

GUILHERME BETTIO BRAGA

**DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE BISMUTO EM SISTEMA AQUOSO
BIFÁSICO E ELABORAÇÃO DE UM ELETRODO DE FILME DE BISMUTO A
PARTIR DE FONTE SECUNDÁRIA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

Orientadora: Maria do Carmo Hespanhol

Coorientadores: Leonardo Luiz Okumura
Tiago Almeida Silva

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2022**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

B813d
2022
Braga, Guilherme Bettio, 1991-
Determinação voltamétrica de bismuto em sistema aquoso
bifásico e elaboração de um eletrodo de filme de bismuto a partir
de fonte secundária: uma proposta de sustentabilidade /
Guilherme Bettio Braga. – Viçosa, MG, 2022.
1 tese eletrônica (85 f.): il. (algumas color.).

Orientador: Maria do Carmo Hespanhol.
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Química, 2022.

Referências bibliográficas: f. 71-85.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2023.075>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Eletroquímica. 2. Sistemas aquosos bifásicos.
3. Química ambiental. 4. Bismuto. I. Hespanhol, Maria do
Carmo, 1966-. II. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em
Agroquímica. III. Título.

CDD 22. ed. 541.37

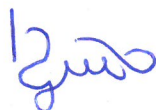
GUILHERME BETTIO BRAGA

**DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE BISMUTO EM SISTEMA AQUOSO
BIFÁSICO E ELABORAÇÃO DE UM ELETRODO DE FILME DE BISMUTO A
PARTIR DE FONTE SECUNDÁRIA**

Tese apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Doctor Scientiae*.

APROVADA: 20 de dezembro de 2022.

Assentimento:



Guilherme Bettio Braga
Autor



Maria do Carmo Hespanhol
Orientadora

*Aos profissionais da ciência e da educação e
suas balbúrdias.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço à comissão orientadora, integrada pelos Professores Maria do Carmo Hespanhol, Leonardo Okumura e Tiago Almeida Silva, pelo apoio intelectual e científico.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química pela estrutura disponibilizada.

Ao Programa de Pós-graduação em Agroquímica pelo suporte administrativo.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pela concessão da bolsa de estudos. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – CAPES/88882.437083/2019-01.

Aos demais órgão de fomento: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo investimento direto e indireto nos projetos desenvolvidos ao longo do doutorado.

Aos membros do Grupo de Pesquisa em Eletroquímica Aplicada (GEAP), em especial a Priscila pela receptividade e apoio.

Aos membros do Grupo de Análises e Educação para a Sustentabilidade (GAES), em especial a Francielle, Thaís, Ueslei, Kaique, Mayara, Danillo, Daliane e Jamille.

RESUMO

BRAGA, Guilherme Bettio, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, dezembro de 2022. **Determinação voltamétrica de bismuto em sistema aquoso bifásico e elaboração de um eletrodo de filme de bismuto a partir de fonte secundária.** Orientadora: Maria do Carmo Hespanhol. Coorientadores: Leonardo Luiz Okumura e Tiago Almeida Silva.

Neste trabalho, é apresentado um desenvolvimento científico envolvendo métodos eletroquímicos de análise e sistema aquoso bifásico (ATPS). Nesse sentido, em um primeiro momento, foi proposto um sensor voltamétrico a base de eletrodo de pasta de carbono (CPE) para determinação de bismuto extraído por sistema aquoso bifásico de liga de BiSn, adotada em válvulas de segurança de botijão de gás. A técnica eletroanalítica de voltametria de redissolução anódica de onda quadrada (SWASV) foi devidamente otimizada de acordo com os processos de deposição e redissolução do metal. O método analítico proposto mostrou-se eficiente para determinar bismuto em ATPS, sendo validado frente a técnica de referência espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS). De forma complementar, a partir do bismuto extraído por ATPS (Bi-ATPS), um eletrodo de filme de bismuto (BiFE) foi elaborado a partir de fonte secundária. Portanto, um material descartado foi reutilizado na elaboração de um sensor eletroquímico com satisfatório desempenho analítico. Como prova de conceito, o eletrodo elaborado foi aplicado na determinação simultânea Cd^{2+} e Pb^{2+} em água de lagoa. A resposta eletroquímica de corrente de pico anódico (I_{pa}), gerada pela SWASV, para um BiFE elaborado por meio de Bi-ATPS mostrou-se similar a um eletrodo elaborado por meio de bismuto proveniente de solução padrão (Bi-PAD). O método analítico proposto apresentou limites de detecção de $0,199 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Cd^{2+}) e $0,126 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Pb^{2+}) e recuperações nas amostras de água próximas 95%. O desempenho analítico verificado enfatiza a viabilidade de combinar a recuperação de materiais descartados no meio ambiente e estratégias eletroquímicas para propor sensores eletroquímicos de valor agregado.

Palavras-chave: Sensor voltamétrico. Fonte secundária. Sistema aquoso bifásico. Voltametria de redissolução anódica. Eletrodo de filme de bismuto.

ABSTRACT

BRAGA, Guilherme Bettio, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, December, 2022. **Voltammetric determination of bismuth in a biphasic aqueous system and development of a bismuth film electrode from a secondary source.** Advisor: Maria do Carmo Hespanhol. Co-advisors: Leonardo Luiz Okumura and Tiago Almeida Silva.

In this work, a scientific development involving electrochemical methods of analysis and aqueous biphasic system (ATPS) is presented. In this sense, at first, a voltammetric sensor based on a carbon paste electrode (CPE) was proposed for the determination of bismuth extracted by a biphasic aqueous system of BiSn alloy, adopted in gas cylinder safety valves. The electroanalytical technique of square wave anodic stripping voltammetry (SWASV) was properly optimized according to the metal deposition and stripping processes. The proposed analytical method proved to be efficient to determine bismuth in ATPS, being validated against the reference technique flame atomic absorption spectrometry (FAAS). Complementarily, from the bismuth extracted by ATPS (Bi-ATPS), a bismuth film electrode (BiFE) was prepared from a secondary source. Therefore, a discarded material was reused in the development of an electrochemical sensor with satisfactory analytical performance. As a proof of concept, the developed electrode was applied in the simultaneous determination of Cd^{2+} and Pb^{2+} in pond water. The electrochemical response of the anodic peak current (I_{pa}), generated by the SWASV, for a BiFE prepared using Bi-ATPS was similar to an electrode prepared using bismuth from a standard solution (Bi-PAD). The proposed analytical method presented detection limits of $0.199 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Cd^{2+}) and $0.126 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Pb^{2+}) and recoveries in water samples close to 95%. The verified analytical performance emphasizes the viability of combining the recovery of discarded materials in the environment and electrochemical strategies.

Keywords: Voltammetric sensor. Secondary source. Biphasic aqueous system. Anode stripping voltammetry. Bismuth film electrode.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Número de publicações científicas de acordo com os termos “ <i>circular economy</i> ”, “ <i>critical metals</i> ”, “ <i>electroanalytical methods</i> ” e “ <i>Waters resources</i> ”	17
Figura 2 - Ilustração do processo de formação do ATPS	20
Figura 3 - Esquema dos componentes de um sensor eletroquímico.....	23
Figura 4 - Sistema eletroquímico: potenciostato/galvanostato, célula eletroquímica e eletrodos de trabalho.....	40
Figura 5 - Voltamogramas de onda quadrada para 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Bi-ATPS ou 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de e Bi-STD em HNO_3 0,5 mol L^{-1} para CPE	46
Figura 6 - Voltamogramas para matriz carbonácea na presença de 8,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Bi-ATPS em solução tampão acetato 0,1 mol L^{-1} pH = 4,4.....	47
Figura 7 - Resposta eletroquímica de 8,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Bi-STD para CPE de acordo com a composição do eletrólito suporte	48
Figura 8 - Resposta eletroquímica de 8,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Bi-STD para CPE em HNO_3 0,5 mol L^{-1} de acordo com o potencial de deposição	50
Figura 9 - Voltamogramas de onda quadrada na presença de 10,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} (1), Cd^{2+} (2), Pb^{2+} (3), e Cu^{2+} (4).....	51
Figura S1 - Voltamogramas empregando CPE na presença de 8,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Bi-STD em HNO_3 0,5 mol L^{-1} para a remoção de gases dissolvidos	54
Figura S2 - Resposta eletroquímica de acordo com o tempo de rotação (deposição) e velocidade de rotação	55
Figura S3 - Curvas de calibração para Bi-ATPS e Bi-STD.....	58
Figura 10 - Voltamogramas cíclicos de 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ Bi-STD e 10 $\mu\text{mol L}^{-1}$ Bi-ATPS em HNO_3 0,50 mol L^{-1} a 30 mV s^{-1} para GCE	60
Figura 11 - Voltamogramas SWASV para GCE, GCE-Bi-STD e GCE-Bi-ATPS na presença de 0,60 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} e 0,40 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Pb^{2+}	61

Figura 12 - Regressão linear de acordo com a relação entre resposta eletroquímica (Ipa) e concentração de Cd ²⁺ ou Pb ²⁺ para Bi _{ATPS} FE	62
Figura 13 - Ipa na presença de Cd ²⁺ e de Pb ²⁺ de acordo com método de preparo do Bi _{ATPS} FE, potencial de deposição, tempo de deposição e rotação.....	63
Figura 14 - Curva analítica para a determinação de Cd ²⁺ e Pb ²⁺	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Íons metálicos extraídos de diferentes amostras por ATPS.....	22
Tabela 2 - BiFE aplicado na quantificação de metal pesado.....	34
Tabela 3 - Reagentes e procedência	37
Tabela 4 - Características da água da lagoa utilizada no experimento	43
Tabela 5 - Parâmetros do método analítico SWASV avaliados.....	44
Tabela 6 - Determinação de Bi^{3+} extraído por ATPS.....	52
Tabela 7 - Comparação do método proposto com a literatura	53
Tabela S1 - Ipa de Bi^{3+} de acordo com amplitude e frequência	57
Tabela S2 - Determinação de Bi^{3+} extraído por ATPS	58
Tabela 8 - Determinação de Cd^{2+} e Pb^{2+} em água.....	67

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
1.1. Contextualização	12
1.1.1. Fonte secundária de recursos e sustentabilidade	12
1.1.2. Contaminação dos recursos hídricos	13
1.1.3 Panorama dos métodos eletroquímicos de análise	15
1.2. Sistema aquoso bifásico.....	17
1.2.1. Química analítica verde e extração líquido-líquido	17
1.2.2. Sistema aquoso bifásico como alternativa verde	18
1.2.3. Sistema aquoso bifásico: termodinâmica e formação de fases.....	18
1.2.4. Sistema aquoso bifásico: mecanismo de fracionamento.....	20
1.2.5. Emprego de copolímeros em sistemas aquosos bifásicos	21
1.2.6. Extração de íons metálicos via sistema aquoso bifásico.....	21
1.3. Sensores eletroquímicos	22
1.3.1. Sensor químico e sensor eletroquímico	22
1.3.2. Composição e funcionamento de um sensor eletroquímico	23
1.3.3 Sensor eletroquímico e técnicas eletroanalíticas	24
1.3.4 Sensores eletroquímicos aplicados em de métodos analíticos	25
1.3.5 Eletrodos quimicamente modificados	26
1.3.6 Eletrodo base e eletrodos de carbono.....	27
1.4. Eletrodo de filme de bismuto	27
1.4.1. Bismuto como alternativa ao mercúrio	27
1.4.2. Preparação do BiFE	28
1.4.3. Aplicação de BiFE na determinação de metais	29
1.5. Metais pesados	30
1.5.1. Metais pesados como elementos potencialmente tóxicos.....	30
1.5.2. Meio ambiente e saúde humana	31
1.5.3. Determinação de cádmio e chumbo em água	33
2. OBJETIVOS	35
2.1. Objetivo geral	35
2.2. Objetivos específicos	35
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
3.1. Reagente e materiais	36

