



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



VITORIA BRAMBILLA MESSIAS

**DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE AMÔNIA EM MEIO ALCALINO
UTILIZANDO UM ELETRODO DE Pt**

ITUIUTABA
2023

VITORIA BRAMBILLA MESSIAS

**DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE AMÔNIA EM MEIO ALCALINO
UTILIZANDO UM ELETRODO DE Pt**

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

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

ITUIUTABA
2023



ATA DE DEFESA - GRADUAÇÃO

Curso de Graduação em:	103027 LN - Curso de Graduação em Química Grau Licenciatura				
Defesa de:	GQI108 Trabalho de Conclusão de Curso				
Data:	21/11/2023	Hora de início:	9h00min	Hora de encerramento:	12h00min
Matrícula do Discente:	21811QMI221				
Nome do Discente:	Vitoria Brambilla Messias				
Título do Trabalho:	Determinação voltamétrica de amônia em meio alcalino utilizando um eletrodo de Pt				

A carga horária curricular foi cumprida integralmente? ☒ (X) Sim ☐ () Não

Reuniram-se no Auditório 2, no Campus da Universidade Federal de Uberlândia em Ituiutaba – MG, os membros da Comissão Avaliadora designada pelo Colegiado dos Cursos de Graduação em Química (graus: bacharelado e licenciatura) do ICENP-UFU, assim composta: Prof. Dr. Anizio Marcio de Faria, Dra. Diele Aparecida Gouveia Araújo e Profª Dra. Regina Massako Takeuchi, orientadora da estudante.

Iniciando os trabalhos, a presidente da mesa, Profª Dra. Regina Massako Takeuchi, apresentou a Comissão Avaliadora e a estudante, agradeceu a presença do público e concedeu à estudante a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da estudante e o tempo de arguição e resposta foram realizados conforme as normativas do curso.

A seguir a senhora presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos avaliadores, que passaram a arguir a estudante. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a comissão, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando a estudante:

(X) Aprovada. Nota [100]

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e aprovada foi assinada pelos membros da Comissão Avaliadora.



Documento assinado eletronicamente por **Diele Aparecida Gouveia Araujo, Usuário Externo**, em 21/11/2023, às 12:04, 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 **Anizio Marcio De Faria, Professor(a) do Magistério Superior**, em 21/11/2023, às 12:04, 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 **Regina Massako Takeuchi, Professor(a) do Magistério Superior**, em 21/11/2023, às 12:04, 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 **4979909** e o código CRC **928959FD**.

Referência: Processo nº 23117.080047/2023-31

SEI nº 4979909

DEDICATÓRIA

À minha avó Mercedes (*in memoriam*), por
todo apoio concedido, por todos os
ensinamentos e memórias.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, agradeço a Deus por sempre me dar forças, pela sabedoria e saúde para chegar até este momento e por tudo o que aconteceu até aqui. Eu não seria a pessoa que sou hoje se não tivesse percorrido os caminhos planejados por Deus até então.

À minha mãe, Adriana, por sempre ter me apoiado em meus sonhos, por ter batalhado tanto para que eu pudesse sempre usufruir do melhor que o mundo tem a oferecer, por ter me dado todo o suporte necessário para que eu pudesse ter uma excelente educação e por ter me ensinado todos os princípios que possuo hoje. Você é meu maior exemplo na vida!

À minha irmã, Gabriela, que cuida de mim desde que eu nasci, que me aconselha, que me guia, que me respeita e me apoia em cada decisão que tomei para que eu pudesse realizar todos os meus sonhos. Você é uma das minhas maiores inspirações, um exemplo de ser humano, de mãe, de profissional e de irmã!

À minha avó, Mercedes, que mesmo do céu, continua cuidando de mim diariamente e me guiando de alguma forma. Gratidão por ter tido a honra de partilhar parte da vida com você, neste mundo aqui e agora. Por todos os ensinamentos que tive, obrigada!

Aos meus sobrinhos, Otávio e Catarina, por me ajudar a ser uma pessoa melhor e me permitir compartilhar parte da vida com vocês, mostrando-me todos os dias que não precisamos de muito para ser feliz, apenas de um abraço e um momento com alguém que amamos.

Aos meus amigos de turma, que entraram comigo em 2018 e apesar de todas as dificuldades, sempre se mostraram presentes e se tornaram a minha segunda família, estamos, aos poucos, realizando cada um dos sonhos que temos!

Um agradecimento especial a Nathalia, por ter disponibilizado as amostras de água utilizadas neste trabalho!

À minha amiga Letícia, que me ajudou em todos os sentidos quando entrei para o GPMEL e que se tornou alguém especial até aqui, gratidão pelos momentos de diálogo e conversa. Mesmo longe, você se faz presente, e segue sempre acrescentando em meu desenvolvimento pessoal e profissional! Te encontro em breve pelo mundo.

A todos que, de alguma forma, participaram da minha vida em todos esses anos de graduação, eu não tenho palavras para agradecer tantas vivências compartilhadas.

Aos membros da banca, por aceitarem ler o meu trabalho de conclusão de curso e

compartilhar comigo parte do conhecimento de vocês, espero que neste trabalho, eu tenha conseguido apresentar um pouco do meu projeto de pesquisa e que, de alguma forma, possamos dialogar sobre o conhecimento que obtive até aqui.

Aos meus orientadores, André e Regina, por tudo que me ensinaram até aqui, vocês se tornaram uma inspiração, dentro e fora do ambiente acadêmico. Obrigada por terem me apoiado, me ensinado, me permitido viver e aprender tanto com vocês. Não tenho palavras para agradecer ou descrever o quanto evolui com vocês. Serei eternamente grata e prometo que, daqui para frente, acreditarei mais no meu potencial!

Aos meus companheiros do grupo de pesquisa, gratidão por ter participado da vida de vocês de alguma forma, cada um de vocês me ensinou algo e me ajudou a enxergar o mundo de outra forma.

À CAPES, FAPEMIG (Processo. APQ-01316-22) e ao CNPq pelo financiamento e bolsas concedidas ao GPMEL.

À UFU por toda a infraestrutura disponibilizada ao longo de minha graduação e por todas as experiências que obtive através da instituição.

EPÍGRAFE

*“O sucesso nasce do querer, da determinação
e persistência em se chegar a um objetivo.
Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e
vence obstáculos, no mínimo fará coisas
admiráveis.”*

José de Alencar

RESUMO

As técnicas eletroquímicas têm ocupado um lugar de destaque na Química Analítica moderna, pois frequentemente combinam bom desempenho analítico com baixo consumo de amostras e de reagentes, produzindo menores quantidades de resíduos e estando, portanto, alinhadas aos princípios da Química Verde. Assim, neste trabalho, estudou-se o comportamento eletroquímico da amônia em soluções alcalinas utilizando-se um eletrodo de Pt e avaliou-se o desempenho analítico de diferentes técnicas voltamétricas para este analito. Uma célula eletroquímica com três eletrodos foi empregada, sendo o eletrodo de trabalho um disco de Pt, eletrodo auxiliar um fio de Pt e um eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl_{saturado}. Os resultados obtidos pela técnica de voltametria cíclica mostraram que a oxidação da amônia gera um pico anódico em $-0,3$ V vs. Ag/AgCl/KCl_{saturado} e que este processo é irreversível e controlado por difusão. Posteriormente, os parâmetros operacionais das técnicas de voltametria de pulso diferencial e de onda quadrada foram otimizados visando obter a condição experimental mais adequada para a determinação de NH₃. Verificou-se que a voltametria de pulso diferencial apresentou o melhor desempenho, sendo selecionada, portanto, como a técnica analítica a ser empregada. O possível efeito interferente dos íons SO₄²⁻, NO₂⁻, Na⁺, K⁺, CH₃COO⁻, NO₃⁻ e Cl⁻ foi avaliado, sendo observado que apenas o íon sulfato apresentou interferência estatisticamente significativa. Por fim, foram analisadas quatro amostras de água, sendo três delas provenientes do Rio Paranaíba, na cidade de Cachoeira Dourada – MG e a outra de água de abastecimento coletada na cidade de Ituiutaba – MG. Dentre as amostras analisadas, a determinação de NH₃ foi considerada precisa e exata para três delas, com porcentagens de recuperação variando entre 93 e 96 %. Para a amostra restante, obteve-se porcentagem de recuperação de 56 %, sendo necessários estudos adicionais para esclarecer os motivos desta baixa porcentagem de recuperação. As concentrações originais de NH₃ nas amostras de água de rio variaram entre 0,09 a 0,13 ppm em N amoniacal, estando, assim, em conformidade com os parâmetros permitidos pela Resolução 357/2005 do CONAMA. Conclui-se, portanto que o método voltamétrico desenvolvido neste trabalho é promissor para a quantificação de NH₃ em amostras de águas naturais e de abastecimento.

Palavras-chave: Qualidade da água, Química verde, Eletroquímica, Amônia.

ABSTRACT

Electrochemical techniques have held a prominent place in modern Analytical Chemistry, as they often combine good analytical performance with low sample and reagent consumption, producing smaller amounts of waste and thus aligning with the principles of Green Chemistry. Therefore, in this work, the electrochemical behavior of ammonia in alkaline solutions was studied using a Pt electrode, and the analytical performance of different voltammetric techniques for this analyte was evaluated. A three-electrode electrochemical cell was used, with a Pt disk as the working electrode, a Pt wire as the auxiliary electrode, and an Ag/AgCl/KCl_{saturated} reference electrode. The results obtained by cyclic voltammetry showed that the oxidation of ammonia generates an anodic peak at -0.3 V vs. Ag/AgCl/KCl_{saturated} and that this process is irreversible and diffusion-controlled. Subsequently, the operational parameters of differential pulse voltammetry and square wave voltammetry techniques were optimized to obtain the most suitable experimental conditions for the determination of NH₃. It was found that differential pulse voltammetry exhibited the best performance and was thus selected as the analytical technique to be applied. The possible interfering effect of SO₄²⁻, NO₂⁻, Na⁺, K⁺, CH₃COO⁻, NO₃⁻, and Cl⁻ ions was evaluated, with only sulfate ions showing statistically significant interference. Finally, four water samples were analyzed, three of which were from the Paranaíba River in Cachoeira Dourada, MG, and one from the city of Ituiutaba, MG. Among the samples analyzed, the determination of NH₃ was considered accurate and precise for three of them, with recovery percentages ranging from 93 to 96%. For the remaining sample, a recovery percentage of 56% was obtained, requiring further studies to clarify the reasons for this low recovery percentage. The original concentrations of NH₃ in the river water samples ranged from 0.09 to 0.13 ppm as N-ammonia, thus complying with the parameters allowed by CONAMA Resolution 357/2005. Therefore, it is concluded that the voltammetric method developed in this work is promising for the quantification of NH₃ in natural and supply water samples.

Keywords: Water quality, Green chemistry, Electrochemistry, Ammonia.

LISTA DE ABREVIACÕES, SIGLAS E SÍMBOLOS

ACP – Água de criação de peixes

AE – Do inglês, Auxiliary Electrode, eletrodo auxiliar

ARC – Água de rio cristalina

ARE – Água de rio eutrofizada

AT – Água de torneira

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CV – Do inglês, Cyclic voltammetry, voltametria cíclica

DPV – Do inglês Differential Pulse Voltammetry, voltametria de pulso diferencial

E_p - Potencial de pico

f – Frequência

I_p – Corrente de pico

LOD – Do inglês, Limit of Detection, limite de detecção

LOQ – Do inglês, Limit of Quantification, limite de quantificação

RE – Do inglês, Reference Electrode, eletrodo referência

SWV – Do inglês, Square Wave Voltammetry, voltametria de onda quadrada

t_{pulso} – Tempo de pulso

v – Velocidade de varredura

WE – Do inglês, Working Electrode, eletrodo de trabalho

ΔE – Amplitude de pulso

ΔE_s – Incremento de varredura

Φ - Diâmetro

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - A) Representação esquemática da perturbação mais comumente utilizada na técnica de CV. B) Resposta obtida por CV para um processo redox reversível. i_p : Corrente de pico anódica. i_c : Corrente de pico catódica.....	16
Figura 2 - A) Representação esquemática do sinal de excitação na DPV. B) Resposta obtida para a DPV. i_1 : Corrente medida antes da aplicação do pulso. i_2 : Corrente medida após a aplicação do pulso.	17
Figura 3 - A) Representação esquemática do sinal de excitação da SWV. B) Resposta obtida para um processo reversível com a SWV. i_{direta} : Corrente medida no pulso direto. $i_{reversa}$: Corrente medida no pulso reverso.....	18
Figura 4 -Representação do ciclo do nitrogênio.....	19
Figura 5- Principais etapas da reação de Berthelot.....	22
Figura 6 - Imagem da célula eletroquímica de três eletrodos empregada neste estudo..	27
Figura 7 - Modelo esquemático do processo de polimento do WE.....	27
Figura 8 - Voltamogramas cíclicos registrados com um eletrodo de disco de Pt ($\Phi=2$ mm) em uma solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH a 100 mV s^{-1} . (—) Apenas $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH. (—) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH + $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de KCl. (—) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH + $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de NH_4Cl	29
Figura 9 - Voltamogramas cíclicos registrados com um eletrodo de disco de Pt ($\Phi=2$ mm) em uma solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH contendo $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de NH_4Cl em diferentes velocidades de varredura. (—) 25; (—) 50; (—) 75; (—) 100; (—) 150; (—) 200; (—) 250 e (—) 300 mVs^{-1} . Imagem ampliada: deslocamento do pico anódico para NH_3	30
Figura 10 - A) Gráfico de i_p vs. $v^{1/2}$. B) Gráfico de $\log i_p$ vs. $\log v$. Os valores de i_p foram calculados a partir dos voltamogramas cíclicos da Figura 9. Cada ponto dos gráficos corresponde ao valor médio de três medidas.....	32
Figura 11 - A) Curvas analíticas para amônia obtidas em diferentes concentrações de KOH utilizando a técnica de CV. B) Sensibilidades analíticas obtidas nas diferentes concentrações de KOH. As curvas analíticas foram construídas a partir de voltamogramas cíclicos registrados a 100 mVs^{-1} . Os pontos equivalem à média de três medidas. Concentrações de KOH estudadas: (—) 0,1, (—) 0,25, (—) 0,5 e (—) 1 mol L^{-1}	33
Figura 12 - Voltamogramas cíclicos registrados com um eletrodo de disco de Pt ($\Phi=2$ mm) em uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH em diferentes concentrações de NH_3 ,	

