

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

CRISTINA SILVA CUNHA

Desenvolvimento de sensor de baixo custo e avaliação de Jacarandá-Mimoso (*Jacaranda mimosifolia* D. Don) para fitorremediação de zinco em amostras de solo

**MONTE CARMELO
2022**

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

CRISTINA SILVA CUNHA

Desenvolvimento de sensor de baixo custo e avaliação de Jacarandá-Mimoso (*Jacaranda mimosifolia* D. Don) para fitorremediação de zinco em amostras de solo

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Florestal, Campus Monte Carmelo, da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Florestal.

Orientador(a): Prof. Dr. Edmar Isaias de Melo

**MONTE CARMELO
2022**

CRISTINA SILVA CUNHA

Desenvolvimento de sensor de baixo custo e avaliação de Jacarandá-Mimoso (*Jacaranda mimosifolia* D. Don) para fitorremediação de zinco em amostras de solo

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Florestal, Campus Monte Carmelo, da Universidade Federal de Uberlândia, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Florestal.

Monte Carmelo, 17 de março de 2022.

Banca Examinadora

Prof. Dr. ou Ms. Edmar Isaias de Melo

Orientador(a)

Prof. Dr. ou Ms. Rodrigo Amorim Bezerra da Silva

Membro da Banca

Prof. Dr. Elias de Sá Farias

Membro da Banca

**MONTE CARMELO
2022**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Instituto de Química

Av. João Naves de Ávila, 2121 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902

Telefone: (34) 3239-4264 -



ATA DE DEFESA - GRADUAÇÃO

Curso de Graduação em:	Engenharia Florestal				
Defesa de:	Trabalho de Conclusão de Curso II -ICIAG32001				
Data:	17/03/2022	Hora de início:	13:00	Hora de encerramento:	15:30
Matrícula do Discente:	31711EFL020				
Nome do Discente:	Cristina Silva Cunha				
Título do Trabalho:	Desenvolvimento de sensor de baixo custo e avaliação de Jacarandá-Mimoso (<i>Jacaranda minosifolia</i> D. Don.) para fitorremediação de zinco em amostras de solo				
A carga horária curricular foi cumprida integralmente?	<input checked="" type="checkbox"/> Sim <input type="checkbox"/> Não				

Reuniu-se de forma remota no ambiente de Conferenciaweb-RNP link: <https://conferenciaweb.rnp.br/events/defesa-de-tcc-aluna-cristina-silva-cunha>, Campus Monte Carmelo, da Universidade Federal de Uberlândia, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Curso de Graduação em Engenharia Florestal, assim composta: Professores: Prof. Dr. Elias de Sá Farias- ICIAG/UFU; Prof. Dr. Rodrigo Amorim Bezerra da Silva -IQUFU/UFU e pelo orientador da candidata.

Iniciando os trabalhos, o presidente da mesa, Dr. Edmar Isaias de Melo, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu ao discente a palavra, para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do curso.

A seguir o(a) senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovada com a Nota 98 pontos

OU

Aprovado(a) sem nota.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Edmar Isaias de Melo, Professor(a) do Magistério Superior**, em 17/03/2022, às 14:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Rodrigo Amorim Bezerra da Silva, Professor(a) do Magistério Superior**, em 17/03/2022, às 14:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Elias de Sá Farias, Professor(a) Visitante do Magistério Superior**, em 17/03/2022, às 15:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **3446482** e o código CRC **781E27B1**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me guiar, proteger e fortalecer durante toda a minha jornada e, fazer tudo isso ser possível. A Nossa Senhora por sempre guardar o meu caminho e a minha vida e não me deixar desistir.

A minha família por sempre me apoiar e não medir esforços para que eu conseguisse atingir meus objetivos e, me manterem de pé nessa caminhada longe deles. Obrigada Thaty e Gabi por sempre me incentivarem e não me deixarem desanimar, vocês são as melhores! Obrigada mamãe e papai por sempre acreditarem no meu potencial, agradeço muito o esforço de vocês pra me manter aqui durante esses 5 anos com todo conforto possível, sei que não foi fácil. Obrigado Fernando e Vinícius por me apoiarem nessa jornada com tanto carinho. Obrigada Arthur por sempre me apoiar, inspirar, incentivar e motivar, sem você essa caminhada não teria tido o mesmo sentido. Amo muito vocês!

Agradeço imensamente a Universidade Federal de Uberlândia pela oportunidade de aprender e realizar essa pesquisa. Agradeço em especial a Jaqueline, o Paulo e o Fabiano por me ajudarem a realizar todas as minhas análises nos laboratórios, sem vocês essa pesquisa não teria dado certo.

Obrigada ao pessoal do Horto Municipal de Uberlândia por acreditarem no potencial dessa pesquisa a fazer a doação das mudas.

Obrigada a todos os meus amigos por me incentivarem a correr atrás dos meus objetivos, por todos os puxões de orelha, conselhos e, por todo auxílio e estudos, vocês marcaram muito essa etapa da minha vida. Agradeço aqui em especial meus colegas de curso Hellen, Laura, Gabriel, Larissa e Ana Carolina, que me ajudaram muito no decorrer dessa caminhada.

Agradeço também ao meu professor orientador Edmar Isaias de Melo por toda dedicação, orientação, conselhos, correções e por sempre confiar no meu potencial. Obrigada por me ajudar a realizar essa pesquisa e concluir mais essa etapa na minha jornada acadêmica.

Agradeço e dedico esse trabalho a minha querida amiga Cida (*in memoriam*) que era a doçura e carinho em pessoa, ao Arthur Bettini (*in memoriam*) e Murilo Lopes (*in memoriam*) meus grandes amigos, a dona Maria (*in memoriam*) que cuidou tão bem de mim, meu tio Geraldo Eustáquio (*in memoriam*) que me ensinou sobre ter fé sempre e nunca desistir, meu tio Manuel (*in memoriam*) que me ensinou que não precisamos de muito para sermos felizes e meu querido avó Lázaro (*in memoriam*). Pessoas estas que torceram muito por mim desde o início dessa caminhada e, que apesar de não estarem mais aqui fisicamente sei que continuam torcendo por mim lá de cima. Obrigada por acreditaram em mim!

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

CAPÍTULO 1 - Fitorremediação de solos contaminados com zinco, utilizando Jacarandá-Mimoso (*Jacaranda mimosifolia* D. Don)

Figura 1. Solarização do solo (a) e solo solarizado secando em papel kraft (b)..	14
Figura 2. Mudanças de Jacarandá-mimoso (a) e colunas de solo em polietileno tereftalato (PET) (b)...	14
Figura 3. Separação do solo e planta	16
Figura 4. Peneiramento do solo	16
Figura 5. Solução de solo em HCl 0,1 mol L ⁻¹ (a) e filtragem da solução de solo (b).....	17
Figura 6. Lavagem das mudas (a) e mudas postas para secar em papel toalha (b).	17
Figura 7. Pesagem das mudas (a) e amostras secas em estufa (b).....	18
Figura 8. Parte aérea de uma muda macerada	18
Figura 9. Liberação de fumos vermelhos (a) e adição de água destilada quente nos tubos de digestão (b)	19
Figura 10. Amostras sendo passadas para balão volumétrica por meio de funil (a) e amostras sendo colocadas em potes para serem transportadas e depois analisadas (b).....	19
Figura 11. Jacarandá-mimoso (<i>Jacaranda mimosifolia</i>) contaminado com diferentes concentrações de Zn (0, 50, 100 e 200 [Zn] mg/Kg).....	20
Figura 12. Massa fresca da parte aérea das mudas de Jacarandá-mimoso (<i>Jacaranda mimosifolia</i>) em diferentes concentrações de Zn (mg/Kg).....	21
Figura 13. Massa fresca da raiz das mudas de Jacarandá-mimoso (<i>Jacaranda mimosifolia</i>) em diferentes concentrações de Zn (mg/Kg).....	21
Figura 14. Acumulação de Zinco pela muda de Jacarandá-mimoso (<i>Jacaranda mimosifolia</i>) em diferentes concentrações de Zn (mg/Kg).....	22
Figura 15. Fator de Bioconcentração.....	23
Figura 16. Correlação de Pearson entre as variáveis Zn no solo (Znsoil), Zn na planta (Znshoot), fator de bioconcentração (FBC), massa fresca da raiz (RFM), altura (HS) e massa fresca da parte aérea (SFM).....	24
Figura 17. Variância explicada em função das dimensões.....	25

CAPÍTULO 2 - Desenvolvimento de sensor de baixo custo para detecção eletroquímica de zinco em amostras de solo

Figura 1. Célula eletroquímica, fabricada em impressora 3D usando filamento ABS.....	33
Figura 2. Representação esquemática do processo de construção do eletrodo 3D WE Tip....	34
Figura 3. Voltamogramas cíclicos para o eletrodo 3D WE- Tip (linha vermelha) e carbono vítrio-GCE (linha preta) na presença de 5,0 mmol L ⁻¹ de K ₃ Fe (CN) ₆ na presença de KCl 0,5 mol L ⁻¹ como eletrólito suporte	36
Figura 4. (A) Voltametria Cíclica de 5,0 mmol L ⁻¹ de Ferricianeto de potássio em 0,5 mol L ⁻¹ de KCl em diferentes velocidades de varredura (v) e (B) gráfico de i vs. v ^{1/2} para o eletrodo 3D WE-Tip.	37
Figura 5. (A) Voltamogramas de onda quadrada e (B) Corrente de pico e largura de pico de Zn ⁺² (50 µg L ⁻¹) em tampão acetato (pH 4,86) em diferentes potenciais de deposição (preto: -1,1; vermelho:-1,2; verde:-1,3; azul: -1,4 e laranja: -1.5 V). Condições: Step: 5 mV, amplitude: 30 mV, tempo de deposição:120 s, frequência: 30 Hz..	37
Figura 6. (A) Voltamogramas de onda quadrada e (B) Corrente de pico e largura de pico de Zn ⁺² (50 µg L ⁻¹) em tampão acetato (pH 4,86) em diferentes tempos de deposição: (a) 60; (b)	

90; (c) 120; (d) 180; (e) 240; (f) 300 s. Condições: Step: 5 mV, frequência: 30 Hz; potencial de deposição: -1.4 V, amplitude: 30 mV.....	38
Figura 7. (A) Voltamogramas de onda quadrada e (B) Corrente de pico e largura de pico de Zn^{+2} ($50 \mu g L^{-1}$) em tampão acetato (pH 4.86) em diferentes frequências: (a) 10; (b) 25 (c) 50; (d) 75 e (e) 100 Hz. Condições: Step: 5 mV, tempo de deposição:180 s, amplitude: 25 mV; potencial de deposição: -1,4 V	39
Figura 8. (A) Voltamogramas de onda quadrada e (B) Corrente de pico e largura de pico de Zn^{+2} ($50 \mu g L^{-1}$) em tampão acetato (pH 4.86) em diferentes amplitudes: preto: 10mV; vermelho: 25 mV; azul: 50mV e laranja: 75 mV. Condições: Step: 10 mV, tempo de deposição:180 s, frequência: 30 Hz; potencial de deposição: -1,4 V.....	40
Figura 9. (A) Voltamogramas de onda quadrada e (B) Corrente de pico e largura de pico de Zn^{+2} ($50 \mu g L^{-1}$) em tampão acetato (pH 4.86) em diferentes valores de step: (a) 1; (b) 4; (c) 8; (d) 12 mV; Condições: potencial de deposição: -1.4 V (vsAg/AgCl), amplitude: 30 mV, tempo de deposição:180 s, frequência: 30 Hz	41
Figura 10. (A) Voltamogramas de redissolução anódica em diferentes concentrações de Zn^{+2} (33 à $654 \mu g L^{-1}$) (B) Gráfico de calibração entre as respostas atuais e as concentrações de Zn^{+2} (II) em tampão acetato (pH 4,86); Condições: potencial de deposição: -1.4 V (vsAg/AgCl), tempo de deposição:180 s, amplitude: 30 mV, frequência: 30 Hz, step = 5 mV	42
Figura 11. (A) Voltamogramas de redissolução anódica em diferentes concentrações de Zn^{+2} (33 à $654 \mu g L^{-1}$) (B) Gráfico de calibração entre as respostas atuais e as concentrações de Zn^{+2} em tampão acetato (pH 4.86); Condições: potencial de deposição: -1.4 V (vsAg/AgCl), tempo de deposição:180 s, amplitude: 30 mV, frequência: 30 Hz, step = 5 mV	43
Figura 12. (A) Voltamogramas de onda quadrada; (B) curva de adição padrão que correlaciona a corrente de pico com a concentração de Zn^{+2} . Parâmetros de ASV: Potencial de deposição: -1,4 V, Tempo de deposição: 180 s, Step: 5 mV, Amplitude: 30 mV, Frequência: 30 Hz.....	44

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1 - Fitorremediação de solos contaminados com zinco, utilizando Jacarandá-Mimoso (Jacaranda mimosifolia D. Don)

Tabela 1. Esquema de contaminação das mudas 15

CAPÍTULO 2 - Desenvolvimento de sensor de baixo custo para detecção eletroquímica de zinco em amostras de solo

Tabela 1. Parâmetros da ASV avaliados no estudo de otimização empregando o eletrodo 3D WE- Tip 42

Tabela 2. Comparação de desempenhos analíticos do sensor desenvolvido para a detecção de íons Zn^{+2} e outros eletrodos..... 44