3.2. Instrumentação.....	38
3.3. Célula eletroquímica.....	38
3.4. Eletrodos.....	38
3.5. Extração de bismuto via ATPS.....	40
3.6. Preparo do eletrodo de filme de bismuto.....	41
3.7. Determinação voltamétrica de bismuto em ATPS.....	41
3.8. Determinação voltamétrica de Cd^{2+} e Pb^{2+} em água empregando BiFE.....	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1. Artigo 1: Método alternativo para determinação de bismuto extraído por sistema aquoso bifásico usando voltametria de redissolução anódica.....	45
4.1.1. Perfil voltamétrico.....	45
4.1.2. Comportamento eletroquímico do bismuto nas matrizes de carbono.....	46
4.1.3 Avaliação da composição do eletrólito de suporte.....	48
4.1.4. Avaliação do potencial de deposição.....	49
4.1.5. Avaliação do tempo de deposição.....	51
4.1.6 Validação e aplicação.....	52
4.1.7. Material suplementar.....	54
4.2. Artigo 2: Bismuto extraído de fonte secundária por sistema aquoso bifásico aplicado na elaboração de um eletrodo de filme de bismuto alternativo.....	59
4.2.1. Comportamento eletroquímico do Bi-ATPS.....	59
4.2.2. Efetividade de $Bi_{ATPS}FE$ na lpa de cádmio e chumbo.....	60
4.2.3 Otimização do preparo de $Bi_{ATPS}FE$ para análise voltamétrica.....	62
4.2.4. Validação analítica do método proposto.....	65
4.2.5. Aplicação.....	65
5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS.....	68
6. REFERÊNCIAS.....	71

1. Introdução

1.1 Contextualização

1.1.1 Fonte secundária de recursos e sustentabilidade

A garantia e implementação de formas de consumo e produção sustentáveis estão contempladas no objetivo 12 da agenda 2030 das Organização das Nações Unidas (ONU). No presente documento, os membros parceiros corroboram que a eficiência na gestão de dos recursos naturais compartilhados do planeta é uma etapa essencial para alcançar o desenvolvimento sustentável [1].

O ciclo de vida de um material tem efeitos sociais, ambientais e econômicos. O esgotamento das fontes primárias de recursos é uma das principais razões para o desajuste dos ecossistemas e para os crescentes impactos ambientais negativos. Visto que as fontes de recursos primários são escassas, emerge a necessidade de uma quebra de paradigma, alterando o modelo produtivo vigente baseado na economia linear [1].

Como alternativa viável à economia linear, destaca-se um modelo de consumo e produção pautado por uma economia circular. Nesse modelo, os resíduos gerados ao longo da cadeia produtiva devem ser reinseridos na mesma, afim de mitigar os impactos ambientais causados pela geração de resíduos. Dessa maneira, as fontes secundárias de matéria-prima passam a ter um papel relevante em novo processo de produção e consumo, o que se mostra compatível com o princípio de sustentabilidade dos 3R (reduzir, reutilizar, reciclar) [1].

Já em 2010, a legislação da brasileira sobre gestão de resíduos sólidos (Lei nº 12.305/2010) estabeleceu, dentro da política de resíduos, a promoção e o incentivo à reutilização e à reciclagem como forma de redução da quantidade de resíduos depositados em aterros sanitários. Nesse documento histórico, os resíduos passam a ser tratados como fonte secundárias de recursos, ou seja, uma matéria-prima com potencial reinserção na cadeia produtiva (reutilização e reciclagem) [2].

A economia circular é vista como uma estrutura organizacional para direcionar as atividades econômicas para padrões de produção e consumo que foquem em máxima eficiência sem que haja esgotamento dos recursos, fornecendo, portanto, um modelo sustentável e amigável ao meio ambiente. O conceito de economia circular adveio principalmente da economia ecológica, economia ambiental e ecologia industrial. A eficiência sustentável, proporcionada pela economia circular, pode ser alcançada por meio de modelos produtivos que defendem o uso apropriado, a reutilização e reciclagem das fontes secundárias de matéria-prima [3].

Em uma perspectiva de economia circular, a recuperação de metais a partir de fontes secundárias resulta em conservação das reservas minerais (fonte primária de recursos), menor impacto ambiental, redução na demanda energética e nas emissões de carbono na atmosfera. Como exemplo, até 95% e 85% de energia são economizados ao reciclar, respectivamente, alumínio e cobre em comparação com a produção de minérios primários. Atualmente, 50% dos produtos à base de cobre são provenientes de materiais reciclados [4].

Resíduos sólidos contendo metais são importantes fontes secundárias de metais críticos, sua recuperação a partir dessas fontes secundárias têm se mostrado mais econômica e sustentável em comparação com a extração de minérios [5].

O modelo linear de produção e consumo preconiza a utilização contínua de matérias-primas retiradas do meio ambiente. Dentre as matérias-primas utilizadas na indústria, os metais são elementos-chave na fabricação de um grande número de produtos, cuja fabricação depende da disponibilidade dos metais no meio ambiente. A demanda global por metais aumentou nas últimas décadas, ao passo que as fontes primárias estão escassas ou com baixos teores de metais estratégicos nos minerais [5].

Inserido nessa problemática, o conceito “matéria-prima crítica” é adotado para designar materiais que são de alta relevância industrial e econômica, porém estão disponíveis em quantidades limitadas para a obtenção por meio de processos industriais convencionais. Quando a matéria-prima for um metal, é atribuído a terminologia metal crítico [5].

Os metais críticos são obtidos, em sua maioria, de forma convencional por meio da exploração de jazidas de mineração, contudo as etapas de extração e separação são pouco seletivas, de elevado consumo de energia, pouco eficientes e gera impacto ambiental negativo [5]. Além de haver uma baixa disponibilidade desses metais, a distribuição no mundo é heterogênea, o que limita a capacidade industrial de obtenção desses metais. Há, portanto, uma necessidade emergente de obtenção desses metais escassos de fontes alternativas (como fontes secundárias) por meio de tecnologias sustentáveis [6].

O uso de fontes secundárias ao invés de fontes primárias de metais críticos não se mostra somente uma questão ambiental, mas também uma questão industrial. A mineração não é capaz de suprir toda a demanda crescente por metais críticos, de modo que se faz necessária a busca pela chamada mineração urbana, isto é, gestão dos resíduos sólidos a fim de obtenção de metais escassos [6].

1.1.2 Contaminação dos recursos hídricos

De acordo com a política nacional dos recursos hídricos (PNRH), a água é um bem finito e essencial para a manutenção da vida e do meio ambiente, embora seja um recurso natural vulnerável à ação antrópica. Os usos múltiplos da água contemplam abastecimento público, irrigação, transporte, pesca e geração de energia (hidrelétricas) [7].

Historicamente, a partir da segunda guerra mundial, o mundo experimentou um desenvolvimento industrial acelerado e um crescimento populacional exponencial. Isso acarretou em diferentes problemáticas ambientais, dentre elas a poluição contínua e, por vezes, irreversível dos recursos hídricos [8].

Os impactos ambientais produzidos pela atividade humana sobre os recursos hídricos podem ser classificados em dois tipos: primeiro, o consumo da água em ritmo superior a capacidade de renovação do ambiente aquático; segundo, pela inserção de produtos residuais em quantidades superiores as que podem ser assimiladas pelos ciclos ecológicos. Ademais, o homem introduz poluentes de diferentes toxicidades no meio aquático [9].

No âmbito do uso múltiplo da água, a poluição é um processo de alteração da qualidade do recurso hídrico pela ação de contaminantes bacteriológico e químico, eutrofização e assoreamento. A contaminação da água é originária, majoritariamente, do lançamento de efluentes doméstico e industrial nos corpos d'água, o que caracteriza a poluição dos recursos hídricos como um compilado de processos físico, químico e biológico [9].

Quanto ao impacto da qualidade da água na saúde humana, no Brasil, de acordo com dados levantados pelo Instituto Trata Brasil:

- Em 2020 foram registradas mais de 167 mil internações por doença de veiculação hídrica.
- Em 2020 foram registrados 1.898 óbitos em razão das doenças por veiculação hídrica.
- O valor presente da economia total com a melhoria das condições de saúde da população brasileira entre 2004 e 2016 foi de R\$ 1,7 bilhão, que resultou num ganho anual de R\$ 134 milhões.
- Em 2020, foram totalizados mais de 70 milhões em gastos com internações por doenças de veiculação hídrica no Sistema Único de Saúde (SUS).

Inserido neste contexto, a proteção dos recursos hídricos e o monitoramento dos poluentes aquáticos, de forma a haver água em quantidade suficiente e em qualidade satisfatória, tornam-se umas das demandas ambientais mais relevantes nos últimos anos [10].

1.1.3 Panorama dos métodos eletroquímicos de análise

A química analítica é adotada como uma ferramenta interdisciplinar em análises biotecnológicas, ambientais, farmacêuticas e alimentares. Para tal, faz-se necessário o desenvolvimento de métodos sensíveis e seletivos, isto é, métodos com capacidade de determinação de baixas concentrações do composto de interesse em uma matriz complexa. Portanto, a química analítica é norteada por definição de protocolos que contemplem o preparo da amostra, a identificação do composto de interesse e sua quantificação [11].

No contexto da química analítica, historicamente, as técnicas cromatográficas e as técnicas espectroscópicas ganharam maior notoriedade no desenvolvimento e aplicação de métodos analíticos. Essas técnicas proporcionam ao método proposto robustez, reprodutibilidade e aplicabilidade em diferentes amostras, além de satisfatórios valores de sensibilidade e seletividade [12]. Nas últimas décadas, um conjunto de técnicas que vem ganhando notoriedade, de forma alternativas às técnicas convencionais, é a eletroanalítica [12, 13].

A eletroanalítica é um segmento da química analítica adotada na identificação e quantificação de espécies químicas baseada em fenômenos eletroquímicos. As técnicas eletroanalíticas ou métodos eletroquímicos de análise, a partir da natureza físico-química da interface eletrodo/solução, permitem estabelecer uma relação direta entre a concentração do composto de interesse e uma propriedade elétrica (corrente, potencial, condutividade, carga ou resistência) [14].

Além da aplicabilidade analítica, os métodos eletroquímicos de análise podem ser utilizados na avaliação de processos oxidativo e redutivo, elucidação de mecanismos reacionais, catálise, corrosão e processos adsorptivos [15].

A facilidade em mensurar as propriedades elétricas faz com que a eletroanalítica seja uma ferramenta simples e de fácil operacionalidade. Junto a isso, esta ferramenta confere ao método um custo de análise moderado, elevada sensibilidade, satisfatória capacidade analítica (baixos limites de detecção e quantificação), nível de confiança razoável devido à reprodutibilidade e à repetibilidade das medidas, possibilidade de miniaturização e portabilidade, por se tratar de um sistema eletroquímico simples, e monitoramento em tempo real (online) de espécies químicas [15,16].