$v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. (—) 0, (—) 0,10, (—) 0,25 (—) 0,50; (—) 0,750 e (—) 1,00 mmol L^{-1} . Imagem em destaque: ampliação do sinal da amônia nos voltamogramas em diferentes concentrações.....	34
Figura 13 - Curvas analíticas para amônia obtidas com a técnica de CV. A) i_p foi usada como sinal analítico. B) A área do pico voltamétrico foi utilizada como sinal analítico. Os pontos equivalem aos valores médios de três medidas.	35
Figura 14 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados em 0,1 mol L^{-1} de KOH contendo 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de NH_3 . (—) Condições iniciais: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_{\text{pulso}} = 50 \text{ ms}$ e $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$. (—) Condições otimizadas: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_{\text{pulso}} = 10 \text{ ms}$ e $v = 15 \text{ mVs}^{-1}$. 37	37
Figura 15 - A) Voltamogramas de pulso diferencial registrados em KOH 0,1 mol L^{-1} na presença de 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de NH_3 . Parâmetros voltamétricos: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_{\text{pulso}} = 10 \text{ ms}$ e $v = 15 \text{ mVs}^{-1}$. WE: disco de Pt com 2 mm de diâmetro. (—) Medida 1; (—) 2; (—) 3; (—) 4 e (—) 5. B) Valores de i_p obtidos para cada uma das cinco medidas consecutivas.	38
Figura 16 - Voltamogramas de pulso diferencial com correção da linha de base registrados com um eletrodo de disco de Pt ($\Phi = 2 \text{ mm}$) em uma solução 0,1 mol L^{-1} de KOH em diferentes concentrações de NH_3 . (—) 0, (—) 2,5, (—) 5,0; (—) 7,5; (—) 10; (—) 15 e (—) 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Condições voltamétricas: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_{\text{pulso}} = 10 \text{ ms}$ e $v = 15 \text{ mVs}^{-1}$. Imagem em destaque: ampliação do sinal da amônia nos voltamogramas em diferentes concentrações.....	39
Figura 17 - Curva analítica obtida para NH_3 empregando-se a técnica de DPV e usando a área do pico voltamétrico como sinal analítico. Os pontos equivalem à média de três medidas.....	40
Figura 18 - Voltamogramas de onda quadrada registrados em 0,1 mol L^{-1} de KOH contendo 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de NH_3 (—) Condições iniciais: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $f = 50 \text{ Hz}$ e $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$. (—) Condições otimizadas: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $f = 25 \text{ Hz}$ e $\Delta E_s = 3 \text{ mV}$	41
Figura 19 - Voltamogramas de onda quadrada registrados em KOH 0,1 mol L^{-1} na presença de 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de NH_3 . Parâmetros voltamétricos: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $f = 25 \text{ Hz}$ e $\Delta E_s = 3 \text{ mV}$. WE: disco de Pt com 2 mm de diâmetro. (—) Medida 1; (—) 2; (—) 3; (—) 4 e (—) 5. B) Valores de i_p obtidos para as cinco medidas consecutivas.	42
Figura 20 - Voltamogramas de onda quadrada registrados com um eletrodo de disco de Pt ($\varphi = 2 \text{ mm}$) em uma solução 0,1 mol L^{-1} de KOH em diferentes concentrações de NH_3 . (—) 0; (—) 5,0; (—) 10; (—) 15; (—) 20; (—) 25; (—) 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e (—) 75 $\mu\text{mol L}^{-1}$	

Condições voltamétricas: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $f = 25 \text{ Hz}$ e $\Delta E_s = 3 \text{ mV}$. Imagem em destaque: ampliação do sinal da amônia nos voltamogramas em diferentes concentrações.	42
Figura 21 - Curva analítica obtida para NH_3 empregando-se a técnica de SWV e usando a área do pico voltamétrico como sinal analítico. Os pontos equivalem à média de três medidas.....	43
Figura 22 - Valores médios de área obtidos para $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de NH_3 e para $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de NH_3 na presença de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de cada potencial interferente.	45
Figura 23 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com um eletrodo de Pt ($\Phi = 2 \text{ mm}$) em diferentes amostras contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH. (—) Água de torneira. (—) Água de rio eutrofizada, (—) Água de criação de peixes (—) água de rio cristalina. Condições voltamétricas: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_{\text{pulso}} = 10 \text{ ms}$ e $v = 15 \text{ mV s}^{-1}$	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros analíticos obtidos com as técnicas de CV, DPV e SWV.....	44
Tabela 2 - Resultados da determinação de amônia em amostras de água e em amostras de água enriquecidas.	47

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
1.1 TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS.....	15
1.1.1 Técnicas Voltamétricas.....	15
1.2 CICLO DO NITROGÊNIO E AMÔNIA EM AMBIENTES AQUÁTICOS	18
1.3 DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE AMÔNIA	23
2 OBJETIVOS.....	25
3 PARTE EXPERIMENTAL	26
3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES	26
3.2 INSTRUMENTAÇÃO	26
3.3 CÉLULA ELETROQUÍMICA E ELETRODOS	26
3.4 AMOSTRAS DE ÁGUA.....	28
3.5 PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE ÁGUA.....	28
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	29
4.1 ESTUDO DA OXIDAÇÃO DE AMÔNIA POR VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	29
4.2 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO ANALÍTICO DAS TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS PARA AMÔNIA	33
4.2.1 Voltametria cíclica	34
4.2.2 Voltametria de pulso diferencial.....	36
4.2.3 Voltametria de onda quadrada.....	40
4.2.4 Comparação entre as diferentes técnicas voltamétricas.....	44
4.2.5 Avaliação da seletividade.....	44
4.2.6 Determinação de NH₃ em amostras de águas naturais e de abastecimento	45
5 CONCLUSÃO.....	48
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	49

1 INTRODUÇÃO

1.1 TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS

As técnicas eletroanalíticas fazem parte de um conjunto de métodos interfaciais, as quais envolvem a medida de alguma propriedade elétrica, como potencial, corrente, resistência ou carga elétrica de um analito (Fatibello-Filho *et al.*, 2022; Skoog *et al.*, 2002). Tais propriedades elétricas podem ser relacionadas quantitativamente a um analito quando em soluções em condições hidrodinâmicas ou estacionárias (Skoog *et al.*, 2002). Essas técnicas permitem a obtenção de diversas informações de sistemas eletroquímicos específicos, como a velocidade de transporte de massa (Barrozo; Benedetti, 2016), estequiometria de reações (Moreira *et al.*, 2014), processos de adsorção e de difusão (Skoog *et al.*, 2002), constantes de equilíbrio, dentre outros.

A utilização de técnicas eletroanalíticas oferece diversas características atrativas, como baixos limites de detecção (LOD, do inglês “*limit of detection*”) e de quantificação (LOQ, do inglês “*limit of quantification*”), possibilidades de análises em amostras coloridas e/ou com materiais em suspensão, minimizando a necessidade de pré-tratamentos da amostra, além de permitir determinações rápidas a um custo instrumental relativamente baixo (Fatibello-Filho *et al.*, 2022). Além disto, a utilização destas técnicas é considerada uma prática verde, devido a utilização de pequenos volumes de solução e, consequentemente, produção de pequenos volumes de resíduos para descarte no meio ambiente (Pradela-Filho, 2020).

Algumas das técnicas eletroanalíticas, como a amperometria e a voltametria, se baseiam em reações de oxirredução que ocorrem na interface entre a superfície de um eletrodo e a região da solução adjacente à superfície do eletrodo. Dentre estas técnicas, as voltamétricas são amplamente empregadas para a quantificação de compostos em baixos níveis de concentração.

1.1.1 Técnicas Voltamétricas

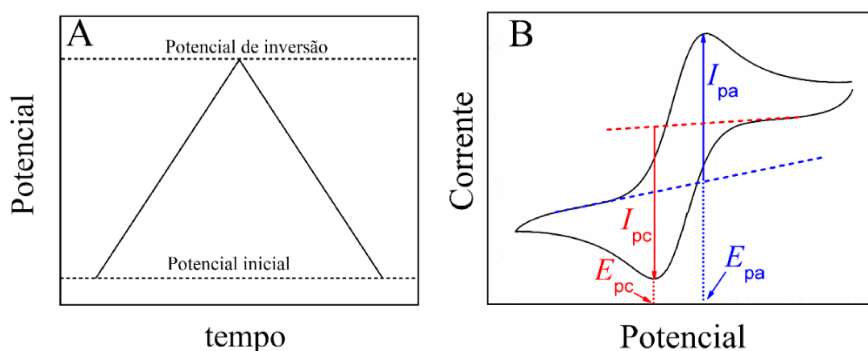
Nas técnicas voltamétricas, o eletrodo no qual ocorre a reação de interesse (oxidação ou redução do analito) é chamado de eletrodo de trabalho (WE, do inglês “*Working Electrode*”). Além deste, outros dois eletrodos são necessários: o eletrodo de referência (RE, do inglês “*Reference Electrode*”), cujo potencial é constante e independente da composição da solução analisada e o eletrodo auxiliar (AE, do inglês “*Auxiliary Electrode*”), que fecha o circuito

elétrico, permitindo que flua corrente pela célula eletroquímica. Na voltametria, a diferença de potencial entre o WE e o RE é variada continuamente com o tempo a uma taxa constante.

Dentre as diversas técnicas voltamétricas existentes, as mais comumente utilizadas são a voltametria cíclica (CV, do inglês “*Cyclic Voltammetry*”), voltametria de pulso diferencial (DPV, do inglês “*Differential Pulse Voltammetry*”) e de onda quadrada (SWV, do inglês “*Square Wave Voltammetry*”), que diferem entre si pela maneira em que o potencial é aplicado (Aleixo, 2003; Skoog *et al.*, 2002).

A primeira delas, a CV, é amplamente empregada nos estudos iniciais, uma vez que fornece informações sobre possíveis influências do eletrólito de suporte, oxirredução do analito em determinada faixa de potencial, influência do pH no processo de oxirredução do analito, dentre outros. Nesta técnica, a perturbação é aplicada por meio de uma variação em formato triangular do potencial em função do tempo, conforme apresenta a Figura 1A. Esta perturbação ocorre para que seja possível observar o intervalo de potencial em que o analito é eletroativo, isto é, se oxide ou reduza, pois o sinal analítico é observado na forma de picos anódicos e catódicos, para processos de oxidação e de redução, respectivamente (Aleixo, 2003). Embora a Figura 1A mostre uma situação na qual o potencial final do ciclo voltamétrico seja igual ao inicial, esses potenciais podem ser diferentes, dependendo do objetivo específico do estudo voltamétrico sendo realizado.

Figura 1 - A) Representação esquemática da perturbação mais comumente utilizada na técnica de CV. B) Resposta obtida por CV para um processo redox reversível. I_{pa} : Corrente de pico anódica. I_{pc} : Corrente de pico catódica. E_{pa} : Potencial de pico anódico. E_{pc} : Potencial de pico catódico.



Fonte: A) Própria autora. B) Adaptado de Paiola et al, 2017.

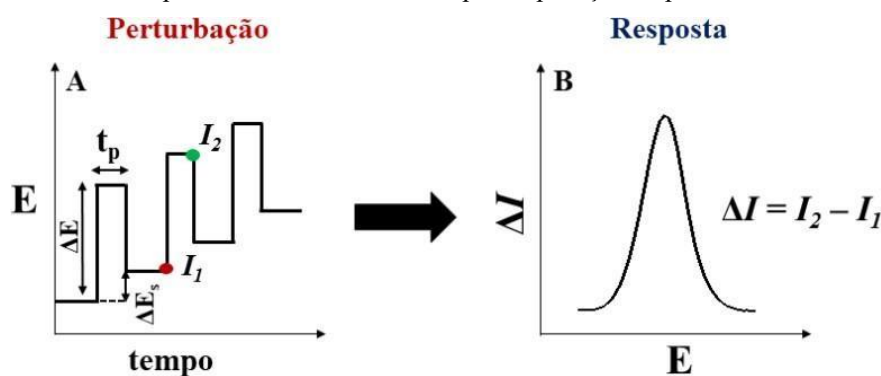
Por meio da Figura 1A, observa-se que um potencial inicial é aplicado e variado linearmente até o potencial máximo, denominado de potencial de inversão. Atingido este potencial, o sentido da varredura é invertido e o potencial retorna para o valor inicial. Em ambos

os sentidos a velocidade de varredura utilizada é constante. A Figura 1B representa o voltamograma esperado para um processo reversível, sendo observados dois picos, de oxidação e redução (Paiola *et al.*, 2017; Cardoso *et al.*, 2020). Na Figura 1B, estão indicados os parâmetros voltamétricos mais importantes em um voltamograma cíclico, como a corrente de pico anódica e catódica, o potencial do pico anódico e catódico, bem como a forma de calculá-los a partir dos voltamogramas cíclicos obtidos experimentalmente.

No entanto, uma das desvantagens da CV é seu desempenho analítico limitado, uma vez que o limite de detecção com esta técnica dificilmente alcança valores abaixo de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. As técnicas voltamétricas de pulso fornecem sensibilidade e detectabilidade melhores do que a CV, pois são capazes de discriminar a corrente faradaica, decorrente do processo redox do analito, da corrente capacitiva/fundo. Desta forma, as técnicas de pulso fornecem respostas com maior contribuição da corrente faradaica nas medidas, aumentando assim a sensibilidade e a detectabilidade (Cardoso *et al.*, 2020).

As técnicas de pulso mais utilizadas são a DPV e a SWV. A primeira realiza medidas de corrente em função da aplicação de um potencial por meio de pulsos em intervalos de tempo. A Figura 2 apresenta uma representação da perturbação do potencial aplicado na técnica de pulso diferencial (Pacheco *et al.*, 2013).

Figura 2 - A) Representação esquemática do sinal de excitação na DPV. B) Resposta obtida para a DPV. ΔE : Amplitude de pulso. ΔE_s : Incremento de varredura. t_p : Tempo de pulso. I_1 : Corrente medida antes da aplicação do pulso. I_2 : Corrente medida após a aplicação do pulso.



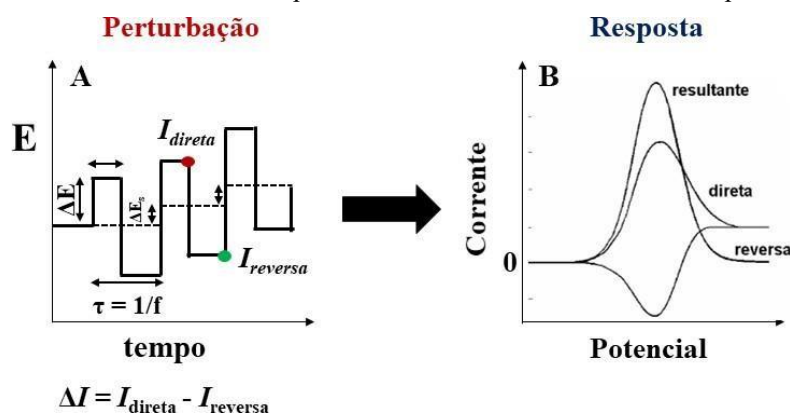
Fonte: Adaptado de Oliveira, 2019.

Por meio da Figura 2A, observa-se que os pulsos de potencial com duração fixa são aplicados sobre uma perturbação na forma de escada, em que os degraus possuem a mesma amplitude, denominada, incremento de varredura (ΔE_s). Duas medidas de corrente são realizadas, sendo elas: a corrente antes da aplicação do pulso de potencial e ao final do pulso de potencial. A resposta obtida é o voltamograma esquematizado na Figura 2B, cujo eixo Y

apresenta a subtração entre a corrente ao final do pulso e a corrente antes da aplicação do pulso. No eixo X, representa-se o potencial aplicado. Assim, como a corrente capacitiva varia pouco com o potencial aplicado, essa subtração é capaz de minimizar a contribuição capacitiva na corrente resultante. Por se tratar de uma técnica diferencial, o pico voltamétrico apresenta-se como um pico gaussiano simétrico e com baixas correntes residuais, conduzindo à sensibilidade e detectabilidade melhores, comparada à CV (Aleixo, 2003).

