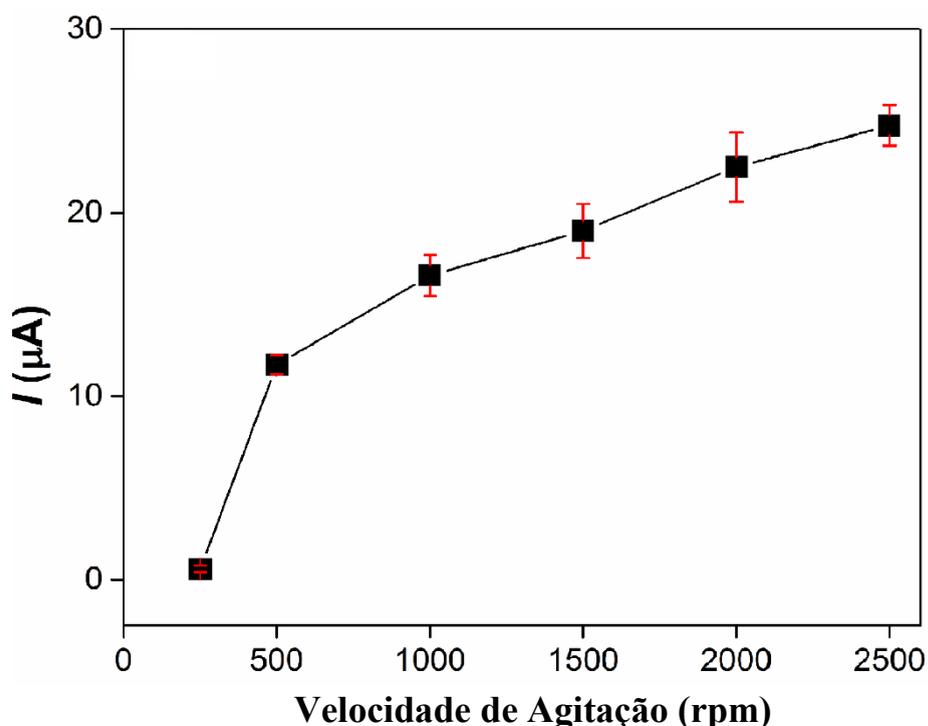
Para o potencial de condicionamento entre as medidas, foi utilizado o potencial de +0,55 V. Esse valor foi empregado com base em estudos feitos anteriormente na literatura [90], concluindo-se que esse potencial foi o suficiente para completa remoção de Zn do eletrodo utilizado.

#### 4.1.5. Estudo da velocidade de agitação

Para análises utilizando a técnica de ASV, utiliza-se agitação magnética visando o aumento de transporte de massa do analito em direção a superfície do eletrodo durante o período de deposição, melhorando assim a detectabilidade do metal.

A Figura 12, apresenta resultados obtidos para os estudos de velocidade de agitação no intervalo de 250 a 2500 rpm, utilizando uma barra magnética. Os testes foram realizados em BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) na presença de  $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Zn}^{2+}$ . Nota-se um substancial aumento de corrente a partir de 500 rpm. É possível notar que não ocorreu um aumento significativo no  $I_p$  quando foi utilizado velocidades de agitação superiores a 1000 rpm. Portanto, o valor de 1000 rpm foi escolhido como o ideal para os estudos subsequentes.

**Figura 12.**  $I_p$  vs velocidade de agitação (250 a 2500 rpm) em meio de tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  (pH 7,0) (eletrólito suporte) contendo  $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Zn}^{2+}$ . Condições experimentais: 90 s (tempo de deposição); - 0,9 V (potencial de deposição); + 0,55 V (potencial de condicionamento); 90 s (tempo de condicionamento). Condições da SWASV: 8 mV (incremento de potencial); 50 Hz (frequência); 50 mV (amplitude).



#### 4.2. Otimização dos parâmetros que influenciam na SWV

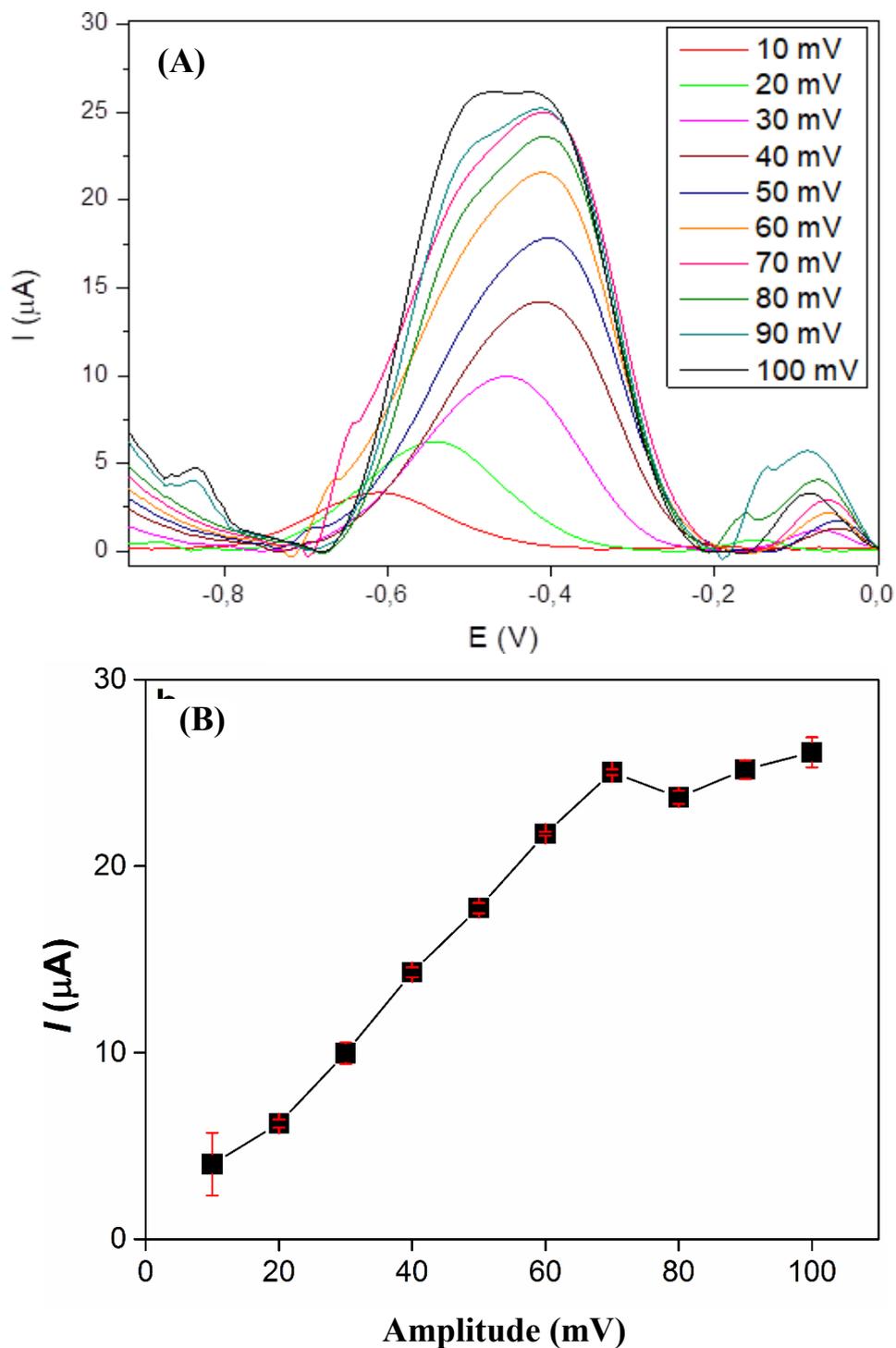
Para a otimização dos parâmetros que influenciam na SWV, as variáveis frequência, incremento de potencial e amplitude foram avaliados após a criteriosa otimização dos parâmetros da ASV. Estes parâmetros controlam a forma em que irá ocorrer o processo faradaico na superfície do eletrodo, e tais mudanças são notadas nas

características do sinal analítico obtido principalmente em relação a sensibilidade e a resolução [69]. Baseando-se na melhor resposta analítica (maiores correntes e menores desvios) os parâmetros foram escolhidos.