A versatilidade das técnicas eletroanalíticas também merece destaque, visto que há a possibilidade de controle das reações na superfície eletródica por meio da manipulação do potencial aplicado à célula eletroquímica e escolha adequada do eletrólito de suporte [16].

Embora haja inúmeras vantagens no emprego das técnicas eletroanalíticas, as limitações observadas na medição da propriedade eletroquímica podem acarretar na dificuldade em estabelecer uma relação com a concentração da espécie química. Isso acaba por colocar os métodos eletroquímicos de análise em desvantagem em relação aos cromatográficos e aos espectroscópicos [17].

Neste contexto, pode ocorrer uma forte interação entre a superfície eletródica e matriz, resultando em passivação do eletrodo e, portanto, perda da resposta eletroquímica ou baixa reprodutibilidade da mesma. A gama de espécies químicas a serem determinadas por métodos eletroquímicos é menos abrangente em relação às técnicas convencionais. Por fim, há uma dificuldade recorrente na elucidação dos processos redox que ocorrem na interface eletrodo/solução, o que vem a dificultar o desenvolvimento e propostas de novos sistemas eletroquímicos [16].

A resposta eletroquímica gerada por um eletrodo, inserido em uma célula eletroquímica, depende fortemente de sua superfície e do material, em que é desejável uma relação sinal/ruído máxima e uma satisfatória reprodutibilidade. Dessa forma, a fim de monitorar a espécie química em solução e obter respostas reprodutíveis, é importante que haja um pré-tratamento da superfície eletródica. Além disso, a escolha do eletrodo de trabalho deve se pautar pelo comportamento eletroquímico da espécie química analisada e das correntes (faradaica e capacitiva) geradas ao longo da medida [18].

Frente às técnicas cromatográficas e às técnicas espectrofotométricas, a eletroanalítica requer etapas mais simplificadas de preparo de amostra, apresenta um custo de análise menor, maior frequência analítica, baixo tempo de análise, capacidade de monitoramento em tempo real da espécie e menor consumo de reagente [19, 20].

Na Figura 1 é apresentado uma série histórica de números de publicações científicas de acordo com termos específicos envolvendo fonte secundária de recursos e sustentabilidade, contaminação dos recursos hídricos e métodos eletroquímicos de análise. O levantamento foi realizado em 19/09/2022 na base de dados “Scopus” para um recorte temporal entre os anos de 2000 e 2021.

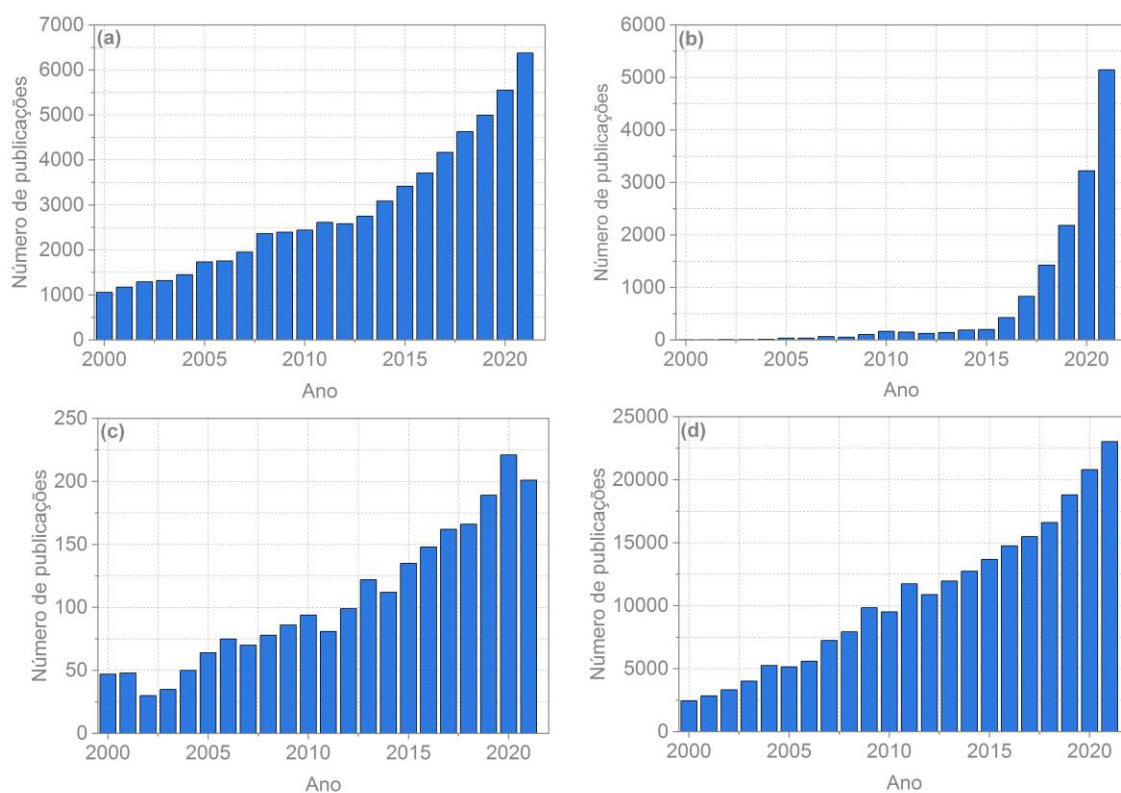


Figura 1. Número de publicações científicas de acordo com os seguintes termos: (a) “*circular economy*”, (b) “*critical metals*”, (c) “*electroanalytical methods*” e (d) “*waters resources*”.
Fonte: próprio autor

Há, portanto, uma tendência de trabalhos científicos na interface entre métodos eletroquímicos de análise, recursos hídricos e economia circular. Tal observação implica na necessidade de desenvolvimento técnico-científico voltado para mitigação de impactos ambientais e/ou sustentabilidade.

1.2 Sistema aquoso bifásico

1.2.1 Química analítica verde e extração líquido-líquido

Muito além do desenvolvimento de métodos analíticos sensíveis e seletivos, em Química Analítica, há uma tendência, recente, de criação de protocolos de análise mais seguros e ambientalmente amigáveis. Na chamada “*Green Analytical Chemistry*”, tem-se como objetivo a adoção de procedimentos verdes e a redução de riscos ambientais e riscos à saúde humana [21].

A extração líquido-líquido convencional é amplamente adotada na separação e pré-concentração de biomoléculas e na recuperação de íon metálicos [22]. A possibilidade de utilização de diferentes solventes, agentes extratores e fases aquosas torna a extração convencional uma ferramenta de separação seletiva com favoráveis características: satisfatória eficiência, capacidade de adaptação da metodologia à diferentes solutos e uma favorável cinética de separação [23].

Inerente a estas vantagens, a extração líquido-líquido convencional adota uma gama de solventes tóxicos, inflamáveis e voláteis, necessitam de um consumo elevado de solvente e agente extrator, uma elevada demanda energética, além de um custo considerável para maioria dos procedimentos. Com isso, a extração líquido-líquido enfrenta limitações quanto a questões ambientais e econômicas [24 4].

1.2.2 Sistema aquoso bifásico como alternativa verde

A partir do avanço na implementação dos princípios de química verde nos processos químicos, houve um recente aumento de pesquisas envolvendo Sistema Aquoso Bifásico (ATPS; do inglês “*Aqueous Two-Phase System*”) como alternativa à extração líquido-líquido convencional [25]. Essa ferramenta possibilitou a redução significativa do uso de compostos orgânicos e solventes orgânicos voláteis nos processos químicos de extração líquido-líquido, além de propiciar uma geração mínima de resíduos e baixo consumo energético. Tais vantagens são aliadas a uma máxima eficiência de extração e pré-concentração das espécies químicas [26].

O ATPS também vem sendo utilizado como “*clean-up*” no preparo de amostras para diferentes análises químicas, removendo parcialmente da espécie química de interesse impurezas e substratos das amostras [27]. O ATPS é considerado uma plataforma limpa e biocompatível para o isolamento e purificação de múltiplos compostos biológicos [28].

O primeiro relato acerca dos ATPS's data de 1896. Na ocasião, Martinus Willem Beijerinck notou a formação de um sistema ao misturar uma solução aquosa de amido e gelatina. Os avanços científicos envolvendo ATPS vieram em 1986 com o bioquímico sueco Per-Åke Albertsson, em que foi feita a partição de partículas celulares e macromoléculas. A utilização do ATPS como estratégia de extração e recuperação de íon metálicos teve início em 1984 por Zvarova e colaboradores [29].

1.2.3 Sistema aquoso bifásico: termodinâmica e formação de fases

Um ATPS é um sistema de duas fases imiscíveis formado por uma mistura de dois polímeros estruturalmente distintos ou por uma mistura de eletrólito e polímero. Para ambos os

sistemas, a água é utilizada como solvente [30]. Devido ao seu comportamento físico-químico, o ATPS é empregado como uma técnica de fracionamento líquido-líquido [31].

Em condições termodinâmicas críticas (faixa específica de temperatura, pressão e composição dos componentes), há formação espontânea de uma fase superior e uma fase inferior [32]. Em ambas as fases, a água é o constituinte majoritário, fornecendo assim um ambiente em equilíbrio de distribuição e de baixa tensão interfacial para o fracionamento do analito (espécie química a ser determinada em uma amostra) [33].

A variação da energia livre de Gibbs da mistura formadora do ATPS ($\Delta_{\text{mix}}G$) está associada às interações das espécies químicas e dos componentes do ATPS. Dessa forma, quando a condição $\Delta_{\text{mix}}G < 0$ não é atingida, termodinamicamente, a mistura busca atingir um valor de $\Delta_{\text{mix}}G$ mínimo, o que resulta na formação de duas fases [34]. Matematicamente, o processo de formação das fases de um ATPS é regido pela seguinte equação fundamental da termodinâmica:

$$\Delta_{\text{mix}}G = \Delta_{\text{mix}}H - T \times \Delta_{\text{mix}}S \quad (1)$$

$\Delta_{\text{mix}}G$ é a variação da energia livre de Gibbs da mistura;

$\Delta_{\text{mix}}H$ é a variação da entalpia da mistura;

T é a temperatura;

$\Delta_{\text{mix}}S$ é a variação da entropia da mistura.

Para um ATPS hipotético de polímero/eletrólito (Figura 2), após a mistura atingir o equilíbrio termodinâmico, é observada a formação do sistema pela completa separação das fases [35]. O ATPS em questão normalmente possui uma fase superior rica em polímero (fase de extração) e uma fase inferior rica em íons, sendo que ambas as fases são aquosas. O ATPS polímero/eletrólito é o mais utilizado no fracionamento líquido-líquido, o qual é representado na Figura 2 na separação de um analito de demais espécies da amostra [36].