Da mesma forma, a SWV é capaz de minimizar a contribuição da corrente capacitiva de forma semelhante à DPV. Uma vantagem da SWV em relação à DPV é a possibilidade de empregar velocidades de varreduras consideradas elevadas, melhorando a sensibilidade da técnica, além de fornecer limites de detecção na faixa de $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (Souza *et al.*, 2003). A perturbação é realizada através da aplicação de pulsos diretos, isto é, no sentido da varredura e pulsos reversos em relação ao sentido da varredura. A resposta obtida com a SWV é a corrente resultante, que é a subtração das correntes registradas ao final dos pulsos direto e reverso. Assim, para um processo reversível, as correntes direta e reversa terão sinais opostos e, portanto, a corrente resultante será efetivamente a soma das correntes direta e reversa. A Figura 3 apresenta a perturbação e a resposta tipicamente obtida para um processo reversível utilizando a técnica de SWV.

Figura 3 - A) Representação esquemática do sinal de excitação da SWV. B) Resposta obtida para um processo reversível com a SWV. ΔE : Amplitude de pulso. ΔE_s : Incremento de varredura. f : Frequência de aplicação dos pulsos. I_{direta} : Corrente medida no pulso direto. I_{reversa} : Corrente medida no pulso reverso.



Fonte: Adaptado de Oliveira, 2019.

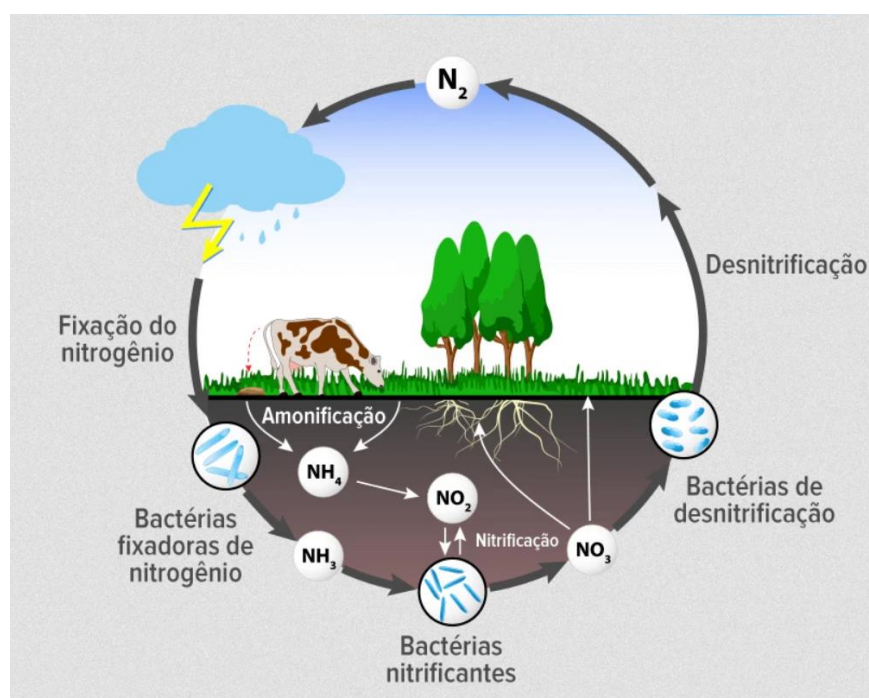
1.2 CICLO DO NITROGÊNIO E AMÔNIA EM AMBIENTES AQUÁTICOS

O nitrogênio é o componente mais abundante de nossa atmosfera e é transportado para as águas naturais e incorporado aos seres vivos por meio do ciclo do nitrogênio. Este elemento

químico é essencial para o crescimento de organismos aquáticos, possuindo um papel fundamental nos ecossistemas aquáticos, sendo um dos elementos responsáveis pela formação de proteínas e crescimento de fitoplâncton (Lin *et al.*, 2019). Além disso, compostos nitrogenados são os principais contaminantes presentes em águas residuais (Hulth *et al.*, 2005), sendo os mais comumente encontrados em corpos d'água os íons amônio, nitrito, nitrato e a amônia sendo parte do ciclo do nitrogênio. Estes compostos participam do ciclo do nitrogênio e, quando presentes em elevadas concentrações, resultam na diminuição da concentração do oxigênio dissolvido na água, além de terem potencial para causar eutrofização de ambientes aquáticos (Randall e Tsui, 2002). A eutrofização é a proliferação excessiva de algas e plantas em ambientes aquáticos induzida por altas concentrações de macronutrientes, principalmente N e P (Baird, 2001). A eutrofização é um problema ambiental que traz diversos prejuízos aos ecossistemas aquáticos, tais como: aumento da turbidez, com consequente morte das plantas de fundo, morte de peixes, acentuada diminuição da qualidade da água, desenvolvimento de micro-organismos anaeróbicos capazes de causar doenças, entre outros (Lin *et al.*, 2019).

O ciclo do nitrogênio é dividido em cinco etapas, sendo elas: a fixação, a amonificação, nitrificação, desnitrificação e assimilação (Names, 2017) conforme apresentado na Figura 4. A etapa mais importante para a formação de amônia em corpos d'água é a de amonificação (Philips, 2008).

Figura 4 -Representação do ciclo do nitrogênio.

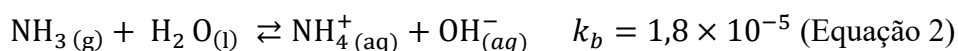


Fonte: <https://www.todoestudo.com.br>

No processo de amonificação, a formação de amônia ocorre durante a decomposição de aminoácidos, realizada por bactérias do gênero *Rhizobium* (Zoppas; Bernardes; Meneguzzi, 2016), sendo representada pela Equação 1.

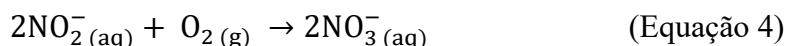
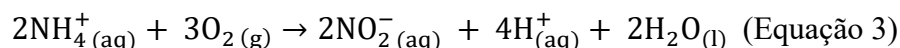


Em ambientes aquáticos, a concentração de NH_3 livre dissolvida dependerá do pH e da temperatura do corpo d'água. A amônia participa de um equilíbrio ácido-base, podendo ser parcialmente ou totalmente convertida em seu ácido conjugado NH_4^+ , dependendo o pH, conforme demonstrado na Equação 2.

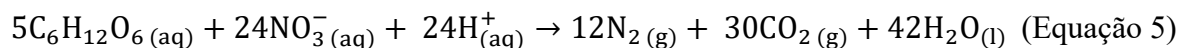


Em meio alcalino, o equilíbrio químico mostrado na Equação 2 favorece o sentido de formação de amônia, tendendo a aumentar a concentração de NH_3 no corpo d'água. Maiores temperaturas, por sua vez, tendem a diminuir a concentração de amônia dissolvida, pois esta é bastante volátil. A amônia é muito tóxica para peixes e micro-organismos aquáticos, podendo causar grande número de mortes em um curto período caso a concentração de NH_3 aumente bruscamente. A preocupação com a concentração de NH_3 livre deve ser intensificada em corpos d'água com pH maiores do que 7 e que estejam localizados em regiões mais frias. Atualmente, a maior fonte de amônia para meio aquático é proveniente de efluentes industriais (Krupa, 2003).

O processo de nitrificação envolve a oxidação do íon amônio para nitrito realizado por bactérias do gênero nitrosomas, e conseqüentemente para nitrato por meio de bactérias do gênero nitrobacter (Metcalf e Eddy, 2003), cujo processo é realizado por meio de microorganismos presentes na água (Moreira, Siqueira, 2006). As Equações 3 e 4 apresentam as reações de nitrificação.



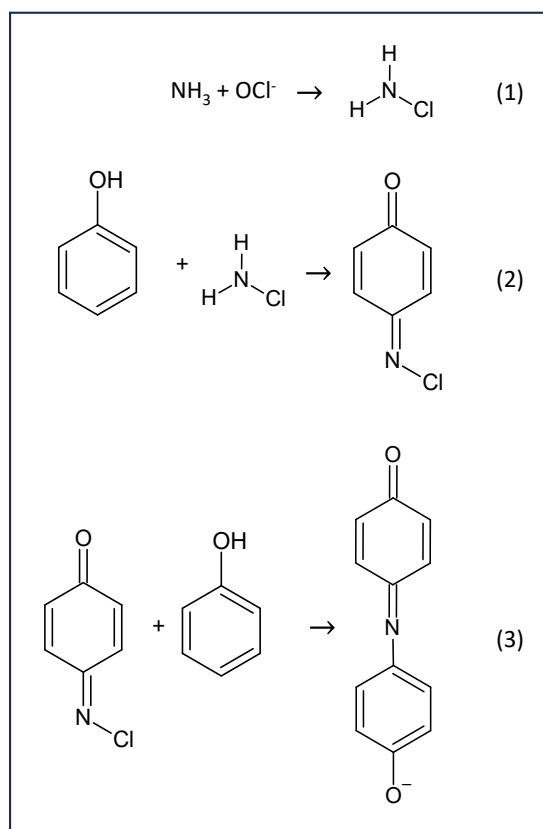
O processo de desnitrificação, é definido como a redução microbiológica de nitratos/nitritos para as formas gasosas de óxido nitroso (N₂O) ou nitrogênio molecular (N₂) (Metcalf e Eddy, 2003; Ciudad, 2007). A Equação 5 apresenta a reação química de desnitrificação utilizando a glicose como fonte de carbono (Names, 2017).



A Resolução 357 de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, bem como apresenta a classificação e as diretrizes ambientais para enquadramento dos corpos de água (Brasil, 2005). Segundo esta resolução, o limite máximo de N amoniacal em água doce da classe 3, aquela destinada a consumo humano e animal, irrigação, pesca e recreação é de até 13 ppm (0,93 mmol L⁻¹ de NH₃) para corpos d'água com pH menor do que 7,5 (Brasil, 2005). Esse limite diminui para 0,5 ppm (71 µmol L⁻¹ de NH₃) para corpos d'água com pH maior do que 8,5. Portanto, é evidente a importância do desenvolvimento de métodos analíticos eficientes e capazes de quantificar amônia em uma ampla faixa de concentração como forma de assegurar a qualidade e segurança da água disponibilizada à população.

A colorimetria e a espectrofotometria são as técnicas analíticas mais frequentemente utilizadas para a quantificação de amônia, sendo a mudança de cor de um indicador ácido-base quando em contato com vapor de amônia (Hoang *et al.*, 2017; Krishnan *et al.*, 2017) e a detecção do produto azul formado pela reação de Berthelot (Patton & Crouch, 1977) as estratégias mais comuns para a produção do sinal analítico. Enquanto a primeira estratégia destaca-se pela simplicidade, a falta de seletividade é um fator limitante quando amostras mais complexas são analisadas. Por outro lado, a reação de Berthelot é bastante seletiva para amônia e, por isso, tem servido como base para a maioria dos métodos colorimétricos/espectrofotométricos para a quantificação de amônia (Patton & Crouch, 1977). Embora haja divergências quanto ao mecanismo da reação de Berthelot (Searle, 1984), há um consenso de que esta reação envolva três etapas principais, como mostra a Figura 5

Figura 5- Principais etapas da reação de Berthelot.



A primeira etapa envolve a reação entre a amônia e o íon hipoclorito, formando a monocloramina (etapa 1, Figura 5). A monocloramina reage com o fenol, produzindo a benzoquinona-cloroimina (etapa 2, Figura 5), a qual, por sua vez, reage com outra molécula de fenol, formando o produto indofenol (etapa 3, Figura 5). O indofenol é o produto da reação e apresenta forte coloração azul, podendo ser detectado visualmente ou por meio de medidas de absorvância entre 630 e 720 nm, comprimentos de onda nos quais o indofenol absorve intensamente (Searle, 1984). Alguns aprimoramentos foram introduzidos na reação de Berthelot ao longo do tempo, como a utilização do nitroprussiato de sódio para catalisar a etapa 2 (Kimble *et al.*, 2006). A introdução deste reagente diminuiu significativamente o tempo de reação necessário para o desenvolvimento da cor, o que permitiu o desenvolvimento de testes rápidos comerciais para amônia, como, por exemplo, aqueles utilizados em aquarismo, os quais fornecem, de forma semiquantitativa, os níveis de amônia em cerca de cinco minutos.

Embora tenham sido introduzidos avanços significativos na reação de Berthelot, ainda existem algumas limitações para a utilização desta reação para a quantificação de amônia. A reação de Berthelot catalisada apresenta baixa reprodutibilidade (Patton & Crouch, 1977), além de apresentar baixa sensibilidade e detectabilidade. Além disso, o fenol é um reagente de

elevada toxicidade. Nesta perspectiva, as técnicas voltamétricas apresentam-se como alternativas promissoras para a quantificação de amônia, pois possibilitam que esta seja detectada sem a necessidade de reagentes tóxicos. Além disso, a voltametria é capaz de fornecer melhor detectabilidade e sensibilidade do que a detecção colorimétrica, usando uma instrumentação relativamente simples e de custo relativamente baixo.

1.3 DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE AMÔNIA

Conforme mencionado na seção anterior, a quantificação de amônia em amostras de águas naturais é um tópico relevante, sendo assunto de um artigo de revisão de Lin *et al.* (2019). Nessa revisão, os autores apresentam e discutem métodos espectrofotométricos, fluorimétricos e eletroquímicos para a quantificação de amônia. Os autores apontam, ainda, a escassez de métodos voltamétricos para este analito, o que foi atribuído à baixa cinética de transferência eletrônica da reação de eletrooxidação da amônia. Esta limitação cinética requer que eletrodos quimicamente modificados com metais nobres capazes de eletrocatalisar a eletrooxidação da amônia seja utilizada para que seja obtido um desempenho analítico satisfatório.

Baciu *et al.* (2017) utilizaram um eletrodo compósito de nanotubos de carbono/resina epóxi sobre os quais foram eletrodepositadas nanopartículas de Ag. Estes eletrodos foram empregados para a determinação simultânea dos íons amônio e nitrito. Utilizando a técnica de DPV nas condições otimizadas, foi obtido um limite de detecção de $1 \mu\text{mol L}^{-1}$, com faixa linear de 0,1 a $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$. O método desenvolvido foi aplicado com êxito para a quantificação de amônia em águas de lençóis freáticos. Em outro trabalho, Wang e Diao (2020), usaram eletrodos de óxido de estanho dopado com índio (ITO, do inglês “*Indium-Tin Oxide*”) quimicamente modificados com partículas de Ag e de Pt eletrodepositadas para a determinação simultânea de amônia e nitrato. O eletrólito de suporte empregado foi KOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e a técnica utilizada para os estudos foi a CV. Os autores obtiveram um limite de detecção de $3,9 \mu\text{mol L}^{-1}$ e aplicaram o método a amostras de água enriquecidas com amônia e nitrato, sendo obtidas porcentagens de recuperação próximas a 100 %. Wang *et al.* (2022), utilizaram ligas de PtCu obtidas por eletrodeposição sobre um eletrodo de tecido de carbono para desenvolver um método voltamétrico para a quantificação de amônia. O eletrólito de suporte foi KOH 1 mol L^{-1} e o método foi aplicado para a análise de amostras de água de lago. O eletrodo de melhor desempenho forneceu um limite de detecção de $8,6 \text{ nmol L}^{-1}$, com uma faixa linear de 0,5 a $40 \mu\text{mol L}^{-1}$.