#### **4.2.1. Amplitude**

A Figura 13 mostra os voltamogramas obtidos na otimização da amplitude em uma faixa de 10 a 100 mV e os respectivos sinais de correntes obtidos no SPGE-BT. Nota-se um aumento nas respostas analíticas, acompanhadas de baixos desvios, no intervalo de 10 a 70 mV. A partir do valor de 70 mV foi possível verificar distorções do pico da redissolução gerando gráficos visualmente ruidosos e alargados, o que contribui para o aumento do sinal da área do pico e, conseqüentemente, o acréscimo de sinal indesejado. Dessa forma, foi selecionada a amplitude de potencial de 50 mV por apresentar boa resposta analítica, baixo desvio e perfil voltamétrico bem definido.

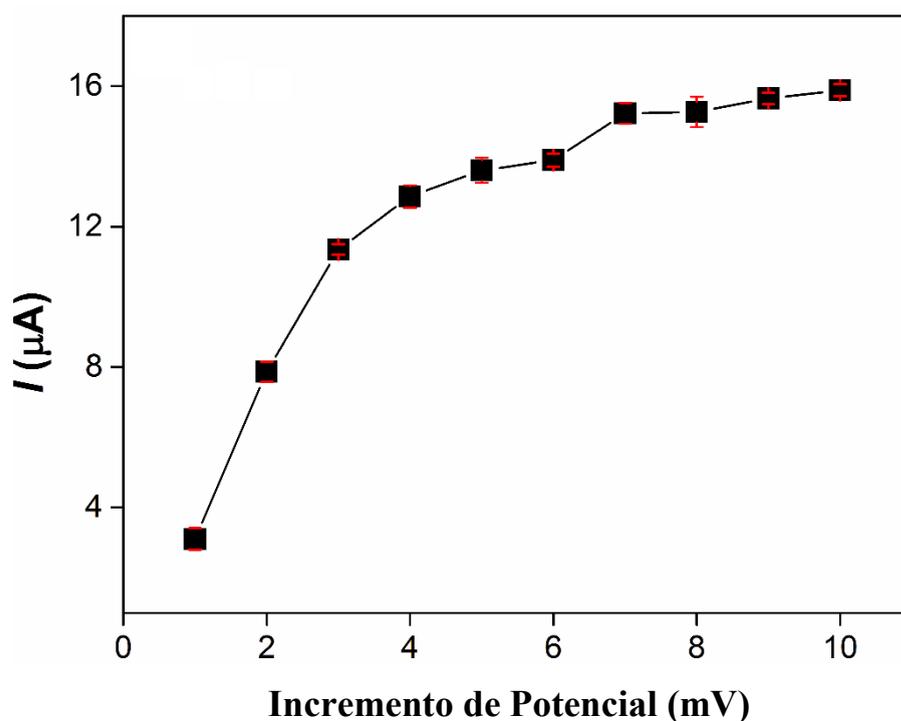
**Figura 13.** (A) Voltamogramas obtidos para o estudo da otimização da amplitude (10 a 100 mV) em meio de tampão BR 0,04 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) (eletrólito suporte) contendo 50 µg L<sup>-1</sup> de Zn<sup>2+</sup>. (B) I<sub>p</sub> vs amplitude. Condições experimentais: 1000 rpm (velocidade de agitação); 90 s (tempo de deposição); -0,9 V (potencial de deposição); +0,55 V (potencial de condicionamento); 90 s (tempo de condicionamento). Condições da SWASV: 8 mV (incremento de potencial); 50 Hz (frequência).



#### 4.2.2. Incremento de Potencial

No incremento de potencial temos um parâmetro que afeta diretamente a velocidade de varredura da voltametria de onda quadrada ( $v = f E_s$ ), melhorando significativamente a frequência analítica. Em função dos valores estudados na faixa de 1-10 mV na Figura 14, é possível observar um comportamento crescente das respostas analíticas e baixos desvios em incrementos de potenciais compreendidos entre 1 e 5 mV. A partir de 5 mV observa-se um alargamento de pico, devido ao aumento da velocidade de varredura [92]. Portanto, foi escolhido o incremento de potencial de 4 mV devido ao bom sinal de corrente acompanhado de baixos desvios e, principalmente pelos gráficos gerados não apresentarem ruídos.

**Figura 14.**  $I_p$  vs incremento de potencial (1 a 10 mV) em meio de tampão BR 0,04 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) (eletrólito suporte) contendo 50 µg L<sup>-1</sup> de Zn<sup>2+</sup>. Condições experimentais: 1000 rpm (velocidade de agitação); 90 s (tempo de deposição); - 0,9 V (potencial de deposição); + 0,55 V (potencial de condicionamento); 90 s (tempo de condicionamento). Condições da SWASV: 50 mV (amplitude); 50 Hz (frequência).

