



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS DO PONTAL
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Rua 20, 1600. Bairro Tupã. CEP 38304-402, Ituiutaba/MG



LETICIA BALDISSERA FERNANDES

**EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA E VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO
ANÓDICA: UMA ESTRATÉGIA PARA QUANTIFICAÇÃO DE CHUMBO EM
NÍVEL TRAÇO**

ITUIUTABA,

2019

LETICIA BALDISSERA FERNANDES

**EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA E VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO
ANÓDICA: UMA ESTRATÉGIA PARA QUANTIFICAÇÃO DE CHUMBO EM
NÍVEL TRAÇO**

Monografia de Conclusão de Curso
apresentada à Comissão Avaliadora como
parte das exigências do Curso de Graduação
em Química: Bacharelado do Instituto de
Ciências Exatas e Naturais do Pontal da
Universidade Federal de Uberlândia.

Orientador: Prof^ª. Dr^ª. Regina Massako
Takeuchi.

ITUIUTABA,

2019

LETICIA BALDISSERA FERNANDES

**EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA E VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO
ANÓDICA: UMA ESTRATÉGIA PARA QUANTIFICAÇÃO DE CHUMBO EM
NÍVEL TRAÇO**

Monografia de Conclusão de Curso apresentada à Comissão Avaliadora como parte das exigências do Curso de Graduação em Química: Bacharelado Integral do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia.

DATA DA APROVAÇÃO

COMISSÃO AVALIADORA:

Prof. Dr. Anizio Marcio de Faria

Prof^a. Dr^a. Sabrina Dias Ribeiro

Prof^a. Dr^a. Regina Massako Takeuchi

DEDICATÓRIA

**Dedico este trabalho à minha família, minha base, tudo que eu tenho de
mais precioso nesta vida!**

AGRADECIMENTOS

Agradeço de todo o meu coração ao meus pais, Lucivane e Sezio, ao meu irmão, Vinicius, e à minha Vó Lucinda, esta vitória só foi possível graças ao apoio e amor incondicional de vocês.

À minha família científica (GPMEI), Ana Clara, Diele, Lauro, João Victor, Vinicius e, em especial aos meus orientadores, André e Regina, meu muitíssimo obrigada, vocês foram imprescindíveis na minha trajetória, com certeza são a minha fonte de inspiração profissional, e em qualquer lugar que eu estiver sempre me lembrarei de quem me ensinou tudo o que sei.

À minha amiga/irmã/parceira de laboratório e de grupo de pesquisa, Ana Clara, sou muito grata pela sua amizade, agradeço muito a Deus por ter colocado você em minha vida, e que bom que Ele te deu paciência comigo, pois sabia que a missão não seria fácil. Muito obrigada por ser luz no caminho, por aguentar comigo as barras mais pesadas que poderiam ter, e também por compartilhar inúmeros momentos felizes, como a nossa premiação no SIBEE 2019, nunca me esquecerei deste dia.

Aos meus queridos professores, que entre uma matéria e outra sempre ouviam as minhas queixas, tristezas e dificuldades, e na maioria das vezes sempre se prontificaram a me ajudar no que fosse preciso. Sempre me lembrarei com carinho de cada um de vocês: Anizio, Renata, André, Regina, Kikuti, Panatieri, Rosana, Gilberto, Luciana Calábria, Silvio, Bogado, Dinelli e Flash.

Aos meus companheiros de graduação e da vida, sem vocês com certeza eu não chegaria até aqui: Ana Clara, Naiara, Jonathan, Renan, Allanna, Felipe, Ellen, Victoria, Allyson, Marcos, Guilherme, Mateus, Galete, Mayara e Marília. Muito obrigada por tudo que vivemos nestes 4 anos. Que apesar da distância que nos aguarda, que sempre possamos nos reencontrar e relembrar os bons e também os maus bocados que passamos, sentirei muita falta das nossas aventuras, açaís no laboratório, saídas no Carlão, rodízios para afogar as mágoas na Casa das Massas, entre outras inúmeras histórias. Vocês têm um lugar mais que especial no meu coração.

Agradeço também à minha amiga/irmã de longa data, Élide, obrigada por me entender nos meus momentos de ausência, e mais ainda, por me ouvir e me aconselhar todas as vezes que eu precisei, sempre me lembrarei com carinho de tudo que vivenciamos juntas.

Às minhas queridas psicólogas, Karlla e Mariella, as quais foram essenciais durante parte da caminhada e me ajudaram a entender o turbilhão de emoções que todo universitário vivencia durante a graduação, vocês foram luz na minha escuridão.

Agradeço à Universidade Federal de Uberlândia e a todos os seus funcionários por toda a estrutura fornecida para que a minha formação profissional pudesse ser realizada. Agradeço também a CNPq, pela bolsa concedida durante a minha iniciação científica.

À FAPEMIG (proc.: APQ-02905-15 e APQ-02078-15) pelos recursos financeiros disponibilizados ao GPMEI, sem os quais, esta pesquisa não seria possível.

Por fim, agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram de alguma forma para que esta trajetória fosse trilhada. É com muita satisfação e alegria que mais um ciclo se encerra, e que venham novos desafios!

EPÍGRAFE

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas graças a Deus, não sou o que era antes.”

Marthin Luther King

RESUMO

Considerando a poluição ambiental e os danos causados aos seres vivos devido à contaminação por metais pesados, em especial o chumbo, foi desenvolvido um método de extração deste metal em amostras aquosas, sendo empregada a resina de troca iônica Amberlite IR-120[®]. Sabe-se que a técnica de voltametria de redissolução anódica é amplamente empregada na quantificação de níveis traço de elementos devido à sua alta sensibilidade, sendo utilizada juntamente com eletrodos quimicamente modificados com filme de bismuto na determinação de chumbo. Foram realizados estudos envolvendo a otimização do melhor eletrólito de suporte, visando avaliar qual forneceria a melhor intensidade de pico relativo ao chumbo. Ainda nos estudos de otimização, confirmou-se a vantagem do uso do filme de bismuto ao acrescentar Bi^{3+} ao eletrólito de suporte, sendo observado um aumento significativo do pico voltamétrico referente ao chumbo. Os estudos realizados mostraram que o eletrólito de suporte mais adequado para os experimentos foi tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Bi^{3+} . Posteriormente, foi realizado o tratamento/ativação dos sítios ativos da resina com $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$. Soluções de diferentes concentrações de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ foram adicionadas à célula eletroquímica visando melhorar a cinética de liberação do Pb^{2+} adsorvido. No entanto, não houve melhora significativa, assim, a liberação do Pb^{2+} foi estudada em eletrólito de suporte contendo apenas Bi^{3+} . Diferentes concentrações de chumbo, 10 e 50 nmol L^{-1} , foram usadas a fim de avaliar a porcentagem de extração e recuperação deste metal, sendo obtidos percentuais bem próximos para ambas as concentrações sendo de $(33 \pm 8) \%$ e $(32 \pm 11) \%$, respectivamente. Apesar da baixa porcentagem de recuperação obtida, alguns resultados evidenciaram que o método proposto trouxe um ganho significativo de detectabilidade ao comparar o sinal analítico de 10 nmol L^{-1} de Pb^{2+} na célula eletroquímica com e sem o procedimento de extração. Deste modo, a resina catiônica empregada no método proposto tem potencialidade para extrair e pré-concentrar chumbo, assim como o emprego dos eletrodos quimicamente modificados com filme de bismuto acoplado a voltametria de redissolução anódica trouxe ganho de sensibilidade para o método, tendo em vista o objetivo da detecção em nível traço de chumbo. Perspectivas futuras envolvem a aplicação do método desenvolvido em algumas amostras aquosas e não aquosas.

Palavras-Chave: Chumbo, voltametria de redissolução anódica, Amberlite IR-120, filme de bismuto.

ABSTRACT

Considering the environmental pollution and damage caused to living beings due to heavy metal contamination, especially lead, it was developed an extraction method for this metal in aqueous samples by using the ion exchange resin Amberlite IR-120. It is known that the anodic stripping voltammetry is widely used for the quantification of trace levels of elements due to their high sensitivity, being used together with bismuth-film chemically modified electrodes for the determination of lead. Studies involving the optimization of the supporting electrolyte were conducted in order to evaluate which one would provide the best peak intensity relative to lead. Still in the optimization studies, it was confirmed the advantage of the using the bismuth film by adding Bi^{3+} to the supporting electrolyte, it was observed a significant increase in the voltammetric peak of lead. Thus, the studies showed that the most suitable supporting electrolyte was 0.1 mol L^{-1} acetate buffer in the presence of $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$. Subsequently, it was carried out a treatment/activation of the resin-active sites with $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ solutions at different concentrations were added to the electrochemical cell aiming to improve the kinetics of the releasing of the adsorbed Pb^{2+} . However, it was not observed a significant improvement, therefore, the Pb^{2+} releasing was studied in the supporting electrolyte containing only Bi^{3+} . Different concentrations of Pb^{2+} , 10 and 50 nmol L^{-1} , were used in order to evaluate the percentage of metal extraction and recovery, and both concentrations provided almost the same percentages $(33 \pm 8) \%$ and $(32 \pm 11) \%$, respectively. Despite the low recovery percentage, some results showed that the proposed method brought a significant enhancement of detectability when comparing the analytical signal of 10 nmol L^{-1} of Pb^{2+} in the electrochemical cell with and without the extraction procedure. Thus, the cationic resin used in the proposed method has the potential to extract and pre-concentrate lead, as well as the use of the bismuth film chemically modified electrodes coupled to anodic stripping voltammetry technique brought sensitivity enhancement to the proposed method, in view of the objective of detection at trace level of lead. Future perspectives involve the application of the method developed in several aqueous and non-aqueous samples.

Key-words: lead, anodic stripping voltammetry, Amberlite IR-120, bismuth film.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 - Representação esquemática da geração do sinal analítico na voltametria de onda quadrada e do voltamograma obtido como resposta..... 17
- Figura 2 - Representação esquemática das etapas da técnica de voltametria de redissolução anódica. 18
- Figura 3 - Representação esquemática do processo de voltametria de redissolução anódica. (a) Sinal de excitação. (b) Resposta voltamétrica obtida para a determinação de cádmio e cobre..... 19
- Figura 4 - Estrutura de uma resina trocadora de íons do tipo ácido forte. Resinas semelhantes apresentam a substituição dos grupamentos ($-\text{SO}_3\text{-H}^+$) por outros grupos trocadores. 23
- Figura 5 - Esquema dos procedimentos experimentais adotados durante a execução deste trabalho. ... 29
- Figura 6 - Voltamogramas de onda quadrada com correção de linha de base registrados em diferentes eletrólitos de suporte após 25 min de tempo de contato com 20 mg de resina Amberlite IR-120® previamente exposta a 100 mL de uma solução $10\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ de Pb^{2+} por 24 h. Eletrólito de suporte: (–) NaOH $1,0\text{ mol L}^{-1}$ (–) Tampão acetato $1,0\text{ mol L}^{-1}$ (–) Tampão acetato $0,1\text{ mol L}^{-1}$ e (–) Tampão acetato $0,1\text{ mol L}^{-1}$ na presença de $10\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ de bismuto. Condições voltamétricas: $E_{\text{dep}} = -1,4\text{ V}$ (NaOH) e $-1,3\text{ V}$ (tampão acetato), $t_{\text{dep}} = 60\text{ s}$, $f = 25\text{ Hz}$, $\Delta E = 50\text{ mV}$, $\Delta E_s = 2\text{ mV}$. Condicionamento eletroquímico: $+0,5\text{ V}$ por 60 s 31
- Figura 7 - Variação da área do pico voltamétrico referente ao chumbo em função do tempo de contato com a resina Amberlite IR-120® previamente exposta à solução de chumbo. Eletrólito de suporte: (–) NaOH $1,0\text{ mol L}^{-1}$ (–) Tampão acetato $1,0\text{ mol L}^{-1}$ (–) Tampão acetato $0,1\text{ mol L}^{-1}$ e (–) Tampão acetato $0,1\text{ mol L}^{-1}$ na presença de $10\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ de bismuto..... 32
- Figura 8 - Voltamogramas de onda quadrada com correção de linha de base registrados em diferentes eletrólitos de suporte durante 25 min de tempo de contato com 20 mg de resina Amberlite IR-120® previamente exposta a 100 mL de uma solução $10\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ de Pb^{2+} por 24 h. Eletrólito de suporte: (–) NaOH $1,0\text{ mol L}^{-1}$ (–) Tampão acetato $1,0\text{ mol L}^{-1}$ (–) Tampão acetato $0,1\text{ mol L}^{-1}$ e (–) Tampão acetato $0,1\text{ mol L}^{-1}$ na presença de $10\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ de bismuto. Condições voltamétricas: $E_{\text{dep}} = -1,4\text{ V}$ (NaOH) e $-1,3\text{ V}$ (tampão acetato), $t_{\text{dep}} = 60\text{ s}$, $f = 25\text{ Hz}$, $\Delta E = 50\text{ mV}$, $\Delta E_s = 2\text{ mV}$. Condicionamento eletroquímico: $+0,5\text{ V}$ por 60 s 33
- Figura 9 - Voltamogramas de onda quadrada registrados em tampão acetato $0,1\text{ mol L}^{-1}$ contendo $10\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$ de bismuto. Concentração de Pb^{2+} : (–) 10 (–) 25 (–) 50 (–) 75 (–) 100 (–) 250 (–) 500 (–) 750 (–) 1000 nmol L^{-1} . Condições voltamétricas: $E_{\text{dep}} = -1,3\text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 180\text{ s}$, $f = 25\text{ Hz}$, $\Delta E = 50\text{ mV}$, $\Delta E_s = 2\text{ mV}$. Condicionamento eletroquímico: $+0,5\text{ V}$ por 60 s 34
- Figura 10 - Curva analítica para Pb^{2+} empregando-se a corrente de pico (A) e a área sob o pico voltamétrico (B) como sinal analítico. Valores obtidos a partir dos voltamogramas de onda quadrada apresentados na Figura 9. 35

Figura 11 - Curva analítica obtida no intervalo de 2,5 a 250 nmol L⁻¹ de Pb²⁺. Valores de área obtidos a partir dos voltamogramas de onda quadrada registrados. N = 3. 36