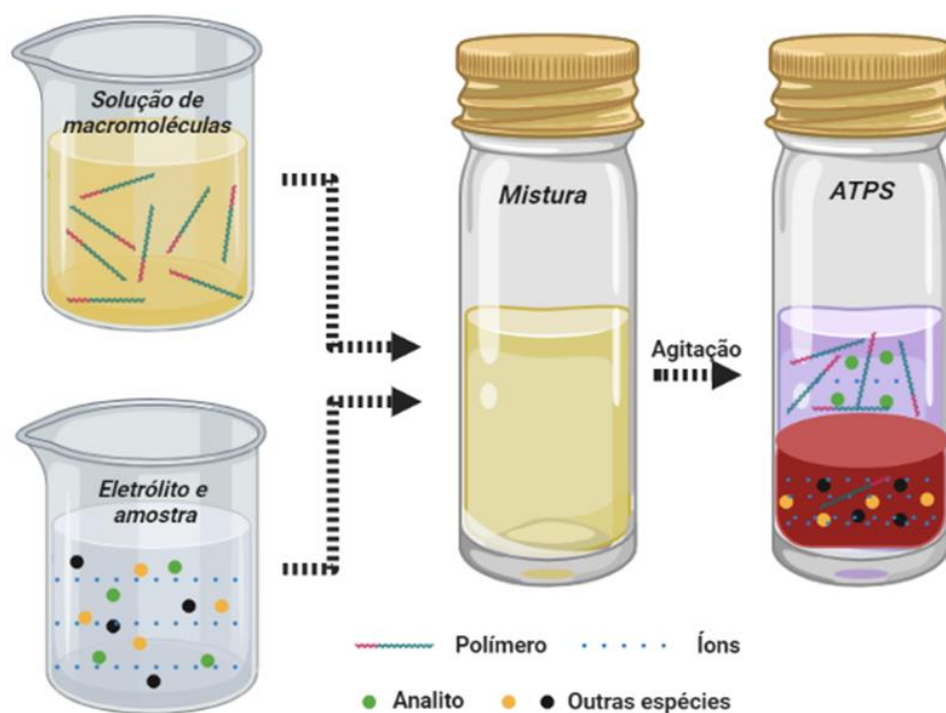


Figura 2. Ilustração do processo de formação do ATPS. Fonte: próprio autor.

1.2.4 Sistema aquoso bifásico: mecanismo de fracionamento

O ATPS pode ser interpretado do ponto de vista termodinâmico por meio de um diagrama de fases, no qual é exibido a composição do sistema bifásico formado. A partir de valores de porcentagem em massa, é expressa a concentração dos componentes (polímero, eletrólito, copolímero e líquido iônico) na fase superior e na fase inferior. Em geral, para um ATPS polímero/eletrólito, a porcentagem em massa do polímero é fixada no eixo vertical, ao passo que a porcentagem em massa do eletrólito é fixada no eixo horizontal do diagrama [37].

O mecanismo de fracionamento que ocorre no ATPS é dependente de diferentes interações físico-químicas entre as espécies químicas e os componentes das fases do ATPS. Além dos efeitos conformacional e estérico, interações (Van der Waals, ligação de hidrogênio, eletrostáticas, hidrofóbicas, afinidade bioquímica) entre os componentes da fase e as espécies químicas da amostra contribuem para o fracionamento do analito. O fracionamento líquido-líquido no ATPS é notado através da distribuição seletiva das espécies ao longo das fases superior e inferior [38].

A separação de fases em um ATPS costuma ser afetada pela concentração, peso molecular e tamanho do polímero, temperatura, tipo de íons, pH e comprimento da linha de amarração do diagrama de fases [33]. Em relação, especificamente, ao analito, fatores como hidrofobicidade,

peso e estrutura molecular, e carga eletroquímica superficial influenciam nas interações entre o analito e os componentes do ATPS, o que corrobora no fracionamento [39].

A principal desvantagem do ATPS, principalmente os compostos de polímero/polímero ou polímero/sal, é a acumulação das espécies químicas na fase rica em polímero ou na fase rica em íons, ambas levando a dificuldades nas etapas de purificação e recuperação subsequentes. Sendo assim, esses sistemas exigem operações adicionais e complicadas para remover os componentes formadores da fase do analito [40].

1.2.5 Emprego de copolímeros em sistemas aquosos bifásicos

Em busca de extrações mais eficientes e seletivas, os copolímeros foram inseridos como novos componentes de ATPS. Em condições termodinâmicas favoráveis (temperatura, pressão e concentração), os copolímeros têm a capacidade de formação de micelas, sendo observado aglomerados esféricos, cilíndricos ou lamelares [41].

Para que ocorra a formação das micelas e conseqüentemente a separação das fases do ATPS, o copolímero componente do sistema deve ter concentração crítica, atingindo assim a chamada concentração micelar crítica [32].

A hidrofobicidade do copolímero influencia na formação da micela, visto que o copolímero, em sua estrutura molecular, apresenta uma região hidrofílica e outra hidrofóbica. Nesse sentido, o agregado formado no ATPS tem um núcleo hidrofóbico interno que interage com o analito, e uma coroa hidrofílica que interage com o meio aquoso do sistema [42].

1.2.6 Extração de íons metálicos via sistema aquoso bifásico

Embora a maioria dos estudos acerca do fracionamento de íon metálicos seja adotando o ATPS composto por poli (óxido de etileno) (POE) e ânions inorgânicos, a descoberta do copolímero tribloco abriu novas perspectivas para extração de íons metálicos por meio de ATPS [33]. Na Tabela 1 há um levantamento bibliográfico dos principais trabalhos científicos de ATPS aplicados na extração de íons metálicos.

As extrações de íons metálicos envolvendo ATPS são classificadas em (1) extração empregando um agente extrator solúvel em água; (2) extração de complexos metálicos de ânions inorgânicos e (3) extração pela fase polimérica sem o uso de agente extrator [43].

Tabela 1. Íons metálicos extraídos de diferentes amostras por ATPS de acordo com a eficiência de extração.

Íon metálico	Composição do ATPS	Agente extrator	Amostra	Eficiência (%)	Ref
La	PEG 1500 + LiSO ₄ + H ₂ O	1,10-fenantrolina	Bateria Ni-MH	99,5	[44]
Nd	Exxsol D80 + H ₂ O	PC88 A	Lixiviado sintético	64,0	[45]
Y	L64 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O	Cyanex 272	Lâmpada fluorescente	96,0	[46]
Ca	L64 + Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ + H ₂ O	1N2N	Solução de Ca ²⁺ + Mg ²⁺ + Ni ²⁺	100,0	[47]
Cu	L35 + MgSO ₄ + H ₂ O	PAN	Minério	90,4	[48]
Co	L35 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O	1N2N	Solução de Cd ²⁺ + Zn ²⁺ + Fe ³⁺ + Co ²⁺	100,0	[49]
Zn	L64 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O	Ditizona	Resíduo de bateria	100,0	[50]
Mn	L64 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O	Ditizona	Resíduo de bateria	100,0	[50]
Zn	L64 + Na ₂ SO ₄ + H ₂ O	-	Óleo lubrificante	100,0	[51]
Ag	L64 + MgSO ₄ + H ₂ O	SCN ⁻	Resíduo eletrônico	99,8	[52]
Au	PEG 1500 + (NH ₄) ₂ SO ₄ + H ₂ O	Cl ⁻	Resíduo eletrônico	98,0	[53]
Bi	L35 + NH ₄ NO ₃ + H ₂ O	-	Liga Bi-Sn	94,7	[54]

1.3 Sensores eletroquímicos

1.3.1 Sensor químico e sensor eletroquímico

Um sensor é um dispositivo que responde a um estímulo físico (calor, luz, som, pressão, magnetismo ou movimento), resultando em uma transmissão de um sinal mensurável, o que pode ser relacionado a uma propriedade intrínseca do material constituinte. O sensor químico, em particular, é aquele capaz de detectar um evento químico e traduzi-lo em sinal mensurável [55].

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) define um sensor químico como: “dispositivo que transforma informações químicas, desde a concentração de um componente específico da amostra até a análise da composição total, em um sinal analiticamente útil”. Quando o sensor químico está associado a processos eletroquímicos de transdução do sinal químico, passa a ser denominado sensor eletroquímico [56].

1.3.2 Composição e funcionamento de um sensor eletroquímico

Os sensores eletroquímicos são formados por três componentes básicos: a unidade reconhecedora de evento químico (*reconhecedor*), a unidade de transdução do sinal químico (*transdutor*) e a unidade de comunicação do sinal mensurável (*comunicador*) [57]. Caso a unidade reconhecedora seja um material biológico, o sensor eletroquímico é dito biossensor [58]. Na Figura 3 há a representação esquemática das unidades de um sensor eletroquímico e seu funcionamento para a obtenção de informações analíticas.

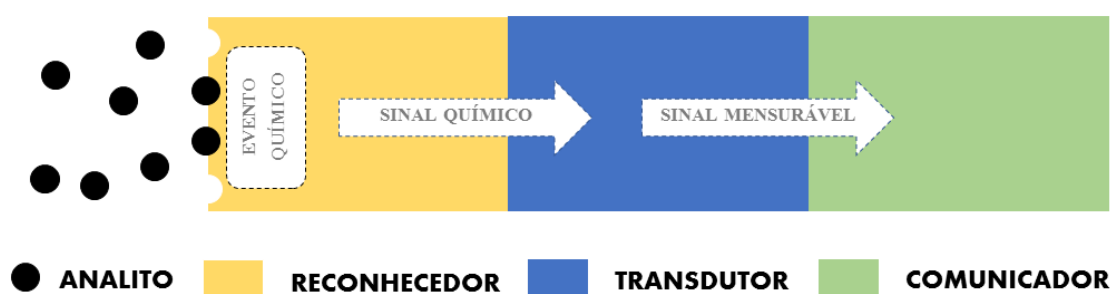


Figura 3. Esquema dos componentes de um sensor eletroquímico e seu mecanismo de resposta eletroquímica. Fonte: próprio autor.

O reconhecedor é formado por uma membrana que está em contato com o seio da solução, na qual estão contidas espécies químicas: analito e demais espécies da amostra. Tal membrana tem a capacidade de reconhecer seletivamente o analito, o que propicia a transformação da concentração do analito em sinal químico. A principal função do reconhecedor é fornecer alta seletividade na presença de espécies químicas potencialmente interferentes [59, 60].

O transdutor desempenha a função de converter o sinal químico, advindo a resposta à concentração do analito, em sinal elétrico (sinal mensurável). A transdução se dá pelo estímulo específico de regiões do material que compõe o transdutor, o que produz um impulso elétrico. O comunicador amplifica o sinal mensurável e o transporta até o instrumento de medida [59, 60].

O reconhecedor, junto ao transdutor, torna o sensor eletroquímico um dispositivo capaz de mensurar e discriminar a resposta do analito em relação as demais espécies do seio da solução. Nesse sentido um sensor eletroquímico ideal deve contemplar as seguintes características [61]:

- Seletividade para espécie eletroativa
- Sensibilidade para a variação da concentração do analito
- Rápida geração de sinal químico e sinal mensurável
- Longo tempo de vida útil
- Baixo custo de fabricação
- Miniaturização

1.3.3 Sensor eletroquímico e técnicas eletroanalíticas

Os sensores eletroquímicos podem gerar diferentes sinais elétricos: potencial, corrente, carga ou resistividade. De acordo com a natureza elétrica do sinal mensurável monitorado, há a classificação dos sensores eletroquímicos em potenciométricos, coulométricos, amperométricos e voltamétricos [55].

Atualmente, amperometria e voltametria são as técnicas eletroquímicas mais atrativas no que se refere ao desenvolvimento de protocolos de análise. Entre as técnicas de voltametria, a voltametria cíclica e a voltametria de varredura linear são duas técnicas de fácil operação. De forma complementar, a voltametria de onda quadrada (SWV do inglês “*Square-Wave Voltammetry*”) e voltametria de pulso diferencial (DPV do inglês “*Differential Pulse Voltammetry*”) são duas técnicas que podem proporcionar maior sensibilidade com a otimização de diferentes parâmetros. As chamadas técnicas de pulso (SWV; DPV) podem ainda ser associadas a processos de redissolução [62].