A partir dos artigos encontrados na literatura, é notório que a determinação voltamétrica de NH_3 é um campo ainda pouco explorado. Eletrodos a base de Pt em meio alcalino são os mais promissores, porém estão frequentemente associados a procedimentos de modificação que são demorados e envolvem reagentes químicos caros e/ou tóxicos. A utilização das técnicas voltamétricas de pulso, como a DPV, além de permitir determinações simultâneas, apresenta características vantajosas como: emprego de soluções e reagentes menos tóxicos, geração de pequenos volumes de resíduos, baixos limites de detecção e elevada sensibilidade, tudo isso associado a um custo instrumental relativamente baixo. Neste contexto, as técnicas voltamétricas associadas a eletrodos mais simples e de menor custo são promissoras para a quantificação de amônia em amostras de águas naturais e de abastecimento.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento voltamétrico da amônia em soluções alcalinas utilizando um eletrodo de platina e avaliar quais das técnicas voltamétricas, é mais adequada para a determinação de NH_3 em amostras de águas antes e após o tratamento em estações de tratamento de água.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de pureza analítica e todas as soluções de eletrólitos foram preparadas com água destilada e purificada empregando um ultrapurificador da marca Megapurity®.

As soluções de KOH preparadas em diferentes concentrações e utilizadas como eletrólito de suporte nos estudos voltamétricos foram preparadas a partir de KOH em pastilhas da marca Vetec®. A solução de KCl 1,0 mol L⁻¹ foi preparada por meio da dissolução do sal da marca Vetec® em água ultrapura. A solução estoque de NH₄Cl 100 mmol L⁻¹ foi preparada a partir do sal de NH₄Cl da marca Vetec®, o qual foi dissolvido em água ultrapura. Todos os padrões de NH₃ 1,0 mmol L⁻¹ foram preparados a partir de 100 µL da solução estoque de NH₄Cl 100 mmol L⁻¹ e de 900 µL da solução de KOH, variando a concentração dos padrões preparados a partir do volume adicionado à célula eletroquímica.

3.2 INSTRUMENTAÇÃO

As medidas eletroquímicas foram realizadas empregando-se um potenciostato/galvanostato Autolab conectado a um computador e gerenciado pelo software NOVA versão 2.1. Para os estudos realizados, inicialmente a técnica adotada foi a CV. Nos estudos posteriores, foi realizado um comparativo de três técnicas voltamétricas: a CV, DPV e a SWV.

Para a agitação da solução entre cada uma das medidas, utilizou-se um agitador eletromagnético da marca Velp® Científica e barras magnéticas. A intensidade de agitação ocorreu sempre na agitação máxima do agitador magnético, para que fosse garantido o mesmo padrão de agitação e, assim, obtida melhor precisão.

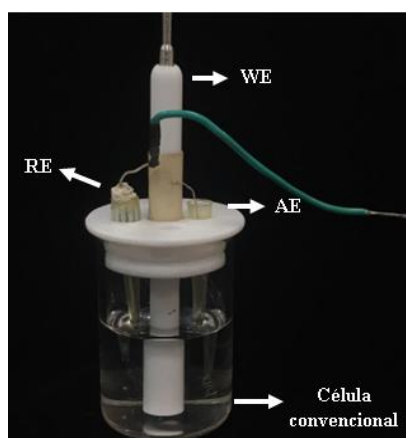
3.3 CÉLULA ELETROQUÍMICA E ELETRODOS

A célula eletroquímica utilizada neste estudo continha três eletrodos, sendo usado um disco de platina com 2 mm de diâmetro como WE. Como AE, foi utilizado um fio de Pt de diâmetro de 0,5 mm enrolado em espiral e embutido em uma ponteira de micropipeta de 0 a

200 μL . O RE utilizado foi um eletrodo $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{saturado}}$ confeccionado no laboratório utilizando um fio de prata e uma solução saturada em KCl e AgCl formado a partir da aplicação de potenciais positivos para oxidação de Ag em solução de KCl saturada, sendo o fio de prata inserido em uma ponteira de micropipeta contendo a solução e vedado com uma tampa plástica para minimizar a evaporação da solução interna.

Para realização dos estudos voltamétricos, com o auxílio de uma pipeta volumétrica a célula eletroquímica foi preenchida com 10,0 mL de uma solução de KOH 0,5 mol L^{-1} para verificação do perfil voltamétrico da NH_3 . Uma imagem da célula eletroquímica empregada neste trabalho é apresentada na Figura 6.

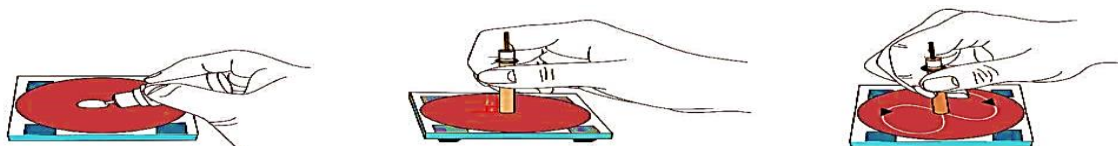
Figura 6 - Imagem da célula eletroquímica de três eletrodos empregada neste estudo.



Fonte: Própria.

Antes da montagem da célula eletroquímica, o RE e o AE foram lavados com água ultrapura para que qualquer resíduo de outras substâncias fosse removido. A superfície do WE foi polida empregando-se uma suspensão de alumina com diâmetro médio de partícula igual a 0,5 μm . Esta suspensão foi dispersa em um feltro para polimento metalográfico e o eletrodo foi polido com movimentos em forma de infinito (∞) conforme esquematizado na Figura 7.

Figura 7 - Modelo esquemático do processo de polimento do WE.



Fonte: ALS Product Catalog, Vol. 017A.

Posteriormente, o eletrodo foi lavado com água ultrapura para que qualquer partícula de alumina fosse removida. Por fim, a célula eletroquímica foi montada e estava pronta para a

realização das medidas. Para os estudos posteriores, a concentração do eletrólito de suporte empregada foi de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, o volume do eletrólito utilizado foi sempre 10 mL. Antes do início dos experimentos voltamétricos, o eletrodo de Pt foi submetido a um processo de ativação, que consistia na realização de 10 ciclos sucessivos de potencial em KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ no intervalo de -1,0 a 0,5 V, a 100 mV s^{-1} . Este procedimento foi importante para que o WE fornecesse respostas estáveis, o que foi verificado pela sobreposição quase perfeita dos últimos voltamogramas cíclicos registrados na etapa de ativação.

3.4 AMOSTRAS DE ÁGUA

Foram analisadas quatro amostras de água, sendo uma amostra de abastecimento proveniente da torneira do laboratório de Química da Universidade Federal de Uberlândia – Campus Pontal ($19^{\circ}00'22.8''\text{S } 49^{\circ}27'25.5''\text{W}$). As outras três amostras analisadas foram coletadas de diferentes partes do Rio Paranaíba, localizado na cidade de Cachoeira Dourada – MG. A primeira amostra do Rio Paranaíba, nomeada como água de rio cristalina, foi coletada próximo a região da divisa entre os estados de Minas Gerais e Goiás ($18^{\circ}29'34.3''\text{S } 49^{\circ}30'46.7''\text{W}$). A segunda amostra, nomeada de água de rio eutrofizada, foi coletada em uma região destinada a banhistas, porém com acúmulo excessivo de algas e plantas ($18^{\circ}31'00.7''\text{S } 49^{\circ}29'50.9''\text{W}$), por fim, a terceira amostra do Rio Paranaíba, nomeada como água de criação de peixes, foi coletada próximo de tanques destinados a criação de peixes ($18^{\circ}33'52.3''\text{S } 49^{\circ}29'24.7''\text{W}$).

3.5 PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS DE ÁGUA

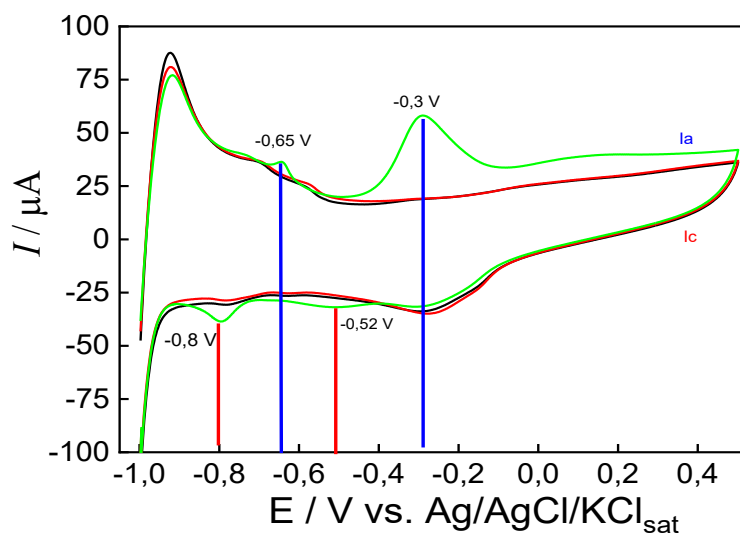
As amostras de água foram armazenadas em geladeira até o momento da análise e foram filtradas em papel de filtro qualitativo para remoção de material particulado imediatamente antes das análises voltamétricas. Para evitar que as amostras fossem significativamente diluídas, dissolveu-se o KOH sólido diretamente nas amostras. Este procedimento foi realizado com as amostras ainda geladas, visando evitar um brusco aumento da temperatura, o que poderia acarretar perdas de amônia por volatilização. Foram registrados voltamogramas nas amostras originais contendo o eletrólito de suporte e nestas mesmas amostras enriquecidas com 0,14 ppm de N amoniacal, o que equivale a $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de NH_3 . Todas as análises foram realizadas em triplicata.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESTUDO DA OXIDAÇÃO DE AMÔNIA POR VOLTAMETRIA CÍCLICA

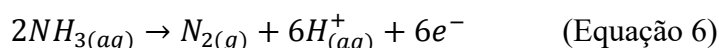
O primeiro estudo realizado teve como objetivo identificar o pico voltamétrico de oxidação da amônia. Para isto, a técnica de CV foi empregada e 10 mL de uma solução 0,5 mol L⁻¹ de KOH foi usada como eletrólito de suporte. Estes estudos foram realizados com uma velocidade de varredura de 100 mVs⁻¹. Para avaliar os resultados, foram registrados voltamogramas cíclicos na ausência e na presença de 5,0 mmol L⁻¹ de amônia. Como o reagente utilizado como padrão de amônia foi o NH₄Cl, foi necessário avaliar também o comportamento do íon cloreto em solução. Para isso, foram registrados voltamogramas cíclicos também na presença de 5,0 mmol L⁻¹ de KCl. Os voltamogramas cíclicos registrados nestes estudos são apresentados na Figura 8, sendo empregadas as mesmas condições experimentais utilizadas por Wang *et al.* (2020).

Figura 8 - Voltamogramas cíclicos registrados com um eletrodo de disco de Pt ($\Phi = 2$ mm) em uma solução 0,5 mol L⁻¹ de KOH a 100 mV s⁻¹. (—) Apenas 0,5 mol L⁻¹ de KOH. (—) 0,5 mol L⁻¹ de KOH + 5,0 mmol L⁻¹ de KCl. (—) 0,5 mol L⁻¹ de KOH + 5,0 mmol L⁻¹ de NH₄Cl.



A Figura 8 mostra que o voltamograma cíclico registrado em KOH na ausência de NH₃ (curva em preto) apresentou picos catódicos e anódicos na região entre -0,8 e -0,6 V, os quais são atribuídos aos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio (Fatibello-Filho *et al.*, 2022). O pico catódico largo observado entre -0,4 e -0,2 V é referente à redução da camada de óxido de platina formada durante a varredura anódica (Wang *et al.*, 2022). A adição de KCl não

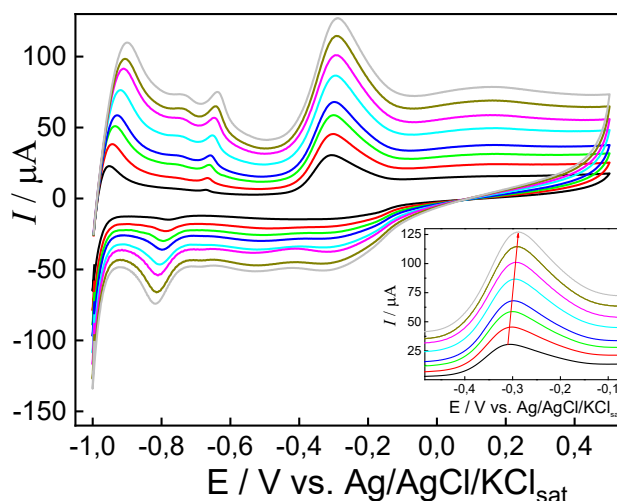
produziu qualquer pico voltamétrico adicional (Figura 8, curva em vermelho), indicando que o íon cloreto não é eletroativo nestas condições experimentais. Por outro lado, a adição de 5,0 mmol L⁻¹ de NH₄Cl produziu um pico anódico intenso em aproximadamente -0,3 V. Este comportamento é concordante com as observações da literatura sobre o comportamento da NH₃ sobre eletrodos de Pt em meio alcalino (Wang e Diao, 2020; Wang *et al.*, 2022). Segundo Wang *et al.* (2022), este pico voltamétrico é atribuído à oxidação do átomo de N da amônia a N₂, em um processo envolvendo 6 prótons e 6 elétrons (Equação 6):



A Figura 8 mostra, ainda, que a adição de amônia, produz um par de picos voltamétricos de baixa intensidade, estando o pico catódico em aproximadamente -0,8 V e o anódico em aproximadamente -0,65 V (curva verde da Figura 8). Segundo Wang e Diao (2020), estes picos estão associados aos processos redox de intermediários reacionais do tipo NH_x que podem se adsorver na superfície do eletrodo.

Após a confirmação de que o pico voltamétrico era, de fato, associado à eletrooxidação da amônia, avaliou-se o comportamento voltamétrico desta espécie em diferentes velocidades de varredura. Para isto, variou-se a velocidade de varredura de 25 a 300 mVs⁻¹, mantendo-se a concentração de NH₃ igual a 5,0 mmol L⁻¹ (Figura 9).

Figura 9 - Voltamogramas cíclicos registrados com um eletrodo de disco de Pt ($\Phi = 2$ mm) em uma solução 0,5 mol L⁻¹ de KOH contendo 5,0 mmol L⁻¹ de NH₄Cl em diferentes velocidades de varredura. (—) 25; (—) 50; (—) 75; (—) 100; (—) 150; (—) 200; (—) 250 e (—) 300 mVs⁻¹. Imagem ampliada: deslocamento do pico anódico para NH₃.



Por meio da Figura 9, observa-se que para os voltamogramas cíclicos registrados não há um pico catódico na varredura reversa e ocorre um ligeiro deslocamento do pico voltamétrico para potenciais mais positivos conforme a velocidade de varredura aumenta, sugerindo um processo redox irreversível, ou seja, com uma baixa cinética de transferência de carga (Silva, 1998, Gerischer; Mauerer, 1970, Bard, 2001).