Tabela 3. Comparação dos resultados das concentrações de Zn^{+2} ($\mu g L^{-1}$) determinada em amostras de solo pelo método eletroquímico (EQ) utilizando o eletrodo 3D WE-Tip com método Espectrofotométrico (FAAS)..... 45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CAPÍTULO 1 - Fitorremediação de solos contaminados com zinco, utilizando Jacarandá-Mimoso (Jacaranda mimosifolia D. Don)

DIC - Delineamento inteiramente casualizado
FAAS - Espectrofotometria de absorção atômica por chama
FBC - Fator de bioconcentração
HS - Altura da planta
NPK - Nitrogênio, fósforo e potássio
PET - Polietileno tereftalato
RFM - Massa fresca da raiz
SFM - Massa fresca da parte aérea
Zn_{shoot} - Zinco na planta
Zn_{soil} - Zinco no solo

CAPÍTULO 2 - Desenvolvimento de sensor de baixo custo para detecção eletroquímica de zinco em amostras de solo

ASV - voltametria de redissolução anódica
CV - voltametria cíclica
ECSA - área de superfície ativa eletroquímica
EGM - eletrodo gotejante de mercúrio
FAAS - espectrofotometria de absorção atômica por chama
GCE - eletrodo de carbono vítreo
LOD - limite de detecção
LOQ - limite de quantificação
S - sensibilidade
SD_b - desvio padrão do branco
SWV - voltametria de onda quadrada

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - Fitorremediação de solos contaminados com zinco, utilizando Jacarandá-Mimoso (*Jacaranda mimosifolia* D. Don)

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	12
2.1. OBJETIVO GERAL	12
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3. MATERIAL E MÉTODOS	13
3.1. PREPARO DO SOLO E PLANTIO DAS MUDAS	13
3.2. CONTAMINAÇÃO DO SOLO	15
3.3. PREPARO DAS AMOSTRAS	16
3.3.1. PREPARO DAS AMOSTRAS DE SOLO	16
3.3.2. PREPARO DAS AMOSTRAS DE PLANTA	17
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
5. CONCLUSÃO	26
REFERÊNCIAS	27

CAPÍTULO 2 - Desenvolvimento de sensor de baixo custo para detecção eletroquímica de zinco em amostras de solo

1. INTRODUÇÃO	31
2. OBJETIVOS	32
2.1. OBJETIVO GERAL	32
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	32
3. MATERIAL E MÉTODOS	33
3.1. SOLUÇÕES E MATERIAIS	33
3.2. INSTRUMENTAÇÃO	33
3.3. OTIMIZAÇÃO DE CONDIÇÕES VOLTAMÉTRICAS E DETERMINAÇÃO DA ÁREA ELETROATIVA	34
3.4. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ZINCO EM AMOSTRAS DE SOLO	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5. CONCLUSÃO	46
REFERÊNCIAS	47

CAPITULO 1

**Fitorremediação de solos contaminados com zinco, utilizando Jacarandá-Mimoso
(*Jacaranda mimosifolia* D. Don)**

RESUMO

Remediar solos contaminados por metais pesados vêm se tornando uma necessidade nos dias atuais. Assim, o objetivo do trabalho foi o de avaliar a capacidade do Jacarandá-mimoso (*Jacaranda mimosifolia*), que é uma espécie florestal (EF) em extrair o metal pesado zinco em colunas de solo. O experimento foi realizado em delineamento inteiramente casualizado, em colunas de solo com cultivo de EF nos quais serão adicionadas diferentes concentrações de ZnCl₂ (0, 50, 100 e 200 mg/Kg). As plantas permaneceram em solo contaminado por 29 dias. As concentrações de zinco nos substratos e tecidos vegetais foram determinadas por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS) e utilizadas para avaliar a eficiência da retirada de metais do solo. A planta mostrou-se resistente ao zinco até a concentração de 200 mg/Kg de zinco. Apresentando bom desenvolvimento nas concentrações de 50 e 200 mg/Kg de zinco. Os resultados obtidos foram comparados com outros trabalhos e, indicaram que a espécie Jacarandá- mimoso pode ser utilizada em áreas contaminadas pelo metal pesado Zn e, apresenta potencial fitorremediador para este metal até a concentração de 200 mg/Kg.

Palavras-chave: Fitorremediação, espécie florestal nativa, zinco.

ABSTRACT

Remediating soils contaminated by heavy metals has become a necessity nowadays. Thus, the objective of this work was to evaluate the ability of *Jacaranda mimoso* (*Jacaranda mimosifolia*), which is a forest species (EF) to extract the heavy metal zinc in soil columns. The experiment was carried out in a completely randomized design, in soil columns with EF cultivation in which different concentrations of $ZnCl_2$ (0, 50, 100 and 200 mg/Kg) will be added. The plants remained in contaminated soil for 29 days. Zinc concentrations in substrates and plant tissues were determined by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry (FAAS) and used to evaluate the efficiency of removing metals from the soil. The plant was resistant to zinc up to a concentration of 200 mg/kg of zinc. Presenting good development at concentrations of 50 and 200 mg/kg of zinc. The results obtained were compared with other works and indicated that the *Jacaranda-mimoso* species can be used in areas contaminated by the heavy metal Zn and has a phytoremediation potential for this metal up to a concentration of 200 mg/Kg.

Key words: Phytoremediation, native forest species, zinc.

1. INTRODUÇÃO

Metais pesados são elementos que ocorrem de forma natural no solo, sendo alguns destes essenciais para o desenvolvimento das plantas. Todavia, em elevadas concentrações, esses metais causam danos ao meio ambiente além de inibir o crescimento de algumas espécies (SOUZA et al., 2010).

O aumento das atividades industriais, agrícolas e a extensão de áreas urbanas tem provocado a contaminação de solo por metais pesados, resultando em impactos ambientais (ALSALEH, et al., 2018), de preocupação global pois esses contaminantes são bastante estáveis no ambiente e, passíveis de serem hiperacumulados no solo, planta, animais e sedimentos.

Uma alternativa para remediar solos contaminados por metais pesados, tem sido a revegetação, pois esses contaminantes podem ser absorvidos por várias espécies de plantas. Essa é uma tecnologia conhecida como fitorremediação (CAIRES, et al., 2011). A fitorremediação é vista como uma técnica emergente de baixo custo para remediar áreas contaminadas por metais pesados. Contudo, essa técnica necessita de mais estudos no sentido de avaliar mais espécies arbóreas que apresentem potencial de acumular contaminantes no solo (ASENSIO et al., 2018).

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Diante da importância da fitorremediação para áreas com solo contaminado por metais pesados e, tendo em vista, a necessidade de se conhecer espécies arbóreas que tenham essa capacidade de fitorremediar, o trabalho objetiva avaliar a capacidade do Jacarandá-mimoso (*Jacaranda mimosifolia*) em extrair o metal zinco em colunas de solo.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a resposta de crescimento e desenvolvimento da espécie arbórea nativa Jacarandá-mimoso (*Jacaranda mimosifolia*) em solos contaminados com o metal pesado zinco;
- Verificar a capacidade do Jacarandá-mimoso em extrair o metal zinco em colunas de solo;

- Analisar se a espécie Jacarandá-mimoso possui potencial remediador para solos contaminados com zinco;
- Gerar informações sobre a capacidade de espécies florestais em fitorremediar solos contaminados com metais pesados.

3. MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi realizado no período de 26 de julho a 24 de agosto de 2021. O ensaio de fitorremediação foi realizado em casa de vegetação localizada na área de experimentação agrícola e florestal da Universidade Federal Campus Monte Carmelo (18°43'36,37" S; 47°31'28,55" O). O solo utilizado no experimento foi o Latossolo Vermelho Distrófico, retirado da área da UFU – Campus Monte Carmelo, na profundidade de 0-20 cm.

3.1. PREPARO DO SOLO E PLANTIO DAS MUDAS

Antes de ser utilizado no experimento o solo foi peneirado e em seguida, passou por um processo de solarização, técnica essa que visa o controle de patógenos e daninhas pelo uso da energia solar (SANTOS; DE CARVALHO; DA SILVA, 2006). Tendo em vista o trabalho de SANTOS, DE CARVALHO e DA SILVA (2006), que constatou que a maior eficiência da solarização foi em sacos plásticos transparentes, por um período de no mínimo 5 dias, no processo de solarização do presente trabalho, foi utilizado sacos transparentes, como mostra a Figura 1.a abaixo e, o solo permaneceu nele por 5 dias.

Em cada saco foram colocados aproximadamente 13 kg de solo peneirado, que foi umedecido com 4 litros de água. Depois de umedecido, o saco foi fechado e exposto ao sol por 5 dias. Passado esse período, o solo foi espalhado em papel kraft, para secar (Figura 1.b) e, assim que, seco (aproximadamente 3 dias) foi novamente peneirado.



Figura 1. Solarização do solo (a) e solo solarizado secando em papel kraft (b).

As mudas foram cedidas pelo Horto Municipal de Uberlândia, no dia 28/06/2021, sendo elas de Jacarandá-mimoso (*Jacaranda mimosifolia*), plantadas no mês de fevereiro do mesmo ano (Figura 2.a).

O gênero *Jacaranda*, é composto por espécies com grande importância paisagística, econômica e na recuperação de áreas degradadas. Dentre as espécies do gênero o *Jacaranda mimosifolia* (Bignoniaceae) recebe destaque (FERREIRA, 2019). O Jacarandá-mimoso popularmente conhecido como jacarandá-mimoso ou carobaguaçu, é uma árvore nativa da Argentina, Bolívia e Paraguai, podendo ser encontrada no estado de Santa Catarina e em regiões temperadas e tropicais (ALVES; PERUCHI; AGOSTINI, 2010).

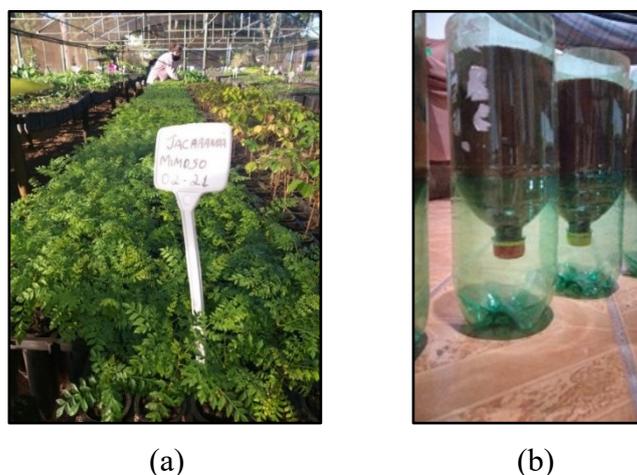


Figura 2. Mudas de Jacarandá-mimoso (a) e colunas de solo em polietileno tereftalato (PET) (b).

As mudas foram transplantadas em colunas de polietileno tereftalato (PET), com aproximadamente 0,8 dm³ de solo solarizado cada uma, como indica a Figura 2.b. Para cada litro de solo foram adicionados 1 grama de adubo NPK (nitrogênio, fósforo e potássio) granulado previamente triturado. Elas foram irrigadas no período da tarde de todos os dias.

3.2. CONTAMINAÇÃO DO SOLO

Após o transplântio das mudas foi feita a contaminação do solo. O delineamento utilizado nesse experimento foi o inteiramente casualizado (DIC), sendo analisadas 4 concentrações de zinco (0, 50, 100 e 200 mg/Kg) com 9 repetições para cada tratamento, totalizando 36 unidades experimentais.

Para identificação das mudas no experimento foi utilizada a seguinte terminologia, apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Esquema de identificação das unidades experimentais em relação aos tratamentos e repetições

Repetição	Tratamento [Zn]mg/Kg			
	J1 (0)	A2 (50)	A3 (100)	A4 (200)
1	J1_1	J2_1	J3_1	J4_1
2	J1_2	J2_2	J3_2	J4_2
3	J1_3	J2_3	J3_3	J4_3
4	J1_4	J2_4	J3_4	J4_4
5	J1_5	J2_5	J3_5	J4_5
6	J1_6	J2_6	J3_6	J4_6
7	J1_7	J2_7	J3_7	J4_7
8	J1_8	J2_8	J3_8	J4_8
9	J1_9	J2_9	J3_9	J4_9

J – Cultivo de Jacarandá-mimoso

As concentrações de Zinco utilizadas para contaminação do solo foram de 0, 50, 100 e 200 mg/Kg de Zn, sendo preparadas soluções utilizando como soluto o Sulfato de Zinco (ZnSO₄ .7H₂O) e água destilada. Cada muda contaminada teve a aplicação de 100 mL da sua devida solução. Após a contaminação do solo, as mudas foram irrigadas diariamente, com 70 mL de água destilada.

As plantas foram mantidas no solo contaminado por 29 dias. A altura total das mudas (altura do coleto até a gema apical), foi avaliada antes da contaminação e 29 dias após a contaminação do solo.

3.3. PREPARO DAS AMOSTRAS

Após o período de 29 dias, as mudas foram retiradas das colunas de solo, como mostra a Figura 3, e deu-se início ao preparo das amostras de solo e planta para suas devidas análises.



Figura 3. Separação do solo e planta.

3.3.1. PREPARO DAS AMOSTRAS DE SOLO

O solo de cada coluna foi separado da planta e posto para secar ao ar e em seguida foi peneirado em peneira de 2mm e armazenado em sacos plásticos devidamente identificados (Figura 4).