A voltametria é uma técnica eletroquímica em que as informações qualitativas ou quantitativas de uma espécie química são obtidas em uma curva corrente versus potencial, chamada de voltamograma. Na forma de varredura, o potencial é aplicado entre os eletrodos da célula eletroquímica e sofre variação a uma velocidade constante em função do tempo. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente. As células eletroquímicas

utilizadas na voltametria são do tipo eletrolítica e podem ser compostas por dois ou três eletrodos [63].

A voltametria de redissolução anódica (ASV, do inglês “*Anodic Stripping Voltammetry*”) é considerada uma das ferramentas mais poderosas na determinação de espécies em nível de traço, principalmente metais. A alta sensibilidade da voltametria de redissolução anódica contribui para que os métodos voltamétricos atinjam baixos limites de detecção, o que é atribuído à associação de uma etapa de acumulação da espécie eletroativa, na superfície do eletrodo de trabalho, com a etapa de redissolução da espécie e medição do sinal eletroquímico [64].

As técnicas eletroquímicas têm ganhado significativa atenção dos pesquisadores para a determinação de compostos de interesse biológico, ambiental, farmacêutico e alimentício devido à sua alta sensibilidade, seletividade, simplicidade, robustez, reprodutibilidade e baixo custo que os sensores eletroquímicos proporcionam ao método analítico [65]. Ademais, esses dispositivos de análise não necessitam da adição contínua de reagentes para a operação, possibilitando, assim, o monitoramento contínuo do analito de forma confiável [66].

1.3.4 Sensores eletroquímicos aplicados no desenvolvimento de métodos analíticos

Em um contexto de desenvolvimento de métodos eletroquímicos de análise para a determinação de relevantes espécies químicas em baixas concentrações, a aplicabilidade destes dispositivos viabiliza a coleta de dados com alteração e manipulação mínima das amostras, acarretando em uma correlação das informações com outros parâmetros no ambiente de análise [67].

As metodologias analíticas baseadas em sensores eletroquímicos podem se sobressair às demais não só pela sensibilidade elevada e seletividade, mas também pela obtenção de respostas analíticas em tempo real no local da análise, e possibilidade de miniaturização e portabilidade, em que tais vantagens descartam qualquer pré-tratamento da amostra [60, 68].

Com base em um sistema eletroquímico de três eletrodos (trabalho, referência e auxiliar), a partir da reação de oxirredução do analito dissolvido no eletrólito, é possível, por meio dos sensores eletroquímicos, determinar a concentração do analito por meio da medição da corrente no eletrodo de trabalho. A resposta eletroquímica é, geralmente, linear e proporcional à concentração do analito [69].

Neste sistema eletroquímico, os sensores eletroquímicos fazem uso dos eletrodos como dispositivo transdutor de sinal. A utilização de eletrodos na sua forma original, sem agregar nenhum outro componente, limita seu uso por motivos de sensibilidade, seletividade e

reprodutibilidade [70]. Dessa forma, pensando na melhoria das características dos sensores eletroquímicos, surgiram os Eletrodos Quimicamente Modificados (EQM) [71].

1.3.5 Eletrodos quimicamente modificados

Em medições eletroquímicas, a resposta está associada a processos eletródicos que ocorrem na interface eletrodo/solução [71]. Nas técnicas eletroanalíticas que utilizam corrente como sinal mensurável, a corrente monitorada apresenta um componente faradaico, o qual é relacionado a concentração do analito, e um componente capacitivo, o qual está associado a mudanças da capacitância da dupla camada elétrica durante variações de potencial [72].

A determinação, em baixas concentrações da espécie eletroativa, pode ser alcançada pelo aumento da contribuição faradaica em detrimento da contribuição capacitiva. Dessa forma, o método analítico passa a ser mais sensível, de forma a quantificar baixas concentrações de forma confiável e reprodutível. O emprego de EQM em métodos eletroquímicos de análise contribuem para uma maior resposta baseada em processos faradaicos [60, 69].

No panorama dos métodos eletroquímicos de análise, a modificação química de eletrodos tornou-se bastante recorrente para otimização de métodos analíticos [73]. A modificação é efetuada pelo acoplamento de um modificador químico à superfície de um eletrodo de acordo com propriedades analíticas desejadas. A elaboração de um EQM pode intensificar a sensibilidade e seletividade do método proposto em relação ao método adotando eletrodo não modificado [74].

O termo EQM foi inicialmente utilizado na década de 70 por Murray e colaboradores com o intuito de designar eletrodos com espécies quimicamente ativas imobilizadas na superfície de um eletrodo base. Os constituintes de um EQM são basicamente o modificador químico e o eletrodo base, o qual atua como transdutor [71, 75].

O modificador é uma espécie química, em contato com o seio da solução, que desempenha a função de pré-estabelecer e controlar a interface eletrodo/solução. Portanto, grandezas termodinâmicas de superfície são controladas com intuito de alterar a reatividade a partir da interação do modificador com a espécie eletroativa. Por consequência, é esperado que, em relação ao eletrodo base, o EQM gere uma amplificação ou surgimento de resposta eletroquímica [76].

1.3.6 Eletrodo base e eletrodos de carbono

A escolha do material do eletrodo base é um ponto crucial para a elaboração do EQM, visto que este deve apresentar características eletroquímicas apropriadas e ser adequado para a imobilização do modificador na superfície. Entre os diversos materiais utilizados como eletrodo

base destacam-se: ouro, platina, carbono vítreo, mercúrio na forma de filme, fibras de carbono e pasta de carbono [73, 77].

O carbono tem sido usado como material de eletrodo desde Michael Faraday, com ou sem modificação adicional. A invenção do eletrodo de pasta de carbono por Adams em 1958, acompanhada pela introdução de grafite, grafite pirolítico e carbono vítreo revolucionou a eletroquímica analítica. Os eletrodos a base de carbono demonstram inércia química e podem ser aplicados para a determinação numa ampla faixa de potencial. Eles são construídos a partir de materiais heterogêneos e homogêneos, o que proporciona uma química de superfície estratégica devido à presença de vários grupos funcionais [78, 79].

1.4 Eletrodo de filme de bismuto

1.4.1 Bismuto como alternativa ao mercúrio

O eletrodo de filme de bismuto (BiFE) é um eletrodo quimicamente modificado formado por uma fina camada de bismuto metálico depositada na superfície de um substrato condutor. O filme de bismuto atua como um modificador, que altera a interface eletrodo/solução em comparação com o eletrodo não modificado. Nesse sentido, é esperado que haja uma maior interação entre a espécie eletroativa e a superfície do eletrodo, propiciando detecções a baixas concentrações (10^{-6} - 10^{-9} mol L⁻¹) [80, 81].

Desde a invenção da polarografia por Heyrovsky, o mercúrio tem sido o material mais adotado em eletroanálises. Introduzido no início dos anos 2000, o BiFE surgiu como uma alternativa aos já consolidados eletrodos de mercúrio: eletrodo gotejante de mercúrio e eletrodo de filme de mercúrio [82].

O bismuto, na forma de filme, apresentava desempenho eletroquímico comparável ao mercúrio devido à ampla faixa de potencial de trabalho, baixa corrente residual, estabilidade mecânica, baixa influência do oxigênio dissolvido no eletrólito e capacidade analítica para determinação de metais e compostos orgânicos [83].

Embora os eletrodos de mercúrio contribuam para um apreciável desempenho analítico, há uma grande preocupação ambiental causada pela elevada toxicidade do mercúrio e seus sais utilizados no preparo desses eletrodos. Ademais, as análises envolvendo os eletrodos de mercúrio são capazes de gerar resíduos impactantes ao meio ambiente e à saúde humana [84].

O BiFE ganhou notoriedade por ser amigável ao meio ambiente, uma vez que a toxicidade do bismuto e seus íons é insignificante, e ter desempenho analítico comparável aos já

consolidados eletrodos de mercúrio. Portanto, é razoável a diminuição do uso de eletrodos de mercúrio em eletroanálises nos últimos anos [85].

Os eletrodos base (substrato) para a formação do filme de bismuto são aqueles empregados também no eletrodo de filme de mercúrio: cobre, ouro, eletrodo de pasta de carbono, eletrodo impresso de carbono e eletrodo de carbono vítreo. Esse último é o mais empregado para BiFE por ser quimicamente inerte, apresentar baixa corrente de fundo, baixa porosidade e disponibilizar sítios de formação do filme metálico [86].

1.4.2 Preparação do BiFE

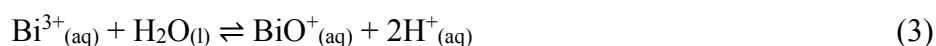
A preparação do BiFE é realizada por meio da aplicação de um potencial controlado durante um intervalo de tempo a fim de eletrodepositar bismuto na superfície do eletrodo (substrato) até a formação de um filme fino e eletroquimicamente estável [83]. Dessa maneira, o íon bismuto (Bi^{3+}) é reduzido na superfície do eletrodo a bismuto metálico (Bi^0), conforme a equação [83]:



Termodinamicamente, a formação de um filme fino na superfície do eletrodo (substrato) se dá em duas etapas: nucleação e crescimento. O potencial aplicado produz pequenos agregados de bismuto metálico (núcleo), ao longo do tempo de deposição, esses núcleos vão crescendo até a formação de filme na superfície do eletrodo [87].

A formação do filme de bismuto ocorre em condições experimentais favoráveis, sendo necessário o controle de parâmetros como potencial de deposição, tempo de deposição, composição e pH do eletrólito de suporte, substrato e velocidade de agitação. O rigoroso controle desses parâmetros favorece o crescimento do filme de bismuto e conseqüentemente o preparo de um BiFE de satisfatória reprodutibilidade [85].

O equilíbrio químico envolvido na disponibilidade de bismuto no eletrólito para a formação do BiFE é aquele representado pela hidrólise do íon bismuto (Bi^{3+}) gerando bismutílica (BiO^+), conforme a equação 3 [87]:



O meio ácido mantém o equilíbrio deslocado para a esquerda, o que acarreta em uma maior disponibilidade de Bi^{3+} para a eletrodeposição superfície do eletrodo. Em meio neutro ou meio básico, a disponibilidade de Bi^{3+} é menor devido ao equilíbrio mais deslocado para direita.

Em condições de pH ainda mais elevado, pode ocorrer a formação de hidroxocomplexos de bismuto, como o $\text{Bi}(\text{OH})_4^-$ [87].

O procedimento experimental para a preparação do BiFE pode ser feito por dois métodos: *in situ* ou *ex situ*. O método *in situ* é caracterizado pela formação do filme diretamente na célula eletroquímica de análise, ou seja, o bismuto é depositado juntamente com o analito. Por outro lado, o método *ex situ* é caracterizado pelo uso de uma célula eletroquímica exclusiva para a formação do filme de bismuto. Em uma segunda etapa de análise, o BiFE preparado é inserido em uma célula eletroquímica exclusiva para a determinação dos analitos [85].

No BiFE preparado *in situ*, o Bi^{3+} é adicionado em excesso em relação a concentração do analito, dessa maneira o bismuto é depositado na superfície do eletrodo simultaneamente ao analito. O potencial aplicado deve ser suficientemente negativo para a redução do Bi^{3+} (formação de um filme fino) e deposição do analito na superfície do eletrodo. A varredura de potencial anódica, após o processo de eletrodeposição, gera uma resposta eletroquímica acentuada que pode ser relacionada à concentração do analito [85].