Figura 12 - Voltamogramas de onda quadrada com correção de linha de base após a introdução do sachê contendo resina previamente exposta à amostra de água enriquecida com 10 nmol L⁻¹ de Pb²⁺ na célula eletroquímica. Os voltamogramas foram registrados a cada 5 minutos até estabilização do sinal analítico em 45 min. Condições voltamétricas: E_{dep} = -1,3 V, t_{dep} = 180 s, f = 25 Hz, ΔE = 50 mV, ΔE_s = 2 mV. Condicionamento eletroquímico: +0,5 V por 60 s. 37

Figura 13 - A) Voltamogramas de onda quadrada com correção de linha de base registrados após 45 min da introdução do sachê contendo 20 mg de resina previamente exposta à amostra enriquecida com 10 nmol L⁻¹ de Pb²⁺ na célula eletroquímica. (–) Sinal analítico após 45 min. (–) Sucessivas adições de 12,5 nmol L⁻¹ de Pb²⁺. Condições voltamétricas: E_{dep} = -1,3 V, t_{dep} = 180 s, f = 25 Hz, ΔE = 50 mV, ΔE_s = 2 mV. Condicionamento eletroquímico: +0,5 V por 60 s. B) Curva de adição de padrão..... 38

Figura 14 - Voltamograma de onda quadrada com correção de linha de base registrado em 10 mL da amostra enriquecida após 12 h de tempo de contato com o sachê contendo 20 mg de resina previamente tratada com HCl 1 mol L⁻¹. Condições voltamétricas: E_{dep} = -1,3 V, t_{dep} = 180 s, f = 25 Hz, ΔE = 50 mV, ΔE_s = 2 mV. Condicionamento eletroquímico: +0,5 V por 60 s. 39

Figura 15 - Curvas de porcentagem de recuperação de chumbo em função do tempo obtidas em diferentes condições: (–) Amberlite não tratada com HCl 1,0 mol L⁻¹ (–) Amberlite tratada com HCl 1,0 mol L⁻¹ (–) Amberlite tratada com a adição de 0,05 mol L⁻¹ de Ca(NO₃)₂ (–) Amberlite tratada com a adição de 0,1 mol L⁻¹ de Ca(NO₃)₂. 40

Figura 16 - Voltamograma de onda quadrada com correção de linha de base registrado na própria amostra enriquecida com 10 nmol L⁻¹ de Pb²⁺ após 12 h de tempo de contato com o sachê contendo resina não tratada. Condições voltamétricas: E_{dep} = -1,3 V, t_{dep} = 180 s, f = 25 Hz, ΔE = 50 mV, ΔE_s = 2 mV. Condicionamento eletroquímico: +0,5 V por 60 s. 41

Figura 17 - Voltamograma de onda quadrada com correção de linha de base registrados após 40 min da introdução do sachê contendo 20 mg de resina previamente exposta à amostra enriquecida com 10 nmol L⁻¹ de Pb²⁺ na célula eletroquímica. Condições voltamétricas: E_{dep} = -1,3 V, t_{dep} = 180 s, f = 25 Hz, ΔE = 50 mV, ΔE_s = 2 mV. Condicionamento eletroquímico: +0,5 V por 60 s. (–) Ausência de Ca(NO₃)₂ (–) Presença de 0,1 mol L⁻¹ de Ca(NO₃)₂ na célula eletroquímica. 42

Figura 18 - Voltamogramas de onda quadrada com correção de linha de base registrados em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹. (–) Presença de 10 nmol L⁻¹ de chumbo na célula eletroquímica. (–) Após 45 min da introdução do sachê contendo 20 mg de resina exposta à uma solução enriquecida com 10 nmol L⁻¹ de Pb²⁺. Condições voltamétricas: E_{dep} = -1,3 V, t_{dep} = 180 s, f = 25 Hz, ΔE = 50 mV, ΔE_s = 2 mV. Condicionamento eletroquímico: +0,5 V por 60 s. 43

Figura 19 - Voltamogramas de onda quadrada com correção de linha de base após a introdução do sachê contendo resina previamente exposta à amostra de água enriquecida com 50 nmol L^{-1} de Pb^{2+} na célula eletroquímica. Os voltamogramas foram registrados a cada 10 minutos, com tempo total de análise de 85 min. Condições voltamétricas: $E_{\text{dep}} = -1,3 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 180 \text{ s}$, $f = 25 \text{ Hz}$, $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Condicionamento eletroquímico: $+0,5 \text{ V}$ por 60 s. 44

Figura 20 - A) Voltamogramas de onda quadrada com correção de linha de base registrados após 85 min da introdução do sachê contendo 20 mg de resina previamente exposta à amostra enriquecida com 50 nmol L^{-1} de Pb^{2+} na célula eletroquímica. (—) Sinal analítico após 85 min. (—) Sucessivas adições de $20,0 \text{ nmol L}^{-1}$ de Pb^{2+} . Condições voltamétricas: $E_{\text{dep}} = -1,3 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 180 \text{ s}$, $f = 25 \text{ Hz}$, $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Condicionamento eletroquímico: $+0,5 \text{ V}$ por 60 s. B) Curva de adição de padrão. 45

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AAS	Espectrofotometria de absorção atômica (do inglês: Atomic Absorption Spectrometry)
ASV	Voltametria de redissolução anódica (do inglês: Anodic Stripping Voltammetry)
BiFEs	Eletrodos de filme de bismuto (do inglês: Bismuth Film Electrodes)
SPE	Extração em Fase Sólida (do inglês: Solid Phase Extraction)
CME	Eletrodos Quimicamente Modificados (do inglês: Chemically Modified Electrodes)
ICP-MS	Espectrometria de massas atômicas com plasma indutivamente acoplado (do inglês: Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry)
SWV	Voltametria de onda quadrada (do Inglês: Square Wave Voltammetry)

LISTA DE SÍMBOLOS

E_{dep}	Tempo de deposição
F	Frequência
I	Corrente
I_p	Corrente de pico
t_{dep}	Tempo de deposição
ΔE	Amplitude de pulso
ΔE_s	Incremento de varredura

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
1.1 Metais pesados: chumbo	15
1.2 Técnicas eletroquímicas como alternativa para a determinação de metais	16
1.2.1 Voltametria de Onda Quadrada (SWV)	16
1.2.2 Voltametria de redissolução anódica (ASV).....	17
1.3 Eletrodos quimicamente modificados com filme de bismuto (BiFEs).....	20
1.4 Extração em fase sólida (SPE).....	21
1.4.1 Separação de íons por troca iônica.....	22
1.4.2 Resinas trocadoras de íons	22
2 OBJETIVOS.....	25
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	26
3.1 Reagentes e Soluções.....	26
3.2 Tratamento/ativação dos sítios ativos da resina.....	26
3.3 Confeção dos sachês contendo resina	27
3.4 Instrumentação	27
3.5 Otimização das condições experimentais e enriquecimento das amostras com chumbo	28
3.6 Formação do filme de bismuto e procedimento para quantificação de chumbo	28
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1 Estudos iniciais	30
4.2 Curva analítica para chumbo	34
4.3 Estudos da extração de Pb^{2+} em água enriquecida com 10 nmol L^{-1} de Pb^{2+}	36
4.4 Estudos realizados para aumentar a porcentagem de recuperação da resina	39
4.5 Estudos da extração de Pb^{2+} em água enriquecida com 50 nmol L^{-1} de Pb^{2+}	43
5 CONCLUSÃO.....	46

1 INTRODUÇÃO

1.1 Metais pesados: chumbo

A poluição ambiental causada por metais pesados tem sido alvo de grandes discussões em toda a comunidade científica devido aos impactos que estes elementos causam ao meio ambiente. Estes metais são provenientes de atividades industriais, metalurgia, mineração, entre outros e, à medida em que são lançados ao meio ambiente como resíduos, seja na água, solo ou ar, podem ser absorvidos por animais e vegetais próximos ao local de descarte. Toda essa preocupação deve-se ao fato de que tais elementos não são biodegradáveis, ou seja, uma vez inseridos no ambiente podem permanecer por longos períodos, manifestando-se em diversas espécies químicas. Além disso, são bioacumulativos, visto que os organismos contaminados não são capazes de eliminá-los e, por fim, são altamente tóxicos, podendo causar lesões renais, neurológicas, endócrinas entre outras (MOREIRA e MOREIRA, 2004). Neste sentido, o chumbo vem ganhando destaque no campo de pesquisa, sendo cada vez mais estudado, uma vez que é amplamente empregado pela sociedade em baterias automotivas, tintas, inseticidas e componentes de ligas metálicas (BAIRD e CANN, 2011). Uma das principais formas de contaminação do ambiente é devido ao descarte inadequado dos rejeitos de chumbo provenientes das indústrias siderúrgicas, galvanoplastias, pilhas e baterias, entre muitas outras nos corpos d'água. A legislação quanto ao teor de chumbo em água potável prevê que a quantidade máxima permitida é de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ (48 nmol L^{-1}) de acordo com a Portaria 2.914 de 12/12/2011 do Ministério da Saúde (2011).

Os principais métodos empregados no tratamento de águas residuais para remoção de íon metálicos consistem na precipitação química, na qual há a geração de um resíduo tóxico de difícil tratamento. Neste contexto, métodos alternativos ao tratamento de água comumente empregados vêm sendo desenvolvidos visando a remoção de íons metálicos, sendo as resinas de troca iônica uma das estratégias adotadas (DEMIRBAS, *et al.*, 2005; HUSSAIN, *et al.*, 2019). Tais resinas, também chamadas de sorventes, são sintéticas, orgânicas e contém um número grande de grupos funcionais iônicos, sendo amplamente empregadas na extração em fase sólida (SPE - Solid Phase Extraction). Os grupos funcionais iônicos podem estar carregados positivamente - aminas quaternárias - e comportam-se como trocadores de ânions ou também carregados negativamente - grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) - e comportam-se como trocadores de cátions, como é o caso da resina catiônica Amberlite IR-120[®]. Geralmente, íons H^+ que desempenham a função de contra íon destas resinas possuem menor afinidade pela

resina do que o íon que será imobilizado, podendo ser trocados por outro cátion de interesse, removendo assim íons metálicos por meio do mecanismo de troca iônica (NOGUEIRA, *et al.* 2014).

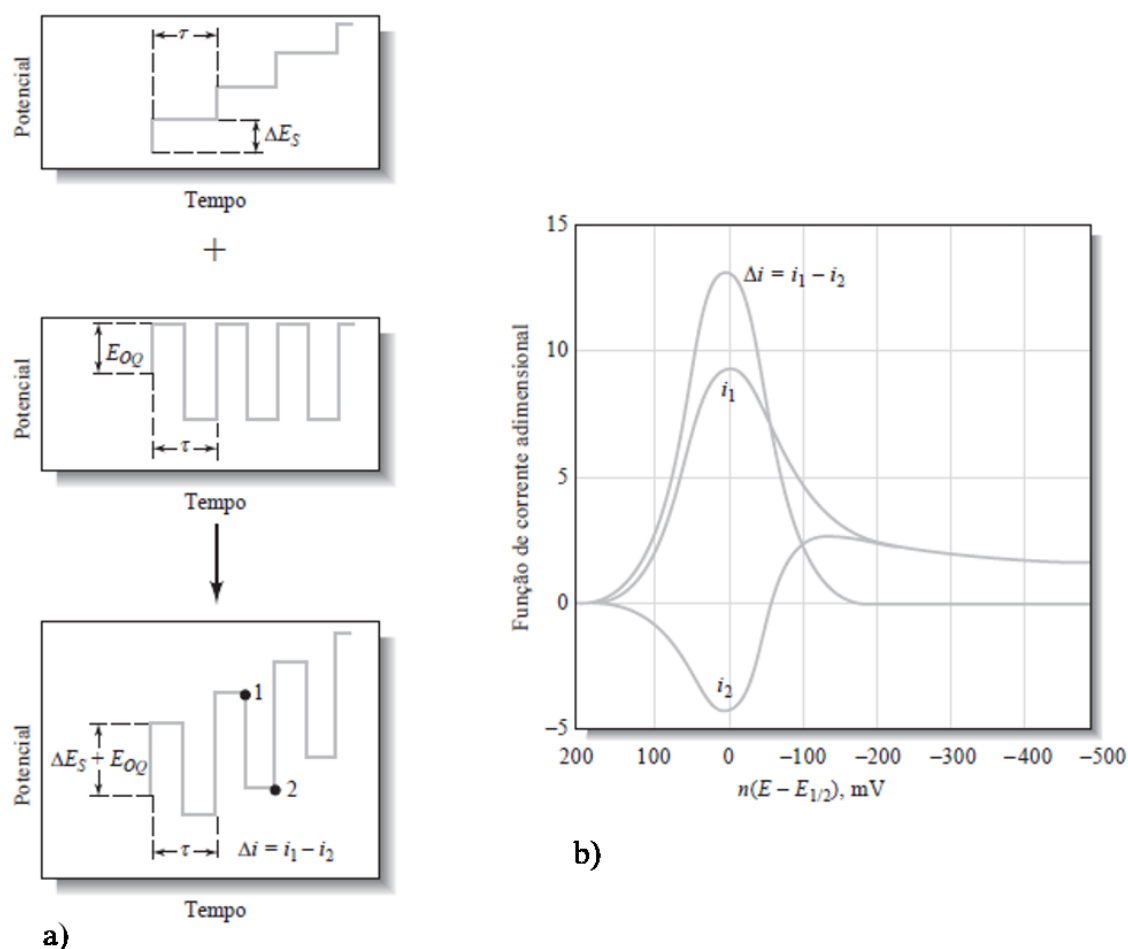
1.2 Técnicas eletroquímicas como alternativa para a determinação de metais

A maior parte dos trabalhos envolvendo a quantificação de íons metálicos são baseados em técnicas de espectroscopia de absorção atômica (AAS – Atomic Absorption Spectrometry) (AMORIM, *et al.*, 2006) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry). No entanto, a utilização de ambas as técnicas é limitada devido ao alto custo da instrumentação, sendo preferível o emprego de técnicas alternativas mais simples e de menor custo. Deste modo, é desejável o desenvolvimento de um método de alta sensibilidade e confiabilidade para a quantificação de concentrações muito baixas do metal, visando baixos limites de detecção e quantificação. Nesse contexto, técnicas eletroquímicas, como as técnicas voltamétricas de pulso, as quais são baseadas na medida da corrente em função do potencial aplicado vêm ganhando destaque, visto que podem apresentar sensibilidade suficientemente alta possuindo uma instrumentação de menor custo (SKOOG, *et al.*, 2002).