Figura 4. Peneiramento do solo.

O Zn das amostras de solo foi extraído conforme metodologia adaptada de Wear e Sommer (1948). No qual foram pesados 2,5 g de solo de cada amostra, posteriormente foi adicionado a elas 25 ml de solução de HCL 0,1 mol L⁻¹ (Figura 5.a). Feito isso as amostras

foram agitadas por 30 min e depois filtradas em papel de filtro qualitativo W nº 42, como mostra a Figura 5.b, e os extratos obtidos foram armazenados na geladeira até análise.

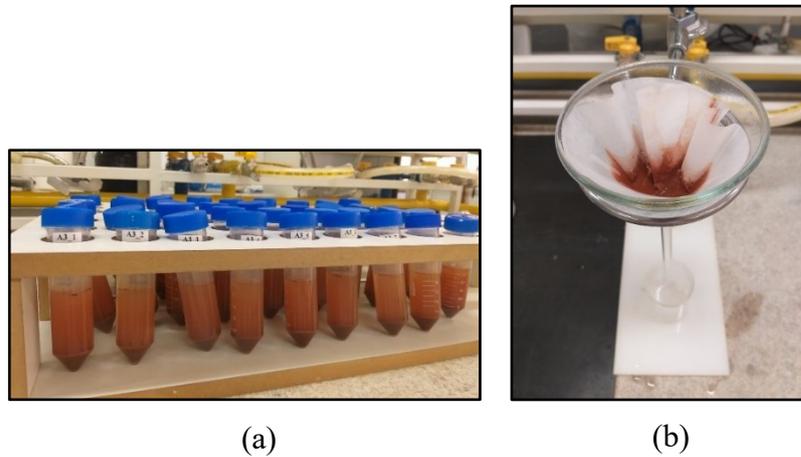


Figura 5. Solução de solo em HCl 0,1 mol L⁻¹ (a) e filtragem da solução de solo (b).

3.3.2. PREPARO DAS AMOSTRAS DE PLANTA

As plantas foram lavadas em água destilada (Figura 6.a) e colocadas para secar em papel toalha por alguns minutos (Figura 6.b).

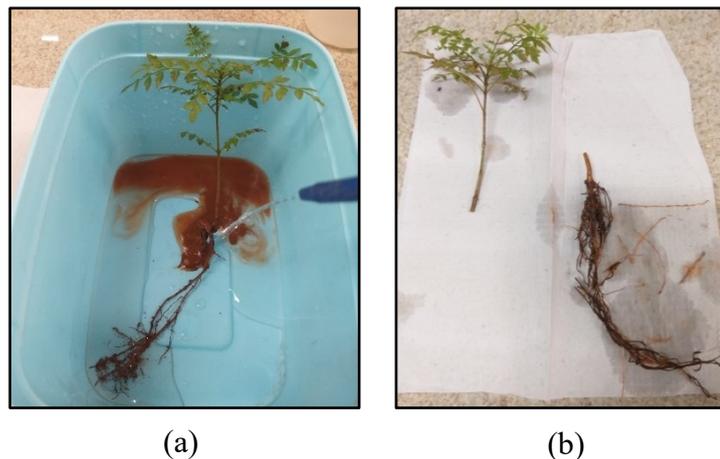


Figura 6. Lavagem das mudas (a) e mudas colocadas para secar em papel toalha (b).

Após a secagem das plantas foi realizada a separação da parte aérea da parte radicular, sendo a parte aérea pesada (Figura 7.a), armazenada em saco de papel kraft e, colocada para secar em estufa até atingir peso constante a 60°C (Figura 7.b).

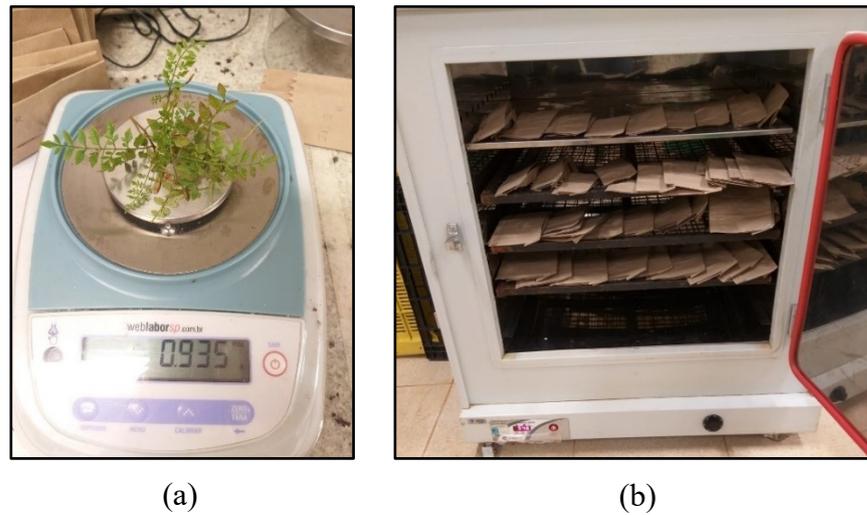


Figura 7. Pesagem das mudas (a) e amostras secas em estufa (b).

Depois de seca as amostras foram maceradas em almofariz com pistilo como mostra a Figura 8 e, armazenadas em saco de papel kraft.



Figura 8. Parte aérea de uma muda macerada.

A digestão da biomassa seca, foi realizada por meio de digestão nitroperclórica, seguindo a metodologia proposta por Moller *et al.* (1997) para determinação de zinco.

Foram pesadas 0,1 g da parte área vegetal seca e colocadas no tudo digestor, adicionadas de 4 ml de ácido nítrico e, levadas para o bloco digestor e aquecida até o líquido ficar claro e com ausência de fumos vermelhos (Figura 9.a).

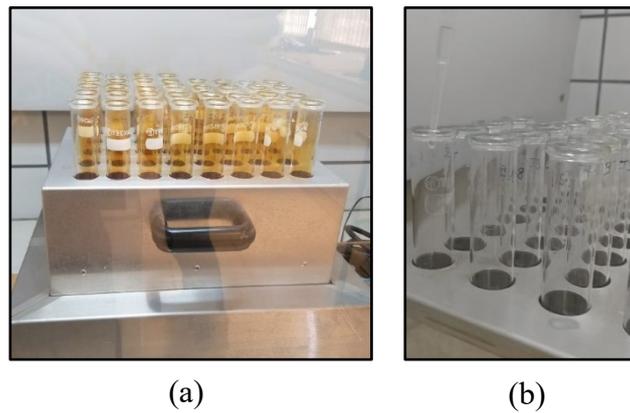


Figura 9. Liberação de fumos vermelhos (a) e adição de água destilada quente nos tubos de digestão (b).

Feito isso, o tubo foi resfriado e adicionado 1 ml de ácido perclórico concentrado. Em seguida, o tubo foi novamente para o digestor e aquecido até o aparecimento de fumos brancos. Depois do aparecimento dos fumos brancos, foi adicionado 1 ml de água destilada quente até o desaparecimento dos fumos (Figura 9.b).

Por fim, as amostras foram retiradas do bloco digestor, esfriadas, passadas para balão volumétrico de 25 ml e adicionadas de água destilada até completar o balão (Figura 10.a).

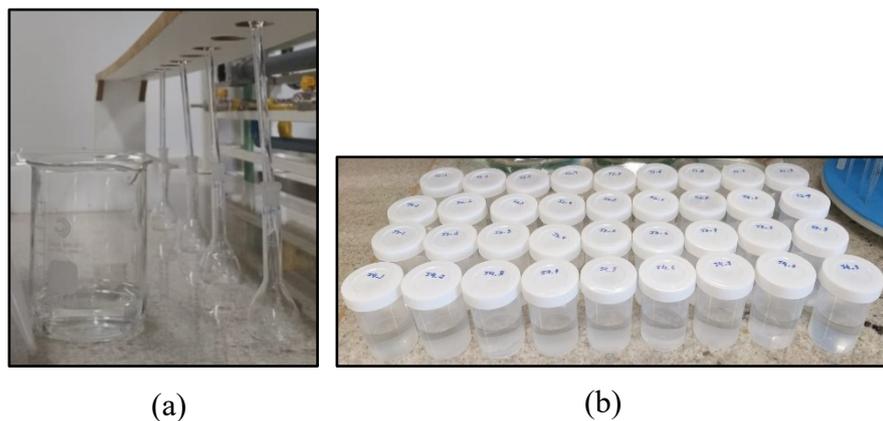


Figura 10. Amostras sendo passadas para balão volumétrica por meio de funil (a) e amostras sendo colocadas em potes para serem transportadas e depois analisadas (b).

Para posterior análise, as amostras foram passadas para um recipiente devidamente identificado (Figura 10.b) e, armazenados na geladeira.

A determinação de concentração de zinco nas amostras foi feita por meio de leitura em Espectrofotômetro de Absorção Atômica por Chama (FAAS). O equipamento utilizado para a

leitura em FAAS foi o Atomic Absorption Spectrophotometer AA-7000 da marca Shimadzu, por meio do software About AA, tendo 213,9 nm de comprimento de onda e curva de calibração nas concentrações 0,3; 0,6; 0,9; 1,5 e 3,0 (mg L⁻¹).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 11 abaixo mostra a disposição das mudas de Jacarandá-mimoso de acordo com a concentração de contaminante que foi aplicada.



Figura 11. Jacarandá-mimoso (*Jacaranda mimosifolia*) contaminado com diferentes concentrações de Zn (0, 50, 100 e 200 [Zn] mg/Kg).

As plantas de Jacarandá-mimoso (*Jacaranda mimosifolia*), tiveram taxa de sobrevivência de 94% em solo contaminado com Zn. Duas plantas não apresentaram desenvolvimento ao final do experimento, ambas estavam nos solos com as maiores concentrações de zinco, uma na concentração de 100 mg/kg e a outra na de 200 mg/kg.

A massa fresca da parte aérea (SFM) das mudas foi avaliada e seus resultados estão apresentados na Figura 12.

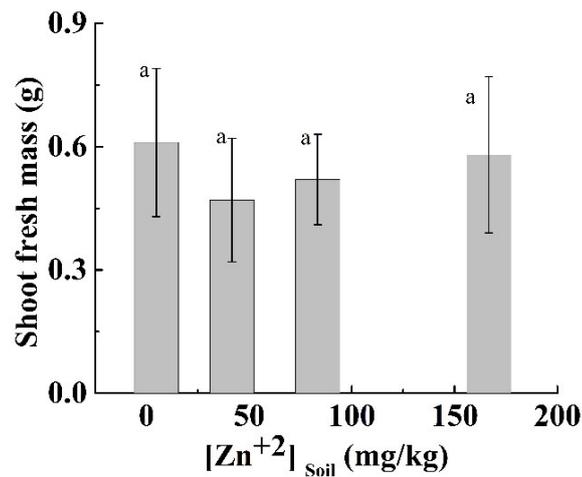


Figura 12. Massa fresca da parte aérea das mudas de Jacarandá-mimoso (*Jacaranda mimosifolia*) em diferentes concentrações de Zn (mg/Kg).

A Figura 12 permite observar que a planta conseguiu se desenvolver em todas as concentrações de Zn.

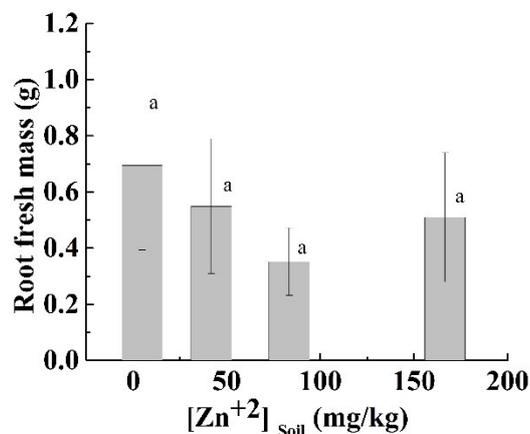


Figura 13. Massa fresca da raiz das mudas de Jacarandá-mimoso (*Jacaranda mimosifolia*) em diferentes concentrações de Zn (mg/Kg).

Com base no resultado da Figura 13, observou-se que a raiz da planta conseguiu se desenvolver em todas as concentrações de Zn. A massa fresca da raiz, assim como, a massa fresca da parte aérea, apresentou maiores valores de massa na concentração de 0 mg/Kg de Zn. Os menores valores em gramas desse parâmetro foram observados na concentração de 100 mg/Kg de Zn.

O gráfico presente na Figura 14 evidencia a resposta de crescimento da planta de acordo com a concentração de Zn aplicada no solo.

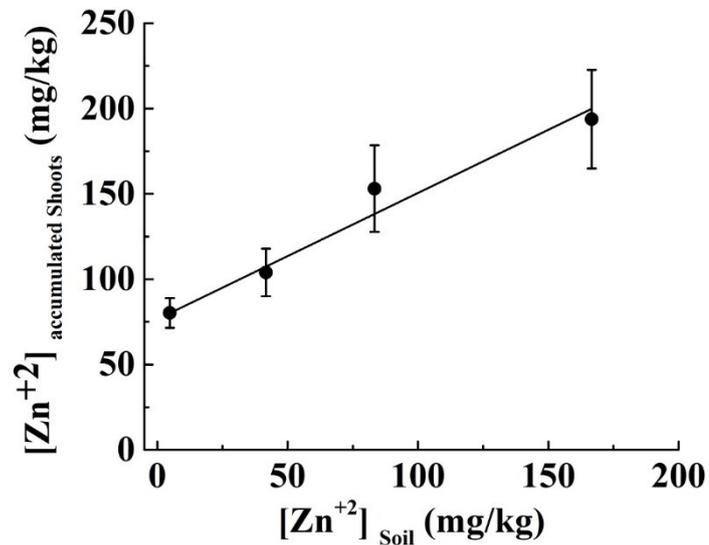


Figura 14. Acumulação de Zinco pela muda de Jacarandá-mimoso (*Jacaranda mimosifolia*) em diferentes concentrações de Zn (mg/Kg).