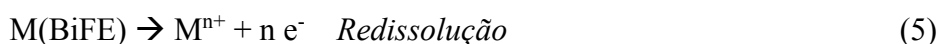
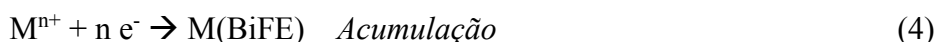
No BiFE preparado *ex situ*, a célula de eletrodeposição apresenta uma concentração de Bi^{3+} suficiente para a formação de um filme homogêneo estável. Junto dos parâmetros de formação do filme, no método *ex situ* é possível o controle das camadas de Bi^0 depositadas no substrato de forma independente do analito determinado. A redução do Bi^{3+} sobre a superfície do eletrodo ocorre com a aplicação de um potencial mais negativo que o potencial de redução do bismuto, o qual pode ser influenciado pelo eletrólito e o eletrodo da célula eletroquímica adotada [85].

Um método menos usual no preparo de BiFE é por meio da incorporação de um composto a base de bismuto, em geral o óxido de bismuto (Bi_2O_3), em uma pasta de carbono. O eletrodo de pasta de carbono confeccionado constituído de Bi_2O_3 é submetido a um potencial negativo a fim de reduzir o Bi^{3+} da pasta a Bi^0 , o que produz um filme metálico na superfície do eletrodo [85].

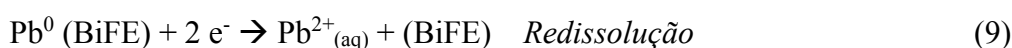
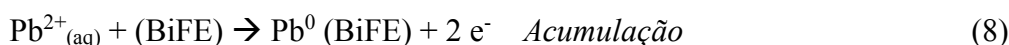
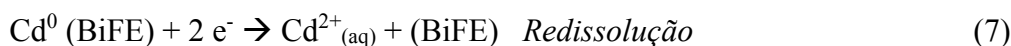
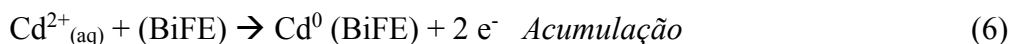
1.4.3 Aplicação de BiFE na determinação de metais

O BiFE combinado a técnica de ASV mostra-se uma relevante ferramenta analítica para a determinação de metais em níveis traços. A capacidade de pré-concentração fornecido pela técnica e a forte interação entre o filme de bismuto e o metal analisado proporcionam ao método analítico uma satisfatória capacidade analítica, atingindo elevada sensibilidade e seletividade [88]. Apesar da aplicabilidade do BiFE ser maior na determinação de metais, há relatos desse tipo de eletrodo adotado para a determinação de compostos orgânicos [89].

Independentemente do método de preparo do eletrodo (*ex situ* ou *in situ*), para a determinação de um metal, é aplicado um potencial mais negativo que o potencial de redução do metal para que ocorra uma acumulação na superfície do eletrodo. Em seguida, uma varredura de potencial gera uma resposta eletroquímica [90]. O mecanismo de reação para a determinação de metais envolvendo ASV e BiFE é equacionado a seguir [91]:



Para a determinação de Cd^{2+} e Pb^{2+} por ASV empregando BiFE, inicialmente ocorre acumulação dos analitos na superfície do eletrodo. A acumulação se dá pela redução dos metais, podendo ser considerada uma etapa de pré-concentração. Após a etapa de pré-concentração, os analitos são redissolvidos no eletrólito devido a oxidação dos metais anteriormente reduzidos. O mecanismo de acumulação e redissolução para cádmio e chumbo é dado pelas seguintes equações [87]:



Na Tabela 2 (página 34) é exibido um levantamento bibliográfico de diferentes BiFE assim como o método de preparo.

1.5 Metais pesados

1.5.1 Metais pesados como elementos potencialmente tóxicos

O rápido desenvolvimento econômico, urbanização intensa e crescimento populacional ocasionaram uma maior ocorrência de elementos potencialmente tóxicos. Essa terminologia engloba substâncias químicas que ocorrem naturalmente no meio ambiente (água, ar, solo), porém têm sua concentração aumentada para limites impactantes ao meio ambiente e à saúde humana. Esse aumento de concentração é atribuído às atividades antropogênicas [92].

Os chamados metais pesados são incluídos na terminologia “elementos potencialmente tóxicos”, contudo o termo “metal pesado”, apesar de ser muito usual no que concerne à poluição

de recursos hídricos, vêm sendo menos adotado. Por fim, “metal pesado” busca designar metais que causam poluição ambiental e são de elevada toxicidade. Os metais pesados são elementos potencialmente tóxicos [93].

Os impactos ambientais negativos e problemas de saúde pública, decorrentes do descarte inadequado e da falta de tratamentos de efluentes, fizeram com que fatores ambientais e toxicológicos fossem associados à definição de “metal pesado” [94].

Metal pesado, por definição, é a substância com caráter metálico que apresenta massa atômica variando entre 63,5 e 200,6 g, massa específica superior a 5 g mL^{-1} e seja potencialmente tóxico em níveis traços (baixa concentração) [95].

Existem certos metais essenciais para os processos bioquímicos de animais e plantas que podem ser tratados como metais pesados, contudo, em baixas concentrações, não apresentam apreciável toxicidade; tais como manganês, cobalto, ferro, zinco e cobre. A extensão da toxicidade do metal, seja ele essencial ou não essencial, depende da via de exposição, tempo de exposição e concentração. A partir desses fatores, estima-se o grau de toxicidade: agudo ou crônico [93, 96].

Alguns metais pesados (mercúrio, cádmio e chumbo) são considerados não essenciais, pois não apresentam qualquer função biológica em organismos vivos, além de serem caracterizados por uma considerável toxicidade. Mesmo em concentrações muito baixas podem causar danos ao metabolismo do homem e demais animais [97].

1.5.2 Meio ambiente e saúde humana

Resíduos orgânicos depositados no meio ambiente passam por uma degradação natural por meio de atividades microbianas, o que faz com que o meio ambiente, inicialmente poluído, seja restaurado a condições ambientais favoráveis para a biota. No que se refere aos metais pesados, o meio ambiente não tem essa capacidade restauradora, ou seja, esse tipo de poluente não é assimilado e degradado naturalmente. Ademais, os metais pesados inativam a ação de micro-organismos sobre a matéria orgânica, o que, por consequência, pode intensificar o processo de eutrofização do corpo d'água [98].

Os metais pesados são considerados não biodegradáveis, portanto, não podem ser extraídos ou desativados por meio de processos biológicos. Esses metais permanecem por muito tempo no ecossistema, após qualquer forma de inserção no meio ambiente, o que os caracterizam como ambientalmente persistente [96].

Além de serem não biodegradáveis e ambientalmente persistentes, os metais pesados apresentam uma capacidade bioquímica de integrar os organismos vivos do meio aquático,

podendo se acumular no tecido animal. Dessa maneira, os metais pesados são bioacumulativos. Por consequência, os metais pesados podem se perpetuar por toda a cadeia alimentar, atingido até mesmo o homem [99].

Além da ocorrência em organismos (bioacumulação), os metais pesados, no ambiente aquático, podem ser observados na forma iônica livre, através de complexos orgânico ou inorgânico, incorporado a minerais e incorporado à matéria orgânica. Comumente, esses poluentes são facilmente adsorvidos em sedimentos e matéria orgânicas presentes nos corpos d'água, o que dificulta a degradação ou retirada do meio [98-100].

Cádmio e chumbo, por estarem mais associados às atividades antropogênicas, são metais pesados de maior ocorrência em ambientes aquáticos. Com isso, junto a elevada toxicidade, mesmo em níveis traços, esses elementos representam um risco à saúde humana e meio ambiente. Cádmio e chumbo competem com sítios de ligação de metais essenciais, causando efeitos deletérios a plantas e animais [101].

As principais fontes de introdução de cádmio e chumbo nos recursos hídricos são os efluentes industriais, a atividade agrícola e a mineração. A contaminação da água pelas formas iônicas desses metais (Cd^{2+} ; Pb^{2+}) pode ocasionar comprometimento do desenvolvimento de plantas, afetando o processo de fotossíntese e a fase de germinação. Já em animais, cádmio e chumbo podem se acumular no organismo de forma a inibir o sistema reprodutor, além de causar alterações em rotas metabólicas [102-104].

No que se refere à saúde humana, a intoxicação por cádmio pode causar insuficiência renal, aumento da pressão arterial, distúrbios gastrointestinais e limitação neurológica. De forma complementar, a intoxicação por chumbo pode resultar em lesões irreversíveis no fígado, diminuição de fertilidade, problemas psicológicos e graves efeitos no sistema nervoso central. Ambos os metais são considerados fortes agentes cancerígenos e mutagênicos [105-107].

1.5.3 Determinação de cádmio e chumbo em água

A legislação ambiental brasileira por meio da resolução CONAMA nº 357/05 trata as espécies iônicas de cádmio (Cd^{2+}) e chumbo (Pb^{2+}) como contaminantes relevantes dos corpos d'água. Na legislação, são definidos limites máximos permitidos em água de acordo com seu enquadramento. Para o enquadramento classe 1 – águas doces: 0,001 mg/L para Cd^{2+} e 0,01 mg/L para Pb^{2+} [108].

Inserido na problemática ambiental da contaminação dos corpos d'água por Cd^{2+} e Pb^{2+} , faz-se necessário o desenvolvimento de métodos analíticos capazes de determinar esses metais

em níveis traços, afim de monitorar as concentrações que excedam os limites máximos estabelecidos pela legislação ambiental vigente [109].

No que se refere a determinação de metais em amostras de água, os métodos eletroquímicos de análise emergem como uma alternativa aos métodos convencionais: Espectrometria de Absorção Atômica [110, 111], Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente [112, 113] e Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente [114, 115]. Na Tabela 2 há um levantamento bibliográfico dos principais trabalhos científicos envolvendo BiFE aplicado na determinação de Cd^{2+} e Pb^{2+} em água.