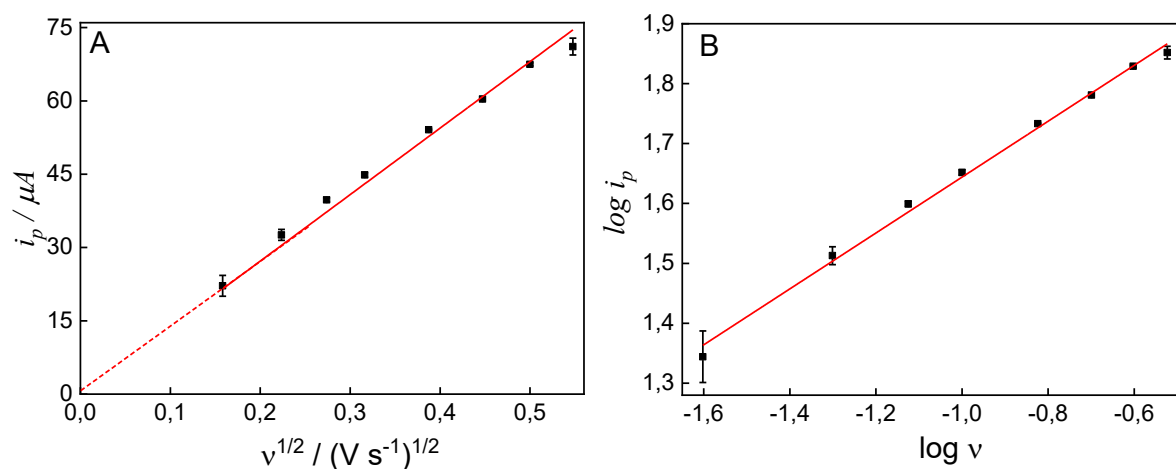
O estudo do efeito da velocidade de varredura usada na CV permite avaliar se a espécie eletroativa responsável pelo processo redox observado está imobilizada (adsorvida) na superfície do eletrodo ou se deve ser transportada do seio da solução para a região da interface eletrodo/solução previamente à transferência eletrônica (Bard, 2001). Em outras palavras, o estudo do efeito da velocidade de varredura permite avaliar se o processo eletródico está limitado pela cinética de transferência de elétrons ou pelo transporte de massa da espécie eletroativa. Neste último caso, fala-se que o processo eletródico é controlado (limitado) pela difusão da espécie eletroativa. Para um processo eletródico considerado irreversível, monoeletrônico e totalmente controlado por difusão, a i_p (corrente de pico) é dada pela Equação 7 (Bard, 2001):

$$i_p = (2,99 \times 10^5) \alpha^{1/2} A C_O^* D_O^{1/2} v^{1/2} \quad (\text{Equação 7})$$

Sendo: α o coeficiente de transferência eletrônica (adimensional); A a área do WE (cm^2); C_O^* a concentração da forma oxidada na superfície do eletrodo (mol cm^{-3}); D_O o coeficiente de difusão da forma oxidada ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) e v a velocidade de varredura (Vs^{-1}). A concentração e o coeficiente de difusão referem-se a forma oxidada, pois foi assumido um processo catódico para a dedução da Equação 7, para um processo anódico, a equação correspondente é similar, mas a concentração e o coeficiente de difusão considerados devem ser os da forma reduzida (Bard, 2001).

Desta forma, a Equação 7 prevê que para processos eletródicos totalmente controlados por difusão, deve-se observar uma relação linear entre i_p e $v^{1/2}$ e que um gráfico de $\log i_p$ vs. $\log v$ deve ser linear e apresentar coeficiente angular igual a meio. A partir dos voltamogramas apresentados na Figura 8, estes gráficos foram construídos e são apresentados nas Figuras 10A e 10B.

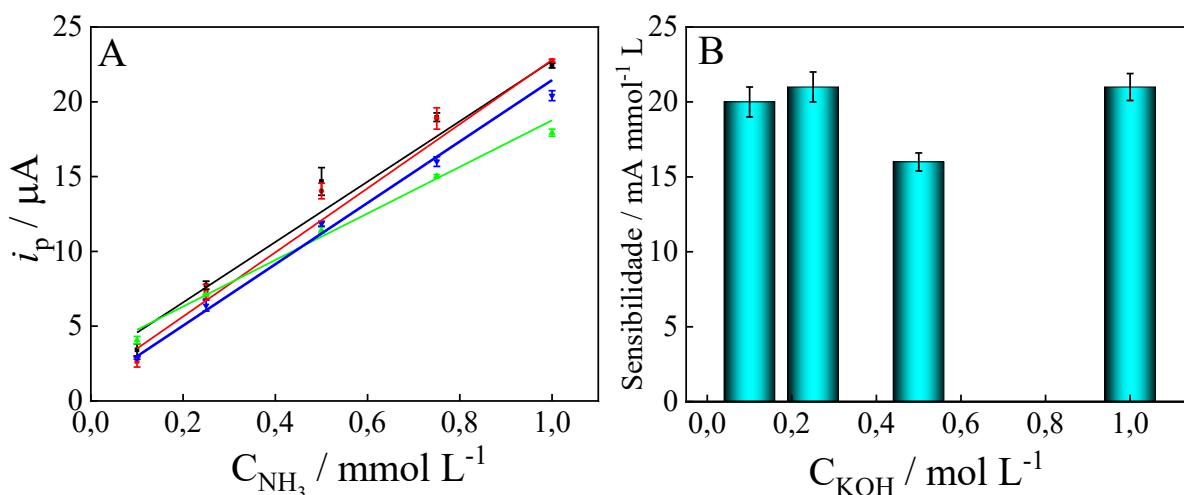
Figura 10 - A) Gráfico de i_p vs. $v^{1/2}$. B) Gráfico de $\log i_p$ vs. $\log v$. Os valores de i_p foram calculados a partir dos voltamogramas cíclicos da Figura 9. Cada ponto dos gráficos corresponde ao valor médio de três medidas.



O gráfico de i_p vs. $v^{1/2}$ foi linear em todo o intervalo avaliado, de acordo com a equação: $i_p (\mu A) = 136 v^{1/2}$, $R^2 = 0,99846$. O gráfico de $\log i_p$ vs. $\log v$ também foi linear em todo o intervalo avaliado e, neste caso, a seguinte equação de reta foi obtida: $\log i_p = 2,1 + 0,47 \log v$, $R^2 = 0,99461$. Para este gráfico, o coeficiente angular obtido experimentalmente foi 0,47 com intervalo de confiança de 0,03, considerando $P = 0,05$ e 2 graus de liberdade. Portanto, o coeficiente angular obtido experimentalmente é estatisticamente equivalente ao valor teórico que é 0,5 (Zapp, 2012). O estudo mostra que a difusão da espécie até a superfície do eletrodo influencia em sua oxidação e, portanto, a eletrooxidação de amônia é um processo controlado por difusão, ou seja, a velocidade de transferência de carga é limitada pelo transporte da espécie (NH_3) que será oxidada (Ticianelli; Gonzalez, 2005). Assim, nas condições experimentais adotadas, a eletrooxidação da amônia é um processo totalmente controlado por difusão.

A etapa seguinte deste estudo envolveu a avaliação da influência da concentração de KOH (eletrólito de suporte) sobre o perfil voltamétrico da amônia. Avaliou-se o efeito da concentração de KOH sobre a intensidade dos picos voltamétricos obtidos em diferentes concentrações de NH_3 por meio das curvas analíticas construídas. Para cada concentração de KOH avaliada, foram registrados voltamogramas cíclicos na presença de 0,1; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0 mmol L^{-1} de NH_3 . A partir destes resultados, construíram-se gráficos de i_p vs. C_{NH_3} , para as seguintes concentrações de KOH: 0,1; 0,25; 0,5 e 1,0 mol L^{-1} . Desta forma, foram obtidas curvas analíticas para a amônia nas diferentes concentrações de KOH, as quais são mostradas na Figura 11A. A Figura 11B apresenta os coeficientes angulares (sensibilidades) obtidas para cada concentração de KOH.

Figura 11 - A) Curvas analíticas para amônia obtidas em diferentes concentrações de KOH utilizando a técnica de CV. B) Sensibilidades analíticas obtidas nas diferentes concentrações de KOH. As curvas analíticas foram construídas a partir de voltamogramas cíclicos registrados a 100 mVs^{-1} . Os pontos equivalem à média de três medidas. Concentrações de KOH estudadas: (—) 0,1, (—) 0,25, (—) 0,5 e (—) 1 mol L^{-1} .



Observou-se que a concentração de KOH exerceu pouca influência na linearidade, pois valores de $R^2 > 0,99$ foram obtidos em todas as concentrações de KOH avaliadas. Além disso, a repetitividade e a sensibilidade também variaram pouco com a concentração de KOH. Com base nestes resultados, a concentração de KOH selecionada para continuar este estudo foi $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Esta concentração combina vantagens do ponto de vista de custo de análise, pois gasta menos KOH e do ponto de vista ambiental, pois gera um resíduo menos alcalino, que pode ser neutralizado mais facilmente e consumindo menos reagentes.

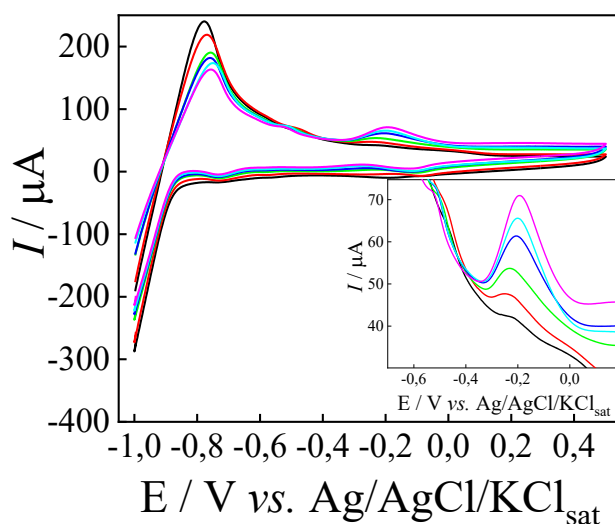
4.2 AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO ANALÍTICO DAS TÉCNICAS VOLTAMÉTRIAS PARA AMÔNIA

O desempenho analítico das técnicas de CV, DPV e SWV para a determinação de amônia foi avaliado, sendo os parâmetros operacionais de cada técnica otimizados e utilizadas no registro de voltamogramas em diferentes concentrações de amônia. Por sua vez, estes voltamogramas foram utilizados para construir curvas analíticas que permitiram avaliar algumas figuras de mérito (faixa linear, sensibilidade, LOD, LOQ) para as diferentes técnicas voltamétricas estudadas.

4.2.1 Voltametria cíclica

Os experimentos realizados durante o estudo da influência da velocidade de varredura mostraram que 100 mV s^{-1} garante picos intensos e bem definidos, além de permitir análises rápidas. Com base nestas observações, esta velocidade de varredura foi empregada na avaliação do desempenho analítico das técnicas voltamétricas para a determinação de NH_3 mantendo-se a concentração de KOH igual a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A Figura 12 apresenta os voltamogramas cíclicos registrados em concentrações crescentes de amônia.

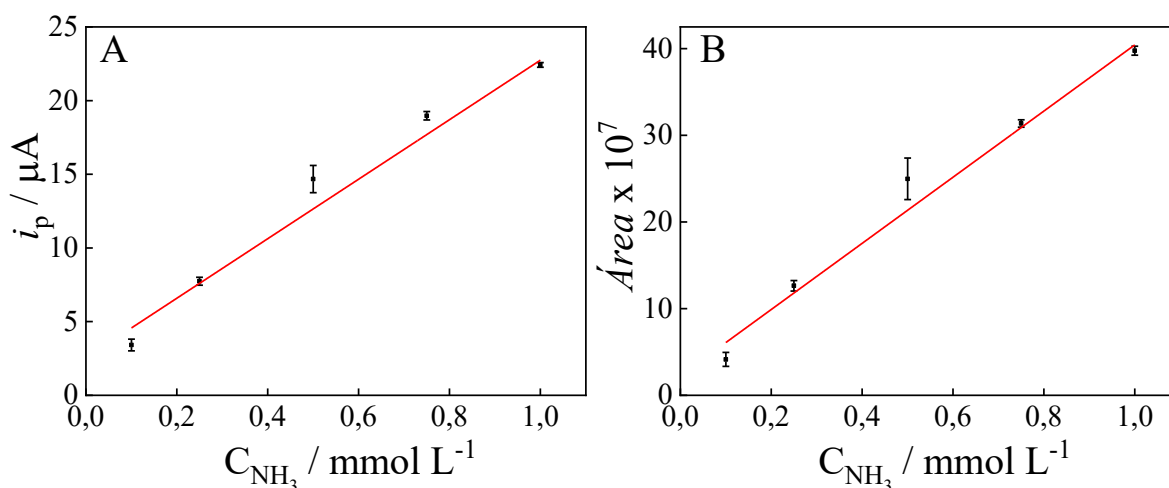
Figura 12 - Voltamogramas cíclicos registrados com um eletrodo de disco de Pt ($\Phi = 2 \text{ mm}$) em uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH em diferentes concentrações de NH_3 , $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$. (—) 0, (—) 0,10, (—) 0,25 (—) 0,50; (—) 0,750 e (—) $1,00 \text{ mmol L}^{-1}$. Imagem em destaque: ampliação do sinal da amônia nos voltamogramas em diferentes concentrações.



A Figura 12 mostra que o pico relativo à oxidação da amônia em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH é observado em $-0,2 \text{ V}$, ou seja, aproximadamente 100 mV mais positivo do que o observado em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH (Figura 8). Este comportamento é coerente com a reação de oxidação da amônia (Equação 6), processo que libera H^+ . Assim, uma diminuição na concentração de OH^- (aumento da concentração H^+) dificultará a oxidação da amônia e, conseqüentemente, o pico voltamétrico relativo a este processo será observado em potenciais mais positivos. A ampliação apresentada na Figura 12, mostra que a intensidade do pico da amônia aumenta com o aumento da concentração desta espécie. Porém, para as menores concentrações, foram observados picos mais largos e com distorções significativas na linha de base pós-pico. Como esse comportamento pode aumentar as incertezas no cálculo de i_p , foram construídas curvas

analíticas utilizando tanto i_p quanto a área sob o pico voltamétrico como sinais analíticos, visando avaliar qual destas grandezas forneceria a melhor linearidade. As curvas analíticas obtidas nestas condições são apresentadas nas Figuras 13A e 14B.

Figura 13 - Curvas analíticas para amônia obtidas com a técnica de CV. A) i_p foi usada como sinal analítico. B) A área do pico voltamétrico foi utilizada como sinal analítico. Os pontos equivalem aos valores médios de três medidas.



Para as curvas analíticas construídas, foi observado que o intervalo linear obtido para a amônia foi de 0,1 a 1,0 mmol L⁻¹ tanto usando i_p quanto usando a área do pico voltamétrico como sinal analítico. Para concentrações de NH₃ maiores do que 1,0 mmol L⁻¹, observou-se um desvio negativo da linearidade. As equações de reta obtidas para estas curvas analíticas foram respectivamente: $i_p(\mu A) = 2,55 + 20,20C_{NH_3} \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$, $R^2 = 0,98964$ e $\text{Área} (x10^{-7}) = 2,27 + 38,16C_{NH_3} \text{ (mmol L}^{-1}\text{)}$, $R^2 = 0,99383$. Portanto, verificou-se que o uso da área sob o pico voltamétrico como sinal analítico fornece melhor linearidade e uma sensibilidade quase duas vezes maior. Assim, a área sob o pico voltamétrico foi utilizada como sinal analítico em todos os experimentos subsequentes.