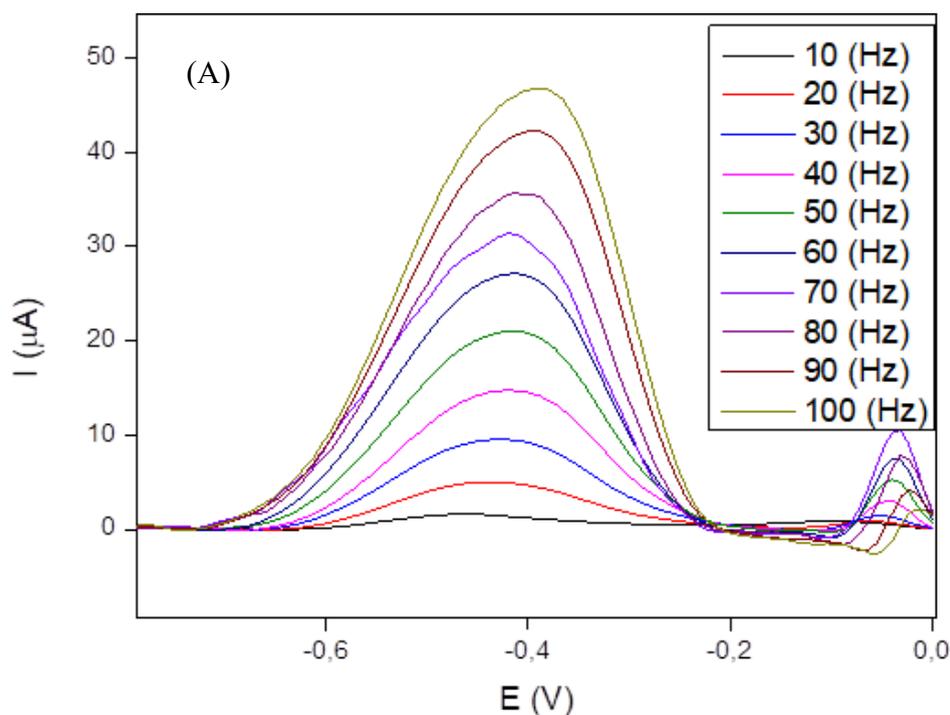


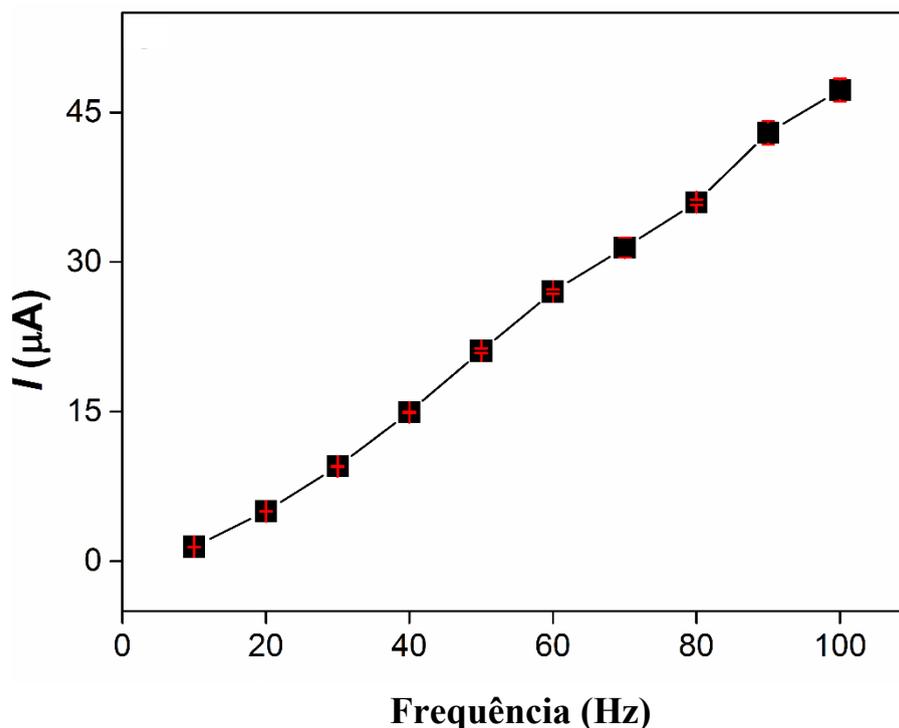
### 4.2.3. Frequência

Um estudo de otimização para a frequência de aplicação dos pulsos de potencial também foi realizado e os resultados estão apresentados na Figura 15. Para este parâmetro, os valores estudados variaram na faixa de 10 a 100 Hz.

De acordo com a Figura, obteve-se um aumento constante (praticamente linear) no  $I_p$  em relação a frequência. No entanto, em frequências superiores a 50 Hz, observou-se um sinal-ruído nos picos voltamétricos. Portanto optou-se em trabalhar com uma frequência de 50 Hz, que é o valor que apresentou melhor desempenho analítico.

**Figura 15.** (A) Voltamogramas obtidos para o estudo da otimização da frequência (10 a 100 Hz) em meio de tampão BR  $0,04 \text{ mol L}^{-1}$  pH (7,0) (eletrólito suporte) contendo  $30 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Zn}^{2+}$ . (B)  $I_p$  vs frequência. Condições experimentais: 1000 rpm (velocidade de agitação); 90 s (tempo de deposição); -0,9 V (potencial de deposição); +0,55 V (potencial de condicionamento); 90 s (tempo de condicionamento). Condições da SWASV: 4 mV (incremento de potencial); 50 mV (amplitude).

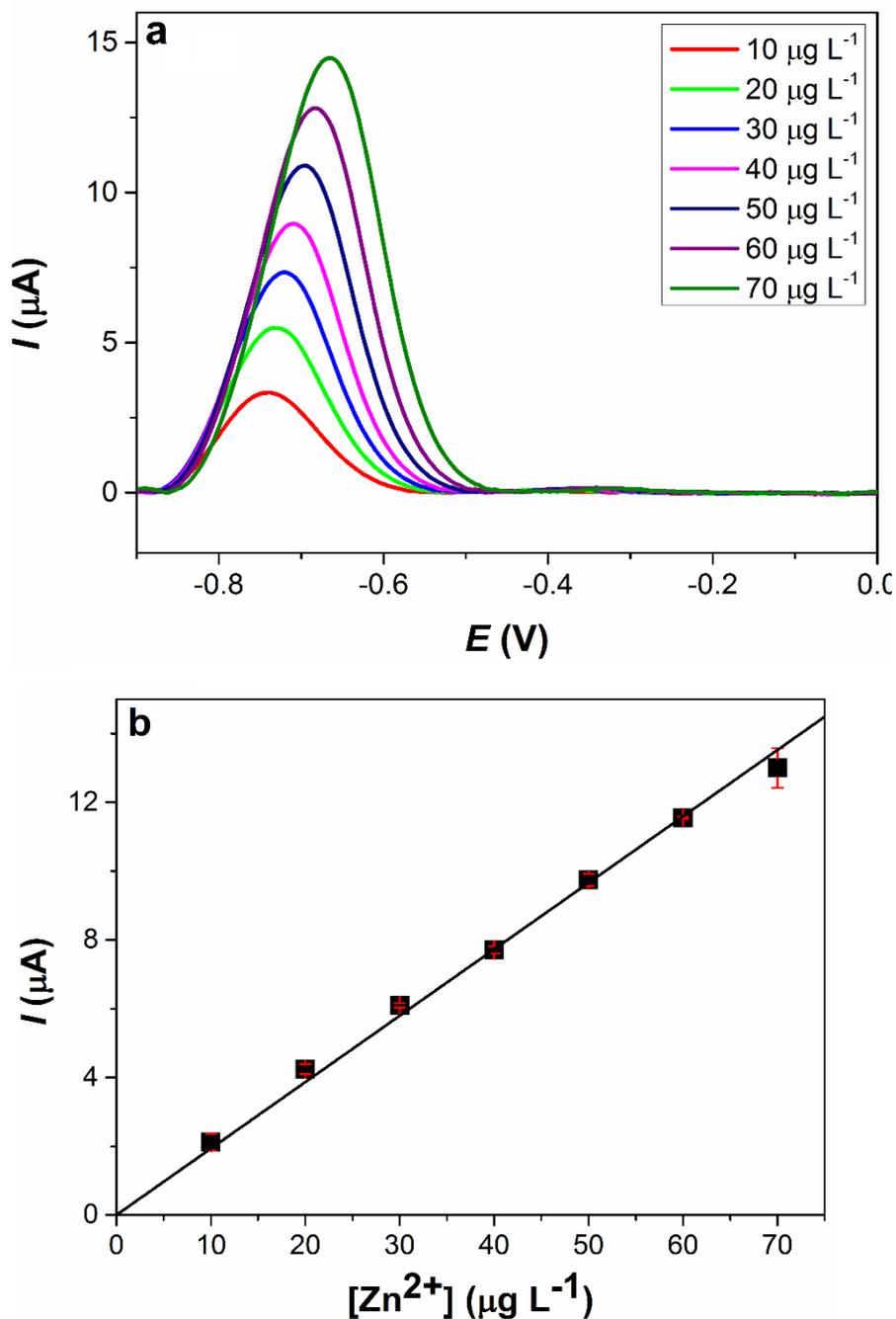




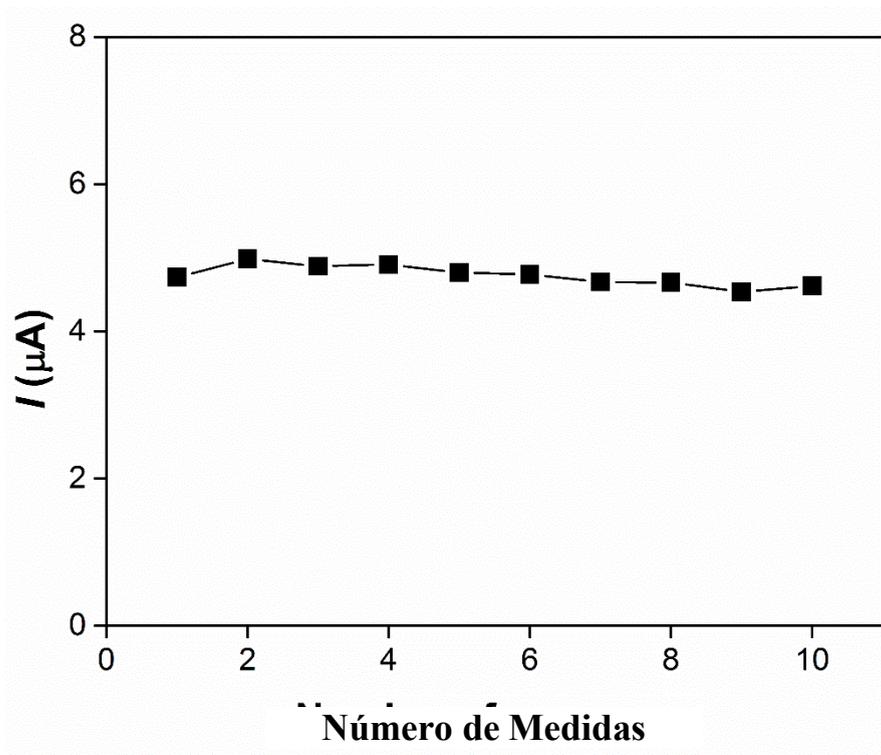
### 4.3. Figuras de mérito do método proposto