Pode-se observar com base no gráfico da Figura 15 que as mudas responderam ao aumento de concentração de Zn de modo linear. Dessa forma, quanto maior a concentração de Zn aplicado no solo maior foi o acúmulo do Zn pela planta.

Por fim, foi avaliado o Fator de Bioconcentração (FBC) que, segundo Caires *et al.* (2011) estima a quantidade do elemento acumulado na espécie em função de sua concentração no solo. Esse fator é expresso pela Equação 1. Com base nos valores obtidos do experimento foi obtido os seguintes FBC que estão apresentados na Figura 15.

$$FBC = \frac{mg\ kg^{-1}\ (teci\ d\partial)}{mg\ kg^{-1}\ (solo)} \quad \text{Equação (1)}$$

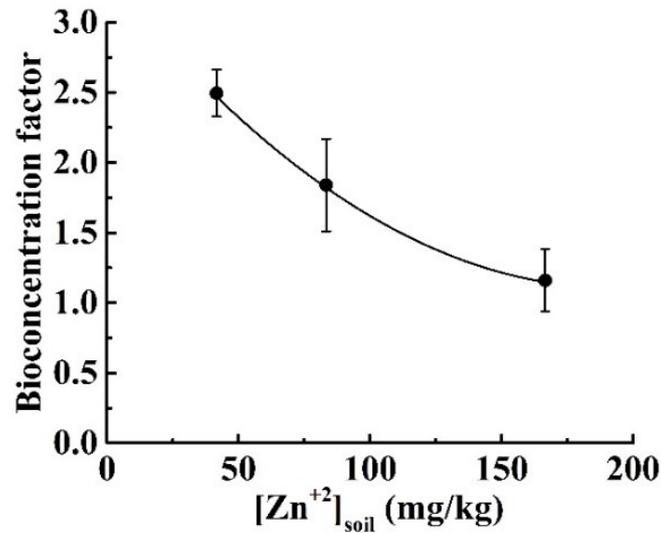


Figura 15. Fator de Bioconcentração.

Segundo BAKER (1981), as plantas que conseguem manter elevadas concentrações de metais em seus tecidos, mesmo com baixas concentrações no solo, são tidas como acumuladoras. Com base na Figura 15 tem-se que, apesar da diminuição do fator de concentração com o aumento da concentração de Zn, todos os valores obtidos foram maiores que 1.

Rosseli *et al.* (2003) em um estudo com as espécies arbóreas *Betula pendula* e *Salix viminalis* em solo contaminado com Zn obteve os valores do FBC para galhos e folhas destas espécies de 0,32 e 0,37 para a primeira espécie e, de 0,28 e 0,37 para a segunda espécie. Com esses resultados ela concluiu que essas duas espécies possuíam potencial para serem utilizadas na fitoextração de Zn, possuindo a capacidade de transferir concentrações razoáveis de metais para seus tecidos. Com base nos resultados desse trabalho pode-se aferir que a espécie Jacarandá-mimoso (*Jacaranda mimosifolia*) possui potencial fitoextrator do metal zinco.

Para uma análise da relação entre as variáveis de desenvolvimento analisadas foi feito um gráfico de correlação. Esse gráfico pode ser observado na Figura 16 abaixo.

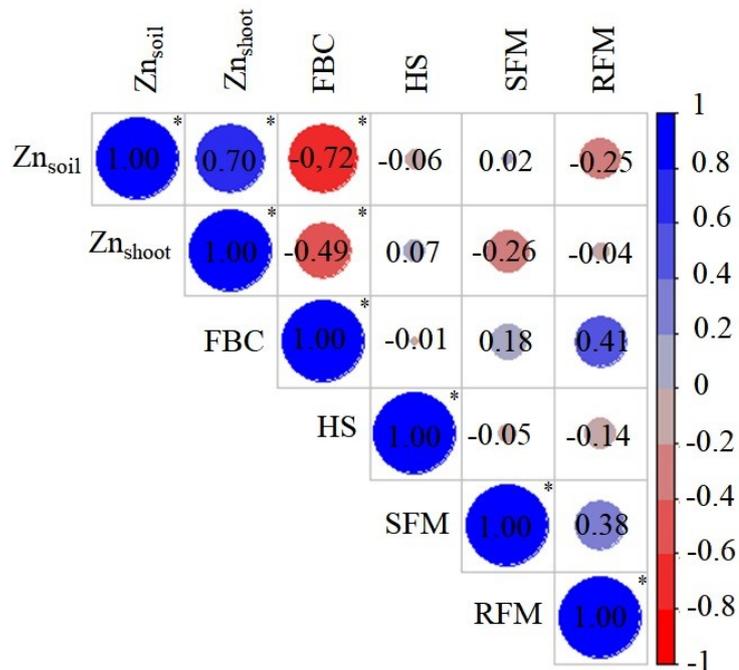


Figura 16. Correlação de Pearson entre as variáveis Zn no solo (Zn_{soil}), Zn na planta (Zn_{shoot}), fator de bioconcentração (FBC), massa fresca da raiz (RFM), altura (HS) e massa fresca da parte aérea (SFM).

O gráfico da Figura 16 permite observar que a concentração de zinco no solo (Zn_{soil}) quando comparado a concentração de zinco na planta (Zn_{shoot}) possui alta correlação $r= 0,70$, o que indica que quanto maior a concentração de Zn_{soil} maior será a concentração Zn_{shoot} . Isso indica que quanto maior a contaminação do solo (até os valores estudados), maior será a quantidade de zinco que a planta conseguirá absorver. Já o Zn_{soil} comparado com o fator de bioconcentração (FBC) teve correlação negativa $r= -0,72$, sendo assim, quanto maior a concentração de Zn_{soil} menor será o FBC da planta relação esta, que é reafirmada pela Equação 1. Comparando o Zn_{soil} com a altura (HS), a massa fresca da parte aérea (SFM) e a massa fresca da raiz (RFM) observa-se que a correlação foi muito baixa entre esses parâmetros, o que indica que o aumento ou decréscimo de um desses fatores, não influencia em suas respectivas respostas.

A concentração de zinco na planta (Zn_{shoot}) quando comparada com o FBC também apresentou correlação negativa, sendo de $r= -0,49$. Quando comparado com a altura (HS), a massa fresca da parte aérea (SFM) e a massa fresca da raiz (RFM) a correlação foi bem baixa.

O fator de bioconcentração (FBC) quando comparado com a massa fresca da raiz (RFM) teve correlação relativamente alta, sendo de $r=0,41$. Já quando comparada com a massa fresca da parte aérea (SFM) e a altura (HS), foi bem baixa sendo respectivamente $r=0,18$ e $r=-0,01$.

A Figura 17 abaixo, mostra a relação da concentração de zinco no solo com todas as outras variáveis.

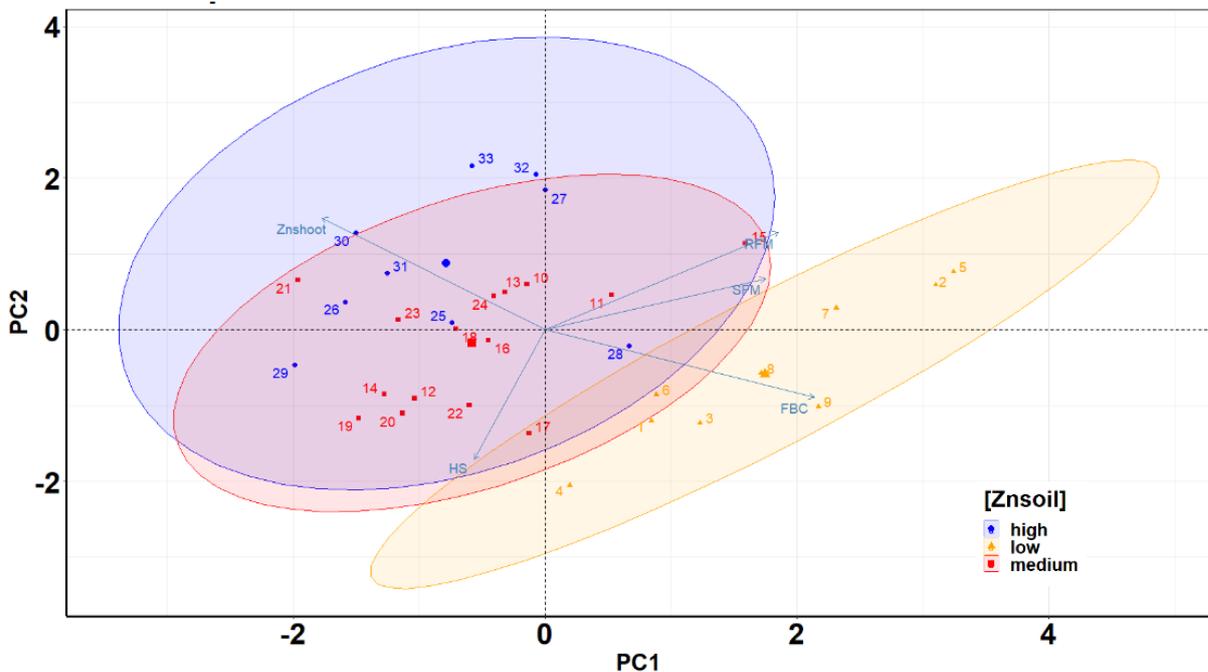


Figura 17. Variância explicada em função das dimensões.

A soma da variabilidade retida nos componentes explicou 63,1% da variabilidade original dos dados referentes aos efeitos das diferentes concentrações de zinco no solo sobre as variáveis altura (HS), massa fresca da parte aérea (SFM), massa fresca da raiz (RFM), zinco na planta (Zn_{shoot}) e fator de bioconcentração (FBC), onde o PC1 (componente principal 1) e PC2 (componente principal 2) retiveram 41,5% e 21,6%, respectivamente, das informações originais dos dados na camada superficial.

Como pode ser observado na Figura 17, massa fresca da parte aérea (SFM), massa fresca da raiz (RFM) e fator de bioconcentração (FBC) tiveram comportamentos semelhantes, mas opostos ao zinco na planta (Zn_{shoot}) e a altura (HS) da planta. Isso pode ser um indicativo de que quanto mais zinco no solo, mais a planta fitoextraí, porém, menos ela se desenvolve. Além disso, esses parâmetros estão mais relacionados com valores médios de concentração de zinco.

A altura da planta (HS) se encontra perto do eixo 0, o que mostra que esta variável tem um efeito muito pequeno, não influenciando significativamente a resposta das outras variáveis.

O fator de bioconcentração (FBC) quando comparado com a concentração de zinco no solo apresentou resposta inversamente proporcional, sendo assim, quanto maior a concentração de zinco no solo menor o fator de bioconcentração (FBC). Ademais, o FBC está mais relacionado com valores baixos de concentração de zinco.

5. CONCLUSÃO

As correlações indicaram que quanto maior a concentração de Zn no solo, maior será a concentração de Zn na planta até a concentração de 200 mg/kg de Zn⁺².

Com base nos resultados pode-se concluir que a espécie florestal possui potencial fitorremediador do metal Zn no solo, pois apesar da diminuição do fator de concentração com o aumento da concentração de Zn, todos os valores obtidos foram maiores que 1.

Dessa forma, a espécie Jacarandá-mimoso (*Jacaranda mimosifolia*) pode ser utilizada em áreas contaminadas pelo metal Zn, sendo esta capaz de extrair o metal do solo. Todavia, se fazem necessários mais estudos para avaliar a resposta da espécie para concentrações maiores que as avaliadas.

REFERÊNCIAS

- ALSALEH, K. A. M. et al. A comparison of two digestion methods for assessing heavy metals level in urban soils influenced by mining and industrial activities. **Journal of environmental management**, v. 206, p. 731-739, 2018.
- ALVES, G. R.; PERUCHI, A.; AGOSTINI, K. Polinização em área urbana: o estudo de caso de *Jacaranda mimosifolia* D. Don (Bignoniaceae). **Títulos não-correntes**, v. 24, n. 1, 2010.
- ASENSIO, V. et al. Screening of native tropical trees for phytoremediation in copper-polluted soils. **International journal of phytoremediation**, v. 20, n. 14, p. 1456-1463, 2018.
- BAKER, A. J. M. Accumulators and excluders - Strategies in the response of plants to heavy metals. **Journal of plant nutrition**, v. 3, n. 1-4, p. 643-654, 1981.
- CAIRES, S. M. de et al. Desenvolvimento de mudas de cedro-rosa em solo contaminado com cobre: tolerância e potencial para fins de fitoestabilização do solo. **Revista Árvore**, v. 35, p. 1181-1188, 2011.
- FERREIRA, N. C. de F. Promoção do crescimento de jacarandá-mimoso (*Jacaranda mimosifolia* D. Don) pelo emprego de *Trichoderma* spp. 2019.
- MOLLER, M. R. F. et al. **Análises de tecido vegetal: manual de laboratório**. Belém: Embrapa Amazônia Oriental, 1997.
- ROSSELLI, W.; KELLER, C. e BOSCHI, K. Phytoextraction capacity of trees growing on a metal contaminated soil. **Plant and soil**, v. 256, n. 2, p. 265-272, 2003.
- SANTOS, C. D. G.; DE CARVALHO, S. L. F.; DA SILVA, M. do C. L. Solarização do solo em sacos plásticos para o controle dos nematóides das galhas, *Meloidogyne incognita* e *M. javanica*. **Revista Ciência Agronômica**, v. 37, n. 3, p. 350-356, 2006.
- SOUZA, S. C. R. et al. Tolerância aos metais pesados chumbo e zinco e potencial fitorremediador de mudas de espécies arbóreas. 2010.
- WEAR, J. I.; SOMMER, A. L. Acid-Extractable Zinc of Soils in Relation to the Occurrence of Zinc-Deficiency Symptoms of Corn: a Method of Analysis. **Soil Science Society of America Journal**, v. 12, n. C, p. 143-144, 1948.