1.2.1 Voltametria de Onda Quadrada (SWV – Square Wave Voltammetry)

A voltametria de onda quadrada é caracterizada como uma das técnicas de voltametria de pulso, visto que o potencial é aplicado na forma de “escada” por meio de pulsos diretos e reversos. A medição da corrente é realizada duas vezes: uma ao final do pulso direto, na mesma direção da varredura, e outra ao final do pulso reverso, na direção contrária a varredura durante um intervalo de tempo. Deste modo, a dupla medida da corrente garante à análise uma menor contribuição de corrente capacitiva sobre a corrente total medida, resultando numa corrente predominantemente faradaica e, portanto, mais sensível ao analito. A Figura 1 mostra uma representação esquemática do sinal na forma de escada referente a excitação por meio da voltametria de onda quadrada (SKOOG, *et al.*, 2002).

Figura 1 - Representação esquemática da geração do sinal analítico na voltametria de onda quadrada e do voltamograma obtido como resposta.



Fonte: Adaptada de Skoog, 2002. p. 588

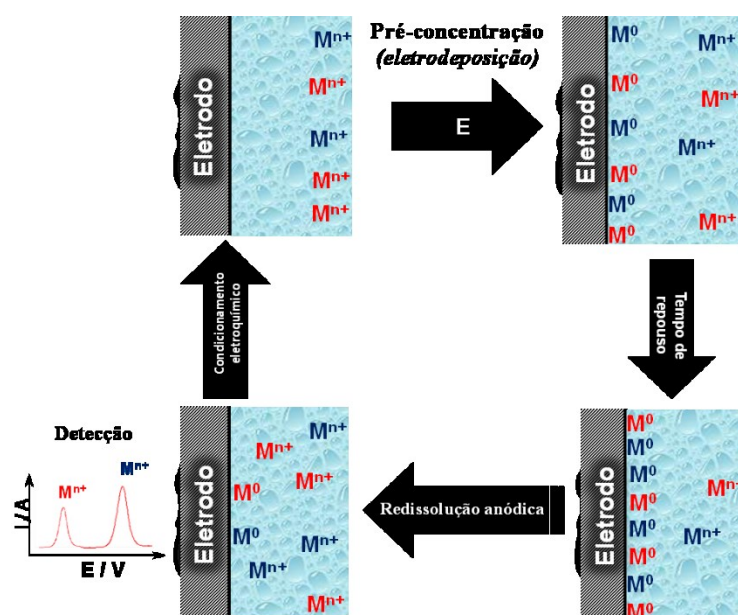
Conforme a Figura 1a), o sinal de excitação na voltametria de onda quadrada é obtido pela superposição de uma perturbação de potencial na forma de escada a uma perturbação na forma pulsos simétricos de potencial. A Figura 1b) representa a resposta obtida na forma de voltamograma, o qual representa a diferença entre a corrente do sentido direto diminuída da corrente no sentido reverso, sendo esta proporcional à concentração do analito. Os limites de detecção relatados na literatura para a voltametria de onda quadrada constam na faixa de 10^{-7} a 10^{-8} mol L⁻¹ (SKOOG, *et al.*, 2002).

1.2.2 Voltametria de redissolução anódica (ASV – Anodic Stripping Voltammetry)

A técnica de voltametria de redissolução é uma das técnicas eletroquímicas mais sensíveis, permitindo análises de nível traço. Esta tem sido empregada com sucesso na quantificação de metais em diversas amostras devido a sua alta sensibilidade e precisão a um

baixo custo instrumental, comparado às técnicas de absorção atômica e espectrometria de massas (BERGAMINI, *et al.*, 2006). Inúmeras são as vantagens da técnica como, baixos limites de detecção (10^{-10} a 10^{-12} mol L⁻¹), maior seletividade e capacidade de análise multielementar (MONTEIRO, *et al.*, 2014). A sensibilidade atribuída à técnica se deve à etapa de pré-concentração existente, realizada sob constante agitação para garantir o transporte das espécies por convecção até a superfície do eletrodo. Na primeira etapa, é aplicado um potencial constante, suficientemente catódico, para que ocorra a deposição do(s) analito(s) de interesse na superfície do eletrodo de trabalho, fazendo com que a concentração do metal seja muito maior na superfície do eletrodo do que no restante da solução. Em seguida, há uma etapa de repouso no qual a agitação é cessada, para que, posteriormente, na etapa de redissolução o potencial seja aplicado dentro de um intervalo à uma velocidade constante de modo que esta varredura de potencial ocorra no sentido anódico (de potenciais mais negativos para mais positivos), promovendo a oxidação do(s) metal(is) depositado(s), no qual a corrente é constantemente monitorada, sendo esta etapa denominada de redissolução, pois o metal é “dissolvido” novamente para a solução. Por fim, há um condicionamento eletroquímico de modo a promover uma limpeza na superfície do eletrodo, evitando um efeito de memória para as medidas posteriores. A Figura 2 apresenta um esquema das etapas empregadas na voltametria de redissolução anódica.

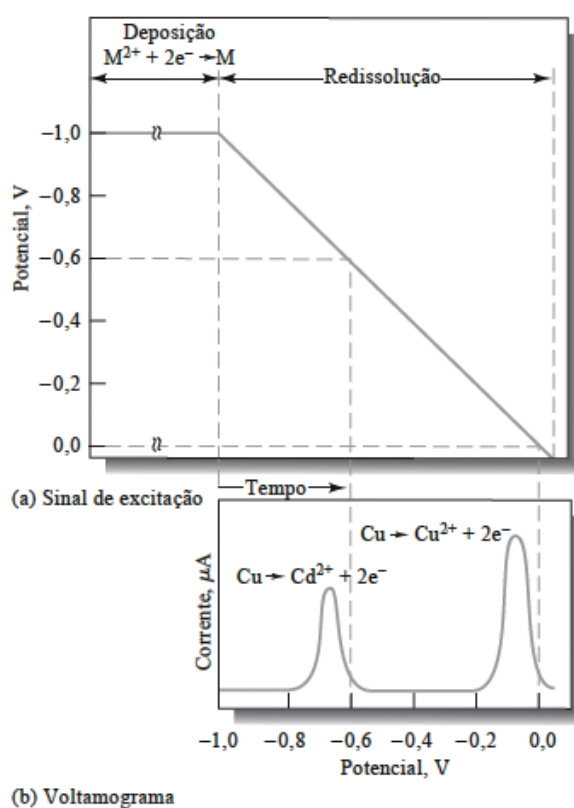
Figura 2 - Representação esquemática das etapas da técnica de voltametria de redissolução anódica.



Fonte: O autor.

O potencial em que o pico é observado está relacionado com o potencial redox do metal. Na voltametria de redissolução anódica, durante a etapa de pré-concentração, o eletrodo comporta-se como o cátodo, pois ocorre a redução do metal e, posteriormente, comporta-se como ânodo na etapa de detecção (SKOOG, *et al.*, 2002). A Figura 3 representa um procedimento de deposição de cobre e cádmio e, em seguida, a varredura de redissolução anódica para determinação de ambos os íons em solução aquosa. Para análise dos elementos foi empregada uma técnica de varredura linear.

Figura 3 - Representação esquemática do processo de voltametria de redissolução anódica. (a) Sinal de excitação. (b) Resposta voltamétrica obtida para a determinação de cádmio e cobre.



Fonte: Skoog, 2002. p. 590.

Como pode ser observado por meio da Figura 3a), inicialmente, é aplicado um potencial catódico de -1,0 V, no qual as espécies presentes na solução são reduzidas na superfície do eletrodo, formando uma espécie de liga metálica. O eletrodo é mantido sob essa condição por alguns minutos até que a quantidade de metal acumulado na superfície do eletrodo produza um sinal voltamétrico suficientemente intenso. Assim, é cessada a agitação e inicia-se a varredura de potenciais para valores mais positivos, enquanto a corrente na célula é registrada. Conforme mostra a Figura 3b), o cádmio começa a ser oxidado em potenciais mais positivos que -0,8 V,

ocasionando um aumento na corrente. À medida que o cádmio depositado é redissolvido para a solução, há um rápido aumento da corrente que, volta ao seu nível original ao fim da oxidação. Em seguida, um novo pico voltamétrico é observado, representando a oxidação do cobre, em potenciais mais positivos que -0,2 V, finalizando assim a análise. A altura dos picos está relacionada à concentração dos metais presentes em solução (SKOOG, *et al.*, 2002).

Na literatura, são encontrados inúmeros trabalhos que empregam a voltametria de redissolução anódica na determinação de metais em variadas amostras como, bebidas alcoólicas (STOZHKO e KOLYADINA, 2005; COSTA, *et al.*, 2011), combustíveis (TAKEUCHI, *et al.*, 2007; ALMEIDA, *et al.*, 2014), águas de abastecimento (MONTEIRO, *et al.*, 2014), entre outras.

1.3 Eletrodos quimicamente modificados com filme de bismuto (BiFEs – Bismuth Film Electrodes)

O emprego de eletrodos quimicamente modificados (CMEs – Chemically Modified Electrodes) é uma estratégia eficaz e simples para o desenvolvimento de técnicas em que a sensibilidade e seletividade sejam maiores do que àquelas obtidas por meio do emprego de eletrodos convencionais, sendo esta a principal justificativa para a utilização de um agente modificador. Para que se obtenha um ganho de sensibilidade, etapas de pré-concentração da espécie de interesse são utilizadas, nas quais poderá haver também ganho de seletividade, caso a pré-concentração seja baseada em uma interação seletiva entre o analito e o modificador químico (SOUZA, 1997). É de suma importância a escolha do material do eletrodo de trabalho, uma vez que todas as respostas resultantes estão intrinsecamente relacionadas à reação redox que ocorre na superfície eletródica. Assim, quando o analito de interesse interage com a superfície do eletrodo ocorre a transferência de elétrons. Quando este fato se dá de maneira lenta ou ocorre em um valor de potencial fora do intervalo útil de potencial do eletrodo/eletrólito de suporte, é necessário que haja a modificação da superfície do eletrodo para que melhores respostas analíticas sejam alcançadas, uma vez que o analito reagirá diretamente com o agente modificador (GALLI, *et al.*, 2006).

Neste sentido, muitas pesquisas envolvendo eletrodos quimicamente modificados com filme de bismuto (BiFEs) têm sido realizadas, uma vez que apresentam vários pontos favoráveis como, baixa toxicidade, métodos de preparação do eletrodo bastante simples, amplo intervalo de potencial e alta sensibilidade (HUTTON, *et al.*, 2004). As primeiras pesquisas empregando filme de bismuto para determinação de metais foram executadas por Wang *et al.*, 2000.

Dentre os procedimentos de formação de filme de bismuto na superfície eletródica destacam-se dois métodos denominados de *in situ* e *ex situ*. O primeiro método citado envolve a eletrodeposição simultânea de bismuto e do analito de interesse por meio da aplicação de um potencial suficientemente capaz de reduzir os metais na superfície do eletrodo de trabalho. Já o segundo método citado ocorre em duas etapas: inicialmente, há a formação do filme de bismuto em um compartimento contendo apenas eletrólito de suporte e bismuto (ausência do analito). Em seguida, na segunda etapa, há a transferência do eletrodo de trabalho já modificado para a célula eletroquímica contendo o analito de interesse, o qual será eletrodepositado sobre a superfície do filme previamente formado para que as medidas eletroquímicas sejam realizadas.

Conforme consta na literatura, é possível a determinação simultânea de chumbo e cádmio empregando-se eletrodos modificados com filme de bismuto e, com o aumento da concentração de ambos os metais na solução não há efeito sobre o pico do bismuto. Desta forma, pode-se inferir que tanto cádmio quanto chumbo formam uma liga binária com bismuto e não competem pelos sítios ativos da superfície do eletrodo, exibindo, portanto, picos sem distorções. Este comportamento não é observado para a determinação de cobre, pois à medida em que há um aumento da concentração de cobre em solução, verifica-se a diminuição da intensidade do pico referente ao bismuto, indicando que há uma competição de cobre e bismuto pelos sítios ativos da superfície do eletrodo (WANG, *et al.*, 2001).

Alguns trabalhos reportam o emprego da voltametria de redissolução anódica juntamente com eletrodos modificados com filme de bismuto na determinação de metais em variadas amostras tais como, Zn em amostras de polivitamínicos, talco e materiais artísticos para pintura (FONSECA, 2016), Sn em amostra de biodiesel (FRENA, *et al.* 2011), Cd em amostras de solo (HUTTON, *et al.*, 2004), Cd e Pb em amostras de água (BI, *et al.*, 2010).

1.4 Extração em fase sólida (SPE)

Por volta do ano de 1976, foi introduzido um novo conceito de extração, como uma alternativa à extração líquido-líquido devido às suas desvantagens, sendo, atualmente, um dos métodos mais empregados no preparo de amostras. Este método consiste em uma extração líquido-sólido, na qual a amostra líquida contendo o analito de interesse é mantida em contato com a fase sólida empregada na extração – denominada de sorvente – sendo o analito sorvido nos seus sítios ativos. As vantagens deste método quando comparado ao clássico da extração líquido-líquido são: emprego de um volume menor de solvente orgânico, altas porcentagens de recuperação do analito, menores volumes de resíduos tóxicos e concentração do analito. Uma

das desvantagens que podem ser citadas está relacionado ao alto custo dos cartuchos empregados, bem como a dificuldade da escolha do solvente adequado na análise. Em se tratando do fator de concentração, este é obtido por meio da razão entre o volume inicial de amostra e o volume final de solução concentrada e, devido a este fato, é que análises quantitativas em nível de traços são possíveis de serem realizadas (JARDIM, 2010). Os principais objetivos do emprego deste método de extração estão relacionados à remoção de interferentes da matriz e a concentração e/ou extração dos analitos. A fase sólida utilizada, ou sorvente, é semelhante àquelas utilizadas na cromatografia líquida em coluna, sendo os principais mecanismos de separação: adsorção, partição, troca iônica e exclusão. Nos preparos de amostras mais populares, a fase sólida está contida em cartuchos do tipo barril ou seringa, nos quais a amostra contendo o analito é inserida e, por meio de vácuo, a solução penetra no cartucho (JARDIM, 2010). No entanto, no presente trabalho, a fase sólida foi empregada sem a necessidade do cartucho, sendo assim denominada de extração em fase sólida dispersiva, o que confere ao método desenvolvido um custo significativamente mais baixo.