Ao analisar a Figura 16, um comportamento linear com bom coeficiente de correlação ( $R > 0,99$ ) foi observado no intervalo de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  a  $70 \mu\text{g L}^{-1}$  de zinco. O voltamograma para o estudo da faixa linear de resposta do método proposto nas condições otimizadas é apresentado na Figura 16 (A). A equação da curva obtido foi  $y = 2e^{-07}[\text{Zn}^{2+}](\mu\text{g L}^{-1}) + 3e^{-07}$ , em que Y e X são alturas de pico e concentração de  $\text{Zn}^{2+}$  em  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. O limite de detecção (LD) foi estimado em  $2,6 \mu\text{g L}^{-1}$ . Sendo este valor igual ao quociente de 3 vezes o desvio padrão do branco pela inclinação da curva de calibração (sensibilidade do método). O limite de quantificação (LQ) foi calculado em  $8,4 \mu\text{g L}^{-1}$ , sendo este valor igual ao quociente de 10 vezes o desvio padrão do branco pela sensibilidade do método. O desvio padrão relativo (DPR, %) de 10 medidas sucessivas de uma solução contendo  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Zn}^{2+}$  foi de 3% e os sinais obtidos neste experimento estão apresentados na Figura 17. A Tabela 2 apresenta um resumo das características analíticas obtidas pelo método proposto.

**Figura 16.** (A) Registros de SWASV com correção de plano de fundo do estudo de faixa linear (10 a 70  $\mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Zn}^{2+}$ ). (B) Curva analítica de concentrações crescentes de  $\text{Zn}^{2+}$ . Condições experimentais: 1000 rpm (velocidade de agitação); 90 s (tempo de deposição); - 0,9 V (potencial de deposição); + 0,55 V (potencial de condicionamento); 90 s (tempo de condicionamento). Condições da SWASV: 50 mV (amplitude); 50 Hz (frequência); 4 mV (incremento de potencial). Tampão BR 0,04 mol  $\text{L}^{-1}$  (pH 7,0) usado como eletrólito suporte.



**Figura 17.** Dados de repetibilidade (n=10) obtidos a partir de medidas sucessivas de uma solução contendo  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Zn}^{2+}$ . Condições experimentais: 1000 rpm (velocidade de agitação); 90 s (tempo de deposição); - 0,9 V (potencial de deposição); + 0,55 V (potencial de condicionamento); 90 s (tempo de condicionamento). Condições da SWASV: 4 mV (incremento de potencial); 50 mV (amplitude); 50 Hz (frequência). Tampão BR 0,04 mol  $\text{L}^{-1}$  (pH 7,0) usado como eletrólito suporte.



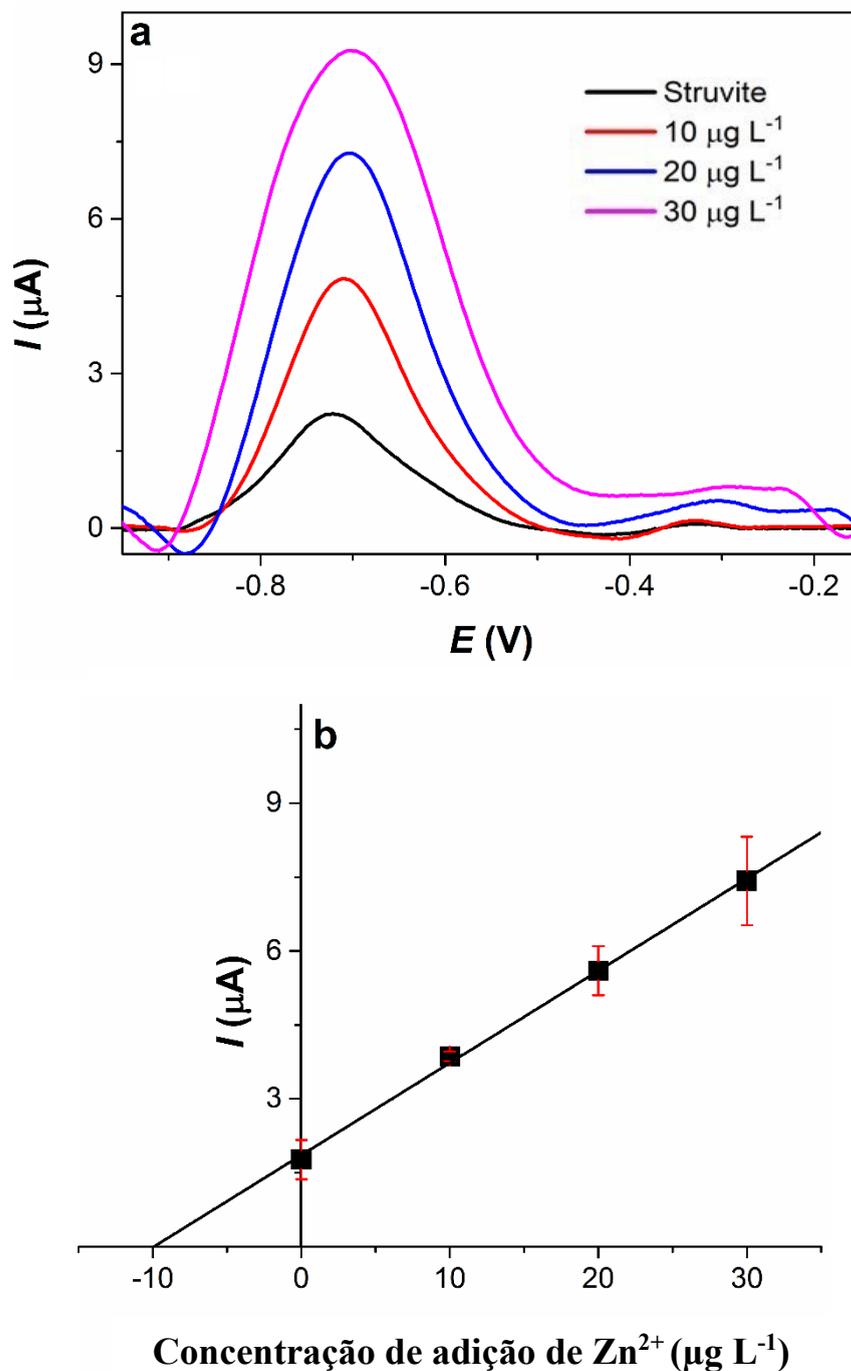
**Tabela 2.** Parâmetros analíticos para a determinação de  $Zn^{2+}$  por SWASV em solução tampão BR em pH 7,0 ( $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Parâmetros Analíticos	Metal
	$Zn^{2+}$
Sensibilidade ( $\mu A/\mu g L^{-1}$ )	0,1932
LD ( $\mu g L^{-1}$ )	2,55
LQ ( $\mu g L^{-1}$ )	8,41
Faixa Linear ( $\mu g L^{-1}$ )	10 a 70
Coeficiente de correlação (R)	0,999
DPR Intra-day (n=10 para $20 \mu g L^{-1}$ de Zn )	3,0 %
DPR intereletrodo (n=3)	16,0 %

#### 4.3.1. Adição e recuperação

Para avaliar a exatidão do método proposto, foi realizado testes de adição e recuperação na amostra de estruvita, fortificando cada amostra analisada com uma concentração do padrão de  $Zn^{2+}$ . Após a obtenção das características analíticas e sob condições otimizadas, o método proposto foi aplicado na análise de amostras de estruvita. No entanto, a concentração de zinco presente na amostra estava abaixo do limite de detecção do método desenvolvido. Portanto, para avaliar a precisão, a amostra foi dopada com  $10 \mu g.L^{-1}$  de zinco (concentração final na célula correspondente a  $0,17 \text{ mg g}^{-1}$  na amostra real). Depois de fortificado, o teor de  $Zn^{2+}$  foi determinado via SWASV previamente otimizado no SPGE, utilizando o método de adição padrão. Os dados obtidos são apresentados nas Figuras 18A e 18B. Os resultados mostraram uma boa concordância com a concentração fortificada e um valor de recuperação aceitável de  $98\% \pm 1\%$  foi alcançado. Isso indica que o método proposto permite uma análise direta (após uma simples dissolução de estruvita em eletrólito de fundo) deste tipo de amostra, com respostas precisas, sensíveis e rápidas, de baixo custo e que permitem a análise de campo.