CAPITULO 2

Desenvolvimento de sensor de baixo custo para detecção eletroquímica de zinco em amostras de solo

RESUMO

A elaboração de métodos analíticos para a determinação de metais pesados em amostras ambientais é de fundamental importância para reduzir diversos problemas ambientais, de saúde pública e potenciais contaminações dos ecossistemas. Dessa forma, o objetivo do trabalho foi desenvolver um eletrodo de trabalho (3D-WE Tip) de baixo custo e, aplicá-lo na quantificação do metal zinco em amostras de solo, por meio da técnica de voltametria de redissolução anódica (ASV). O eletrodo foi fabricado usando uma caneta 3D, que extrudou um composto condutor negro de fumo (CB) e ácido polilático (PLA) em ponteira de micropipeta. Os eletrodos foram submetidos a polimento manual e ativação eletroquímica por amperometria. A viabilidade analítica foi avaliada para a detecção de zinco por ASV e, para obter melhor resposta do sensor, os parâmetros da técnica foram otimizados. Foram construídas curvas de adição padrão de Zn^{2+} para amostras de solo em condições otimizadas. Para validar a resposta obtida pelo sensor, as amostras foram analisadas por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama (FAAS). Verificou-se que o LOD para o zinco obtido no trabalho está de acordo com os métodos relatados na literatura que empregam a ASV. A curva de adição padrão apresentou linearidade satisfatória ($R^2 = 0,990$). O método eletroquímico apresentou precisão e exatidão comparáveis ao método espectrofotométrico, com erro relativo menor que 6,2%. Além de, exibir excelente desempenho na detecção de zinco em amostras de solo e, configurar uma alternativa de baixo custo com desempenho analítico semelhante a metodologia por Espectrofotometria de Absorção Atômica por Chama.

Palavras-chave: caneta 3D, metal pesado, eletroanálise.

ABSTRACT

The development of analytical methods for the determination of heavy metals in environmental samples is of fundamental importance to reduce several environmental problems, public health and potential contamination of ecosystems. Thus, the objective of this work was to develop a low-cost working electrode (3D-WE Tip) and apply it in the quantification of zinc metal in soil samples, using the technique of anodic stripping voltammetry (ASV). The electrode was fabricated using a 3D pen, which extruded a conductive compound carbon black (CB) and polylactic acid (PLA) into a micropipette tip. The electrodes were submitted to manual polishing and electrochemical activation by amperometry. Analytical feasibility was evaluated for zinc detection by ASV and, to obtain better sensor response, the technique parameters were optimized. Under optimized conditions standard Zn²⁺ addition curves for soil samples were constructed. To validate the response obtained by the sensor, the samples were analyzed by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry (FAAS). It was found that the LOD for zinc obtained in the work is in agreement with the methods reported in the literature that employ ASV. The standard addition curve showed satisfactory linearity ($R^2 = 0.990$). The electrochemical method showed precision and accuracy comparable to the spectrophotometric method, with a relative error of less than 6.2%. In addition to exhibiting excellent performance in the detection of zinc in soil samples and configuring a low cost alternative with analytical performance similar to the methodology by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry.

Key words: 3D pen, heavy metal, electroanalysis.

1. INTRODUÇÃO

O aumento das atividades industriais, agrícolas e a extensão de áreas urbanas tem provocado a contaminação de solo por metais pesados, resultando em impactos ambientais (ALSALEH *et al.*, 2018), de preocupação global pois esses contaminantes são bastante estáveis no ambiente e, passíveis de serem hiperacumulados no solo, planta, animais e sedimentos.

Apesar de alguns metais serem essenciais para o desenvolvimento dos animais e vegetais, quando encontrados em grandes quantidades podem provocar efeitos tóxicos nos seres vivos (CAIRES, 2005). O metal zinco por exemplo, pode ser acumulado nos rins e no fígado dos animais, é um elemento cancerígeno, além de resultar em anemia quando o indivíduo for exposto a ele excessivamente (RZETALA, 2015).

Sendo assim, seu monitoramento faz-se extremamente necessário para a sociedade e o ecossistema, auxiliando no desenvolvimento de métodos de remediação do ambiente, identificando fontes poluidoras e sua propagação no ambiente (SILVA; COSTA; TAKEUCHI; SANTOS, 2011).

Dessa forma, a elaboração de métodos analíticos para a determinação de metais pesados em amostras ambientais é fundamental para reduzir diversos problemas ambientais, de saúde pública e potenciais contaminações de todo ecossistema (FONSECA, 2016).

As técnicas eletroanalíticas vêm sendo muito empregadas na determinação de inúmeros íons metálicos. Isso se dá, devido ao seu baixo custo de instrumentação (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002), aos limites de detecção que são extremamente baixos, (KUCUKKOLBASI *et al.*, 2014) além de, permitirem análises simultâneas dos metais (TRINDADE *et al.*, 2012) e serem técnicas não destrutivas de análise, possibilitando o uso da amostra para outras análises e estudos analíticos. Essas técnicas permitem que a pré-concentração do analito seja executada na própria superfície do eletrodo, assim como são as técnicas voltamétricas de redissolução (FONSECA, 2016).

Técnicas voltamétricas são técnicas que se baseiam na obtenção das informações quantitativas, por meio da corrente que passa por uma célula eletroquímica, com condições de potencial variando no tempo (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). Dessa maneira, os dados de uma espécie química são adquiridos por meio do registro de curvas corrente-potencial conhecidas como voltamogramas.

A maioria das células voltamétricas convencionais são constituídas basicamente por 3 eletrodos, sendo eles: o de trabalho (responsável pela reação de redox do analito), o eletrodo de

referência (permite o controle do potencial) e o auxiliar (encarregado de fechar o circuito elétrico na célula, permitindo o fluxo de corrente) (FONSECA, 2016).

As técnicas voltamétricas se diferem pelo tipo de perturbação potencial-tempo que elas aplicam no eletrodo de trabalho. Sendo as mais comuns a voltametria cíclica, voltametria de pulso diferencial e a voltametria de onda quadrada (ALEIXO, 2016).

A voltametria de onda quadrada (SWV, do inglês square wave voltammetry) se difere das outras técnicas mais comuns, por permitir que elevadas velocidades de varreduras possam ser utilizadas, proporcionando assim, menor tempo de análise (WANG, 2006).

Isto posto, evidencia a importância de se desenvolver novos materiais em eletroanálise que sejam eficientes, sejam sensíveis aos metais, mas que tenham baixa toxicidade.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo foi desenvolver um eletrodo de trabalho (3D-WE Tip) de baixo custo, composto por um filamento condutor extrudado por uma caneta 3D em uma ponteira de micropipeta e, aplicá-lo pela primeira vez na quantificação do metal zinco em amostras de solo, por meio da técnica de voltametria de redissolução anódica (ASV).

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver um eletrodo de baixo custo composto por um filamento condutor extrudado por uma caneta 3D em uma ponteira de micropipeta;
- Aplicar o eletrodo na quantificação do metal zinco em amostras de solo;
- Gerar uma ferramenta para monitorar o metal pesado zinco em amostras do solo.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. SOLUÇÕES E MATERIAIS

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada (resistividade $< 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) obtida de sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA) e reagente de grau analíticos. Ácido clorídrico (37% m/m), ácido acético (99% m/m) e hidróxido de sódio (99% m/m) foram adquiridos da Synth (São Paulo, Brasil). Cloreto de potássio, ferricianeto de potássio, ferrocianeto de potássio foram adquiridos da Sigma Aldrich (Missouri, USA). Solução estoque (1000 mg L^{-1}) de Zn e Hg foram adquiridas da Quimlab (Jacareí, Brasil). O filamento condutivo carbonblack/ácido polilático (CB/PLA) ($\text{Ø} = 1,75 \text{ mm}$), comercializado como proto-pasta foi adquirido da Protoplant (Washington, USA). De acordo com o fabricante, a resistividade da resina (não impresso em 3D) é de $15 \Omega \text{ cm}^{-1}$.

3.2. INSTRUMENTAÇÃO

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato/ EIS portátil, da marca EIS STAT, pocket STAT (Ivium, Eindhoven, Netherlands) conectado a um microcomputador e controlado pelo software Ivium soft TM. As medidas voltamétricas foram realizadas em célula eletroquímica impressa em 3D de compartimento único de 25,0 mL (Figura 1) e tampa contendo orifícios de encaixe para três eletrodos: Fio de Pt (contra-eletrodo), Ag/AgCl/KCl sat. (eletrodo de referência) e eletrodo de trabalho (3D WE Tip) fabricado conforme ilustrado na Figura 2. Antes de usar, o eletrodo 3D-WE Tip foi polido em lixa (400 seguido por polimento em lixa com grão 1200 na presença de água ultrapura e, em seguida, tratada eletroquimicamente por amperometria (+1,4 V / 160 s e -1,0 V / 160 s) em NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, um tratamento similar sugerido na literatura para o filamento CB/PLA (ROCHA *et al.*, 2020; RICHTER *et al.*, 2019).



Figura 1. Célula eletroquímica, fabricada em impressora 3D usando filamento ABS.

$$I_p = \left((2,69 * 10^5) * n^{\frac{3}{2}} * D^{\frac{1}{2}} * C * A \right) * V^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação (1)}$$

Onde: I_p - Corrente de pico; (A) Área eletroativa (cm^2); V- Velocidade de varredura; n- nº de elétrons envolvidos na reação ($1e$, $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$); D- Coeficiente de difusão da espécie eletroativa ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$); C- Concentração da espécie eletroativa (mol/cm^3).

3.4. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE ZINCO EM AMOSTRAS DE SOLO

As amostras de solo foram coletadas em áreas sob cultivo e com vegetação nativa do cerrado, localizadas no município de Monte Carmelo, MG. Os solos coletados são do tipo Latossolo Vermelho Distrófico coletados na profundidade de 0-20 cm.

Para a determinação da concentração de Zn^{+2} nas amostras de solo, foi utilizado o extrator ácido HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (WEAR; SOMMER, 1948). As amostras foram coletadas e secas ao ar por 48 horas, peneiradas em peneira de malha 2 mm, para obtenção de terra fina seca ao ar (TFSA). Uma massa de 2,5 g de TFSA foi colocada em recipiente e adicionado 25,0 mL de uma solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sendo estes agitados por 30 minutos. Posteriormente, as amostras foram filtradas em papel filtro qualitativo Whatman nº42.

A determinação da concentração de Zn^{+2} nas amostras de solo utilizando o eletrodo 3D WE-Tip, foi feita em solução tampão de acetato de sódio, $\text{pH} = 4,86$ onde foi acrescentado 200 μL da solução de 1000 mg L^{-1} de Hg, solução padrão de zinco nas concentrações de 0; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 400 μL dos extratos de solo, para um volume final de 10,0 mL. A concentração de Zn foi determinada pela técnica de voltametria de redissolução anódica por onda quadrada nas condições otimizadas e empregando o método da adição padrão. A concentração de Zn^{+2} nos extratos de solo também foi avaliada pela espectrofotometria de absorção atômica por chama (FAAS).

Todas as análises estatísticas foram realizadas utilizando o software estatístico R (R. CORE TEAM, 2020) a 5% de significância. Os gráficos foram elaborados utilizando o software livre, SciDAVis (2021).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O desempenho do eletrodo 3D WE-Tip após o tratamento eletroquímico ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$ NaOH) foi comparado ao eletrodo de carbono vítreo (GCE) por voltametria cíclica (CV) na presença de ferricianeto de potássio, como composto eletroativo modelo. As correntes dos voltamogramas cíclicos obtidos foram normalizadas pela área eletroativa (densidade corrente, j), para uma melhor comparação da resposta eletroquímica dos dois eletrodos de trabalho. Esses resultados estão apresentados na Figura 3.

Substituindo a inclinação de cada curva (Figura 4B) na equação Randles-Sevcík e utilizando os valores para $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ (número de elétrons = 1 e coeficiente de difusão = $0,770 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ KCl), a área de superfície ativa eletroquímica (ECSA) foi calculada como sendo de $0,054 \text{ cm}^2$ (3D-WE-Tip), valor 1,1 vezes superior em comparação com área geométrica ($0,049 \text{ cm}^2$).