1.4.1 Separação de íons por troca iônica

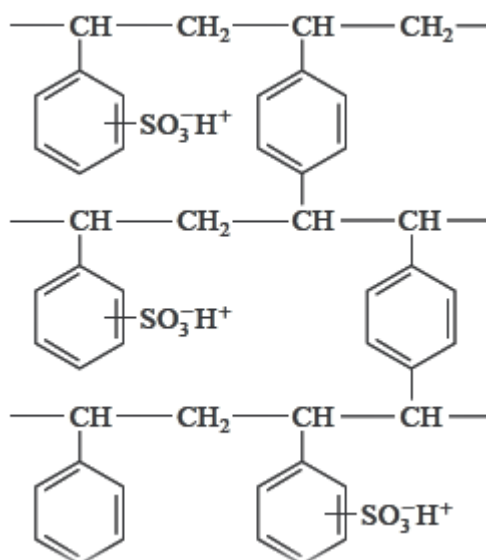
O processo de separação por troca iônica ocorre à medida que íons presos em um sólido poroso e insolúvel são trocados por outros íons presentes em solução em contato com este sólido até que o equilíbrio de troca iônica seja estabelecido, sendo altamente eficaz na remoção de metais, ainda que estejam presentes em quantidades traços. Por meio da literatura, sabe-se que a partir de 1935 foram produzidas as primeiras resinas sintéticas trocadoras de íons a fim de serem aplicadas em processos de amolecimento e deionização de água e na separação de íons (SKOOG, *et al.*, 2010). Algumas vantagens do processo de separação estão relacionadas ao tratamento de um grande volume de água.

1.4.2 Resinas trocadoras de íons

As resinas trocadoras de íons são caracterizadas como polímeros que contêm inúmeros grupos funcionais iônicos por molécula. Podem ser classificadas quanto aos seus grupos trocadores, sendo denominadas de resinas trocadoras de cátions – contendo grupamento ácidos – ou resinas trocadoras de ânions – contendo grupamentos básicos ligados a resina. Os trocadores do tipo ácido forte possuem grupamentos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}^+$) ligados a matriz polimérica, conforme ilustra Figura 4, sendo preferencialmente empregados quando comparados com resinas que contêm grupos trocadores do tipo ácido fraco como grupamentos

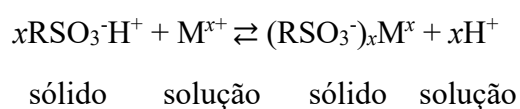
carboxílicos ($-\text{COOH}$). Equivalentemente, os trocadores do tipo base forte contêm grupamento do tipo amina quaternários ($-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{OH}^-$), enquanto trocadores do tipo base fraca contêm aminas terciárias, secundárias ou primárias. (SKOOG, *et al.*, 2010).

Figura 4 - Estrutura de uma resina trocadora de íons do tipo ácido forte. Resinas semelhantes apresentam a substituição dos grupamentos ($-\text{SO}_3\text{H}^+$) por outros grupos trocadores.



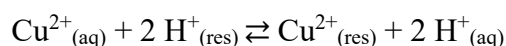
Fonte: Skoog, 2010. p. 872.

A reação abaixo descreve o equilíbrio estabelecido na troca entre cátions (SKOOG, *et al.*, 2010).



M^{x+} representa o cátion em solução, R uma parte da matriz polimérica que contém o grupamento sulfônico. Analogamente, o mesmo equilíbrio é observado para uma resina trocadora de ânion.

A troca iônica sempre ocorre por meio de uma relação estequiométrica. Por exemplo, caso uma solução de cobre entre em contato com uma resina fortemente ácida, o equilíbrio estabelecido ocorrerá de acordo com a reação apresentada abaixo, na qual observa-se que a quantidade de íons H^+ liberados é equivalente ao dobro da quantidade de íons cobre sorvidos pela resina.



Para que a remoção do metal contido na solução pela resina seja eficaz, é necessário entender como ocorre o processo de troca iônica, visando prever o grau de afinidade da resina

pelo íon a ser adsorvido, a qual deverá ser maior em relação ao íon contido na resina (geralmente H^+), a fim de que a troca seja realizada. Neste sentido, dentro de um grupo de elementos, a diferença entre o grau de afinidade está relacionada ao tamanho do íon hidratado. Na literatura, constam algumas informações a respeito deste parâmetro; cátions com maior carga tendem a ter uma maior afinidade pela resina, para cátions de mesma carga a retenção aumenta de acordo com o raio hidratado, visto que quanto maior for o volume do íon, mais fraco será seu campo elétrico e, conseqüentemente, menor o grau de hidratação (BORBA, 2009). Para uma resina sulfonada, trocadora de cátions, a ordem de troca para íons monovalentes decresce segundo a ordem $Ag^+ > Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Na^+ > H^+ > Li^+$. Para cátions bivalentes, a ordem é $Ba^{2+} > Pb^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+}$ (SKOOG, *et al.*, 2010).

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi avaliar a potencialidade da resina de troca iônica Amberlite IR-120[®] na extração e pré-concentração de chumbo em soluções aquosas. Além disso, avaliar o desempenho da técnica de voltametria de redissolução anódica empregando um eletrodo quimicamente modificado com filme de bismuto para a determinação de chumbo.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e Soluções

Em todas as soluções preparadas foram empregados reagentes de pureza analítica (no mínimo 99% de pureza), os quais foram utilizados sem qualquer etapa de purificação. Para o preparo das soluções de eletrólitos de suporte foi utilizada água destilada e ultrapurificada obtida por meio de um ultrapurificador da marca GEHAKA[®], o qual produz água ultrapurificada com resistividade de 18,3 MΩ cm.

Para o pré-tratamento da resina foi utilizado ácido clorídrico (Vetec), sendo a solução preparada na concentração de 1,0 mol L⁻¹. Uma das soluções utilizadas como eletrólito de suporte foi preparada empregando hidróxido de sódio (Vetec) e para o tampão acetato foram empregados acetato de sódio (Vetec) e ácido acético (Impex). Ambas as soluções foram preparadas nas concentrações de 0,1 e 1,0 mol L⁻¹, sem a necessidade do ajuste do pH. Para a formação do filme de bismuto foi empregada uma solução padrão de bismuto para AAS 1000 mg L⁻¹ (Dinâmica) sendo adicionada diretamente à célula eletroquímica para que houvesse a formação do filme. Para o preparo da solução de chumbo também foi empregada uma solução padrão para AAS 1000 mg L⁻¹ (Fluka[®] Analytical) sendo preparada em água ultrapurificada em um microtubo do tipo eppendorf com capacidade para 1 mL.

Para o polimento do eletrodo de trabalho, foi utilizada uma suspensão de alumina com partículas de 0,5 μm de diâmetro.

3.2 Tratamento/ativação dos sítios ativos da resina

A resina catiônica foi submetida a uma etapa de pré-tratamento/ativação, segundo o procedimento descrito por Jha *et al.*, 2009. Para isto, 500 mg da resina foram adicionados em um béquer contendo 100 mL de uma solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹ sendo deixada em agitação durante 24 h em temperatura ambiente, a fim de garantir que todos os sítios ativos da resina estejam ocupados por íons H⁺. Posteriormente, a solução foi filtrada e a resina foi lavada abundantemente com água ultrapura. Em cada uma das águas resultantes das lavagens, foram adicionadas algumas gotas de uma solução de nitrato de prata para que houvesse a precipitação de cloreto de prata, indicando que ainda havia resquício da solução de pré-tratamento. Após teste negativo para cloreto, indicando que todo ele já havia sido eliminado, a resina foi adicionada em um vidro de relógio e seca em estufa à temperatura de 45 °C durante 2 horas. Em

seguida, o conteúdo foi reservado em um compartimento para que fosse utilizado posteriormente.

3.3 Confeção dos sachês contendo resina

Para a realização dos experimentos, foram confeccionados, manualmente, sachês feitos de tecido poliéster com cerca de 1 cm² de área. Em cada um dos sachês foram pesados 20 mg da resina previamente tratada, posteriormente, a extremidade superior dos sachês foi selada empregando-se a ponta de um ferro de solda e amarrados com uma linha de nylon para facilitar o manuseio ao serem realizados os experimentos.

3.4 Instrumentação

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se um potenciostato PGSTAT101 interfaceado a um microcomputador pessoal e gerenciado pelo software NOVA versão 2.1. Para a análise de dados e criação dos gráficos o software empregado foi o OriginPro[®] versão 8.6.

A célula eletroquímica de vidro empregada nos experimentos tem capacidade para 10 mL, composta por uma tampa de Teflon[®], a qual contém 5 orifícios destinados aos três eletrodos e dois espaços para a adição do sachê contendo a resina, evitando, deste modo, que a tampa da célula seja aberta ao longo dos experimentos, o que poderia causar interferências nas medidas. Para a agitação da solução no interior da célula eletroquímica foi utilizado um agitador eletromagnético da marca Velp[®] Científica e barras magnéticas com agitação fixada no próprio equipamento.

Como eletrodo de trabalho foi utilizado eletrodo de carbono vítreo com disco de 3 mm de diâmetro modificado com filme de bismuto, como eletrodo auxiliar um fio de Pt enrolado em espiral e como eletrodo de referência de Ag/AgCl_{sat}. O polimento do eletrodo de trabalho realizado antes e após cada um dos estudos, foi executado duas etapas: primeiramente, foi polido em um pano de polimento para eletrodo (kit Metrohm[®]) apenas em água ultrapura e, posteriormente, com adição de algumas gotas da suspensão de alumina, o polimento foi realizado em um pano de polimento metalográfico (Teclago), sempre com movimentos ∞ (infinito) sucessivos em ambos os polimentos. Após cada uma das etapas do polimento, o eletrodo foi lavado com água ultrapura.

3.5 Otimização das condições experimentais e enriquecimento das amostras com chumbo

Inicialmente, alguns estudos de otimização foram realizados a fim de definir quais as condições ótimas de análise. Sendo assim, alguns eletrólitos de suporte foram avaliados como NaOH e tampão acetato, nas concentrações de 0,1 e 1 mol L⁻¹ para ambos. Para a adsorção de Pb²⁺, 500 mg de resina foram mantidos em contato com 100 mL de uma solução 10 µmol L⁻¹ de Pb²⁺ por 24 h sob agitação constante. Em seguida, a resina foi filtrada e lavada com água ultrapura, recolhida em um vidro de relógio e seca em estufa a 45 °C durante 2 h. Posteriormente, 20 mg da resina foram transferidos para a célula eletroquímica contendo 10 mL dos diferentes eletrólitos de suporte estudados, sendo registrados voltamogramas de onda quadrada em intervalos de 5 minutos até que houvesse a estabilização do pico voltamétrico referente ao Pb²⁺. Foi avaliada também a necessidade do pré-tratamento da resina com a solução ácida. Definido o eletrólito de suporte mais adequado, foram realizados experimentos de enriquecimento de amostras de água com duas concentrações de chumbo. Tal procedimento consistiu no preparo de 100 mL de soluções de chumbo nas concentrações de 10 e 50 nmol L⁻¹, deixando os sachês contendo a resina em contato com estas soluções sob agitação por 12 horas em um béquer. Posteriormente, o sachê foi retirado da solução, lavado com água ultrapura e armazenado. Estes estudos foram realizados em triplicata para as duas concentrações. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

3.6 Formação do filme de bismuto e procedimento para quantificação de chumbo

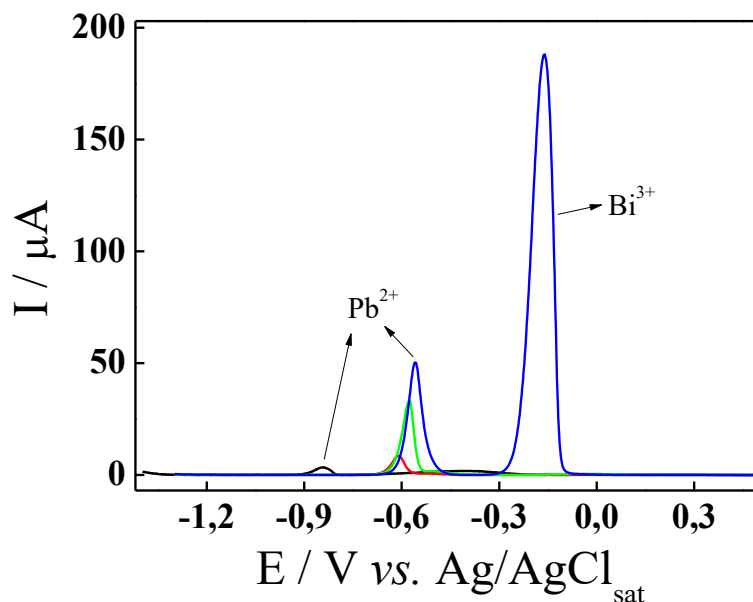
A formação do filme de bismuto foi realizada empregando-se 10 mL do melhor eletrólito de suporte avaliado contendo bismuto na concentração de 10 µmol L⁻¹. A modificação foi realizada *in situ*. Posteriormente, para avaliar a extração e dessorção de chumbo da resina, foram realizadas medidas voltamétricas em diferentes tempos de contato do sachê contendo a resina com a solução de eletrólito de suporte. As medidas voltamétricas foram realizadas a cada 5 minutos, visando avaliar o perfil de liberação do Pb²⁺ previamente adsorvido na resina. Tendo em vista que a extração de Pb²⁺ foi realizada em 100 mL de amostra, e o volume de eletrólito de suporte na célula eletroquímica são 10 mL, o fator de concentração obtido foi de 10 vezes. Após a estabilização do sinal voltamétrico referente ao chumbo, a quantidade deste metal liberada na célula eletroquímica foi determinada pelo método de adição de padrão, possibilitando a determinação da porcentagem de recuperação do Pb²⁺. As condições voltamétricas adotadas foram adaptadas de MONTEIRO, *et al.*, 2014, sendo empregados: E_{dep} = -1,4 V (NaOH) e -1,3 V (tampão acetato), t_{dep} = 60 s, f = 25 Hz, ΔE = 50 mV, ΔE_s = 2

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudos iniciais

Inicialmente, os estudos envolveram a escolha do melhor eletrólito de suporte, visando avaliar a recuperação de Pb^{2+} adsorvido na resina previamente tratada com HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Este estudo foi realizado com objetivo de investigar o comportamento do sinal analítico, largura e intensidade do pico voltamétrico, referente ao chumbo nos eletrólitos de suporte analisados, buscando o melhor perfil voltamétrico. O processo da escolha do eletrólito de suporte, bem como sua concentração, é de extrema importância quando deseja-se avaliar os fatores que influenciam na troca iônica, tendo em vista que o pH do meio, bem como os outros íons advindos do eletrólito de suporte influenciam neste processo (ARAÚJO, 2015). Deste modo, foram avaliados NaOH e tampão acetato nas concentrações de $0,1$ e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. A Figura 6 apresenta os voltamogramas de onda quadrada registrados após 25 minutos de imersão da resina nos diferentes eletrólitos de suporte.