**Figura 18.** (A) Registros voltamétricos para a quantificação de  $Zn^{2+}$  na amostra de estruvita enriquecida com concentração muito baixa ( $10 \mu g L^{-1}$ ) e três adições de padrões de  $Zn^{2+}$  de  $10 \mu g L^{-1}$  a  $30 \mu g L^{-1}$ . (B) Curva analítica respectiva. Condições experimentais: 1000 rpm (velocidade de agitação); 90 s (tempo de deposição);  $-0,9 V$  (potencial de deposição);  $+0,55 V$  (potencial de condicionamento); 90 s (tempo de condicionamento). Condições da SWASV: 50 mV (amplitude); 50 Hz (frequência); 4 mV (incremento de potencial). Tampão BR  $0,04 mol L^{-1}$  (pH 7,0) usado como eletrólito suporte.



## 5. Comparação com outros trabalhos presentes na literatura

A Tabela 3 mostra uma comparação entre o método proposto e outros presentes na literatura quanto ao tipo de eletrodo (SPEs modificados e não modificados), tempo de deposição, faixa linear e limite de detecção. Primeiramente, pode-se observar que o protocolo proposto apresentou resultados melhores ou similares com os demais trabalhos publicados anteriormente. Pode-se notar também que a maioria dos trabalhos utilizou SPEs modificados [50–52,54–56,93,94] e apenas dois trabalhos (este trabalho e [49]) utilizaram SPE simples para a detecção de zinco. O processo de modificação de eletrodos gera algumas desvantagens em um método eletroanalítico, como o aumento de etapas na execução, possíveis contaminações, aumento de custos e dificulta as análises de campo. Como pode ser visto na Tabela 3, o método proposto usando 90 s como tempo de deposição obteve  $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$  como limite de detecção, este parâmetro é dependente do tempo de deposição, portanto apenas um trabalho apresentou menor limite de detecção sob menor tempo de deposição [49]. Os trabalhos que utilizam tempo de deposição semelhante [52,94], apesar de utilizar SPEs modificados, obtiveram limites de detecção superiores aos do método proposto. O intervalo linear deste trabalho foi maior ou similar entre os trabalhos. Portanto, o método desenvolvido aqui emprega SPGE não modificado com características analíticas satisfatórias para determinação de zinco em amostras de estruvita.

**Tabela 3.** Comparação da determinação de zinco por voltametria de redissolução catódica.

Electrodo*	Técnica**	Tempo de Deposição (s)	Faixa Linear ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Limite de Detecção ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Ref.
SPCE	DPV	60	0,65 to 327	0,44	[49]
Porous-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> / O-MWCNTs/SPE	DPV	240	4,2 to 202	0,06	[50]
BOSPE	SWV	180	75 to 600	33	[51]
zincon-EG/SPE	DPV	100	250 to 1500	5	[52]
BiF/N/IL/G/SPCE	SWV	120	1E <sup>-4</sup> to 0,1	9E <sup>-5</sup>	[54]
BiF/SPE	DPV	300	4 to 199	0,05	[55]
MWCNTs/NA/Bi/SPE	DPV	120	0,5 to 100	0,3	[56]
Bi/AuNP's/SPE	DPV	135	1 to 30	0,055	[93]
Cr-SPE	SWV	100	400 to 800	350	[94]
SPGE	SWASV	90	10 to 70	2,5	Neste Trabalho

\***Porous-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ O-MWCNTs/SPE**- Porous graphitic carbon nitride nanosheets/ oxidized multiwalled carbon nanotubes; **Bi/AuNP's/SPCE**- Bismuth/gold nanoparticles/screen-printed carbon electrode; **Cr-SPE**- Chromium (III) oxide modified screen printed electrode; **SPCE**- Screen-printed carbon electrode; **BOSPE**- Bismuth oxide screen-printed electrode; **zincon-EG/SPE**- zincon and electrochemically exfoliated graphite complex modified screen-printed electrode; **BiF/N/IL/G/SPCE**- Bismuth film/Nafion/ionic liquid/graphene composite modified screen-printed carbon electrode; **MWCNTs/NA/Bi/SPE**- multiwalled carbon nanotubes and Nafion composite modified SPE with in situ plated bismuth film; **SPGE**- Screen-printed gold electrode. \*\***DPV**- Differential pulse voltammetry; **SWV**- Square-wave voltammetry.

## 6. Conclusão

O método desenvolvido aqui empregou um SPGE descartável não modificado para detecção de zinco em fertilizante de estruvita pelo SWASV. Em nosso conhecimento, é a primeira vez que um protocolo foi desenvolvido para análise neste tipo de matriz usando o SPE. Características analíticas satisfatórias foram obtidas para esta proposta. A amostra de estruvita foi analisada e a concentração encontrada ficou abaixo do limite de detecção ( $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$ ), assim, um teste de recuperação foi realizado e um bom valor de recuperação foi alcançado ( $98,3\% \pm 1,2\%$ ). Quando comparado com outros trabalhos da literatura, esse método mostrou resultados semelhantes ou maiores. Além

disso, vários trabalhos utilizam eletrodos de trabalho modificados, aumentando o custo e dificultando as análises *in-situ*. Portanto, esse protocolo permitiu a análise bem-sucedida do fertilizante estruvita, com valor de recuperação satisfatório, sem efeito matriz e, além disso, é barato e portátil, o que facilita a análise de campo.