Tabela 2. Diferentes BiFE aplicados na quantificação de metal pesado (cádmio e chumbo)

Eletrodo	Método de preparo	Técnica	Faixa linear de resposta ($\mu\text{g L}^{-1}$)		LOD ⁿ ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Matriz	Ref
			Cd ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺		
GCE-NanoBiE ^a	-	SWV ^k	5,0-60	5,0-60	0,40	0,80	Água	[116]
GPCE-BiF ^b	<i>In situ</i>	SWASV ^l	-	-	0,25	0,23	Água de torneira	[117]
CPE-Bi-PPy-MWCNT ^c	<i>In situ</i>	SWASV ^l	0,11-120	0,15-120	0,16	0,10	Água de torneira	[118]
CPE-BiFE ^d	<i>In situ</i>	SWASV ^l	10-100	10-100	1,2	0,90	Água de torneira	[119]
GCE-NanoSiO2-BiFE ^e	<i>In situ</i>	SWASV ^l	2,0-150	2,0-150	0,60	0,20	Água	[120]
GCE-Au-GN-Cys ^f	<i>In situ</i>	SWASV ^l	0,50-40	0,50-40	0,10	0,050	Água	[121]
GCE-Chi-(Bi-CX) ^g	<i>Ex situ</i>	SWASV ^l	11200-124000	0,20-20	5060	0,070	Água	[122]
GCE-MWCNT/(PCV)-Bi ^h	<i>Ex situ</i>	DPASV ^m	1,0-300	1,0-200	0,20	0,40	Água	[123]
GCE-Nafion/Bi/NMC ⁱ	<i>In situ</i>	DPASV ^m	2,0-10 e 10-100	0,50-10 e 10-100	1,5	0,050	Água mineral	[124]
GCE-AG-NA/Bi ^j	<i>In situ</i>	DPASV ^m	5,0-100	5,0-100	0,070	0,050	Água mineral	[125]
CPE-BiFE ^d	<i>Ex situ</i>	SWV ^k	5,0-15	7,5-22,5	0,50	0,30	Água mineral	[126]

^aEletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de bismuto. ^bFilmes de bismuto depositados em eletrodo composto de grafite-poliuretano. ^cEletrodo de pasta de carbono modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados, polipirrol e partículas de filme e bismuto. ^dEletrodo de pasta de carbono modificado com filme de bismuto. ^eEletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de sílica mesoporosa e filme de bismuto. ^fEletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de grafeno e cisteína e filme de bismuto. ^gEletrodo de carbono vítreo modificado com xerogel de carbono mesoporoso, quitosana e bismuto. ^hEletrodo de carbono vítreo revestidos com nanotubo de carbono de paredes múltiplas, composto de poli(violeta de pirocatecol) e filme de bismuto. ⁱEletrodo de carbono vítreo dopado com nitrogênio, nafion e filme de bismuto. ^jEletrodo de carbono vítreo modificado com compósito de grafeno, nafion e filme de bismuto. ^kSquare wave voltammetry ^lSquare wave anodic stripping voltammetry ^mDifferential pulse anodic stripping voltammetry ⁿLimit of detection

2. Objetivos

2.1 Objetivo geral

Desenvolver e aplicar métodos eletroquímicos de análise envolvendo sistema aquoso bifásico.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a viabilidade da adoção de métodos eletroquímicos de análise como ferramenta de monitoramento de metais extraídos por sistema aquoso bifásico a partir de fonte secundária.
- Desenvolver, otimizar e aplicar um método analítico baseado em sensor voltamétrico para a determinação de bismuto extraído por sistema aquoso bifásico a partir de fonte secundária.
- Identificar a potencialidade da recuperação de bismuto (extraído por sistema aquoso bifásico) via processos eletroquímicos.
- Empregar bismuto extraído por sistema aquoso bifásico na modificação de eletrodos a fim de desenvolver um sensor a base de eletrodo de filme de bismuto.
- Propor e aplicar método analítico a base de sensor voltamétrico de eletrodo de filme de bismuto para a determinação simultânea de chumbo e cádmio em águas residuais.

3. Materiais e métodos

3.1 Reagente e materiais

O desenvolvimento dos métodos eletroquímicos de análises, assim como a elaboração dos sensores voltamétrico propostos, foi realizado no laboratório do Grupo de Eletroanalítica Aplicada (GEAP) do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa (DEQ-UFV) sob coordenação do Professor Doutor Leonardo Okumura.

Os procedimentos de extração e purificação de bismuto, por meio de sistema aquoso bifásico, foram realizados no laboratório do Grupo de Análises e Educação para a Sustentabilidade (GAES) do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa sob coordenação da Professora Doutora Maria do Carmo Hespanhol.

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico, e as soluções foram preparadas em água deionizada ($18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$, 25° C) pelo sistema de purificação Millipore Milli-Q (EUA). Na Tabela 3 é exibida a relação de reagentes utilizados no presente trabalho.

A limpeza dos materiais e vidrarias, utilizados nos experimentos, foi feita por meio de banho de HNO_3 10%, seguido de lavagem com detergente e água destilada. A fim de condicionar o material, o mesmo passava por uma última lavagem com água deionizada, antes da secagem.

Todos os resíduos gerados, potencialmente perigosos e impactantes ao meio ambientes, eram devidamente separados e rotulados de acordo com as normativas da Divisão de Gerenciamento de Resíduos (DGS) da UFV.

Tabela 3. Reagentes e procedência.

Reagente	Fornecedor
Grafite em pó (99,0%)	Merck (Alemanha)
NH ₄ NO ₃ (95,5%)	Merck (Alemanha)
HNO ₃ 65,0%	Vetec (Brasil)
H ₂ SO ₄ 98,0%	Vetec (Brasil)
HCl 37,0%	Vetec (Brasil)
Ácido acético glacial	Synth (Brasil)
Na ₂ HPO ₄ (98,0%)	Synth (Brasil)
NaH ₂ PO ₄ (98,0%)	Synth (Brasil)
KCl (99,0%)	Sigma Aldrich (EUA)
NaOH (99,0%)	Sigma Aldrich (EUA)
Hexano (95,5%)	Sigma Aldrich (EUA)
Copolímero L35	Sigma Aldrich (EUA)
Monômero PEO2000	Sigma Aldrich (EUA)
Solução estoque Cd ²⁺	Specsol (Brasil)
Solução estoque Sn ²⁺	Specsol (Brasil)
Solução estoque Pb ²⁺	Specsol (Brasil)
Solução estoque Cu ²⁺	Specsol (Brasil)
Solução estoque Zn ²⁺	Specsol (Brasil)
Solução estoque Bi ³⁺	Specsol (Brasil)
Solução estoque Cd ²⁺	Specsol (Brasil)
Óleo mineral (99,9%)	Acros Organics (Bélgica)
N ₂ (99,9%)	White Martins (Brasil)
Alumina	Buehler (EUA)
*Liga BiSn	*Mercado local

*A válvula de segurança, composta pela liga BiSn e utilizada em botijão de gás, foi adquirida no mercado local de Viçosa-MG.

3.2 Instrumentação

As medidas voltamétricas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato PGSTAT 128 N Autolab potentiostat (Eco-Chemie, Utrecht, Holanda) (Figura 4 (a)) interfaciado a um computador contento o software Nova 1.11[®]. Os dados foram tratados por meio do programa Origin Pro 8.0[®].

O pH das soluções foi medido, quando necessário, com pHmetro da Metrohm modelo 827 pH lab e eletrodo de vidro combinado previamente calibrado a 25 ° C.

Foram utilizadas micropipetas volumétricas da Thermo Scientific de volumes variáveis de capacidade entre 10 e 1000 µL, sendo que todas continham ponteiros descartáveis de polietileno.

A massa dos reagentes sólidos foi determinada utilizando uma balança analítica modelo AX200 da Shimadzu com 0,01 mg de precisão.

Foi usado um banho ultrassom da marca Quimis modelo Q335D. A agitação das soluções foi realizada por um agitador magnético da marca Corning modelo PC-420D.

A concentração de bismuto recuperado no ATPS foi determinada, antes dos estudos eletroquímicos, empregando um espectrofotômetro de absorção atômica por chama modelo AA240 Varian (EUA).

3.3 Célula eletroquímica

Para as medições eletroquímicas, foi utilizada uma célula eletroquímica convencional, equipada com arranjo de três eletrodos: um eletrodo de referência Ag|AgCl (KCl_{3mol/L}), um eletrodo auxiliar de platina e um eletrodo de trabalho, conforme apresentado na Figura 4 (b).

Os eletrodos foram imersos em um compartimento de vidro de 50 mL, no qual havia o eletrólito de suporte. Os eletrodos de referência e auxiliar foram adquiridos da Metrohm.

3.4 Eletrodos

Ao longo dos estudos eletroquímicos foram utilizados o eletrodo de pasta de carbono (CPE do inglês “*Carbon Paste Electrode*”), o eletrodo de carbono vítreo (GCE do inglês “*Glassy Carbon Electrode*”) e o eletrodo de diamante dopado com boro (BDDE do inglês “*Boron-Doped Diamond Electrode*”).

O CPE (0,283 cm²) foi elaborado a partir de uma pasta de carbono em um eletrodo oco. A pasta de carbono foi preparada pela mistura de grafite em pó e óleo mineral em proporções previamente otimizadas. A mistura grafite/óleo (80:20%) foi dispersa em hexano e agitada por

aproximadamente 2 horas, em agitador magnético, até a evaporação completa do solvente. A pasta de carbono preparada foi seca em temperatura ambiente [127].

Para a confecção do eletrodo, a pasta preparada foi inserida em um orifício do eletrodo oco. A pasta, já na cavidade, foi compactada e a extremidade do eletrodo foi polida manualmente (realizando movimentos em forma de “oito”) em uma folha de papel de forma a obter uma superfície lisa e homogênea. Ao longo das medições eletroquímicas, era realizada uma renovação de superfície por meio de um novo polimento [127]. O eletrodo oco foi fornecido pela Metrohm.

O GCE ($0,071 \text{ cm}^2$), antes das medidas eletroquímicas, era submetido a uma limpeza mecânica e eletroquímica. A limpeza mecânica era realizada por meio do polimento em flanela embebida em suspensão de alumina ($0,03\text{-}0,05 \mu\text{m}$). Os movimentos eram realizados em forma de “oito” por cerca de 5 minutos. Para eliminação da alumina aderida à superfície do eletrodo, o mesmo foi submetido a agitação ultrassônica em água por 5 minutos e em etanol por mais 5 minutos [128].

A limpeza eletroquímica favorece o condicionamento da superfície do eletrodo, em que foi adotada a voltametria cíclica ($-1,0 - +1,0 \text{ V}$, 20 ciclos, 50 mV s^{-1}) em H_2SO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$. Este eletrodo é produzido no Instituto de Química da Unesp de Araraquara e comercializado via Fundação de Apoio a Ciência Tecnologia e Educação (FACTE) [128].

O BDDE ($0,070 \text{ cm}^2$), antes das medições eletroquímicas, passava por um pré-tratamento anódico, seguido de um pré-tratamento catódico, em H_2SO_4 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ para limpeza e condicionamento da superfície do eletrodo. Nesse sentido, o eletrodo passou por uma polarização anódica ($+3,0 \text{ V}$ por 60 s) e uma polarização catódica ($-3,0 \text{ V}$ por 120 s). Os procedimentos de pré-tratamento foram realizados em células eletroquímicas distintas utilizando a técnica de cronoamperometria para o controle do potencial aplicado. Este eletrodo foi adquirido Windsor Scientific (Reino Unido) [129]. Na Figura 4 (c) são apresentados os eletrodos de trabalho empregados.

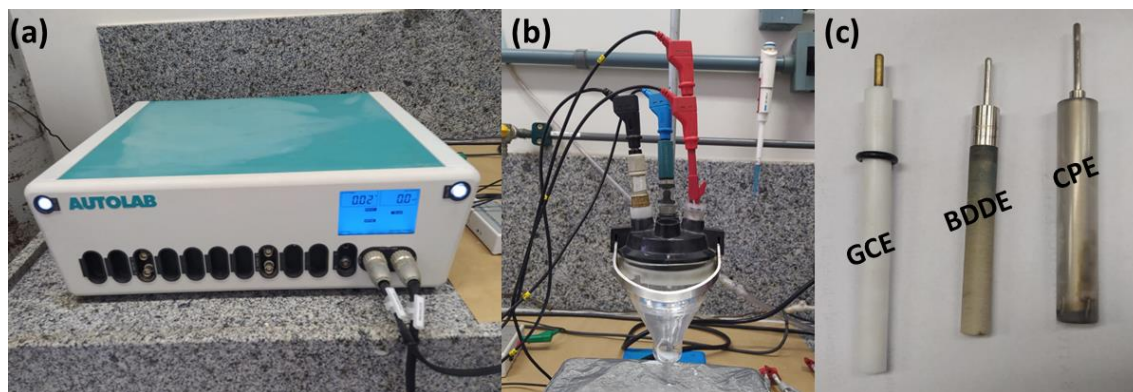


Figura 4. Sistema eletroquímico: a) potenciostato/galvanostato PGSTAT 128N, b) célula eletroquímica com arranjo de três eletrodos e c) eletrodos de trabalho. Fonte: próprio autor.