A curva analítica obtida com a área do pico voltamétrico como sinal analítico foi empregada para o cálculo de LOD e LOQ. O LOD é a menor concentração do analito que pode ser distinguida com um certo nível de confiança da resposta de um branco (Skoog *et al.*, 2009). Para métodos que empregam curvas de calibração, isso significa que o LOD será a menor concentração do analito que produz um sinal que pode ser distinguido do sinal do branco com um certo nível de confiança (Skoog *et al.*, 2009). Embora possa ser detectado, se o analito estiver presente na concentração equivalente ao LOD, este não pode ser quantificado com

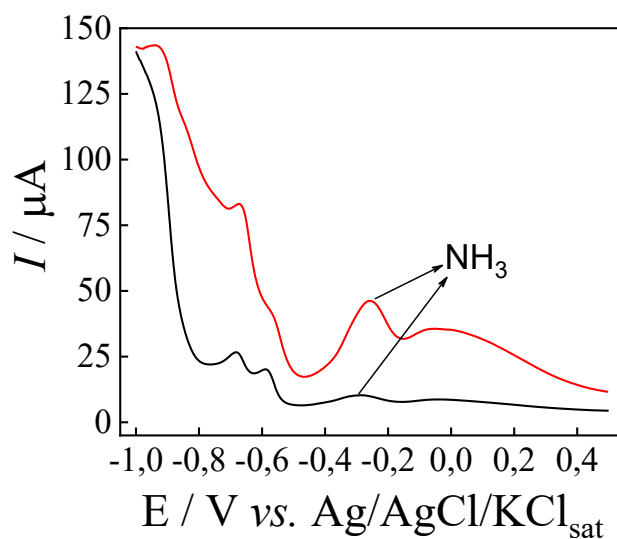
exatidão e precisão aceitáveis para o método analítico. O LOQ, por sua vez, corresponde à menor concentração do analito que pode ser quantificada com um certo nível de confiança.

LOD e LOQ podem ser calculados pelas seguintes equações: $LOD = \frac{3 \times s_b}{S}$ e $LOQ = \frac{10 \times s_b}{S}$, sendo s_b o desvio padrão obtido para o sinal do branco e S é a sensibilidade (coeficiente angular da curva analítica). Estas equações foram utilizadas neste estudo para calcular o LOD e LOQ fornecidos pela técnica de CV, sendo o desvio padrão do branco estimado a partir do desvio padrão do intercepto da curva analítica (Anvisa, 2017). Seguindo este procedimento, os valores obtidos para LOD e LOQ foram 0,097 mmol L⁻¹ (1,4 ppm de N) e 0,32 mmol L⁻¹ (4,6 ppm de N), respectivamente. O valor calculado de LOQ é significativamente maior do que o primeiro ponto da curva analítica 0,1 mmol L⁻¹ (1,4 ppm em N), o qual poderia ser usado como um valor mais realístico para o LOQ. Verifica-se, portanto, que o LOQ obtido com a técnica de CV não é adequado para quantificar todos os níveis de N amoniacal preconizados pela Resolução CONAMA 357/2005, que podem chegar a valores tão baixos quanto 0,50 ppm para corpos d'água com pH de 8,5 (Brasil, 2005). Além disso, na literatura, são relatados limites de detecção tão baixos quanto 3,9 µmol L⁻¹ (0,054 ppm de N amoniacal) usando um eletrodo de ITO modificado com micropartículas de Pt eletrodepositadas (Wang and Diao, 2020). Assim, visando atingir valores mais baixos de LOD e LOQ, as técnicas de DPV e SWV foram avaliadas.

4.2.2 Voltametria de pulso diferencial

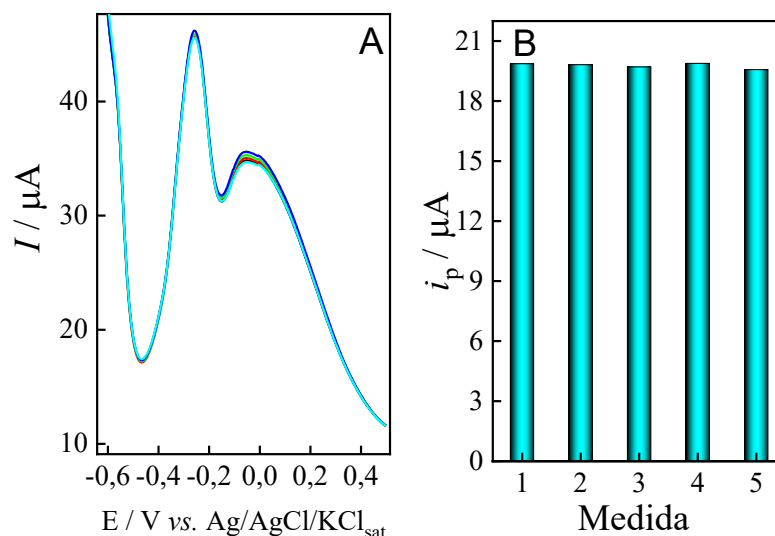
Os parâmetros operacionais da técnica de DPV, amplitude de pulso (ΔE), tempo de pulso (t_{pulso}) foram otimizados univariavelmente na presença de 100 µmol L⁻¹ de NH₃. As condições iniciais empregadas foram $\Delta E = 50$ mV, $t_{\text{pulso}} = 50$ ms e $v = 10$ mVs⁻¹. ΔE foi avaliado no intervalo de 10 a 100 mV, o melhor valor encontrado foi 50 mV; o t_{pulso} foi avaliado no intervalo de 5 a 75 ms, sendo 10 ms o valor otimizado, finalmente, avaliou-se v no intervalo de 10 a 25 mVs⁻¹, sendo 15 mVs⁻¹ o valor otimizado. Os parâmetros operacionais foram selecionados de acordo com os seguintes critérios: capacidade de fornecer picos mais estreitos (menor largura à meia altura), capacidade de fornecer picos mais intensos (maior i_p) e capacidade de fornecer menores correntes residuais. A Figura 14 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial registrados na presença de 100 µmol L⁻¹ de NH₃ nas condições iniciais e após a otimização dos parâmetros da DPV.

Figura 14 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados em 0,1 mol L⁻¹ de KOH contendo 100 μ mol L⁻¹ de NH₃. (—) Condições iniciais: $\Delta E = 50$ mV, $t_{\text{pulso}} = 50$ ms e $v = 10$ mVs⁻¹. (—) Condições otimizadas: $\Delta E = 50$ mV, $t_{\text{pulso}} = 10$ ms e $v = 15$ mVs⁻¹.



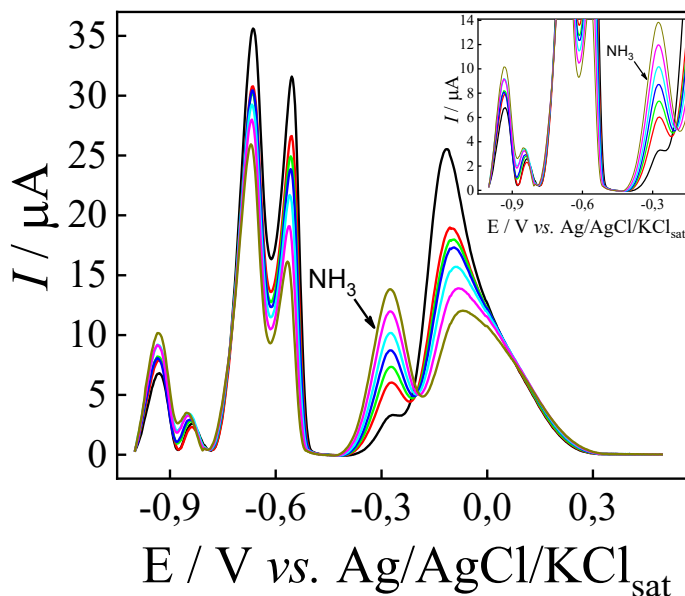
A Figura 14 mostra que, embora os parâmetros otimizados tenham aumentado consideravelmente a corrente residual, o pico relativo à oxidação da amônia foi substancialmente intensificado, portanto, estes parâmetros são promissores para a quantificação da amônia. Com o objetivo de avaliar se as condições otimizadas forneceriam uma repetitividade satisfatória, foram registrados cinco voltamogramas de pulso diferencial na presença de 50 μ mol L⁻¹ de NH₃. A Figura 15 apresenta os voltamogramas obtidos nestas condições e os respectivos valores de i_p .

Figura 15 - A) Voltamogramas de pulso diferencial registrados em KOH 0,1 mol L⁻¹ na presença de 50 µmol L⁻¹ de NH₃. Parâmetros voltamétricos: $\Delta E = 50$ mV, $t_{\text{pulso}} = 10$ ms e $v = 15$ mVs⁻¹. WE: disco de Pt com 2 mm de diâmetro. (—) Medida 1; (—) 2; (—) 3; (—) 4 e (—) 5. B) Valores de i_p obtidos para cada uma das cinco medidas consecutivas.



A Figura 15 mostra que o pico voltamétrico mostrou-se repetitivo, sendo obtido um valor médio para i_p de 19,8 µA ($n = 5$), com desvio padrão igual a 0,1 µA e desvio padrão relativo (RSD) de 0,5 %, indicando que os parâmetros selecionados forneceram precisão satisfatória. Desta forma, voltamogramas de pulso diferencial nas condições otimizadas foram registrados em diferentes concentrações de amônia. Para minimizar a influência da corrente residual na determinação da área voltamétrica, foi realizada a correção da linha de base usando o software NOVA 2.1.6, sendo adotado o modo “*moving average, window size 2*”. Os voltamogramas de pulso diferencial registrados nestas condições nas diferentes concentrações de NH₃ são apresentados na Figura 16.

Figura 16 - Voltamogramas de pulso diferencial com correção da linha de base registrados com um eletrodo de disco de Pt ($\Phi = 2$ mm) em uma solução 0,1 mol L⁻¹ de KOH em diferentes concentrações de NH₃. (—) 0, (—) 2,5, (—) 5,0; (—) 7,5; (—) 10; (—) 15 e (—) 20 μ mol L⁻¹. Condições voltamétricas: $\Delta E = 50$ mV, $t_{\text{pulso}} = 10$ ms e $v = 15$ mV s⁻¹. Imagem em destaque: ampliação do sinal da amônia nos voltamogramas em diferentes concentrações.

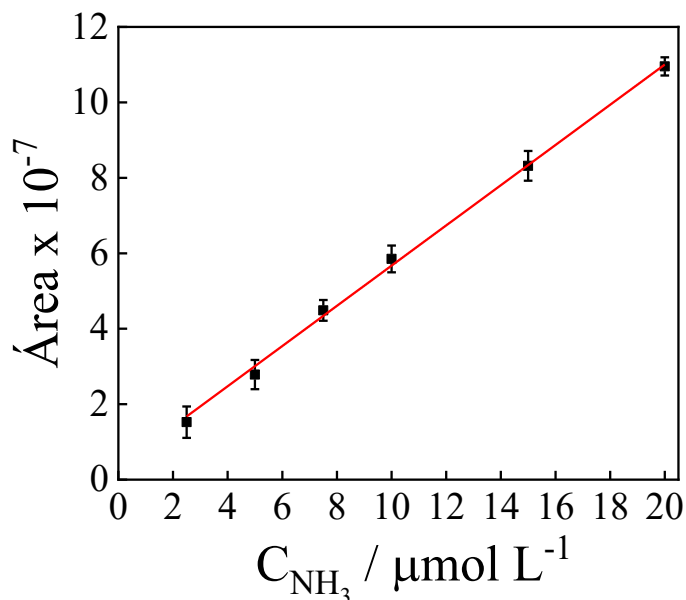


A Figura 16 mostra que, além do pico voltamétrico relativo à oxidação da amônia em aproximadamente -0,3 V, existem outros cinco picos anódicos. Os dois picos próximos a -0,9 V e os dois próximos a -0,6 V podem ser atribuídos aos processos redox do hidrogênio adsorvido (Fatibello-Filho *et al*, 2022; Wang *et al*, 2022; Wang and Diao, 2020). Observa-se, ainda, um pico intenso em -0,1 V atribuído ao processo de adsorção de OH⁻ e um pico em -0,3 V, o qual encontra-se no mesmo potencial do pico da oxidação da amônia (Figura 14 curva em preto), sendo atribuído a formação de PtO_x. Este comportamento é concordante com o descrito por Wang *et al*. (2022), os quais observaram diversos picos voltamétricos entre -0,4 e 0,2 V em meio alcalino utilizando eletrodos de Pt. De modo geral, estes picos diminuem com o aumento da concentração de NH₃, o que, segundo a literatura, é atribuído ao fato da primeira etapa da eletrooxidação da amônia envolver a adsorção desta espécie na superfície da Pt. Os sítios de Pt ocupados pela amônia adsorvida são inativados para a adsorção/dessorção do hidrogênio e para a formação dos óxidos de Pt. Consequentemente, os picos voltamétricos relativos a estes processos diminuem com o aumento da concentração de NH₃.

A partir dos voltamogramas de pulso diferencial mostrados na Figura 16, as áreas dos picos voltamétricos da amônia foram calculadas para as diferentes concentrações desta espécie. A partir destes resultados, foram construídas curvas analíticas para a amônia, as quais são apresentadas na Figura 17. Para a construção desta curva analítica, a área voltamétrica do pico

em aproximadamente -0,3 V obtida apenas em eletrólito de suporte (branco) foi descontada das áreas voltamétricas obtidas nas diferentes concentrações de NH_3 .

Figura 17 - Curva analítica obtida para NH_3 empregando-se a técnica de DPV e usando a área do pico voltamétrico como sinal analítico. Os pontos equivalem à média de três medidas.



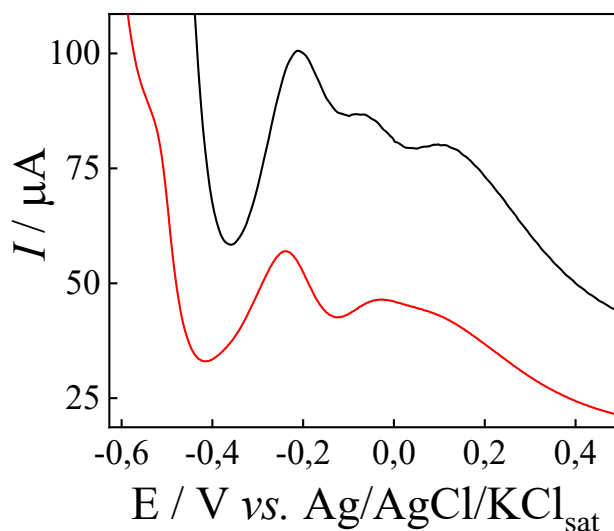
Foi observado que a área sob o pico voltamétrico da NH_3 varia linearmente com a concentração deste analito no intervalo de 2,5 a 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$, segundo a equação $\text{Área} (\times 10^{-7}) = 0,34 + 0,53C_{\text{NH}_3} (\mu\text{mol L}^{-1})$, $R^2 = 0,99841$. Foi observado um desvio negativo da linearidade para concentrações de NH_3 maiores do que 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Os valores de LOD e LOQ foram 0,79 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (0,011 ppm de N amoniacal) e 2,6 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (0,037 ppm em N amoniacal), respectivamente. Para a DPV, os valores de LOQ calculado e experimental foram bastante próximos.