## 7. Referências

- [1] I. Federation, O.F. Organic, Normas Básicas para a Produção e Processamento de Alimentos Orgânicos (1998) 1–48.
- [2] P. Org, Mariano Gomes 2016, (2016).
- [3] F.R. Gavioli, M.B.B. Costa, As múltiplas funções da agricultura familiar: um estudo no assentamento Monte Alegre, região de Araraquara (SP), Rev. Econ. e Sociol. Rural. 49 (2011) 449–472. doi:10.1590/S0103-20032011000200008.
- [4] R.L. de Assis, Desenvolvimento rural sustentável no Brasil: perspectivas a partir da integração de ações públicas e privadas com base na agroecologia, Econ. Apl. 10 (2006). doi:10.1590/S1413-80502006000100005.
- [5] A.H. Junqueira, R. de F.A. Luengo, Mercados diferenciados de hortaliças, Hortic. Bras. 18 (2000) 95–99. doi:10.1590/S0102-05362000000200003.
- [6] A.D. Santiago, Agência Embrapa de Informação Tecnológica - Correção e adubação Agência Embrapa de Informação Tecnológica - Correção e adubação, (2019) 1–2. <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/Abertura.html> (acessado em 17 de fevereiro de 2019).
- [7] M.S. de Camargo, a importância do uso de fertilizantes para o meio ambiente, 2012. [www.aptaregional.sp.gov.br](http://www.aptaregional.sp.gov.br) (acessado em 17 de fevereiro de 2019).
- [8] A. Cristiane de Oliveira, A. Luis de Sousa dos, R. Mary Maduro Camboim de, Agricultura orgânica no Brasil: sua trajetória para a certificação compulsória Organic agriculture in Brazil: a path to for the compulsory certification, Rev. Bras. Agroecol. 7 (2012) 19–27. [http://orgprints.org/22814/1/Alves\\_Agricultura\\_organica.pdf](http://orgprints.org/22814/1/Alves_Agricultura_organica.pdf).
- [9] Fertilizantes - Boletins e Circulares, [https://www.agrolink.com.br/fertilizantes/fertilizantes---boletins-e-circulares\\_361465.html](https://www.agrolink.com.br/fertilizantes/fertilizantes---boletins-e-circulares_361465.html) (acessado em 17 de fevereiro de 2019).
- [10] R.B. de Souza Eng Agr, F.A. de Alcântara Eng Agr, Adubação no sistema orgânico de produção de hortaliças, (n.d.). [https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CNPH-2009/34838/1/ct\\_65.pdf](https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CNPH-2009/34838/1/ct_65.pdf) (acessado em 17 de fevereiro de 2019).
- [11] P.S. A, J. Doyle, assesing the potential for struvite recovery at sewage treatment works, <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.508.6039&rep=rep1&type=pdf> (acessado em 17 de fevereiro de 2019).
- [12] M.S.R. Güiza, Nutrient recovery and improvement of anaerobic digestion process by low grade magnesium oxide application Nutrient recovery and improvement of anaerobic digestion process by low grade magnesium oxide application, (2015) 285.
- [13] B.K.N. Ohlinger, S. Member, T.M. Young, A. Member, E.D. Schroeder, K Inetics E Ffects on P Referential S Truvite, J. Environ. Eng. 125 (1999) 730–737.
- [14] P. Battistoni, R. Boccadoro, F. Fatone, P. Pavan, Auto-nucleation and crystal growth of struvite in a demonstrative fluidized bed reactor (FBR), Environ.

- Technol. 26 (2005) 975–982. doi:10.1080/09593332608618486.
- [15] E. V Mu, 2000\_Controlled Struvite Crystallisation for Removing Phosphorus From Anaerobic Digestion Sidestreams, 35 (2012) 1–9. papers2://publication/uuid/5F580838-F82C-4EBD-8592-CA322F4EAE40.
- [16] Y. Ueno, M. Fujii, Three years experience of operating and selling recovered struvite from full-scale plant, Environ. Technol. (United Kingdom). 22 (2001) 1373–1381. doi:10.1080/09593332208618196.
- [17] A. Uysal, Y.D. Yilmazel, G.N. Demirer, The determination of fertilizer quality of the formed struvite from effluent of a sewage sludge anaerobic digester, J. Hazard. Mater. 181 (2010) 248–254. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.05.004.
- [18] M.I.H. Bhuiyan, D.S. Mavinic, F.A. Koch, Phosphorus recovery from wastewater through struvite formation in fluidized bed reactors: a sustainable approach, Water Sci. Technol. 57 (2008) 175–181. doi:10.2166/wst.2008.002.
- [19] C. Di Iaconi, M. Pagano, R. Ramadori, A. Lopez, Nitrogen recovery from a stabilized municipal landfill leachate, Bioresour. Technol. 101 (2010) 1732–1736. doi:10.1016/j.biortech.2009.10.013.
- [20] B. Tansel, O. Monje, Chemosphere Struvite formation and decomposition characteristics for ammonia and phosphorus recovery: A review of magnesium-ammonia-phosphate interactions, 194 (2018) 504–514. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.12.004.
- [21] S. Uludag-demirer, G.N. Demirer, S. Chen, Ammonia removal from anaerobically digested dairy manure by struvite precipitation, 40 (2005) 3667–3674. doi:10.1016/j.procbio.2005.02.028.
- [22] P. Cornel, C. Schaum, Phosphorus recovery from wastewater : needs , technologies and costs, (2009) 1069–1076. doi:10.2166/wst.2009.045.
- [23] L.H.M.L.M. Santos, A.N. Araújo, A. Fachini, A. Pena, C. Delerue-matos, M.C.B.S.M. Montenegro, Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment, 175 (2010) 45–95. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.10.100.
- [24] L. Decrey, K.M. Udert, E. Tilley, B.M. Pecson, T. Kohn, Fate of the pathogen indicators phage ΦX174 and Ascaris suum eggs during the production of struvite fertilizer from source-separated urine, Water Res. 45 (2011) 4960–4972. doi:10.1016/j.watres.2011.06.042.
- [25] J.L.C.M. Dorne, L. Skinner, G.K. Frampton, D.J. Spurgeon, A.M.J. Ragas, Human and environmental risk assessment of pharmaceuticals: differences, similarities, lessons from toxicology, Anal. Bioanal. Chem. 387 (2007) 1259–1268. doi:10.1007/s00216-006-0963-7.
- [26] R.N. Goyal, A.R.S. Rana, H. Chasta, Electrochemical sensor for the sensitive determination of norfloxacin in human urine and pharmaceuticals, Bioelectrochemistry. 83 (2012) 46–51. doi:10.1016/j.bioelechem.2011.08.006.
- [27] W. Yantasee, C. Timchalk, Y. Lin, Microanalyzer for biomonitoring lead (Pb) in blood and urine, Anal. Bioanal. Chem. 387 (2006) 335–341. doi:10.1007/s00216-006-0940-1.
- [28] I. Cakama, Tansley Review No . 111 Possible roles of zinc in protecting plant cells from damage by reactive oxygen species, New Phytol. 146 (2000) 185–205.
- [29] R.N. Roy; A. Finck; G.J. Blair; H.L.S. Tandon, Plant nutrition for food security. In FAO Fertilizer and Plant Nutrition Bulletin, 2006. <http://www.fao.org> (acessado em 17 de fevereiro de 2019).
- [30] P.J. Seo, S.-Y. Hong, J.Y. Ryu, E.-Y. Jeong, S.-G. Kim, I.T. Baldwin, C.-M. Park, Targeted inactivation of transcription factors by overexpression of their truncated forms in plants, Plant J. 72 (2012) 162–172. doi:10.1111/j.1365-