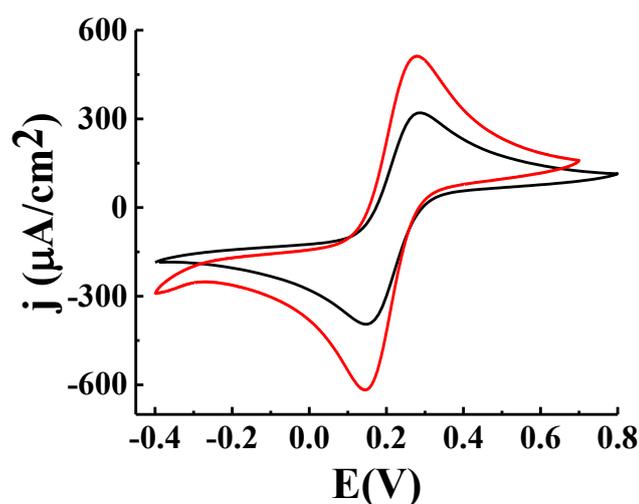


Figura 3. Voltamogramas cíclicos para o eletrodo 3D WE- Tip (linha vermelha) e GCE (linha preta) na presença de $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ na presença de KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte.

Conforme apresentado na Figura 3, os picos voltamétricos obtidos para o eletrodo 3D WE-Tip mostraram boa reversibilidade para a sonda redox de ferricianeto ($\Delta E_p \approx 136$) comparado à obtida para o GCE ($\Delta E_p \approx 130 \text{ mV}$).

A dependência das correntes de pico obtidas para a sonda redox ferricianeto com a raiz quadrada da taxa de varredura indicou que a transferência de massa é um processo controlado

por difusão (Figura 4A), semelhante aos obtidos nos sistemas eletroquímicos convencionais. A relação entre o potencial e a raiz da velocidade de varredura foi linear.

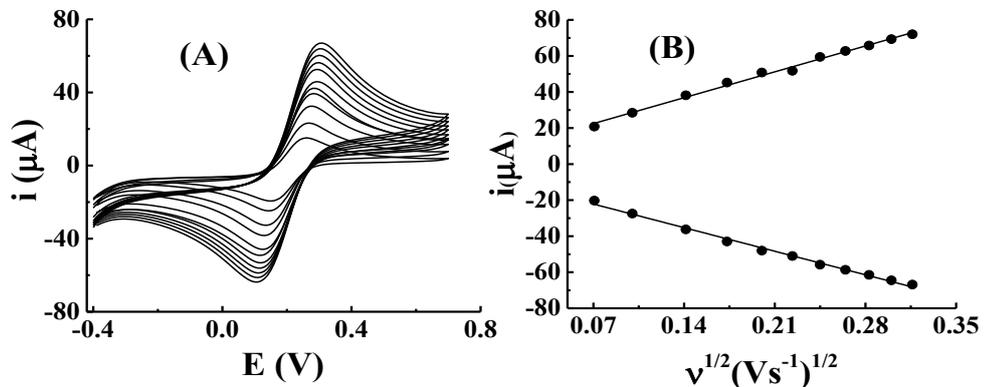


Figura 4. (A) Voltametria Cíclica de 5,0 mmol L⁻¹ de Ferricianeto de potássio em 0,5 mol L⁻¹ de KCl em diferentes velocidades de varredura (v) e (B) gráfico de i vs. $v^{1/2}$ para o eletrodo 3D WE-Tip.

Após a verificação do desempenho eletroquímico do eletrodo de trabalho 3D WE-Tip, foi desenvolvida a metodologia para determinação de Zn²⁺ em amostras de solo. Utilizou-se a SW-ASV para a determinação, nesta técnica ocorre a deposição do zinco na forma metálica sobre o eletrodo 3D WE-Tip na presença de 1000 mg/L de Hg, e na etapa de redissolução a detecção do metal. Para etapa de pré-concentração foram otimizados os parâmetros de potencial de deposição (Figura 5) e tempo de deposição (Figura 6).

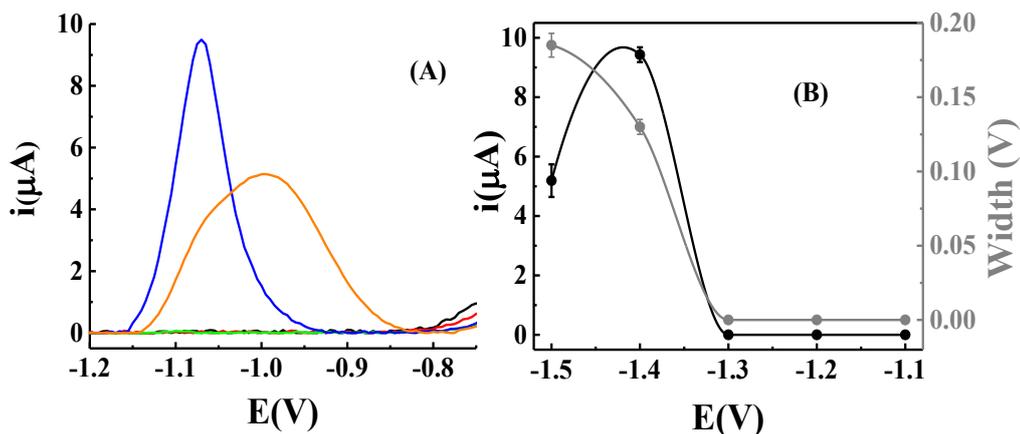


Figura 5. (A) Voltamogramas de onda quadrada e (B) Corrente de pico e largura de pico de Zn²⁺ (50 μg L⁻¹) em tampão acetato (pH 4,86) em diferentes potenciais de deposição (preto: -1,1; vermelho:-1,2; verde:-1,3; azul: -1,4 e laranja: -1.5 V). Condições: Step: 5 mV, amplitude: 30 mV, tempo de deposição:120 s, frequência: 30 Hz. Foi realizada a correção da linha base

O primeiro parâmetro a ser otimizado na etapa de pré-concentração foi o potencial de deposição do metal zinco. Este potencial é aplicado no eletrodo de trabalho e garante que o analito seja reduzido na sua superfície. Na figura 5, observa-se a influência do potencial sobre o analito para faixa de potencial estudada de -1,1 V à -1,5 V. Pode-se constatar, na figura 5A os potenciais de oxidação do zinco em -1,07 V e -1,0 V, para potenciais de eletrodeposição de -1,4 V e -1,5 V, respectivamente. Para potenciais de deposição -1,1 V, -1,2 V e -1,3 V não se observa picos de oxidação do zinco.

Verifica-se que o melhor potencial de pré-concentração para o íon metálico ocorreu em -1,4 V, uma vez que, este potencial é mais negativo que o potencial de oxidação do analito, assegurando a maior eficiência de pré-concentração na superfície do eletrodo. Neste potencial também se observa (Figura 5B) a maior intensidade de corrente e melhor definição de pico, ou seja, menor valor de $W^{1/2}$, assegurando uma maior sensibilidade na análise. Em potenciais menos negativos ocorre a deposição do zinco e a intensidade de corrente aumenta até o potencial de eletrodeposição de -1,4 V sendo que acima disso há um decréscimo no sinal de corrente que pode ser provocado ocorra a saturação da superfície do eletrodo e também o desprendimento de hidrogênio sobre o eletrodo. Para potenciais de eletrodeposição menos negativos (-1,3 -1,2 e -1,1 V) observa-se uma queda do sinal de corrente de pico o que pode ser atribuído nesses potenciais (XIAO *et al.*, 2014; ANANDHAKUMAR, MATHIYARASU, PHANI, 2013).

Após a otimização do potencial de deposição, o tempo de deposição para o metal zinco foi avaliado para a faixa 60 e 300 segundos e os resultados apresentados na Figura 6.

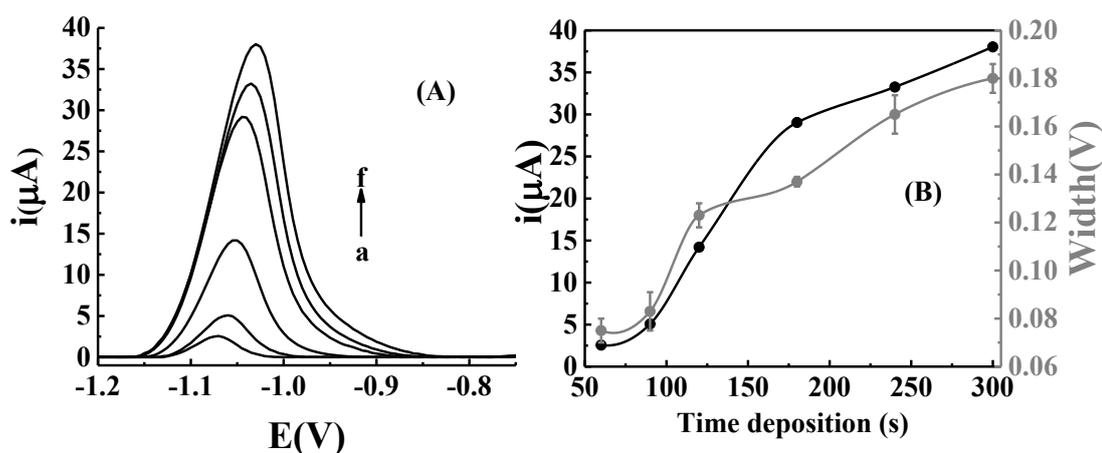


Figura 6. (A) Voltamogramas de onda quadrada e (B) Corrente de pico e largura de pico de Zn^{+2} ($50 \mu\text{g L}^{-1}$) em tampão acetato (pH 4,86) em diferentes tempos de deposição: (a) 60; (b) 90; (c) 120; (d) 180; (e) 240; (f) 300 s. Condições: Step: 5 mV, frequência: 30 Hz; potencial de deposição: -1.4 V, amplitude: 30 mV.

Observando a Figura 6, verifica-se um acréscimo na intensidade de corrente conforme o tempo é aumentado. Este comportamento ocorre até 180 s e partir daí ocorre um aumento menor de corrente, em função da saturação da superfície do eletrodo. Entretanto, para maiores tempos de deposição foi observado um alargamento de pico de redissolução anódica do Zn^{+2} e caso utilizados comprometem a frequência de análise do método. Assim, o tempo de deposição de 180 s foi escolhido, considerando uma maior sensibilidade na análise para concentrações menores desse metal na amostra, aliado a uma melhor definição de pico de redissolução anódica, observada numa menor largura de pico.

Em seguida os parâmetros da técnica de voltametria de redissolução anódica foram otimizados visando uma melhor resposta de corrente e uma boa resolução de pico. Foram investigados os parâmetros instrumentais: amplitude de aplicação de pulso, frequência de aplicação de pulso e o incremento de potencial.

O primeiro parâmetro a ser investigado foi a frequência de aplicação de pulso. Estudou-se a frequência de 10 a 100 Hz. A Figura 7 mostra os dados referentes a avaliação desse parâmetro instrumental.

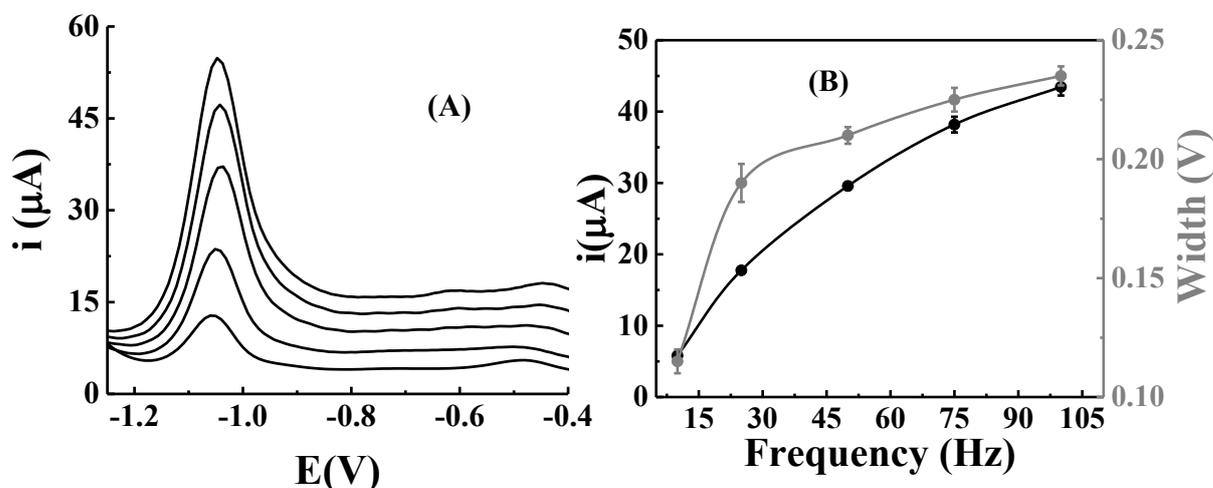


Figura 7. (A) Voltamogramas de onda quadrada e (B) Corrente de pico e largura de pico de Zn^{+2} ($50 \mu\text{g L}^{-1}$) em tampão acetato (pH 4.86) em diferentes frequências: (a) 10; (b) 25 (c) 50; (d) 75 e (e) 100 Hz. Condições: Step: 5 mV, tempo de deposição: 180 s, amplitude: 25 mV; potencial de deposição: -1,4 V.