4.2.3 Voltametria de onda quadrada

Um procedimento similar ao adotado para a técnica de DPV foi usado para a SWV. Uma combinação inicial dos parâmetros operacionais da técnica de SWV foi selecionada, sendo utilizada a seguinte combinação: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, frequência (f) = 50 Hz e $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$. As concentrações de NH_3 e de KOH foram mantidas em 100 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 0,1 mol L^{-1} , respectivamente. Os parâmetros operacionais foram alterados univariavelmente nos seguintes intervalos: ΔE de 10 a 100 mV, f de 10 a 100 Hz e ΔE_s de 2 a 6 mV. As condições otimizadas

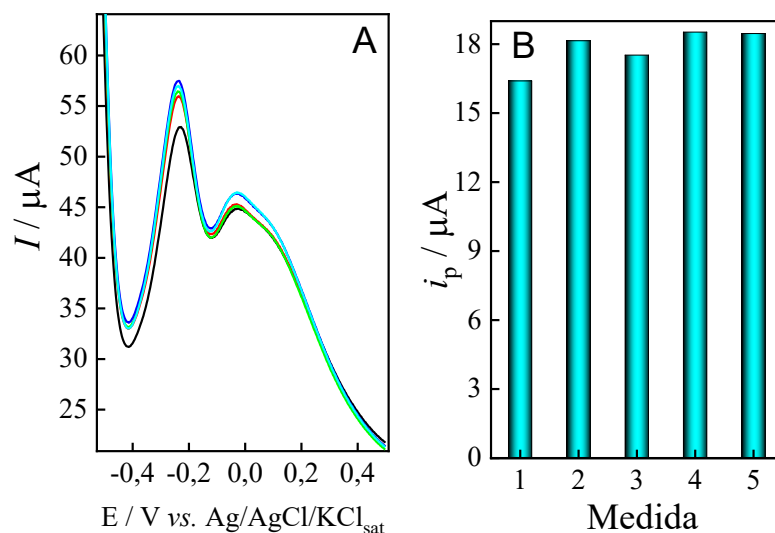
obtidas foram: $\Delta E = 50$ mV, $f = 25$ Hz e $\Delta E_s = 3$ mV. A Figura 18 apresenta os voltamogramas de onda quadrada registrados na presença de NH_3 nas condições iniciais e otimizadas.

Figura 18 - Voltamogramas de onda quadrada registrados em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH contendo $100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de NH_3 (—) Condições iniciais: $\Delta E = 50$ mV, $f = 50$ Hz e $\Delta E_s = 5$ mV. (—) Condições otimizadas: $\Delta E = 50$ mV, $f = 25$ Hz e $\Delta E_s = 3$ mV.



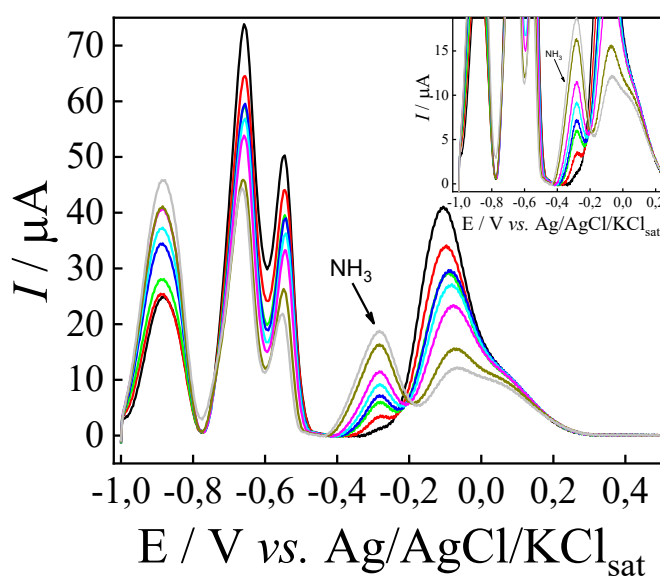
A Figura 18 mostra que o processo de otimização diminuiu a intensidade do pico da amônia, porém diminuiu a corrente de fundo e tornou o pico mais definido e com uma melhor linha de base pós-pico. Com base nestas observações, as condições obtidas após a otimização dos parâmetros operacionais da SWV foram consideradas adequadas. A repetitividade obtida com a técnica de SWV foi avaliada seguindo o mesmo procedimento adotado para a DPV, ou seja, cinco voltamogramas foram registrados na presença de $50 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de NH_3 (Figura 19).

Figura 19 - Voltamogramas de onda quadrada registrados em KOH 0,1 mol L⁻¹ na presença de 50 μmol L⁻¹ de NH₃. Parâmetros voltamétricos: ΔE = 50 mV, f = 25 Hz e ΔE_s = 3 mV. WE: disco de Pt com 2 mm de diâmetro. (—) Medida 1; (—) 2; (—) 3; (—) 4 e (—) 5. B) Valores de *i*_p obtidos para as cinco medidas consecutivas.



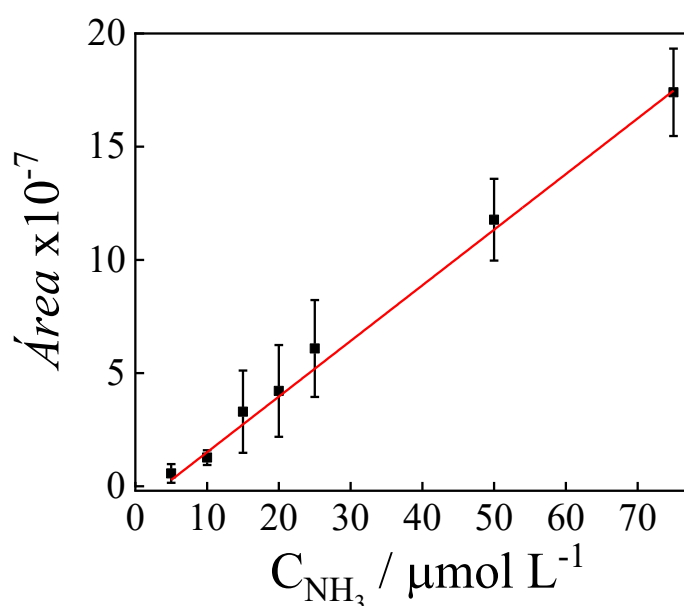
Embora, ligeiramente inferior à DPV, a repetitividade apresentada pela SWV foi satisfatória, com i_p médio de 17,8 μA ($n = 5$), desvio padrão igual a 0,9 μA e RSD = 5,0 %. Os voltamogramas por SWV registrados em diferentes concentrações de NH₃ são apresentados na Figura 20.

Figura 20 - Voltamogramas de onda quadrada registrados com um eletrodo de disco de Pt ($\varphi = 2$ mm) em uma solução 0,1 mol L⁻¹ de KOH em diferentes concentrações de NH₃. (—) 0; (—) 5,0; (—) 10; (—) 15; (—) 20; (—) 25; (—) 50 μmol L⁻¹ e (—) 75 μmol L⁻¹. Condições voltamétricas: ΔE = 50 mV, f = 25 Hz e ΔE_s = 3 mV. Imagem em destaque: ampliação do sinal da amônia nos voltamogramas em diferentes concentrações.



Conforme mostra a Figura 20, o comportamento voltamétrico observado para a SWV foi similar ao observado com a DPV, com diversos picos anódicos além do pico da amônia. Além disso, foi verificado que, assim como para a DPV, também na SWV observou-se um pico voltamétrico no mesmo potencial da amônia, embora menos intenso do que na DPV. A área voltamétrica deste pico foi subtraída das áreas voltamétricas obtidas nas diferentes concentrações de NH_3 e as áreas resultantes foram utilizadas para construir as curvas analíticas, as quais são mostradas na Figura 21.

Figura 21 - Curva analítica obtida para NH_3 empregando-se a técnica de SWV e usando a área do pico voltamétrico como sinal analítico. Os pontos equivalem à média de três medidas.



O intervalo linear fornecido pela SWV foi de 5 a $75 \mu\text{mol L}^{-1}$, segundo a equação $\text{Área} (\times 10^{-7}) = -0,95 + 0,24C_{\text{NH}_3} (\mu\text{mol L}^{-1})$, $R^2 = 0,98784$. Foi observado um desvio negativo da linearidade para concentrações de NH_3 maiores do que $75 \mu\text{mol L}^{-1}$. Os valores de LOD e LOQ foram $3,9 \mu\text{mol L}^{-1}$ (0,054 ppm de N amoniacal) e $13 \mu\text{mol L}^{-1}$ (0,18 ppm em N amoniacal), respectivamente. Para a SWV, O LOQ calculado foi substancialmente maior do que o primeiro ponto da curva analítica, $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ (0,070 ppm de N amoniacal), o qual poderia ser utilizado como um valor mais realístico para o LQ. As barras de erro para a SWV foram significativamente maiores do que as observadas para a técnica de DPV.

4.2.4 Comparação entre as diferentes técnicas voltamétricas

Para facilitar a comparação entre o desempenho das três técnicas voltamétricas avaliadas, os principais parâmetros analíticos obtidos com cada uma delas são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros analíticos obtidos com as técnicas de CV, DPV e SWV.

Técnica	Faixa linear*	Intercepto	Coefficiente angular	R ²	RSD/%**	LOD*	LOQ*
CV	100 - 750	1,70	0,04	0,9929	---	68	226
DPV	2,5 - 20	0,34	0,53	0,9984	0,5	0,79	2,64
SWV	5,0 - 75	0,95	0,24	0,9878	5,0	3,9	13

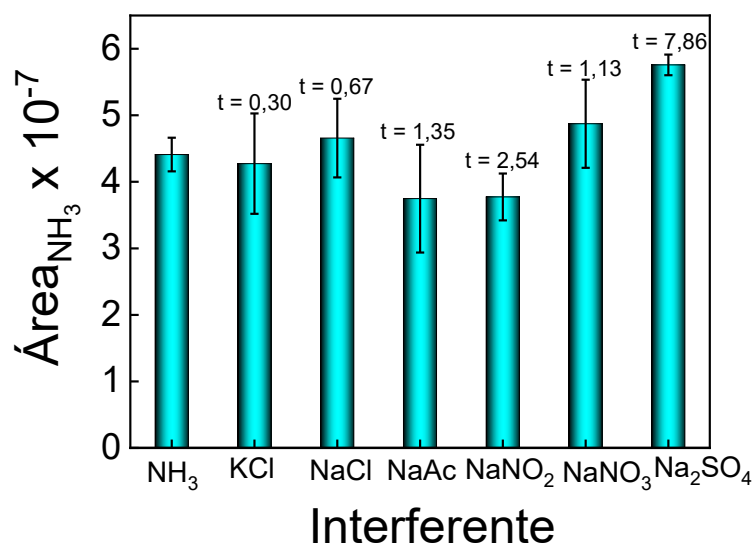
* $\mu\text{mol L}^{-1}$. **relativo à carga voltamétrica obtida na presença de $50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de NH_3 , n = 5.

A Tabela 1 mostra que a DPV foi a técnica que combinou os parâmetros analíticos mais promissores, sendo a técnica mais sensível e apresentando os menores valores de LOD e LOQ. Além disso, a precisão da DPV foi significativamente melhor do que a da SWV, a qual apresentou um valor de RSD dez vezes maior do que a DPV. A única desvantagem da DPV frente as outras técnicas foi a faixa linear mais estreita, o que pode ser contornado com diluições apropriadas das amostras. Os valores de LOD e LOQ obtidos com a DPV, $0,79 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($0,011 \text{ ppm}$ de N amoniacal) e $2,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($0,037 \text{ ppm}$ em N amoniacal), respectivamente, estão abaixo dos limites máximos permitidos conforme a Resolução CONAMA 357/2005 (Brasil, 2005) e indicam que a DPV é promissora para a determinação de NH_3 em amostras de águas naturais e de abastecimento. Desta forma, a DPV foi utilizada nos experimentos subsequentes.

4.2.5 Avaliação da seletividade

O possível efeito interferente dos íons SO_4^{2-} , Na^+ , Cl^- , CH_3COO^- , K^+ , NO_2^- e NO_3^- no sinal voltamétrico da amônia foi avaliado. Nestes estudos, registraram-se voltamogramas de pulso diferencial na presença de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de NH_3 seguido pela adição de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ do potencial interferente. Estes experimentos foram realizados em triplicata e os resultados são apresentados na Figura 22.

Figura 22 - Valores médios de área obtidos para $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de NH_3 e para $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de NH_3 na presença de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de cada potencial interferente.



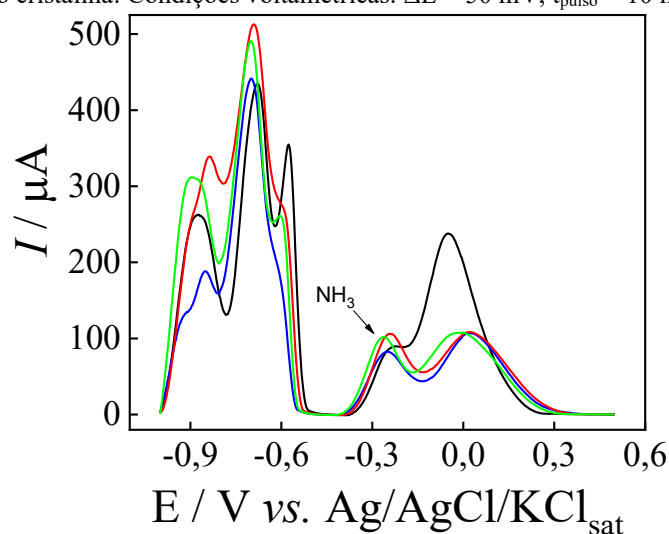
O teste t foi realizado considerando 95% de confiança e 4 graus de liberdade para comparar a resposta voltamétrica da amônia sozinha com a resposta da amônia obtida na presença de cada espécie interferente. O valor de $t_{\text{crítico}}$ é 2,74 (Skoog, 2006), como mostra a Figura 22, apenas o íon sulfato apresentou $t_{\text{calculado}}$ maior do que o $t_{\text{crítico}}$. Portanto, conclui-se que apenas este íon apresentou efeito de interferência estatisticamente significativo. Ainda não está claro os motivos pelos quais o íon sulfato interferiu, sendo necessários estudos adicionais para explicar esse fato ou mesmo confirmar ou não este efeito interferente. Caso essa interferência se confirme, uma possibilidade para contorná-la seria adotar um procedimento de extração, alcalinizando e aquecendo a amostra para que a NH_3 se volatilize, seja recolhida em um novo recipiente e, posteriormente, determinada voltametricamente.

4.2.6 Determinação de NH_3 em amostras de águas naturais e de abastecimento

Para avaliar a aplicabilidade do método em amostras reais, quatro amostras de água foram analisadas: água de abastecimento coletada em uma torneira do laboratório no qual este estudo foi conduzido, água de rio cristalina, água de rio eutrofizada e água de rio usada para criação de peixes, estas três últimas coletadas no Rio Paranaíba localizado no município de Cachoeira Dourada – MG. Como o método apresenta um sinal no branco, após o polimento e ativação do WE, registrou-se um voltamograma de pulso diferencial em $\text{KOH } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e, imediatamente após o registro deste voltamograma, o eletrodo foi transferido para célula

eletroquímica contendo a amostra e um novo voltamograma de pulso diferencial foi registrado. O sinal do branco foi então subtraído do sinal da amostra. Este sinal corrigido foi convertido em concentração de amônia utilizando a equação da curva analítica previamente obtida por DPV (Figura 17). Os voltamogramas de pulso diferencial registrados nas quatro amostras analisadas são apresentados na Figura 23.