Figura 6 - Voltamogramas de onda quadrada com correção de linha de base registrados em diferentes eletrólitos de suporte após 25 min de tempo de contato com 20 mg de resina Amberlite IR-120® previamente exposta a 100 mL de uma solução 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Pb^{2+} por 24 h. Eletrólito de suporte: (–) NaOH 1,0 mol L^{-1} (–) Tampão acetato 1,0 mol L^{-1} (–) Tampão acetato 0,1 mol L^{-1} e (–) Tampão acetato 0,1 mol L^{-1} na presença de 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de bismuto. Condições voltamétricas: $E_{\text{dep}} = -1,4$ V (NaOH) e $-1,3$ V (tampão acetato), $t_{\text{dep}} = 60$ s, $f = 25$ Hz, $\Delta E = 50$ mV, $\Delta E_s = 2$ mV. Condicionamento eletroquímico: $+0,5$ V por 60 s.

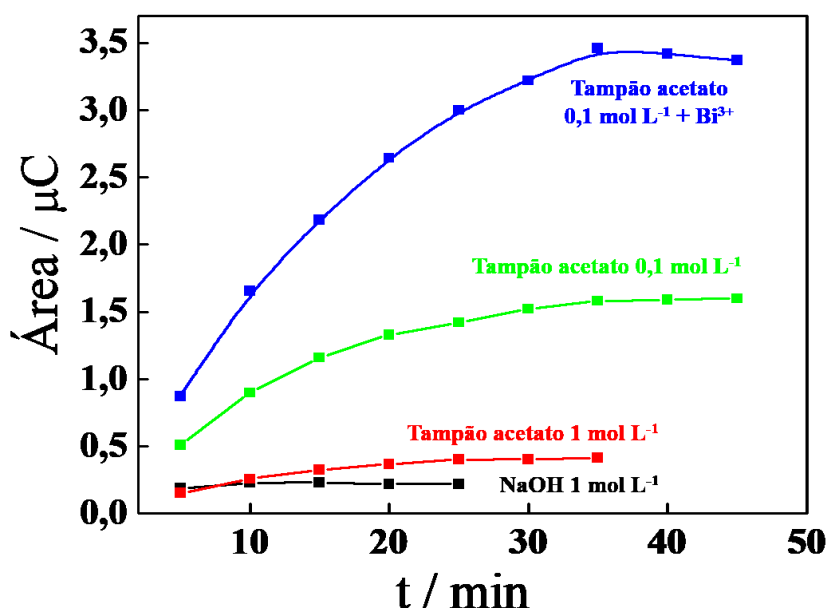


Fonte: O autor.

A Figura 6 revela que para NaOH e tampão acetato ambos na concentração de 1,0 mol L^{-1} , o pico voltamétrico referente ao chumbo apresentou baixa intensidade. Ao serem realizados os estudos com NaOH 0,1 mol L^{-1} , observou-se que o eletrólito de suporte não conseguiu remover o chumbo da resina não sendo observado o pico voltamétrico referente a este metal. O pH é um fator de grande influência na eletrodeposição de metais, visto que a redução dos analitos ocorre concomitantemente à redução de água, gerando H_2 e OH^- na região da interface eletrodo/solução, desta forma, a geração de “bolhas” pode comprometer a deposição dos metais na superfície, gerando picos de baixa intensidade. Quando o meio está tamponado, há uma diminuição deste efeito. Nota-se também que, a presença de bismuto em tampão acetato 0,1 mol L^{-1} aumentou significativamente a intensidade do pico voltamétrico referente ao chumbo quando comparado ao tampão acetato 0,1 mol L^{-1} na ausência do modificador químico, aumentando, assim, a detectabilidade do metal em solução. Isto se deve ao fato da formação da liga metálica (WANG, 2005) entre os metais, evidenciando que o chumbo é depositado mais facilmente em uma superfície na presença de bismuto do que apenas no substrato de carbono vítreo. Além disso, a presença de bismuto em solução minimiza a reação de evolução de hidrogênio, sendo este um interferente na deposição dos metais na

superfície do eletrodo (MONTEIRO, *et al.*, 2014). A Figura 7 apresenta a variação das áreas dos picos voltamétricos referentes ao chumbo em função do tempo para os diferentes eletrólitos de suporte estudados.

Figura 7 - Variação da área do pico voltamétrico referente ao chumbo em função do tempo de contato com a resina Amberlite IR-120® previamente exposta à solução de chumbo. Eletrólito de suporte: (–) NaOH 1,0 mol L⁻¹ (–) Tampão acetato 1,0 mol L⁻¹ (–) Tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ e (–) Tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ na presença de 10 µmol L⁻¹ de bismuto.

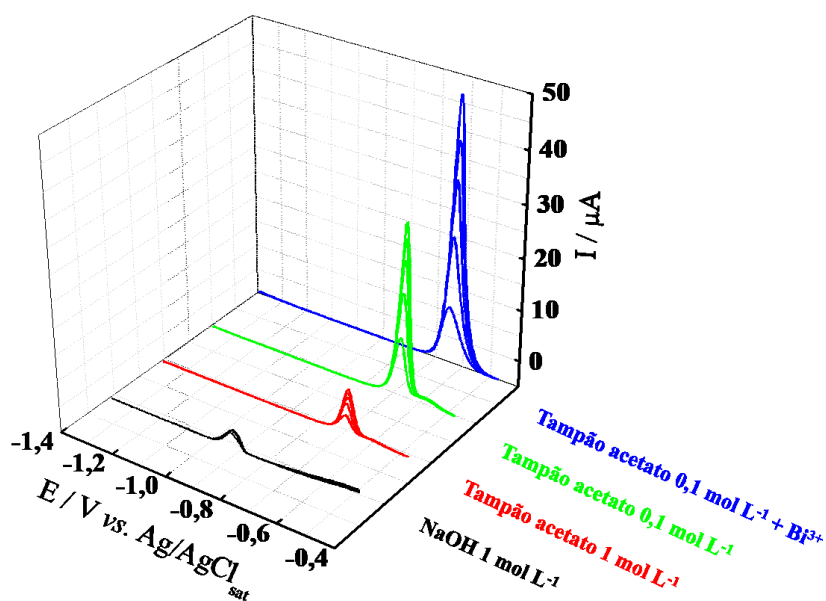


Fonte: O autor.

Ainda que o maior tempo requerido para o equilíbrio de troca iônica seja estabelecido no tampão acetato contendo bismuto, este eletrólito de suporte foi avaliado como mais adequado para as análises, visto que apresentou picos voltamétricos relativos ao chumbo bastante intensos como pode ser observado pelos valores das áreas na Figura 7, evidenciando que este eletrólito de suporte é capaz de fornecer detectabilidade e sensibilidade superiores quando comparado aos demais eletrólitos estudados. A presença de bismuto na célula eletroquímica intensificou consideravelmente o pico voltamétrico do chumbo, todavia não afetou significativamente a cinética de extração do chumbo adsorvido na resina, conforme pode ser comparado o tempo de análise total necessário para que o equilíbrio tivesse sido estabelecido para tampão acetato na presença e ausência de bismuto, sugerindo que o bismuto não substituiu o chumbo nos sítios ativos da resina. Tendo em vista que o objetivo das análises seja nível traço, é interessante que o analito forneça respostas analíticas intensas no eletrólito de suporte selecionado, o que favorece a detecção de chumbo mesmo em concentrações significativamente

menores. A Figura 8 apresenta uma comparação entre a evolução do pico voltamétrico do chumbo para os diferentes eletrólitos de suporte estudados durante 25 min de tempo de contato.

Figura 8 - Voltamogramas de onda quadrada com correção de linha de base registrados em diferentes eletrólitos de suporte durante 25 min de tempo de contato com 20 mg de resina Amberlite IR-120® previamente exposta a 100 mL de uma solução $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Pb^{2+} por 24 h. Eletrólito de suporte: (—) NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (—) Tampão acetato $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (—) Tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e (—) Tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de bismuto. Condições voltamétricas: $E_{\text{dep}} = -1,4 \text{ V}$ (NaOH) e $-1,3 \text{ V}$ (tampão acetato), $t_{\text{dep}} = 60 \text{ s}$, $f = 25 \text{ Hz}$, $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Condicionamento eletroquímico: $+0,5 \text{ V}$ por 60 s .



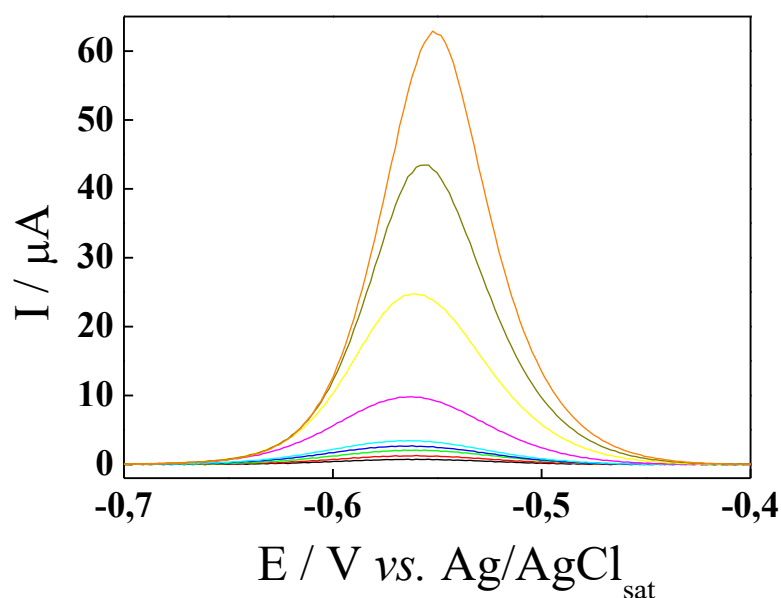
Fonte: O autor.

Nos eletrólitos de suporte mais concentrados, aparentemente, o equilíbrio de troca iônica é estabelecido mais rapidamente, pois é necessário um menor tempo para a estabilização do sinal analítico (Figura 7). Uma vez que nestas soluções há maior concentração de íons Na^+ , proveniente dos eletrólitos de suporte (NaOH e tampão acetato/acetato de sódio), que podem deslocar o chumbo da resina catiônica, este seria removido mais rapidamente dos sítios da resina. Apesar disso, as intensidades obtidas para o pico do chumbo não foram satisfatórias, devido à possibilidade da formação de complexos entre o chumbo e os íons do próprio eletrólito de suporte, fazendo com que os íons de chumbo não estejam disponíveis para que a redução ocorra, produzindo, consequentemente, picos voltamétricos de baixa intensidade. Deste modo, definido o eletrólito de suporte mais adequado para as análises (solução tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1} + 10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Bi^{3+}) foi construída uma curva analítica para chumbo visando avaliar o comportamento da intensidade do sinal analítico de chumbo com o aumento da concentração.

4.2 Curva analítica para chumbo

A curva analítica foi construída no intervalo de 10 a 1000 nmol L⁻¹ em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ contendo 10 μmol L⁻¹ de bismuto, sendo empregadas as mesmas condições voltamétricas utilizadas anteriormente, alterando apenas o tempo de deposição para 180 s, visto que a concentração de chumbo a ser analisada é significativamente menor e, deste modo, um maior tempo de pré-concentração é requerido a fim de garantir que todo o analito seja reduzido. Os voltamogramas de onda quadrada registrados estão apresentados na Figura 9.

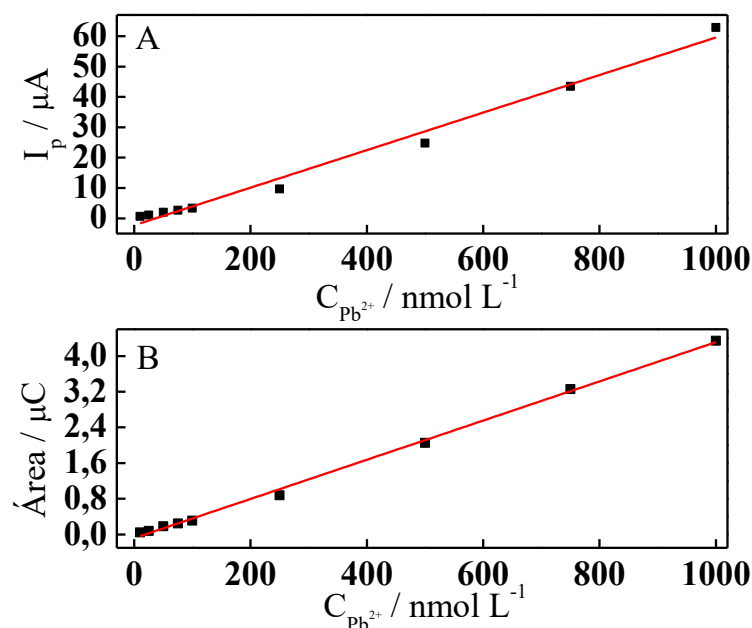
Figura 9 - Voltamogramas de onda quadrada registrados em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ contendo 10 μmol L⁻¹ de bismuto. Concentração de Pb²⁺: (—) 10 (—) 25 (—) 50 (—) 75 (—) 100 (—) 250 (—) 500 (—) 750 (—) 1000 nmol L⁻¹. Condições voltamétricas: E_{dep} = -1,3 V, t_{dep} = 180 s, f = 25 Hz, ΔE = 50 mV, ΔE_s = 2 mV. Condicionamento eletroquímico: +0,5 V por 60 s.



Fonte: O autor.

Conforme mostra a Figura 9, a intensidade do pico voltamétrico relativo ao chumbo aumenta de forma gradativa conforme as adições de soluções de chumbo são realizadas. A curva analítica obtida é apresentada na Figura 10.