Na Figura 7A, é possível verificar um aumento na linha base dos voltamogramas de onda quadrada quando se emprega maiores valores de frequência. Este efeito pode ser explicado pelo aumento da corrente capacitiva em maiores valores de frequência. Portanto, valores elevados de frequência não são ideais para o emprego da técnica de voltametria de

redissolução anódica de onda quadrada. A análise de íons metálicos em níveis traço requer baixos limites de detecção, o que não é possível quando se emprega um valor de frequência alto, que por sua vez provoca um aumento significativo na corrente residual, conforme observado na Figura 7A.

Posteriormente, para uma melhor escolha da frequência foi feito um gráfico de corrente e largura de pico em função da frequência conforme apresenta a Figura 7B. O aumento da frequência provoca um alargamento no pico de redissolução anódica para Zn^{+2} . Este efeito traz problemas na determinação de metais em amostras, pois pode ocorrer a sobreposição de picos de outras espécies que possuem sinal próximo desse metal, ocasionando erros na análise por essa técnica. O valor escolhido de frequência foi de 30 Hz, onde nesta frequência ocorre um ganho significativo de corrente de pico sem um aumento muito pronunciado da largura do pico. Sendo, portanto, um ótimo valor de frequência para ser empregado nas medidas de Zn^{2+} empregando filme de Hg por voltametria de redissolução anódica com eletrodo de 3D WE-tip.

Outro parâmetro voltamétrico otimizado foi a amplitude de pulso, com valores avaliados que variaram de 10 a 75 mV. A resposta desse parâmetro a diferentes amplitudes de pulso está apresentada na Figura 8.

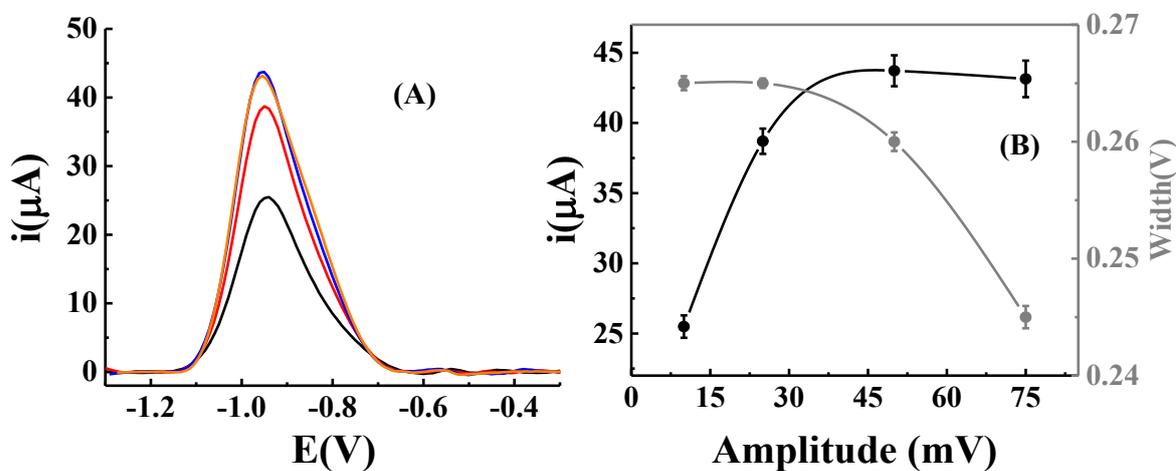


Figura 8. (A) Voltamogramas de onda quadrada e (B) Corrente de pico e largura de pico de Zn^{+2} ($50 \mu g L^{-1}$) em tampão acetato (pH 4.86) em diferentes amplitudes: preto: 10mV; vermelho: 25 mV; azul: 50mV e laranja: 75 mV. Condições: Step: 10 mV, tempo de deposição:180 s, frequência: 30 Hz; potencial de deposição: -1,4 V.

Verifica-se o aumento do sinal de corrente para Zn^{+2} até amplitude de 30 mV, e após este valor a corrente de pico se manteve constante (Figura 8B). Observa-se uma

pequena queda no alargamento dos picos de oxidação do Zn com o aumento da amplitude. Fundamentado nesse comportamento da corrente e alargamento do pico de oxidação o valor de amplitude para ser utilizado nas medidas de Zn^{2+} empregando filme de Hg por voltametria de redissolução anódica com eletrodo de 3D WE-tip foi de 30 mV.

O último parâmetro da técnica de voltametria de redissolução anódica a se investigar foi o incremento de potencial (Figura 9), o qual foi estudado na faixa de 1 à 12 mV. O incremento de potencial é um dos responsáveis pela definição da velocidade de varredura de potencial (MIRCESKI, STOJANOV, OGOREVC, 2019).

A Figura 9 mostra que ocorre um ganho bastante significativo de corrente de pico para o Zn^{2+} à medida que os valores de incrementos de potencial são aumentados. Contudo, o pico de oxidação do Zn^{2+} também sofre um alargamento acentuado para maiores valores de incremento de potencial mostrando que elevados valores deste parâmetro não são ideais para estudos de redissolução anódica de Zn^{2+} com filme de Hg.

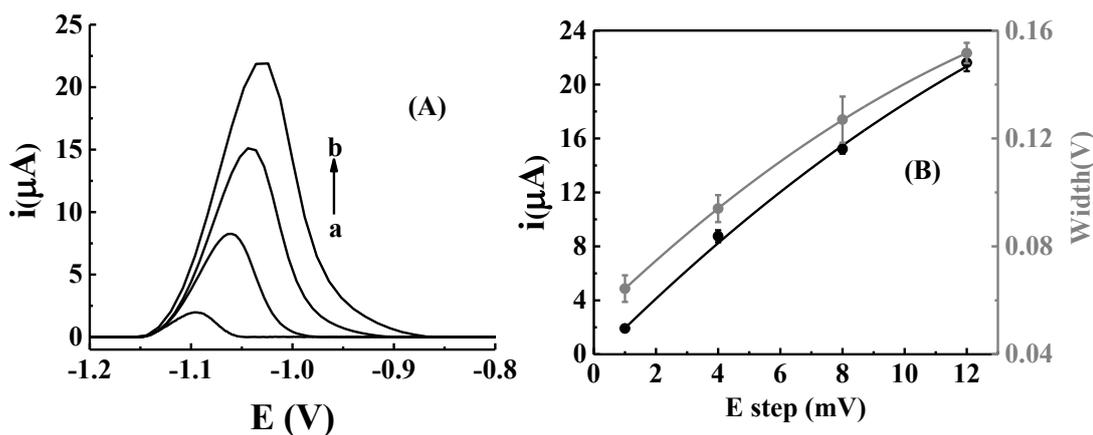


Figura 9. (A) Voltamogramas de onda quadrada e (B) Corrente de pico e largura de pico de Zn^{2+} ($50 \mu\text{g L}^{-1}$) em tampão acetato (pH 4.86) em diferentes valores de step: (a) 1; (b) 4; (c) 8; (d) 12 mV; Condições: potencial de deposição: -1.4 V (vsAg/AgCl), amplitude: 30 mV, tempo de deposição: 180 s, frequência: 30 Hz.

Portanto, a fim de proporcionar um bom perfil voltamétrico para o Zn^{2+} foi escolhido o incremento de potencial de 5 mV, este valor proporciona picos estreitos sem perda significativa na velocidade das medidas voltamétricas. Além disso, menores valores de incremento de potencial proporcionam maior resolução aos voltamogramas de onda quadrada.

A Tabela 1 apresenta os parâmetros da voltametria por redissolução anódica (ASV) avaliados no estudo de otimização empregando o eletrodo 3D WE-Tip com os valores selecionados para cada parâmetro.

Tabela 1. Parâmetros da ASV avaliados no estudo de otimização empregando o eletrodo 3D WE- Tip.

Parâmetro	Intervalo Avaliado	Selecionado
Potencial de eletrodeposição	-1,2 a -1,5 V	-1,4 V
Tempo de eletrodeposição	60 a 300 s	180 s
Frequência	10 a 100 Hz	30 Hz
Amplitude de Pulso	25 a 75 mV	30 mV
Incremento de potencial	1 a 12 mV	5 mV

Utilizando as condições otimizadas da ASV a performance analítica (linearidade, limite de detecção e limite de quantificação) do 3D WE-Tip para determinação de Zn^{+2} foi avaliada. Medidas voltamétricas variando a concentração de Zn^{+2} de 33 à 654 $\mu g L^{-1}$ foram realizadas utilizando as condições otimizadas da ASV e os resultados estão apresentados na Figura 10.

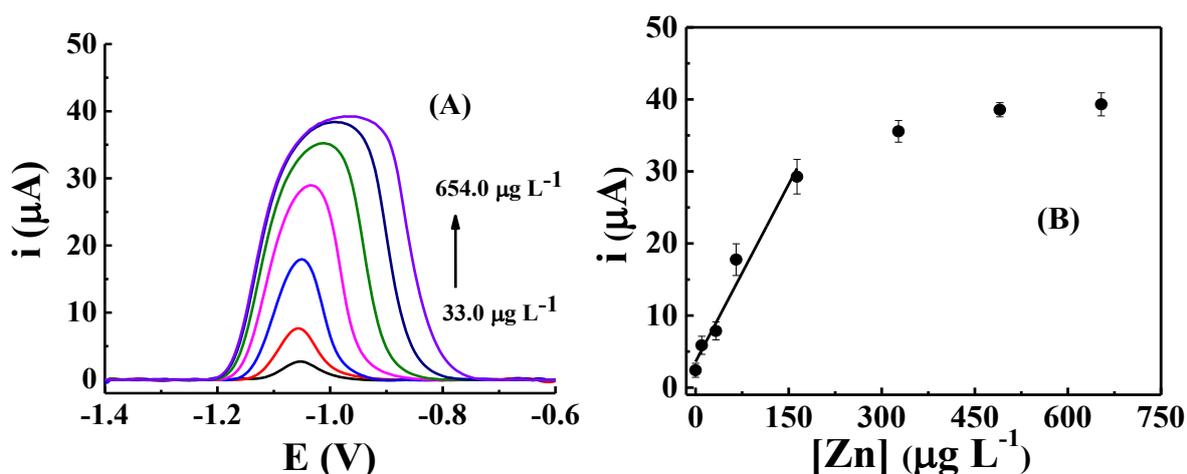


Figura 10. (A) Voltamogramas de redissolução anódica em diferentes concentrações de Zn^{+2} (33 à 654 $\mu g L^{-1}$) (B) Gráfico de calibração entre as respostas atuais e as concentrações de Zn^{+2} (II) em tampão acetato (pH 4,86); Condições: potencial de deposição: -1.4 V (vsAg/AgCl), tempo de deposição:180 s, amplitude: 30 mV, frequência: 30 Hz, step = 5 mV.

Os voltamogramas mostram que a resposta de corrente do pico de oxidação aumentou com incrementos da concentração de íons Zn^{+2} (Figura 10A) até a concentração de 490 $\mu g L^{-1}$. A curva de calibração entre a corrente de pico e a concentração de Zn^{+2} apresentou uma relação linear para concentrações menores que 164,0 $\mu g L^{-1}$, com um coeficiente de correlação de 0,963 (Fig. 3B).

Com objetivo de verificar o limite de quantificação (LOQ) e detecção (LOD) medidas voltamétricas variando a concentração de Zn^{+2} de 16 à 130 $\mu g L^{-1}$ foram realizadas utilizando as condições otimizadas da ASV e os resultados estão apresentados na Figura 11. O LOD, que corresponde a menor concentração do analito que pode ser detectada pelo método proposto com certo nível de confiança, e o LOQ que corresponde a menor quantidade da espécie de interesse que pode ser determinada com precisão e exatidão, foram calculados considerando três e dez vezes o desvio padrão do branco (SD_b) dividido pela sensibilidade (S), respectivamente. O erro do intercepto da curva de calibração (Figura 11B) foi utilizado para estimar o valor do SD_b . O valor do LOD e do LOQ calculados foram 2,84 $\mu g L^{-1}$ e 9,36 $\mu g L^{-1}$, respectivamente.

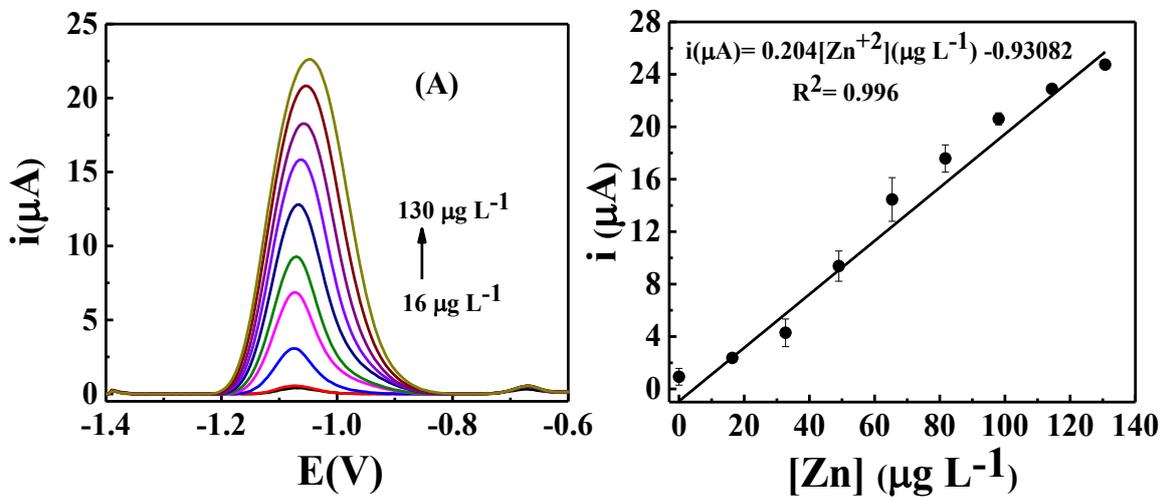


Figura 11. (A) Voltamogramas de redissolução anódica em diferentes concentrações de Zn^{+2} (33 à 654 $\mu g L^{-1}$) (B) Gráfico de calibração entre as respostas atuais e as concentrações de Zn^{+2} em tampão acetato (pH 4.86); Condições: potencial de deposição: -1.4 V (vsAg/AgCl), tempo de deposição:180 s, amplitude: 30 mV, frequência: 30 Hz, step = 5 mV.