Figura 23 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados com um eletrodo de Pt ($\Phi = 2$ mm) em diferentes amostras contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KOH. (—) Água de torneira. (—) Água de rio eutrofizada, (—) Água de criação de peixes (—) água de rio cristalina. Condições voltamétricas: $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $t_{\text{pulso}} = 10 \text{ ms}$ e $v = 15 \text{ mV s}^{-1}$.



A Figura 23 mostra que a intensidade e o potencial dos picos relativos aos processos de adsorção/dessorção de hidrogênio e de formação de PtO_x variaram para as diferentes amostras. Esse comportamento pode ser atribuído ao fato de que as diferentes amostras contêm diferentes espécies (orgânicas e inorgânicas) que também podem se adsorver na Pt afetando os processos do hidrogênio e a formação de PtO_x . Por outro lado, para o pico da amônia não foi observada variação significativa do potencial de pico, apenas da intensidade, em função da concentração de NH_3 na amostra. A intensidade do pico voltamétrico da amônia observada na água de torneira foi estatisticamente igual à intensidade obtido no branco, indicando que a amônia não foi detectada nesta amostra. A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos para a determinação de NH_3 nas quatro amostras de água analisadas e nas quatro amostras enriquecidas com uma concentração conhecida de amônia.

Tabela 2 - Resultados da determinação de amônia em amostras de água e em amostras de água enriquecidas.

Amostra	Adicionado /ppm*	Encontrado /ppm*	RSD%	% de Recuperação*
Água de torneira (pH = 7,45)	0 0,14	ND $0,14 \pm 0,01$	--- 13	--- 104 ± 14
Água de rio eutrofizada (pH = 7,36)	0 0,14	$0,14 \pm 0,01$ $0,293 \pm 0,001$	8 4	--- 107 ± 3
Água criação de peixes (pH = 7,38)	0 0,14	$0,10 \pm 0,03$ $0,25 \pm 0,01$	33 7	--- 109 ± 36
Água de rio cristalina (pH = 7,10)	0 0,14	$0,136 \pm 0,005$ $0,228 \pm 0,008$	4 4	--- 66 ± 2

*expresso como ppm de N amoniacal, na forma valor médio $\pm$ desvio padrão (n=3). ND – Não detectado.

Por meio dos dados apresentados na Tabela 2, observa-se que os valores de RSD encontrados são relativamente altos, porém, de acordo com o guia para requerimentos de desempenho de métodos padrão da AOAC (AOAC International, 2016), um RSD de 16 % é tolerado para análises nas quais a concentração do analito é de até 1,0 ppm. Assim, seguindo este critério, observa-se que a precisão obtida para a análise da maioria das amostras foi satisfatória, com exceção da amostra de água para criação de peixes.

A porcentagem de recuperação observada indica que o método proposto apresentou exatidão satisfatória para três das amostras analisadas, com porcentagens de recuperação variando entre 104 e 109 %. De acordo com o guia da AOAC, porcentagens de recuperação entre 80 e 110 % são toleradas para análises de amostras contendo até 1,0 ppm de analito (AOAC International, 2016). Entretanto, para a amostra de água de rio cristalina a exatidão não foi satisfatória, apresentando uma porcentagem de recuperação de 66%, sendo necessários estudos futuros para verificação dos possíveis problemas associados ao método ou à esta amostra específica. Constata-se, ainda, que as concentrações de NH_3 encontradas nas amostras estão abaixo do valor máximo permitido pela Resolução 357/2005 do CONAMA, a qual permite concentrações máximas de N amoniacal de 3,7 ppm para corpos d'água com pH menor do que 7,5. Portanto, as amostras analisadas estão em conformidade com a legislação vigente e termos de concentração de N amoniacal (Brasil, 2005).

5 CONCLUSÃO

O método proposto neste trabalho utilizando uma célula eletroquímica apresenta uma boa combinação entre simplicidade instrumental, baixo consumo de amostras e reagentes e pouca interferência de íons, sendo observada interferência apenas do íon sulfato. Os resultados obtidos foram satisfatórios, pois as figuras de mérito avaliadas estão dentro dos parâmetros permitidos pelo guia para requerimentos de desempenho de métodos analíticos da AOAC (AOAC International, 2016). A utilização de eletrodos de Pt em meios alcalinos empregando a técnica de DPV para quantificação de NH_3 são promissores, uma vez que a faixa linear obtida variou de 2,5 a 20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e os valores de LOD e LOQ são atrativos e compatíveis com a legislação vigente e com outros trabalhos da literatura. Todas as amostras analisadas apresentaram pH menor do que 7,5 e atenderam ao estabelecido pela Resolução 357/2005 do CONAMA (Brasil, 2005) em relação a concentração de N amoniacal para corpos d'água com $\text{pH} < 7,5$. A principal vantagem deste estudo frente aos encontrados na literatura é que o WE não é quimicamente modificado, logo, a facilidade de manuseio e aplicação é maior. Embora seja um eletrodo de Pt e de elevado custo, ele não requer etapas de modificação química e é bastante durável, tendo sido usado um único eletrodo em todo este estudo. A utilização de fios de Pt que são significativamente mais baratos é uma possibilidade e perspectiva de estudo para tornar o método proposto neste estudo ainda mais vantajoso. Conclui-se que o método desenvolvido apresenta um alto potencial para a quantificação de amônia em águas natural, além da possibilidade de miniaturização e portabilidade.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGOSTINHO, S. M.; VILAMILL, R. F.; AGOSTINHO NETO, A.; ARANHA, H. O. eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. *Química nova*, v. 27, p. 813-817. 2004.
- ALEIXO, L. M. Voltametria: Conceitos e Técnicas. *Chemkeys*, 2003.
- ALS Catalog. Disponível em: <<https://www.als-japan.com/catalog.html>>. Acesso em: 22 nov. 2023.
- AOAC International. Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements. *AOAC Official Methods of Analysis*, p.1–18, 2016.
- BACIU, A.; FLORICA, M.; ANIELA, P.; RODICA, P.; JOOP, S. Simultaneous voltammetric detection of ammonium and nitrite from groundwater at silver-electrodecorated carbon nanotube electrode. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 108, p. 18 – 25, 5 mai. 2017.
- BAIRD, C.; CANN, M.; **Química Ambiental**, 4ªed. Porto Alegre: Bookman, 2011.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L.R. **Electroanalytical Chemistry: Fundamentals and Applications**, 2ª ed., Editora John Wiley & Sons, New York, 2001.
- BARROSO, S.; BENEDETTI, A. V. Compreensão matemática da difusão no contexto eletroquímico. *Química Nova*, v. 39, p. 356-370, 2016.
- BOLLO, S.; FINGER, S.; STURM, J. C.; NÚÑEZ-VERGARA, J. A.; SQUELLA, J. A. Cyclic voltammetry and scanning electrochemical microscopy studies of the heterogeneous electron transfer reaction of some nitrosoaromatic compounds. *Electrochimica. Acta*, v. 52, p. 4892–4898, 2007.
- BRASIL. *Resolução CONAMA 357, de 17 de março de 2005*. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Disponível em: <www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 13 out. 2023.
- CARDOSO, R. M.; KALINKE, C.; ROCHA, R. G.; SANTOS, P. L.; ROCHA, D. P.; OLIVEIRA, P. R.; JANEGITZ, B. C.; BONACIN, J. A.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A.; Additive-manufactured (3D-printed) electrochemical sensors: A critical review. *Analytica chimica acta*, v. 1118, p. 73-91. 2020.
- Ciclo do nitrogênio: processos, importância e ação no ambiente**. Disponível em: <<https://www.todoestudo.com.br/biologia/ciclo-do-nitrogenio>>. Acesso em: 23 nov. 2023.
- CIUDAD, G.A.B. **Nitrificación-desnitrificación vía nitrito en reactores de discos rotatorios bajo das modalidades de operación: continua y secuenciada**. Departamento de Engenharia Química. Instituto de Agroindústria, Universidad de La Frontera, Temuco, 2007.

DELLAGIUSTÍNA, A. **Determinação das concentrações de nitrogênio e fósforo dissolvidos em diferentes locais do Rio Itajaí-açu.** (Dissertação Mestrado em Química Analítica) Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2000.

FATIBELLO-FILHO, O.; SILVA, T. A.; MORAES, F. C.; SITTA, E. **Eletroanálises: Aspectos teóricos e práticos.** São Carlos: EdUFSCAR, 2022.

GERISCHER, H.; MAUERER, A. Untersuchungen zur anodischen oxidation von ammoniak an platin-elektroden. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 25, n. 3, p. 421-433, 1970.

HOANG, A. T.; CHO, Y. B.; KIM, Y. S. A strip array of colorimetric sensors for visualizing a concentration level of gaseous analytes with basicity. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, v. 251, p. 1089–1095. 2017.

HULTH, S.; ALLER, R.C.; CANFIELD, D.E.; DALSGAARD, T.; ENGSTRÖM, P.; GILBERT, F.; SUNDBÄCK, K.; THAMDRUP, B. Nitrogen removal in marine environments: recent findings and future research challenges. *Marine Chemistry*, v. 94, n. 1-4, p. 125-145, 2005.

KIMBLE, K. W.; WALKER, J. P.; FINEGOLD, D. N.; ASHER, S. A. Progress toward the development of a point-of-care photonic crystal ammonia sensor. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 385, p. 678–685. 2006.

KRISHNAM, S. T.; SON, K. H.; KIM, N.; VISWANATH, B.; KIM, S.; AN, J. H. Development of simple and sensitive hydrogel based colorimetric sensor array for the real-time quantification of gaseous ammonia. *Materials Science and Engineering C*, v. 72, p. 583–589. 2017.

KRUPA, S. V. Effects of atmospheric ammonia (NH₃) on terrestrial vegetation: a review. *Environmental Pollution*, v. 124, n. 2, p. 179–221, 2003.

LI, D.; XU, X.; LI, Z.; WANG, T.; WANG, C. Detection methods of ammonia nitrogen in water: A review. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, v. 127, p. 115890, 2020.

LIN, K.; ZHUB, Y.; ZHANG, Y.; LIN, H. Determination of ammonia nitrogen in natural waters: Recent advances and applications. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, v. 24, p. e00073–e00073, 2019.

METCALF, L.; EDDY, H. P.; TCHOBANOGLIOUS, G. **Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse.** v. 4. New York: McGraw-Hil. 1991.

MOREIRA, B. C. S.; TAKEUCHI, R. M.; RICHTER, E. M.; SANTOS, A. L. Desenvolvimento de um sistema de análise por injeção em fluxo utilizando materiais alternativos de baixo custo para fins didáticos. *Química Nova*, v. 37, p. 1566-1572, 2014.

MOREIRA, F. M. S.; SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e bioquímica do solo.** 2ª ed. Lavras: Universidade Federal de Lavras, p. 729, 2006.

NAMES, M. B. Influência da amônia livre na nitrificação parcial em reatores em série anaeróbicos e aeróbicos. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, (Dissertação), p. 83, 2017.

OLIVEIRA, A. C. M. **Desenvolvimento de um sistema miniaturizado para detecção eletroquímica em microvolumes**. 53 f. Monografia de conclusão de curso (Graduação em Química), Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal, Universidade Federal de Uberlândia, Ituiutaba, 2019.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G.; RITTA, A. G. S.; AUCÉLIO, R. Q. Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. *Revista Virtual de Química*, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013.

PAIOLA, I. F.; FARIA, A. C. A.; ARAÚJO, D. A.; TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L. Miniaturização de uma célula eletroquímica em um experimento didático de voltametria cíclica: economizando reagentes e minimizando a geração de resíduos. *Revista Virtual Química*, p.953-973, 2017.

PATTON C. J.; CROUCH, S. R. Spectrophotometric and kinetics investigation of the Berthelot reaction for the determination of ammonia. *Analytical Chemistry*, v. 49(3), p. 464–469.

PHILIPS, A. M. L. **Utilização de reator de biodiscos para tratamento de efluentes com altas concentrações de nitrogênio**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal De Santa Catarina. Florianópolis, 2008.

PRADELA, L. A. F. **Desenvolvimento de dispositivos analíticos baseados em papel usando materiais de custo baixo**. Tese de doutorado (Química) Instituto de Química, Universidade Federal Uberlândia, Uberlândia, 2020.

RANDALL, D. J.; TSUI, N. Ammonia toxicity in fish. *Marine Pollution Bulletin*, v. 45. n. 1-12. p. 17–23. 2002.

SEARLE, P. L. The berthelot or indophenol reaction and its use in the analytical chemistry of nitrogen: A review. *Analyst*, v. 109, p. 549–568. 1984.

SILVA, M. F. C. G. Voltametria Cíclica—aplicações ao estudo de mecanismos de reações induzidas por transferência eletrônica. *Técnicas experimentais*, v. 70, p. 20-6, 1998.

SKOOG, A. G.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 9ª Ed. São Paulo: Cengage Learning, cap. 23, 2015.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª Ed. Porto Alegre: Bookman. cap. 22 e 25, 2002.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; H, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**, Editora Thomson, tradução da 8ª edição, 2006.

SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. *Química Nova*, v. 26, p. 81-89, 2003.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações** v. 17. 2ª ed. São Paulo: Edusp, 2005.

WANG, G.; GAO, J.; SUN, B.; HE, D.; ZHAO, C.; S, H. Enhanced ammonia sensitivity electrochemical sensors based on PtCu alloy nanoparticles in-situ synthesized on carbon cloth electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 922, p. 116721, 2022.

WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. 3ª Ed. New Jersey: Hoboken, 2006.

WANG, J.; DIAO, P. Simultaneous detection of ammonia and nitrate using a modified electrode with two regions. *Microchemical Journal*, v. 154, p. 104649–104649. 2020.

YANG, S.; ZANG, G.; PENG, Q.; FAN, J.; LIU, Y.; ZHANG, G.; ZHANG, Y. In-situ growth of 3D rosette-like copper nanoparticles on carbon cloth for enhanced sensing of ammonia based on copper electrodisolution. *Analytica chimica acta*, v. 1104, p. 60-68, 2020.

ZAAP, E. **Sensor bioinspirado modificado com nanopartículas metálicas estabilizadas em surfactante aplicado à determinação de polifenóis**. (Dissertação de mestrado, Química Analítica). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. p. 79. 2012.

ZHANG, L.; LIU, T.; REN, R.; ZHANG, J.; HE, D.; ZHAO, C.; ZHAO, C. SUO, H. A. In situ synthesis of hierarchical platinum nanosheets-polyaniline array on carbon cloth for electrochemical detection of ammonia. *Journal of hazardous materials*, v. 392, p. 122342, 2020.

ZOPPAS, F. M.; BERNARDES, A. M.; MENEGUZZI, A. Parâmetros operacionais na remoção biológica de nitrogênio de águas por nitrificação e desnitrificação simultânea. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 21. n. 1. p. 29–42. 2016.