- 313X.2012.05069.x.
- [31] E. Frossard, M. Bucher, F. Muchler, A. Mozafar, R. Hurrell, Potential for increasing the content and bioavailability of Fe, Zn and Ca in plants for human nutrition, *J. Sci. Food Agric.* 80 (2000) 861–879. doi:10.1002/(SICI)1097-0010(20000515)80:7<861::AID-JSFA601>3.0.CO;2-P.
- [32] I. Cakmak, Enrichment of fertilizers with zinc: An excellent investment for humanity and crop production in India, *J. Trace Elem. Med. Biol.* 23 (2009) 281–289. doi:10.1016/J.JTEMB.2009.05.002.
- [33] F.H. Nielsen, History of zinc in agriculture., *Adv. Nutr.* 3 (2012) 783–9. doi:10.3945/an.112.002881.
- [34] W.L. Lindsay, Zinc in Soils and Plant Nutrition, *Adv. Agron.* 24 (1972) 147–186. doi:10.1016/S0065-2113(08)60635-5.
- [35] Sillanpaa M, Micronutrient assessment at the country level: A global study. *FAO Soils Bulletin* 63. Rome: Food and Agricultural Organization, 1990. <http://www.fao.org/3/a-at167e.pdf> (accessed February 19, 2019).
- [36] Ross M. Welch and Robin D. Graham, Perspectives on Enhancing the Nutritional Quality of Food Crops with Trace Elements, (2012) 65–96. <https://www.researchgate.net/publication/281572357> (accessed February 17, 2019).
- [37] M.J. Bouis H, Boy-Gallego E, Micronutrient malnutrition: causes, prevalence, consequences, and interventions. In: Bruulsema, in: M.K. Bruulsema TW, Heffer P, Welch RM, Cakmak I (Ed.), *Fertil. Crop. to Improv. Hum. Heal. a Sci. Rev. Vol 1. Food Nutr. Secur. Norcross*, 2012: pp. 29–64. [www.ipni.net](http://www.ipni.net) (accessed February 19, 2019).
- [38] H. Marschner, *Mineral nutrition of higher plants*, Academic Press, 2002.
- [39] C.M.C. da M. Ribeiro, Estabelecimento de uma rotina laboratorial para análise química de sedimentos e sua aplicação a sedimentos continentais do Minho (NW Portugal): contribuição para a reconstrução paleoambiental da região, 2006.
- [40] A.F. Lima, F.F. Lima, E.M. Richter, R.A.A. Munoz, Combination of sonication and heating for metal extraction from inorganic fertilizers prior to microwave-induced plasma spectrometry determinations, *Appl. Acoust.* 103 (2016) 124–128. doi:10.1016/j.apacoust.2015.03.009.
- [41] W. Li, P. Simmons, D. Shrader, T.J. Herrman, S.Y. Dai, Microwave plasma-atomic emission spectroscopy as a tool for the determination of copper, iron, manganese and zinc in animal feed and fertilizer, *Talanta.* 112 (2013) 43–48. doi:10.1016/j.talanta.2013.03.029.
- [42] S. de Oliveira Souza, S.S.L. da Costa, D.M. Santos, J. dos Santos Pinto, C.A.B. Garcia, J. do P.H. Alves, R.G.O. Araujo, Simultaneous determination of macronutrients, micronutrients and trace elements in mineral fertilizers by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 96 (2014) 1–7. doi:10.1016/j.sab.2014.03.008.
- [43] J. Pesonen, T. Kuokkanen, P. Rautio, U. Lassi, Bioavailability of nutrients and harmful elements in ash fertilizers: Effect of granulation, *Biomass and Bioenergy.* 100 (2017) 92–97. doi:10.1016/j.biombioe.2017.03.019.
- [44] L. V. Resende, C.C. Nascentes, A simple method for the multi-elemental analysis of organic fertilizer by slurry sampling and total reflection X-ray fluorescence, *Talanta.* 147 (2016) 485–492. doi:10.1016/j.talanta.2015.10.007.
- [45] D.F. Andrade, E.R. Pereira-Filho, Direct Determination of Contaminants and Major and Minor Nutrients in Solid Fertilizers Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), *J. Agric. Food Chem.* 64 (2016) 7890–7898. doi:10.1021/acs.jafc.6b04028.
- [46] M. Li, Y.-T. Li, D.-W. Li, Y.-T. Long, Recent developments and applications of

- screen-printed electrodes in environmental assays—A review, *Anal. Chim. Acta.* 734 (2012) 31–44. doi:10.1016/J.ACA.2012.05.018.
- [47] A.L. Squissato, E.S. Almeida, S.G. Silva, E.M. Richter, A.D. Batista, R.A.A. Munoz, Screen-printed electrodes for quality control of liquid (Bio)fuels, *TrAC Trends Anal. Chem.* 108 (2018) 210–220. doi:10.1016/j.trac.2018.08.024.
- [48] H.M. Mohamed, Screen-printed disposable electrodes: Pharmaceutical applications and recent developments, *TrAC Trends Anal. Chem.* 82 (2016) 1–11. doi:10.1016/J.TRAC.2016.02.010.
- [49] A. CREW, D. COWELL, J. HART, Development of an anodic stripping voltammetric assay, using a disposable mercury-free screen-printed carbon electrode, for the determination of zinc in human sweat, *Talanta.* 75 (2008) 1221–1226. doi:10.1016/j.talanta.2008.01.043.
- [50] M. Ramalingam, V.K. Ponnusamy, S.N. Sangilimuthu, A nanocomposite consisting of porous graphitic carbon nitride nanosheets and oxidized multiwalled carbon nanotubes for simultaneous stripping voltammetric determination of cadmium(II), mercury(II), lead(II) and zinc(II), *Microchim. Acta.* 186 (2019) 69. doi:10.1007/s00604-018-3178-7.
- [51] M. Khairy, R.O. Kadara, D.K. Kampouris, C.E. Banks, Disposable Bismuth Oxide Screen Printed Electrodes for the Sensing of Zinc in Seawater, *Electroanalysis.* 22 (2010) 1455–1459. doi:10.1002/elan.200900519.
- [52] Y. Teng, C.K. Singh, O. Sadak, N. Ahmad, S. Gunasekaran, Electrochemical detection of mobile zinc ions for early diagnosis of prostate cancer, *J. Electroanal. Chem.* 833 (2019) 269–274. doi:10.1016/j.jelechem.2018.12.002.
- [53] N. Ruecha, N. Rodthongkum, D.M. Cate, J. Volckens, O. Chailapakul, C.S. Henry, Sensitive electrochemical sensor using a graphene–polyaniline nanocomposite for simultaneous detection of Zn(II), Cd(II), and Pb(II), *Anal. Chim. Acta.* 874 (2015) 40–48. doi:10.1016/j.aca.2015.02.064.
- [54] S. Chaiyo, E. Mehmeti, K. Žagar, W. Siangproh, O. Chailapakul, K. Kalcher, Electrochemical sensors for the simultaneous determination of zinc, cadmium and lead using a Nafion/ionic liquid/graphene composite modified screen-printed carbon electrode, *Anal. Chim. Acta.* 918 (2016) 26–34. doi:10.1016/j.aca.2016.03.026.
- [55] A. Królicka, A. Bobrowski, Employing a magnetic field to amplify zinc signal obtained at bismuth film screen-printed electrodes generated using dual bismuth precursor, *Electrochim. Acta.* 187 (2016) 224–233. doi:10.1016/j.electacta.2015.11.034.
- [56] L. Fu, X. Li, J. Yu, J. Ye, Facile and Simultaneous Stripping Determination of Zinc, Cadmium and Lead on Disposable Multiwalled Carbon Nanotubes Modified Screen-Printed Electrode, *Electroanalysis.* 25 (2013) 567–572. doi:10.1002/elan.201200248.
- [57] K.C. Honeychurch, J.P. Hart, Screen-printed electrochemical sensors for monitoring metal pollutants, *TrAC Trends Anal. Chem.* 22 (2003) 456–469. doi:10.1016/S0165-9936(03)00703-9.
- [58] M.Á.G. Rico, M. Olivares-Marín, E.P. Gil, Modification of carbon screen-printed electrodes by adsorption of chemically synthesized Bi nanoparticles for the voltammetric stripping detection of Zn(II), Cd(II) and Pb(II), *Talanta.* 80 (2009) 631–635. doi:10.1016/j.talanta.2009.07.039.
- [59] M.G. Trachioti, J. Hrbac, M.I. Prodromidis, Determination of Cd and Zn with “green” screen-printed electrodes modified with instantly prepared sparked tin nanoparticles, *Sensors Actuators B Chem.* 260 (2018) 1076–1083. doi:10.1016/j.snb.2017.10.039.