A tabela 2 apresenta alguns valores de LOD para o zinco obtidos por outros métodos que empregam a voltametria de redissolução anódica.

Tabela 2. Comparação de desempenhos analíticos do sensor desenvolvido para a detecção de íons Zn^{+2} e outros eletrodos.

Eletrodo	Técnica	Faixa linear ($\mu g L^{-1}$)	LOD ($mg L^{-1}$)	Amostra	Referência
^a BDDE	^b SWV	654 – 3923	8,5	Farmacêutica	RIBEIRO, <i>et al.</i> , 2021.
^c Bi/GO/GCE	^d ASV	20- 800	6,0	Fluido seminal humano	SEANGHIRUN, <i>et al.</i> , 2020.
^e BIFE chip	^b SWV	65-1961	3,9	Soro bovino	KANG, <i>et al.</i> , 2013
^f BiCNT	^d ASV	65-1961	12,0	Água	HWANG, <i>et al.</i> , 2008
3D WE-Tip	^d ASV	33 - 654	2,8	Solo	Este trabalho

^a Eletrodo de diamante dopado com boro; ^b SWV: Voltametria de onda quadrada; ^c Bi/GO/GCE: Eletrodo de carbono vítreo modificado com bismuto e óxido de grafeno; ^d ASV: Voltametria de redissolução anódica; ^e BIFE chip: lab-on-a-chip sensor eletroquímico; ^f BiCNT: eletrodo de nanotubos de carbono modificado com bismuto.

Como pode ser observado na tabela 2, o LOD para o zinco obtido através do método analítico desenvolvido neste trabalho empregando o eletrodo 3D WE-Tip está de acordo com os métodos relatados na literatura que empregam a ASV.

O método analítico desenvolvido foi empregado para a quantificação de Zn^{+2} em amostras de solo pelo método de adição de padrão, os voltamogramas de onda quadrada registrados para os extratos das amostras e após as adições sucessivas de $100 \mu mol L^{-1}$ de Zn^{+2} são apresentados na Figura 12A. A Figura 12B apresenta a curva de adição padrão referente às análises da amostra A em triplicata.

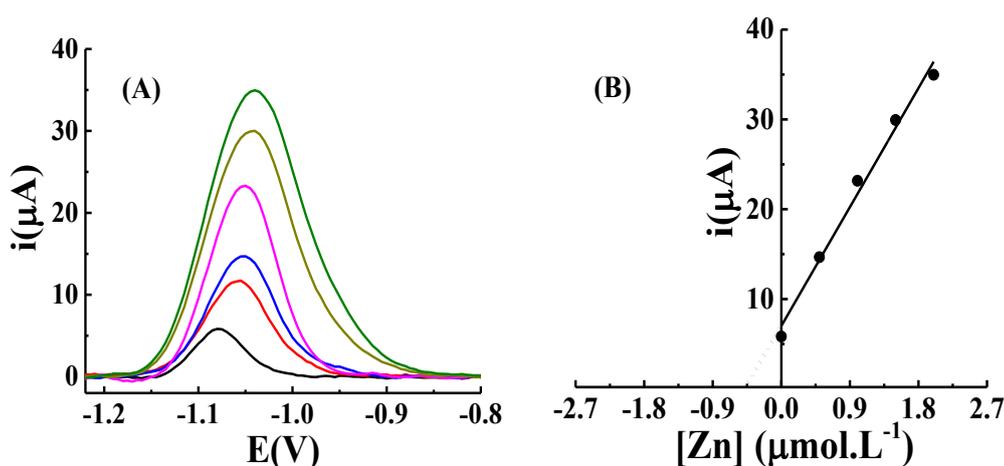


Figura 12. (A) Voltamogramas de onda quadrada; (B) curva de adição padrão que correlaciona a corrente de pico com a concentração de Zn^{+2} . Parâmetros de ASV: Potencial de deposição: -1,4 V, Tempo de deposição: 180 s, Step: 5 mV, Amplitude: 30 mV, Frequência: 30 Hz.

A curva de adição de padrão, $i(\mu\text{A}) = 14,1 [\text{Zn}^{+2}] (\mu\text{mol L}^{-1}) + 7,00$ (Figura 12B), apresentou linearidade satisfatória ($R^2 = 0,990$). A concentração de Zn^{+2} para amostra A e as outras duas amostras e o intervalo de confiança empregando o valor de t_{tabelado} 4,30 para dois graus de liberdade e com 95% de confiança, foram calculadas. A concentração de Zn^{+2} nas amostras de solo também foi avaliada pela espectrofotometria de absorção atômica por chama (FAAS) e os resultados estão apresentados na tabela 3.

Tabela 3. Comparação dos resultados das concentrações de Zn^{+2} ($\mu\text{g L}^{-1}$) determinada em amostras de solo pelo método eletroquímico (EQ) utilizando o eletrodo 3D WE-Tip com método Espectrofotométrico (FAAS).

Amostra de solo	EQ ^a	FAAS ^a	E (%) ^b
A	22,63 ($\pm 6,03$)	23,28 ($\pm 5,71$)	-2,8
B	16,57 ($\pm 4,41$)	16,54 ($\pm 2,67$)	+0,2
C	16,61 ($\pm 6,57$)	15,64 ($\pm 3,56$)	+6,2

^a Média de 3 medições \pm SD; ^bE (%) = $\frac{\text{EQ metod} - \text{FAAS metod}}{\text{FAAS metod}} \times 100$; Amostra A: $F_{\text{calc}} (S_{\text{EQ}}^2/S_{\text{FAAS}}^2) = 1.2411$, Critical F-value = 19.0 (95% nível de confiança; n = 3); $t_{\text{calc}} = 0.1327$, Critical t-value = 4,303 (95% nível de confiança; n = 3).

Pelo teste F ao nível de confiança de 95%, verificou-se que o método eletroquímico apresentou precisão comparável ao método Espectrofotométrico, pois os valores do $F_{\text{calculado}} < F_{\text{tabelado}}$ para um nível de confiabilidade de 0,05. Com o teste t para comparação das médias verificou-se que o método proposto apresentou resultados de concentração de Zn^{2+} , comparáveis ao método espectrofotométrico, pois os valores de $T_{\text{calculado}} < T_{\text{tabelado}}$ para um nível de confiabilidade de 0,05, confirmando que não há nenhuma diferença significativa entre os resultados de ambos, indicando que o método eletroquímico apresenta exatidão comparável ao método espectrofotométrico, onde todos os resultados da concentração de Zn^{2+} obtidas pelo método eletroquímico, apresentaram um erro relativo menor que 6,2%.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, um eletrodo de trabalho (3D-WE Tip) de baixo custo, composto por um filamento condutor extrudado por uma caneta 3D em uma ponteira de micropipeta foi aplicado, pela primeira vez, na quantificação do metal zinco em amostras de solo, por meio da técnica de voltametria de redissolução anódica (ASV). Em condições otimizadas, o eletrodo 3D WE-Tip exibiu excelente desempenho eletroquímico para detecção de Zn^{+2} , para uma ampla faixa linear, alta sensibilidade ($0,204 \mu A \mu g^{-1} L \text{ cm}^{-2}$), um baixo limite de detecção ($2,8 \mu g L^{-1}$), um baixo limite de quantificação ($9,4 \mu g L^{-1}$). O eletrodo 3D WE- Tip desenvolvido mostrou-se uma ferramenta alternativa, de baixo custo, portátil, com desempenho analítico semelhante a metodologia por Espectrofotometria de Absorção Atômica por chama para a quantificação de zinco em amostras de solo.

REFERÊNCIAS

ALSALEH, K. A. M. *et al.* A comparison of two digestion methods for assessing heavy metals level in urban soils influenced by mining and industrial activities. **Journal of environmental management**, v. 206, p. 731-739, 2018.

ALEIXO, L. M. **Voltametria: Conceitos e Técnicas**. Disponível em: <<http://chemkeys.com/br/2003/03/25/voltametria-conceitos-e-tecnicas/>>. Acesso em: Fevereiro de 2016.

ANANDHAKUMAR, S.; MATHIYARASU, J.; PHANI, K. L. N. Anodic stripping voltammetric determination of cadmium using a “mercury free” indium film electrode. **Analyst**, v. 138, n. 19, p. 5674-5678, 2013.

CAIRES, S. M. **Comportamento de mudas de espécies florestais nativas da fitorremediação de solo contaminado com zinco e cobre**. 2005. Tese de Doutorado. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005.

DE OLIVEIRA, F. M.; DE MELO, E. I.; DA SILVA, R. A. B. 3D Pen: A low-cost and portable tool for manufacture of 3D-printed sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 321, p. 128528, 2020.

FONSECA, W. T. *et al.* Determinação voltamétrica de zinco empregando eletrodos quimicamente modificados com bismuto. 2016.

HWANG, G. H., HAN, W. K., PARK, J. S., & KANG, S. G. Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a bismuth-modified carbon nanotube electrode. **Talanta**, v. 76, n. 2, p. 301-308, 2008.

KANG, W., PEI, X., YUE, W., BANGE, A. Lab-on-a-Chip Sensor with Evaporated Bismuth Film Electrode for Anodic Stripping Voltammetry of Zinc. **Electroanalysis**, v. 25, n. 12, p. 2586-2594, 2013.

KUCUKKOLBASI, S.; TEMUR, O.; KARA, H.; KHASKHELI, A. Monitoring of Zn (II), Cd(II), Pb(II) and Cu(II) during refining of some vegetable oils using differential pulse anodic stripping voltammetry. **Food Anal. Methods**, v. 7, p.873, 2014.

MIRCESKI, V.; STOJANOV, L.; OGOREVC, B. Step potential as a diagnostic tool in square-wave voltammetry of quasi-reversible electrochemical processes. **Electrochimica Acta**, v. 327, p. 134997, 2019.

R Core Team (2020). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. **Disponível em:** <<https://www.R-project.org/>>. **Acesso em:** 01 de outubro de 2021.

RICHTER, E. M. *et al.* Complete additively manufactured (3D-printed) electrochemical sensing platform. **Analytical chemistry**, v. 91, n. 20, p. 12844-12851, 2019.

RIBEIRO, M. M. A. C. et al. A Batch Injection Analysis System with Square-wave Voltammetric Detection for Fast and Simultaneous Determination of Zinc and Ascorbic Acid. **Electroanalysis**, v. 33, n. 1, p. 90-96, 2021.

ROCHA, D. P. *et al.* Improved electrochemical detection of metals in biological samples using 3D-printed electrode: chemical/electrochemical treatment exposes carbon-black conductive sites. **Electrochimica Acta**, v. 335, p. 135688, 2020.

RZETALA, M. A. Assessment of toxic metal contamination of bottom sediments in water bodies in urban areas. **Soil and Sediment Contamination: An International Journal**, v. 24, n. 1, p. 49-63, 2015.

SciDAVis is a free application for Scientific Data Analysis and Visualization. **Disponível em:** <<http://scidavis.sourceforge.net/>>. **Acesso em:** 01 de outubro de 2021.

SEANGHIRUN, W., SAMOSON, K., COTCHIM, S., KONGKAEW, S., e LIMBUT, W. Green electrochemical sensor for Zn (II) ions detection in human seminal fluid. **Microchemical Journal**, v. 157, p. 104958, 2020.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. Cap. 22.

SILVA, D. H.; COSTA, D. A.; TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L. Fast and simultaneous determination of Pb²⁺ and Cu²⁺ in water samples using a solid paraffin-based carbon paste electrode chemically modified with 2-aminothiazole-silica-gel. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 22, p. 1727, 2011.

TRINDADE, M. J.; MARTINIANO, L. C.; GONÇALVES, V. R. A.; SOUZA, A. G.; MARQUES, A. L. B.; BAUGIS, G. L.; FONSECA, T. C. O.; SONG, C.; ZHANG, J.; MARQUES, E. P. Anodic stripping voltammetry coupled with design of experiments for simultaneous determination of Zn²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, and Cd²⁺ in gasoline. **Fuel**, v. 91, p. 26, 2012.

WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. 3rd. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2006. Chap. 3.

WEAR, J. I.; SOMMER, A. L. Acid-Extractable Zinc of Soils in Relation to the Occurrence of Zinc-Deficiency Symptoms of Corn: a Method of Analysis. **Soil Science Society of America Journal**, v. 12, n. C, p. 143-144, 1948.

XIAO, L. *et al.* Simultaneous detection of Cd (II) and Pb (II) by differential pulse anodic stripping voltammetry at a nitrogen-doped microporous carbon/Nafion/bismuth-film electrode. **Electrochimica Acta**, v. 143, p. 143-151, 2014.