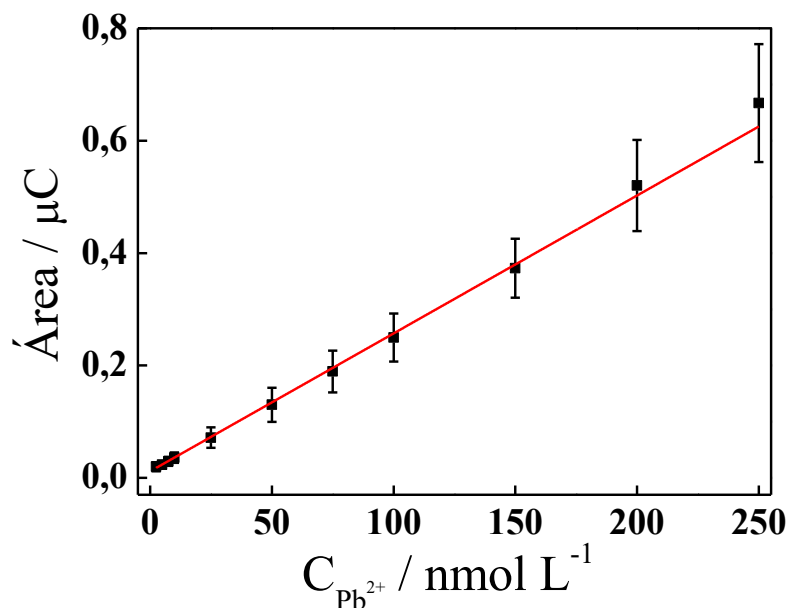
Figura 10 - Curva analítica para Pb^{2+} empregando-se a corrente de pico (A) e a área sob o pico voltamétrico (B) como sinal analítico. Valores obtidos a partir dos voltamogramas de onda quadrada apresentados na Figura 9.



Fonte: O autor.

Como é possível observar, a curva analítica é linear tanto empregando-se a corrente de pico quanto a área como sinal analítico. As curvas analíticas foram lineares de acordo com as equações: $I_p (\mu\text{A}) = -2,2406 + 0,0618C_{\text{Pb}^{2+}} (\text{nmol L}^{-1})$, $R^2 = 0,9863$ e $\text{Área} (\mu\text{C}) = -0,0817 + 0,0044C_{\text{Pb}^{2+}} (\text{nmol L}^{-1})$, $R^2 = 0,9975$, respectivamente. A partir destes resultados, ficou definido que o gráfico da área em função da concentração de chumbo apresentou a melhor linearidade do que a corrente de pico, sendo adotada como sinal analítico para os próximos estudos. Como o objetivo do trabalho são análises em nível traço, o intervalo para a construção da próxima curva analítica foi limitado a um intervalo menor, de 2,5 a 250 nmol L^{-1} , representada pela Figura 11.

Figura 11 - Curva analítica obtida no intervalo de 2,5 a 250 nmol L⁻¹ de Pb²⁺. Valores de área obtidos a partir dos voltamogramas de onda quadrada registrados. N = 3.



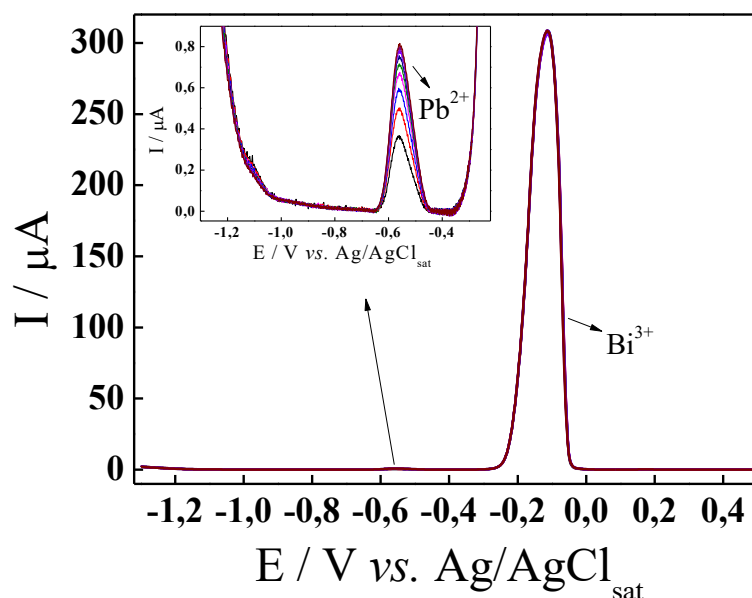
Fonte: O autor.

A curva analítica representada pela Figura 11 foi linear no intervalo de 2,5 a 250 nmol L⁻¹, de acordo com a equação da reta $\text{Área } (\mu\text{C}) = 0,01160 + 0,00246C_{Pb^{2+}} (\text{nmol L}^{-1})$, $R^2 = 0,9976$. A partir dos resultados obtidos, foram realizados experimentos de extração de Pb²⁺ de amostras de água enriquecidas com 10 nmol L⁻¹ de Pb²⁺ a fim de avaliar a potencialidade da resina na extração e pré-concentração de Pb²⁺.

4.3 Estudos da extração de Pb²⁺ em água enriquecida com 10 nmol L⁻¹ de Pb²⁺

Para os estudos de extração de Pb²⁺, os sachês contendo 20 mg da resina previamente tratada com HCl 1 mol L⁻¹, foram mantidos em contato com 100 mL de uma solução enriquecida com 10 nmol L⁻¹ de Pb²⁺ durante 12 h sob agitação constante. Em seguida, os sachês foram retirados, lavados com água ultrapura e transferidos para a célula eletroquímica contendo 10 mL de eletrólito de suporte e 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de bismuto. Após a introdução dos sachês, foram registrados voltamogramas de onda quadrada a cada 5 min até o tempo total de análise de 45 min, representados pela Figura 11. As condições voltamétricas empregadas nas medidas foram: $E_{\text{dep}} = -1,3 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 180 \text{ s}$, $f = 25 \text{ Hz}$, $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$ (MONTEIRO, *et al.*, 2014), sendo realizado um condicionamento eletroquímico aplicando um potencial de +0,5 V durante 60 s após cada uma das medidas.

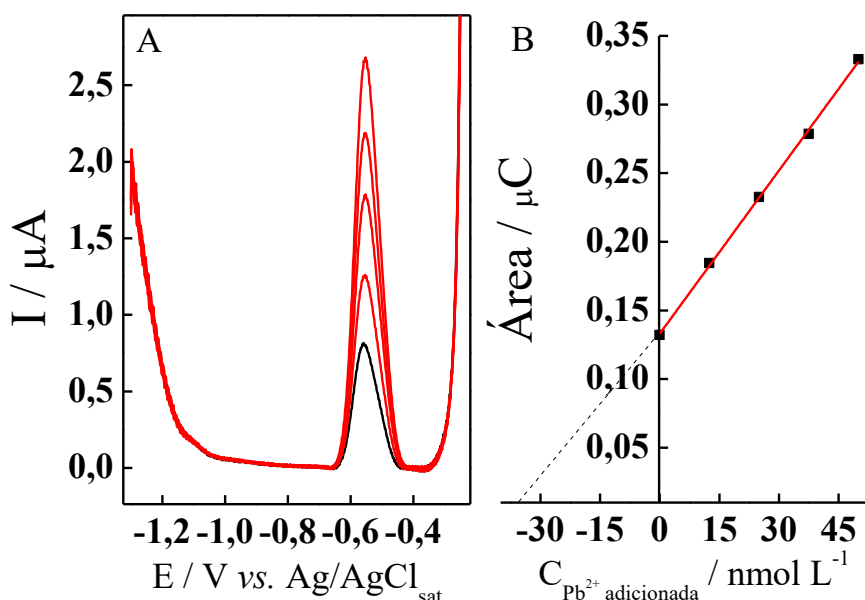
Figura 12 - Voltamogramas de onda quadrada com correção de linha de base após a introdução do sachê contendo resina previamente exposta à amostra de água enriquecida com 10 nmol L^{-1} de Pb^{2+} na célula eletroquímica. Os voltamogramas foram registrados a cada 5 minutos até estabilização do sinal analítico em 45 min. Condições voltamétricas: $E_{\text{dep}} = -1,3 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 180 \text{ s}$, $f = 25 \text{ Hz}$, $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Condicionamento eletroquímico: $+0,5 \text{ V}$ por 60 s .



Fonte: O autor.

A Figura 12 mostra um aumento gradual do pico voltamétrico referente ao chumbo, evidenciando que o metal foi gradativamente liberado para a solução. Para que isto ocorra, um novo equilíbrio químico deve ser estabelecido entre os íons da resina e os íons da solução, garantindo que a dessorção do chumbo da resina para a solução ocorra de maneira eficaz. Deste modo, acredita-se que, provavelmente, ocorre uma substituição parcial do chumbo ligado à resina pelo cátion do eletrólito de suporte (Na^+), ainda que este tenha carga unitária, a elevada concentração do sódio na célula eletroquímica torna possível a substituição, embora que parcial, do chumbo da resina de troca iônica. Ao final das medidas, o sachê contendo a resina foi retirado da célula eletroquímica e as adições de padrão de $12,5 \text{ nmol L}^{-1}$ de chumbo foram realizadas visando determinar a porcentagem de recuperação de chumbo na célula eletroquímica. A Figura 13 apresenta os voltamogramas de onda quadrada registrados na adição de padrão, levando em consideração o último sinal analítico obtido em 45 min.

Figura 13 - A) Voltamogramas de onda quadrada com correção de linha de base registrados após 45 min da introdução do sachê contendo 20 mg de resina previamente exposta à amostra enriquecida com 10 nmol L^{-1} de Pb^{2+} na célula eletroquímica. (—) Sinal analítico após 45 min. (—) Sucessivas adições de $12,5 \text{ nmol L}^{-1}$ de Pb^{2+} . Condições voltamétricas: $E_{\text{dep}} = -1,3 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 180 \text{ s}$, $f = 25 \text{ Hz}$, $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Condicionamento eletroquímico: $+0,5 \text{ V}$ por 60 s. B) Curva de adição de padrão.

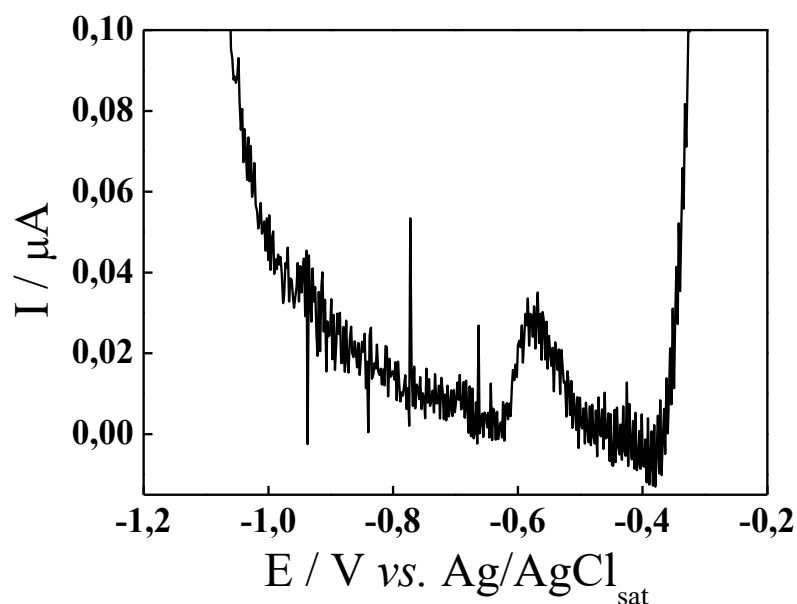


Fonte: O autor.

A curva de adição de padrão foi linear de acordo com a equação $\text{Área } (\mu\text{C}) = 0,13299 + 0,00397C_{\text{Pb}^{2+}} \text{ (nmol L}^{-1}\text{)}$, $R^2 = 0,9991$. A partir destes resultados, observa-se um aumento de 61% do coeficiente angular em relação ao da curva analítica representada pela Figura 11, indicando que a calibração pelo método da curva analítica é inviável para este estudo. Isto pode ser explicado devido as diferenças dos polimentos na superfície do eletrodo nos diferentes dias de trabalhos em que os experimentos foram realizados. Deste modo, para os estudos posteriores a calibração por adição de padrão foi adotada para quantificar o chumbo liberado da resina. A concentração de chumbo encontrada na célula foi de $33,5 \text{ nmol L}^{-1}$, o que corresponde a 33,5% de porcentagem de recuperação. As medidas foram realizadas em triplicata, sendo a porcentagem de recuperação total de $(33 \pm 8) \%$. Tendo em vista a baixa porcentagem de recuperação encontrada, alguns experimentos foram realizados visando verificar duas hipóteses: 1) a resina catiônica não conseguiu remover integralmente o chumbo da amostra enriquecida ou 2) o eletrólito de suporte não conseguiu remover o chumbo da resina. Para isto, foi registrado um voltamograma de onda quadrada na amostra enriquecida antes e após as 12 h de extração, para verificação da hipótese 1 descrita. Para simular as mesmas condições experimentais empregadas, foi necessário a adição de alguns reagentes a fim de preparar o eletrólito de suporte em 10 mL da própria amostra enriquecida a ser analisada, sendo

adicionados 50 μL de ácido acético, 80 mg de acetato de sódio anidro e 21 μL do padrão de bismuto, não causando grandes alterações químicas na composição da amostra. A Figura 14 apresenta o voltamograma de onda quadrada obtido.

Figura 14 - Voltamograma de onda quadrada com correção de linha de base registrado em 10 mL da amostra enriquecida após 12 h de tempo de contato com o sachê contendo 20 mg de resina previamente tratada com $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$. Condições voltamétricas: $E_{\text{dep}} = -1,3 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 180 \text{ s}$, $f = 25 \text{ Hz}$, $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Condicionamento eletroquímico: $+0,5 \text{ V}$ por 60 s.



Fonte: O autor.