- [60] U. Injang, P. Noyrod, W. Siangproh, W. Dungchai, S. Motomizu, O. Chailapakul, Determination of trace heavy metals in herbs by sequential injection analysis-anodic stripping voltammetry using screen-printed carbon nanotubes electrodes, *Anal. Chim. Acta.* 668 (2010) 54–60. doi:10.1016/j.aca.2010.01.018.
- [61] K.Z. Brainina, *Advances in voltammetry*, *Talanta.* 34 (1987) 41–50. doi:10.1016/0039-9140(87)80007-3.
- [62] A. Galli, D. De Souza, G.S. Garbellini, C.F.B. Coutinho, L.H. Mazo, L.A. Avaca, S.A.S. Machado, Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos, *Quim. Nova.* 29 (2006) 105–112. doi:10.1590/S0100-40422006000100020.
- [63] A.M.O.B. C.M.A. Brett, *Electrochemistry - Principles, methods and applications*, 1st ed., Oxford University Press, 1998. doi:10.1002/bbpc.19940981033.
- [64] R.W. Murray, *Chemically modified electrodes*, 1984. doi:10.1021/ar50149a002.
- [65] W.F. Pacheco, F.S. Semaan, V.G.K. Almeida, A.G.S.L. Ritta, R.Q. Aucélio, Voltammetry: A Brief Review About Concepts, *Rev. Virtual Química.* 5 (2013). doi:10.5935/1984-6835.20130040.
- [66] J.J. Skoog, D. A.; Leary, *Principles of Instrumental Analysis*. 4th edition, *J. Chem. Educ.* 69 (1992) A224. doi:10.1021/ed069pA224.1.
- [67] E.J. Zachowski, M. Wojciechowski, J. Osteryoung, The analytical application of square-wave voltammetry, *Anal. Chim. Acta.* 183 (1986) 47–57. doi:10.1016/0003-2670(86)80073-3.
- [68] M. Lovrić, J. Osteryoung, Theory of differential normal pulse voltammetry, *Electrochim. Acta.* 27 (1982) 963–968. doi:10.1016/0013-4686(82)80220-X.
- [69] D. de Souza, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos, *Quim. Nova.* 26 (2003) 81–89. doi:10.1590/S0100-40422003000100015.
- [70] F. Scholz, A.M. (Alan M. Bond, *Electroanalytical methods : guide to experiments and applications*, Springer, 2010.
- [71] F. SETTLE, *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Prentice Hall, 1997. doi:10.1021/JA975671K.
- [72] L.M. Aleixo, Voltametria: Conceitos e Técnicas | Chemkeys Português, Apostila. (2003) 40. <http://chemkeys.com/br/2003/03/25/voltametria-conceitos-e-tecnicas/>.
- [73] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, Wiley, 2001.
- [74] G.C. Barker, I.L. Jenkins, Square-wave polarography, *Analyst.* 77 (1952) 685. doi:10.1039/an9527700685.
- [75] Dr. Günter Henze, Monograph: Introduction to Polarography to Polarography and Voltammetry, Metrohm. (2003) 1–60. doi:10.1177/1359104510366281.
- [76] A. Hayat, J. Marty, Disposable Screen Printed Electrochemical Sensors: Tools for Environmental Monitoring, *Sensors.* 14 (2014) 10432–10453. doi:10.3390/s140610432.
- [77] P. Fanjul-Bolado, D. Hernández-Santos, P.J. Lamas-Ardisana, A. Martín-Pernía, A. Costa-García, Electrochemical characterization of screen-printed and conventional carbon paste electrodes, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 3635–3642. doi:10.1016/J.ELECTACTA.2007.12.044.
- [78] Z. Taleat, A. Khoshroo, M. Mazloum-Ardakani, Screen-printed electrodes for biosensing: a review (2008–2013), *Microchim. Acta.* 181 (2014) 865–891. doi:10.1007/s00604-014-1181-1.
- [79] A. Hulanicki, S. Glab, F. Ingman, Chemical sensors: definitions and classification, *Pure Appl. Chem.* 63 (1991) 1247–1250. doi:10.1351/pac199163091247.
- [80] J. Wang, M. Musameh, Carbon nanotube screen-printed electrochemical sensors,

- Analyst. 129 (2004) 1. doi:10.1039/b313431h.
- [81] N. Thiyagarajan, J.-L. Chang, K. Senthilkumar, J.-M. Zen, Disposable electrochemical sensors: A mini review, *Electrochem. Commun.* 38 (2014) 86–90. doi:10.1016/j.elecom.2013.11.016.
- [82] J.K. Jadav, V. V. Umrانيا, K.J. Rathod, B.A. Golakiya, Development of silver/carbon screen-printed electrode for rapid determination of vitamin C from fruit juices, *LWT.* 88 (2018) 152–158. doi:10.1016/J.LWT.2017.10.005.
- [83] J. Wang, B. Tian, V.B. Nascimento, L. Angnes, Performance of screen-printed carbon electrodes fabricated from different carbon inks, *Electrochim. Acta.* 43 (1998) 3459–3465. doi:10.1016/S0013-4686(98)00092-9.
- [84] H.-W. Lin, C.-P. Chang, W.-H. Hwu, M.-D. Ger, The rheological behaviors of screen-printing pastes, *J. Mater. Process. Technol.* 197 (2008) 284–291. doi:10.1016/j.jmatprotec.2007.06.067. A.L. Squissato, eletrodos impressos descartáveis: aplicações ambientais, alimentos e combustíveis, ufu, 2018.
- [85] S. Laschi, I. Palchetti, M. Mascini, Gold-based screen-printed sensor for detection of trace lead, *Sensors Actuators B Chem.* 114 (2006) 460–465. doi:10.1016/J.SNB.2005.05.028.
- [86] E.S. Almeida, E.M. Richter, R.A.A. Munoz, On-site fuel electroanalysis: Determination of lead, copper and mercury in fuel bioethanol by anodic stripping voltammetry using screen-printed gold electrodes, *Anal. Chim. Acta.* 837 (2014) 38–43. doi:10.1016/j.aca.2014.05.031.
- [87] D.P. Rocha, R.M. Cardoso, D.M.H. Mendonça, E.M. Richter, S.G. da Silva, A.D. Batista, R.A.A. Muñoz, Solenoid Micro-pumps: A New Tool for Sample Introduction in Batch Injection Analysis Systems with Electrochemical Detection, *Electroanalysis.* 30 (2018) 180–186. doi:10.1002/elan.201700607.
- [88] K. Gibbon-Walsh, P. Salaün, C.M.G. van den Berg, Determination of manganese and zinc in coastal waters by anodic stripping voltammetry with a vibrating gold microwire electrode, *Environ. Chem.* 8 (2011) 475. doi:10.1071/en11023.
- [89] T.F. Tormin, Desenvolvimento de métodos eletroanalíticos para a determinação de metais em biocombustíveis empregando a análise por injeção em batelada (bia)., universidade federal de uberlandia, 2016.
- [90] E. Santos Almeida, uso de eletrodos impressos para determinação de metais e antioxidante em combustíveis fósseis e renováveis empregando técnicas eletroanalíticas, ufu, 2016. [https://www.researchgate.net/publication/308995066\\_uso\\_de\\_eletrodos\\_impressos\\_para\\_determinacao\\_de\\_metais\\_e\\_antioxidante\\_em\\_combustiveis\\_fosseis\\_e\\_renovaveis\\_empregando\\_tecnicas\\_eletroanaliticas](https://www.researchgate.net/publication/308995066_uso_de_eletrodos_impressos_para_determinacao_de_metais_e_antioxidante_em_combustiveis_fosseis_e_renovaveis_empregando_tecnicas_eletroanaliticas) (acessado em março de 2019).
- [91] L. Pinto, S.G. Lemos, Multivariate optimization of the voltammetric determination of Cd, Cu, Pb and Zn at bismuth film. Application to analysis of biodiesel, *Microchem. J.* 110 (2013) 417–424. doi:10.1016/j.microc.2013.05.012.
- [92] Z. Lu, J. Zhang, W. Dai, X. Lin, J. Ye, J. Ye, A screen-printed carbon electrode modified with a bismuth film and gold nanoparticles for simultaneous stripping voltammetric determination of Zn(II), Pb(II) and Cu(II), *Microchim. Acta.* 184 (2017) 4731–4740. doi:10.1007/s00604-017-2521-8.
- [93] Z. Koudelkova, T. Syrový, P. Ambrozová, Z. Moravec, L. Kubac, D. Hynek, L. Richtera, V. Adam, Determination of Zinc, Cadmium, Lead, Copper and Silver Using a Carbon Paste Electrode and a Screen Printed Electrode Modified with Chromium(III) Oxide, *Sensors.* 17 (2017) 1832. doi:10.3390/s17081832.
- [94] Dropsens. Disponível em: < [http://www.dropsens.com/en/screen\\_printed\\_electrodes\\_pag.html](http://www.dropsens.com/en/screen_printed_electrodes_pag.html) >. Acesso em 14 de dezembro de 2020.