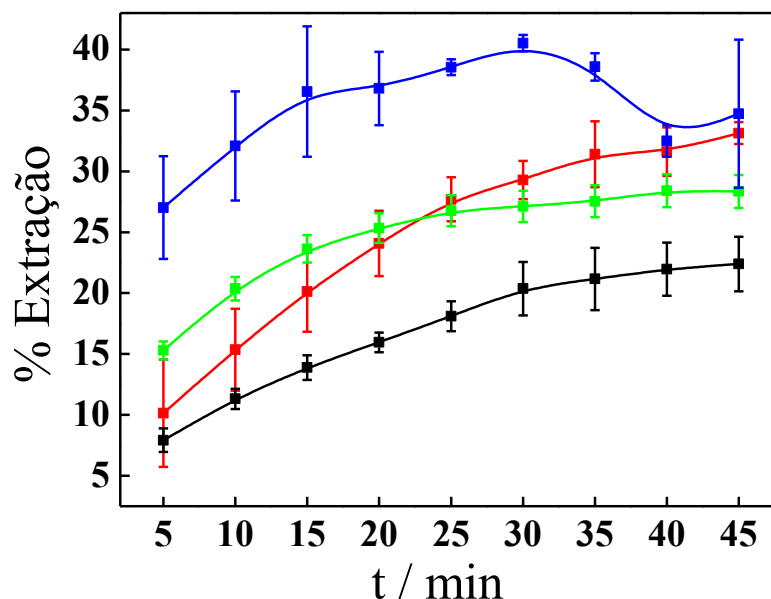
Conforme mostra a Figura 14, observa-se um pico de intensidade muito baixa referente ao chumbo, evidenciando que a maior fração do metal, de fato, foi removida pela resina catiônica da amostra enriquecida, sendo assim, as baixas porcentagens de recuperação, podem ser explicadas devido à dificuldade de remover o chumbo adsorvido na resina, quando o sachê é colocado em contato com o eletrólito de suporte na célula eletroquímica.

4.4 Estudos realizados como tentativa para aumentar a porcentagem de recuperação da resina

Descartada a hipótese da remoção ineficiente do chumbo pela resina, novos experimentos foram realizados visando: 1) avaliar o tratamento da resina com $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$, a fim de verificar se este procedimento está dificultando a remoção do chumbo da resina ou 2) adição de outras espécies iônicas em solução, como uma maneira de deslocar o equilíbrio químico no sentido de liberar o chumbo adsorvido sendo, neste caso, adicionada uma elevada concentração de nitrato de cálcio ao eletrólito de suporte, na tentativa de que o cálcio substituísse o chumbo nos sítios ativos da resina, liberando este último para a célula

eletroquímica, aumentando, conseqüentemente, a porcentagem de recuperação. A Figura 15 apresenta as curvas de porcentagens de recuperação do chumbo em função do tempo para as diferentes condições estudadas.

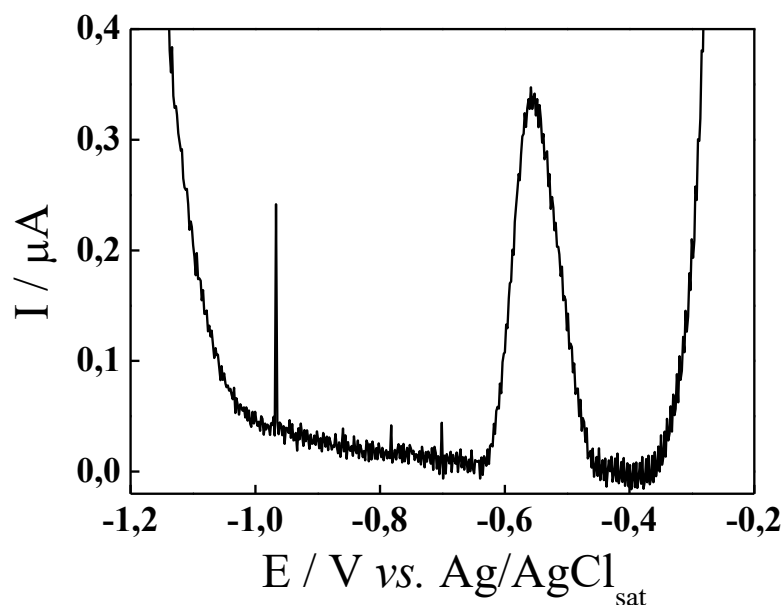
Figura 15 - Curvas de porcentagem de recuperação de chumbo em função do tempo obtidas em diferentes condições: (—) Amberlite não tratada com HCl 1,0 mol L⁻¹ (—) Amberlite tratada com HCl 1,0 mol L⁻¹ (—) Amberlite tratada com a adição de 0,05 mol L⁻¹ de Ca(NO₃)₂ (—) Amberlite tratada com a adição de 0,1 mol L⁻¹ de Ca(NO₃)₂.



Fonte: O autor.

Por meio das curvas obtidas apresentadas pela Figura 15, nota-se que as porcentagens de extração obtidas ao utilizar a resina exposta ao tratamento foi significativamente maior quando comparadas às porcentagens sem o tratamento. Para comprovar a eficácia e necessidade do tratamento com ácido clorídrico, foi realizada uma medida eletroquímica na própria amostra enriquecida com 10 nmol L⁻¹ de chumbo submetida a 12 h de contato com o sachê contendo resina não tratada. O voltamograma registrado apresentou um pico voltamétrico de alta intensidade relativo ao chumbo, evidenciando que grande parte do metal não foi removido da solução pela resina não tratada, confirmando mais uma vez a importância da etapa de tratamento do adsorvente empregado. A Figura 16 apresenta o voltamograma obtido a partir deste estudo realizado.

Figura 16 - Voltamograma de onda quadrada com correção de linha de base registrado na própria amostra enriquecida com 10 nmol L^{-1} de Pb^{2+} após 12 h de tempo de contato com o sachê contendo resina não tratada. Condições voltamétricas: $E_{\text{dep}} = -1,3 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 180 \text{ s}$, $f = 25 \text{ Hz}$, $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Condicionamento eletroquímico: $+0,5 \text{ V}$ por 60 s.

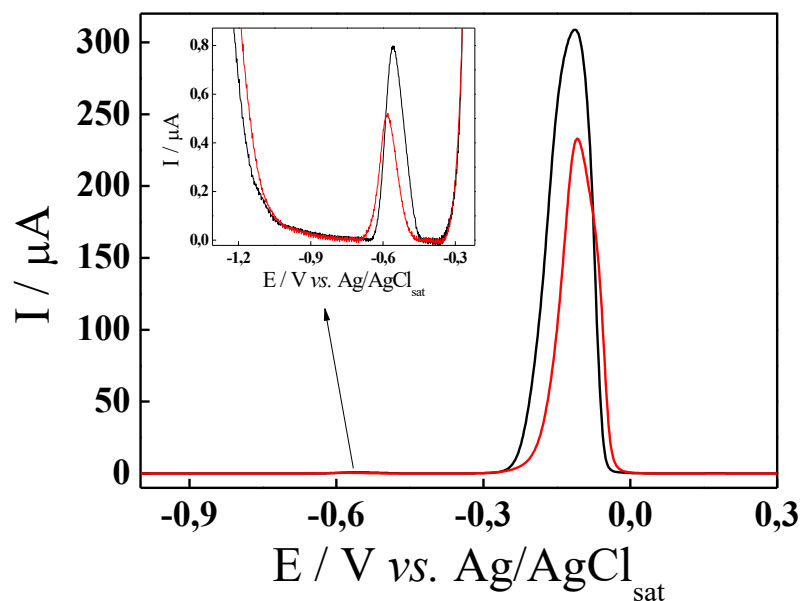


Fonte: O autor.

Os resultados obtidos e mostrados nas Figuras 15 e 16, revelam que o tratamento com $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ é imprescindível para aumentar a capacidade de troca iônica da resina e torná-la capaz de remover maiores concentrações de chumbo da amostra enriquecida. Como é possível observar por meio da Figura 15, com a adição de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ não foi observado um aumento na porcentagem de extração se comparado com as porcentagens obtidas na ausência do sal, embora tenha influenciado na velocidade de liberação do metal para a solução, tendo em vista que nos primeiro 20 min de análise a maior concentração de chumbo já havia sido liberado para a célula. Com o intuito de melhorar a porcentagem de extração, foi adicionada uma maior concentração de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ o que, de fato, aumentou a porcentagem de extração quando comparada com a adição de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, todavia, foi observada uma baixa repetitividade, como também apresentou um comportamento anômalo com uma queda na porcentagem de extração para análises em tempos posteriores a 30 min. Tendo em vista o grau de afinidade que a resina tem por diferentes cátions de acordo com uma sequência descrita anteriormente, nota-se que o único cátion que poderia influenciar na troca iônica favorecendo a liberação de chumbo seria Ba^{2+} , no entanto, por se tratar de um elemento tóxico, optou-se por adicionar Ca^{2+} em concentrações significativamente maiores, na tentativa de deslocar o equilíbrio a favor da liberação do metal de interesse. Ainda analisando os resultados obtidos, foi observado que houve uma diminuição considerável da intensidade dos picos voltamétricos

referentes ao chumbo e bismuto ao ser introduzido a solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A Figura 17 apresenta os voltamogramas registrados.

Figura 17 - Voltamograma de onda quadrada com correção de linha de base registrados após 40 min da introdução do sachê contendo 20 mg de resina previamente exposta à amostra enriquecida com 10 nmol L^{-1} de Pb^{2+} na célula eletroquímica. Condições voltamétricas: $E_{\text{dep}} = -1,3 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 180 \text{ s}$, $f = 25 \text{ Hz}$, $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Condicionamento eletroquímico: $+0,5 \text{ V}$ por 60 s. (–) Ausência de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (–) Presença de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ na célula eletroquímica.



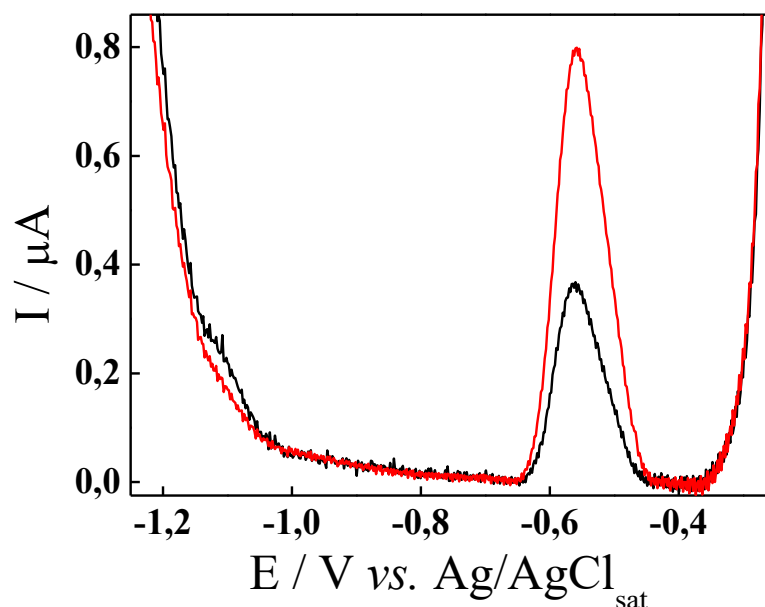
Fonte: O autor.

Como pode ser observado, há uma drástica diminuição da intensidade dos picos voltamétricos referentes ao chumbo e ao bismuto na presença da solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Provavelmente, deve-se ao fato da elevada concentração de nitrato em solução, tendo em vista que durante a etapa de pré-concentração a $-1,3 \text{ V}$ este ânion também é reduzido na superfície do eletrodo. Assim, a redução do nitrato competiria com a redução das espécies metálicas de interesse, diminuindo a quantidade dos metais eletrodepositados e, conseqüentemente a intensidade dos picos voltamétricos. O comportamento anômalo e a baixa repetitividade observados na porcentagem de extração na presença de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ na curva da Figura 15 pode estar relacionado à baixa intensidade do pico voltamétrico referente ao chumbo.

Os resultados obtidos até o presente momento indicam que nas condições experimentais adotadas, a máxima porcentagem de recuperação obtida foi de 33,5%. Apesar de ser um percentual relativamente baixo, foi observado um aumento significativo do sinal do chumbo após a etapa de extração. A Figura 18 apresenta um voltamograma registrado na presença de 10 nmol L^{-1} de chumbo na célula eletroquímica sobreposto ao voltamograma registrado após

45 min da introdução do sachê contendo a resina tratada e exposta a uma solução 10 nmol L^{-1} de chumbo por 12 h.

Figura 18 - Voltamogramas de onda quadrada com correção de linha de base registrados em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. (—) Presença de 10 nmol L^{-1} de chumbo na célula eletroquímica. (---) Após 45 min da introdução do sachê contendo 20 mg de resina exposta à uma solução enriquecida com 10 nmol L^{-1} de Pb^{2+} . Condições voltamétricas: $E_{\text{dep}} = -1,3 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 180 \text{ s}$, $f = 25 \text{ Hz}$, $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Condicionamento eletroquímico: $+0,5 \text{ V}$ por 60 s.



Fonte: O autor.

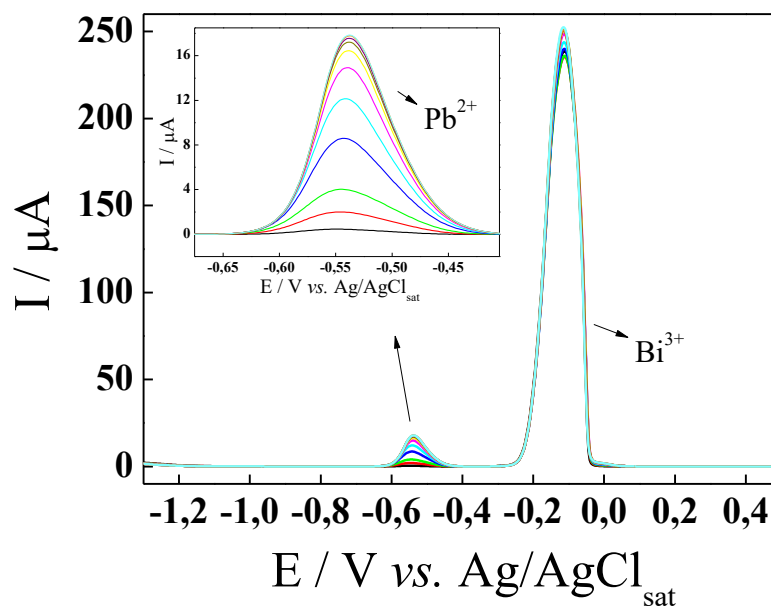
Como pode ser observado por meio da Figura 18, o sinal analítico referente ao chumbo obtido após a etapa de extração é significativamente maior do que o sinal obtido apenas na presença de chumbo na célula eletroquímica, fornecendo um pico voltamétrico de área 2,2 vezes maior. Este resultado indica que, apesar da baixa porcentagem de extração obtida, o método desenvolvido traz um ganho significativo de detectabilidade, tendo em vista o objetivo da detecção de quantidade traço de metal.

4.5 Estudos da extração de Pb^{2+} em água enriquecida com 50 nmol L^{-1} de Pb^{2+}

A partir dos resultados obtidos, a resina apresentou um grande potencial na extração e pré-concentração de chumbo em soluções aquosas. Deste modo, estudos de extração foram realizados também em soluções 50 nmol L^{-1} de chumbo nas mesmas condições experimentais descritas: $E_{\text{dep}} = -1,3 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 180 \text{ s}$, $f = 25 \text{ Hz}$, $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$, sendo realizado um condicionamento eletroquímico aplicando um potencial de $+0,5 \text{ V}$ durante 60 s após cada uma das medidas. As medidas foram realizadas em intervalos de 5 em 5 min, todavia o tempo de análise para este estudo foi em torno de 85 min, deste modo, para uma melhor visualização do

aumento das intensidades do pico voltamétrico do chumbo, os voltamogramas foram apresentados em intervalos de 10 em 10 min, conforme apresenta a Figura 19.

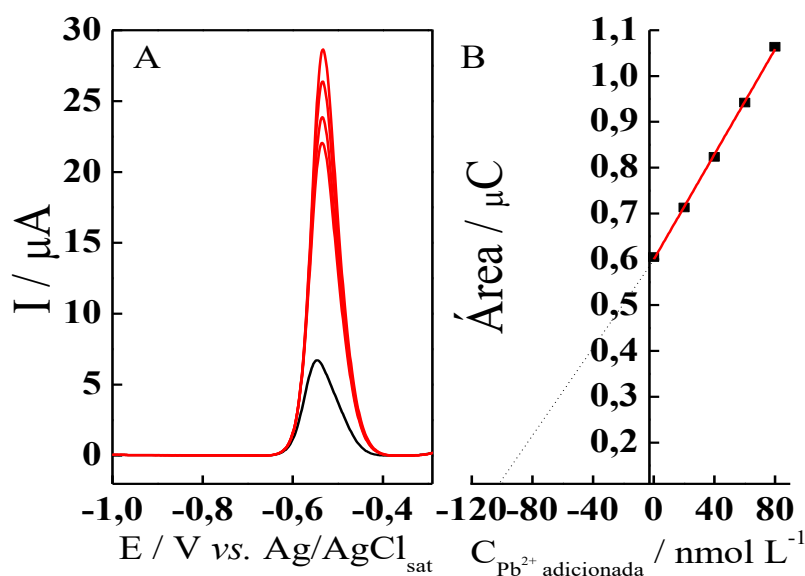
Figura 19 - Voltamogramas de onda quadrada com correção de linha de base após a introdução do sachê contendo resina previamente exposta à amostra de água enriquecida com 50 nmol L^{-1} de Pb^{2+} na célula eletroquímica. Os voltamogramas foram registrados a cada 10 minutos, com tempo total de análise de 85 min. Condições voltamétricas: $E_{\text{dep}} = -1,3 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 180 \text{ s}$, $f = 25 \text{ Hz}$, $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Condicionamento eletroquímico: $+0,5 \text{ V}$ por 60 s.



Fonte: O autor.

De modo semelhante ao estudo apresentado na Figura 12, a liberação de chumbo após a extração em 50 nmol L^{-1} de Pb^{2+} ocorreu de maneira gradativa, como pode ser observado pelo aumento da intensidade da corrente com o aumento do tempo de contato. Foi necessário um tempo consideravelmente maior (85 min) para que o sinal do chumbo estabilizasse, provavelmente, isto ocorre devido a quantidade de chumbo adsorvido na resina ser maior, o que requer um tempo maior para que a troca iônica ocorra. Ao final das medidas, a resina foi retirada da célula eletroquímica e as adições de padrão de $20,0 \text{ nmol L}^{-1}$ de chumbo foram realizadas visando determinar a porcentagem de recuperação de chumbo na célula eletroquímica. A Figura 20 apresenta os voltamogramas de onda quadrada registrado na adição de padrão, levando em consideração o último sinal analítico obtido em 85 min.

Figura 20 - A) Voltamogramas de onda quadrada com correção de linha de base registrados após 85 min da introdução do sachê contendo 20 mg de resina previamente exposta à amostra enriquecida com 50 nmol L^{-1} de Pb^{2+} na célula eletroquímica. (—) Sinal analítico após 85 min. (—) Sucessivas adições de $20,0 \text{ nmol L}^{-1}$ de Pb^{2+} . Condições voltamétricas: $E_{\text{dep}} = -1,3 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 180 \text{ s}$, $f = 25 \text{ Hz}$, $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$. Condicionamento eletroquímico: $+0,5 \text{ V}$ por 60 s. B) Curva de adição de padrão.



Fonte: O autor.

A curva de adição de padrão foi linear de acordo com a equação $\text{Área } (\mu\text{C}) = 0,59993 + 0,00573C_{\text{Pb}^{2+}} (\text{nmol L}^{-1})$, $R^2 = 0,9991$. A concentração de chumbo encontrada na célula foi de $104,7 \text{ nmol L}^{-1}$, o que corresponde a 21% de porcentagem de recuperação. As medidas foram realizadas em triplicata, sendo a porcentagem de recuperação total de $32 \pm 11 \%$. Comparando-se a porcentagem obtida para a resina enriquecida com 10 nmol L^{-1} , obteve-se percentuais bastante próximos para ambas as concentrações, confirmando a potencialidade da resina na extração e, posterior, pré-concentração de chumbo para diferentes concentrações, apesar dos valores obtidos serem baixos. Deste modo, de posse dos últimos resultados obtidos, o método desenvolvido tem potencialidade para ser aplicado em uma variedade de amostras aquosas e não aquosas.

5 CONCLUSÃO

Este trabalho revelou a possibilidade do emprego de uma resina de troca iônica, comercial para a extração de baixas concentrações de chumbo em soluções aquosas, visando a detecção por meio de técnicas eletroanalíticas. Para isso, o método desenvolvido consistiu em manter sachês contendo resina em contato com soluções de diferentes concentrações de chumbo, para que, posteriormente, as análises pudessem ser realizadas por voltametria de redissolução anódica, tendo em vista a alta sensibilidade desta técnica.

Os estudos revelaram que a concentração bem como a escolha do eletrólito de suporte tem influência na liberação dos íons de chumbo adsorvidos nos sítios ativos da resina, sendo adotado o tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de bismuto por conferir as melhores respostas analíticas. O emprego de um eletrodo quimicamente modificado com bismuto, neste caso, resultou em um aumento do sinal analítico referente ao chumbo, levando a uma melhor detectabilidade, visto que o objetivo primordial do trabalho é a detecção de nível traço de metal. Ficou evidente a necessidade da etapa de pré-tratamento ácido ao realizar os estudos com a resina tratada e não tratada, no entanto, a adição de outras espécies iônicas em solução a fim de aumentar a porcentagem de extração não resultou em melhora nas respostas desejadas e, por fim, optou-se por não introduzir nenhuma outra espécie à célula eletroquímica além do Bi^{3+} .

Por fim, cessado o estudo dos parâmetros iniciais, foram realizados estudos de extração em soluções de diferentes concentrações de chumbo, a fim de avaliar a porcentagem de recuperação, sendo obtidos $(33 \pm 8) \%$ e $(32 \pm 11) \%$ para os experimentos realizados nas concentrações de 10 e 50 nmol L^{-1} de Pb^{2+} , respectivamente. Ainda que as porcentagens obtidas sejam baixas, os resultados alcançados revelaram que o método desenvolvido trouxe um ganho de detectabilidade ao comparar a quantificação de chumbo realizada na célula eletroquímica diretamente com a quantificação realizada após a etapa de extração. Como perspectivas futuras, o método proposto tem potencialidade para ser aplicado em diversas amostras aquosas e não aquosas. Desta forma, o método proposto neste trabalho tem muito a contribuir no campo da eletroanalítica, tendo em vista a necessidade de análises cada vez mais práticas, com menor gasto de reagentes e, principalmente, de baixo custo instrumental.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, E. S.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. On-site fuel electroanalysis: determination of lead, copper and mercury in fuel bioethanol by anodic stripping voltammetry using screen-printed gold electrodes. **Analytica Chimica Acta**, 837, 38-43, 2014.
- AMORIM, V. R. F.; POLITO, W. L.; OLIVEIRA, S. R.; FRESCHI, G. P. G.; GOMES, J. A. N. Simultaneous determination of Cd and Pb in antibiotics used in sugar-cane fermentation process by GFAAS. **Eclética Química**, 31, 7-12, 2006.
- ARAÚJO, D. A. G.; **Voltametria de varredura linear como ferramenta analítica para acompanhamento *in situ* da adsorção de metais na resina Amberlite IR-120®**. 2015. 58 f. Monografia de Conclusão de Curso (Graduação em Química) – Faculdade de Ciências Integradas do Pontal, Universidade Federal de Uberlândia, Ituiutaba, 2015.
- BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**, 4^a ed. Porto Alegre: Bookman, 2011. p. 701-703.
- BERGAMINI, M. F.; VITAL, S. I.; SANTOS, A. L.; STRADIOTTO, N. R. Determinação de chumbo em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com resina de troca iônica Amberlite IR-120. **Eclética Química**, 31, 45-52, 2006.
- BI, Z.; CHAPMAN, C. S.; SALAÜN, P.; VAN DEN BERG, C. M. G. Determination of lead and cadmium in sea- and freshwater by anodic stripping voltammetry with a vibrating bismuth electrode. **Electroanalysis**, 22, 2897-2907, 2010.
- BORBA, C. B.; **Estudo do processo de troca iônica do sistema multicomponente cobre-zinco utilizando a resina Amberlite IR-120**. 2009. 161 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.
- BRASIL, Ministério da Saúde, Portaria nº 2914 de 12/12/2011. Disponível em: <http://site.sabesp.com.br/uploads/file/asabesp_doctos/kit_arsesp_portaria2914.pdf>. Acesso em: 26/03/2019.
- COSTA, D. A.; TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L.; Direct quantification of Cu²⁺ in *Cachaça* using a solid paraffin-based carbon paste electrode chemically modified with 2-Aminothiazole-Silica-Gel, **International Journal of Electrochemical Science**, 6, 6410-6423, 2011.
- DEMIRBAS, A.; PEHLIVAN, E.; GODE, F.; ALTUN, T.; ARSLAN, G.; Adsorption of Cu(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution on Amberlite IR-120 synthetic resin. **Journal of Colloid and Interface Science**, 282, 20-25, 2005.
- FONSECA, W. T.; **Determinação voltamétrica de zinco empregando eletrodos quimicamente modificados com bismuto**. 2016. 121 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

FRENA, M.; CAMPESTRINI, I.; BRAGA, O. C.; SPINELLI, A. *In situ* bismuth-film electrode for square-wave anodic stripping voltammetric determination of tin in biodiesel. **Electrochimica Acta**, 56, 4678-4684, 2011.

GALLI, A.; SOUZA, D.; GARBELLINI, G. S.; COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos. **Química Nova**, 29, 105-112, 2006.

HUSSAIN, A.; SHARMA, R.; MINIER-MATAR, J.; HIRANI, Z.; ADHAM, S. Application of emerging ion exchange resin for boron removal from saline groundwater. **Journal of Water Process Engineering**, 32, 2019.

HUTTON, E. A.; VAN ELTEREN, J. T.; OGOREVC, B.; SMYTH, M. R. Validation of bismuth film electrode for determination of cobalt and cadmium in soil extracts using ICP-MS. **Talanta**, 63, 849-855, 2004.

JARDIM, I. C. S. F.; Extração em Fase Sólida: Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólida. **Scientia Chromatographica**, 2, 13-25, 2010.

JHA, M. K.; NGUYEN, N. V.; LEE, J.; JEONG, J.; YOO, J.; Adsorption of copper from the sulphate solution of low copper contents using the cationic resin Amberlite IR 120. **Journal of Hazardous Materials**, 164, 948-953, 2009.

MONTEIRO, S. P.; RIBEIRO, L. A. R.; FONSECA, W. T.; TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L. Determinação de chumbo em águas de abastecimento utilizando filmes de bismuto crescidos *in situ* sobre eletrodos de pasta de carbono. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, 6, 30-40, 2014.

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C.; Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. **Pan Am J Public Health**, 15, 119-129, 2004.

NOGUEIRA, F. S.; MIMURA, A. M. S.; SILVA, J. C. J.; SOUZA, R. A. Potencialidade de uso da resina Amberlite IR-120 no tratamento de resíduos químicos contendo espécies iônicas como $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Fe^{3+} e MnO_4^- . **Eclética Química**, 39, 12-21, 2014.

SKOOG, D. A.; HOOLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. Tradução: Caracelli, I. 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. p. 502, 587, 591.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R.; **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução Grassi, M. T. 8ª ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010. p. 871-873.

SOUZA, M. F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. **Química Nova**, 20, 191-195, 1997.

STOZHKO, N. Y.; KOLYADINA, L. I. Electrochemical sample preparation for the voltammetric determination of heavy-metal ions in wine. **Journal of Analytical Chemistry**, 60, 901-907, 2005.

TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L.; PADILHA, P. M.; STRADIOTTO, N. R. Copper determination in ethanol fuel by diferencial pulse anodic stripping voltammetry at a solid paraffin-based carbon paste electrode modified with 2-aminothiazole organofunctionalized silica. **Talanta**, 71, 771-777, 2007.

WANG, J. Stripping analysis at bismuth electrodes: a review. **Electroanalysis**, 17, 1341-1346, 2005.

WANG, J.; LU, J.; HOCEVAR, S. B.; FARIAS, P. A. M. Bismuth-coated carbon electrode for anodic stripping voltammetry. **Analytical Chemistry**, 72, 3218-3222, 2000.

WANG, J.; LU, J.; KIRGÖZ, Ü. A.; HOCEVAR, S. B.; OGOREVC, B. Insights into the anodic stripping voltammetric behavior of bismuth film electrodes. **Analytica Chimica Acta**, 434, 29-34, 2001.