3.5 Extração de bismuto via ATPS

Para extração de bismuto a partir da válvula de segurança de botijão de gás (liga de BiSn) via ATPS seguiu-se o procedimento desenvolvido por Hespanhol e colaboradores [54]. A amostra da válvula de segurança foi submetida ao processo de lixiviação. Para isso, uma massa da válvula foi transferida para um balão de fundo redondo. Em seguida, foi adicionada uma solução de HNO_3 $7,00 \text{ mol L}^{-1}$. Esta mistura foi aquecida por 80 min a 70°C . Após a filtragem, foi gerado um lixiviado, usado nas etapas de extração e purificação do bismuto.

Na segunda etapa, o copolímero L35 e NH_4NO_3 foram adicionados ao lixiviado para a formação do ATPS. A extração e purificação do bismuto foi realizada em três etapas extrações sucessivas.

Em um frasco foi adicionada uma mistura de lixiviado, L35, NH_4NO_3 e uma solução de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 . Essa mistura agitada em um vórtex por 3 minutos, centrifugada à 5000 rpm por 15 min e mantida em banho termostatizado à 25°C por 10 min. Este sistema foi denominado ATPS 1.

Em uma segunda de extração, a fase superior do ATPS 1 foi recolhida em um segundo tubo, sendo adicionados L35, NH_4NO_3 e uma solução de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 . O processo de agitação, centrifugação e aquecimento foram repetidos conforme a primeira etapa de extração. Este sistema foi chamado de ATPS 2.

Por fim, a terceira e última etapa foi realizada de forma similar à segunda, produzindo um ATPS 3. A fase superior do ATPS 3 foi recolhida com altos teores de bismuto, o qual foi quantificado pelo método eletroquímico de análise proposto. Ademais, esta fase superior foi empregada na elaboração do BiFE para determinação de metais pesados em água. Previamente,

a partir da análise por espectrometria de absorção atômica por chama, o Bi disperso em ATPS apresentou concentração de $4,49 \text{ g kg}^{-1}$ ($21,5 \text{ mmol kg}^{-1}$).

3.6 Preparo do eletrodo de filme de bismuto

O GCE foi empregado como substrato para a eletrodeposição do filme de bismuto [130]. Para a formação de um filme de bismuto extraído por sistema aquoso bifásico (Bi-ATPS) foi utilizado método *ex situ*. O GCE foi inserido em uma célula eletroquímica contendo $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$ de Bi-ATPS em HNO_3 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$. Um potencial de deposição de $-0,7 \text{ V}$ foi aplicado por um tempo 60 s , sob agitação. Posteriormente, o eletrodo foi lavado com água deionizada e seco em atmosfera de N_2 . O potencial de deposição (E_{dep}), o tempo de deposição (t_{dep}) e a rotação foram parâmetros operacionais otimizados na elaboração do eletrodo modificado. Em um segundo momento, o BiFE preparado foi inserido em uma célula eletroquímica de análise, na qual estavam presentes os analitos. Nos estudos iniciais, além da modificação eletródica com Bi-ATPS, o GCE foi modificado com solução padrão de bismuto (Bi-PAD) para fins comparativos.

O BiFE também foi preparado pelo método *in situ*. O GCE foi inserido em uma célula eletroquímica contendo $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$ de Bi-ATPS em solução tampão acetato $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{pH} = 4,4$, junto aos analitos (Cd^{2+} e Pb^{2+}). A deposição do filme de bismuto ocorreu de forma simultânea à deposição dos analitos [130].

3.7 Determinação voltamétrica de bismuto em ATPS

Os estudos foram realizados empregando o CPE como eletrodo e a voltametria de redissolução anódica de onda quadrada (SWASV), na qual os processos de deposição e redissolução de bismuto foram avaliados de acordo com diferentes parâmetros (Tabela 5; página 44). As otimizações dos parâmetros pautaram-se na corrente de pico anódica (I_{pa}), no potencial de pico anódico e no perfil voltamétrico. Uma resposta sem distorção e alargamento de pico, associada a um maior valor de I_{pa} , era definida como valor otimizado [131].

Além da elucidação do perfil voltamétrico do Bi-ATPS e Bi-PAD, os processos de deposição e redissolução foram avaliados de acordo com diferentes parâmetros. Os quais foram subdivididos em parâmetros associados à interface eletrodo/solução (eletrodicos), tais como: matrizes de carbono na composição do eletrodo, purga e composição do eletrólito suporte; e parâmetros operacionais: potencial de deposição (E_{dep}), tempo de deposição (t_{dep}) ou tempo de rotação, velocidade de rotação (V_{RPM}), amplitude de pulso (A_{p}) e frequência (f) [131].

Após todos os parâmetros eletródicos e operacionais serem avaliados e constatada similaridade eletroquímica entre o Bi-ATPS e Bi-PAD, foi construída uma curva analítica por adição de padrão externo. Posteriormente, foi feita a avaliação do efeito de matriz do ATPS, sendo feito a comparação entre o coeficiente angular da curva do bismuto padrão e o coeficiente angular da curva do bismuto extraído do ATPS.

Por fim, foi empregado o método de adição de padrão para a determinação da concentração de bismuto em ATPS. A validação foi realizada por meio de testes estatísticos comparativos (teste t e teste F), dessa forma o método proposto foi comparado à espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS). A técnica FAAS foi usada para obter valores de concentração de bismuto extraído por ATPS ao longo de todo trabalho, além de ser uma técnica de referência adotada para a determinação de metais em ATPS.

3.8 Determinação voltamétrica de Cd^{2+} e Pb^{2+} em água empregando BiFE

A resposta eletroquímica dos analitos (Cd^{2+} e Pb^{2+}) foi coletada adotando o BiFE como eletrodo de trabalho e a SWASV como técnica eletroquímica de análise em solução tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH = 4,4. Os parâmetros de eletrodeposição (potencial, tempo e rotação) foram avaliados como parâmetros operacionais a fim de obter valores otimizados para etapa de pré-concentração. Os estudos foram realizados de acordo as etapas [132]:

- I. *Deposição*: A célula eletroquímica era colocada sob agitação a uma velocidade constante, e em seguida era aplicado um potencial de deposição por um tempo pré-definido;
- II. *Redissolução*: A agitação era inabilitada para a subsequente varredura de potencial e obtenção da resposta eletroquímica;
- III. *Limpeza eletroquímica*: A célula eletroquímica era colocada nas mesmas condições da primeira etapa, porém era empregado um potencial de sinal oposto ao potencial de deposição.

A voltametria cíclica foi empregada para investigar os processos redox dos sistemas Bi-ATPS e do Bi-STD.

Para a caracterização analítica do método proposto, foi elaborada uma curva analítica da qual foram extraídas informações como: faixa de resposta linear, sensibilidade, limite de detecção e limite de quantificação. A curva analítica foi elaborada adicionando soluções padrão de Cd^{2+} e Pb^{2+} em faixas de concentrações entre $0,1-10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Foi utilizado um BiFE

formado *ex situ* em uma célula eletroquímica contendo HNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$ de Bi-ATPS.

O método proposto foi aplicado em amostras de água de rio enriquecidas em três níveis de concentração dos analitos. As amostras enriquecidas foram analisadas, em que a concentração recuperada foi comparada à concentração inicial para o cálculo desvio padrão relativo.

As amostras de água foram coletadas na lagoa da Universidade Federal de Viçosa (Viçosa-MG) utilizando um frasco de amostragem. Imediatamente após a coleta, os frascos de amostragem eram refrigerados em uma geladeira ($10 \text{ }^\circ\text{C}$). Antes da quantificação de Cd^{2+} e Pb^{2+} , para remover as partículas suspensas, as amostras foram filtradas usando um filtro quantitativo de 125 mm. A coleta foi realizada em diferentes pontos do lago. Na Tabela 4 são exibidos parâmetros físicos e químicos do local de coleta das amostras.

Tabela 4. Características físicas e químicas da água da lagoa utilizada no experimento.

Parâmetros	Valor semanal
Cor (uC)	23,22
Turbidez (UNT)	4,82
Alcalinidade (mg/L)	25,46
Temperatura da água ($^\circ\text{C}$)	25,80
pH	7,22
Jar test (mg/L)	8,33

Análises realizadas no Laboratório de Controle de Qualidade da Água da Divisão de Água e Esgoto da UFV (mês de julho de 2021).

Tabela 5. Condições experimentais detalhadas adotadas de acordo com cada experimento.

<i>Experimento</i>	<i>Eletrodo</i>	<i>Composição do eletrólito</i>	<i>Rotação (RPM)</i>	<i>Potencial de deposição (V)</i>	<i>Tempo de deposição (s)</i>	<i>Amplitude de pulso (mV)</i>	<i>Frequência (Hz)</i>	<i>Concentração de bismuto ATPS¹ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)</i>	<i>Concentração de bismuto padrão ($\mu\text{mol L}^{-1}$)</i>	<i>Concentração de outros metais³ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)</i>	<i>Valor otimizado</i>
<i>Similaridade entre bismuto padrão e bismuto extraído por ATPS¹</i>	CPE ²	Ácido Nítrico 0,50 mol L ⁻¹	400	-0,60	60	50	10	4,25	2,70	-	-
<i>Comportamento em diferentes matrizes carbonáceas</i>	-	Tampão acetato 0,10 mol L ⁻¹ pH=4,4	400	-0,60	60	50	10	-	8,50	-	CPE ²
<i>Efeito da purga</i>	CPE ²	Ácido Nítrico 0,50 mol L ⁻¹	400	-0,60	60	50	10	-	8,50	-	Sem purga
<i>Avaliação de diferentes eletrólitos suporte</i>	CPE ²	Concentração 0,10 mol L ⁻¹	400	-0,60	60	50	10	-	8,50	-	Ácido Nítrico
<i>Avaliação do potencial de deposição</i>	CPE ²	Ácido Nítrico 0,50 mol L ⁻¹	400	-	60	50	10	-	8,50	-	-0,70 V
<i>Interferência de outros metais a partir do potencial de deposição</i>	CPE ²	Tampão acetato 0,10 mol L ⁻¹ pH=4,4	400	-1,5	180	50	10	-	-	10.2	-
<i>Avaliação do tempo de deposição</i>	CPE ²	Ácido Nítrico 0,50 mol L ⁻¹	400	-0,70	-	50	10	-	8,50	-	40 s
<i>Efeito da velocidade de agitação</i>	CPE ²	Ácido Nítrico 0,50 mol L ⁻¹	-	-0,70	40	50	10	-	8,50	-	600 RPM
<i>Avaliação da amplitude de pulso</i>	CPE ²	Ácido Nítrico 0,50 mol L ⁻¹	600	-0,70	40	-	10	-	8,50	-	50 mV
<i>Avaliação da frequência</i>	CPE ²	Ácido Nítrico 0,50 mol L ⁻¹	600	-0,70	40	50	-	-	8,50	-	10 Hz

¹Sistema aquoso bifásico. ²Eletrodo de pasta de carbono. ³Zinco, cádmio, chumbo e cobre. Todos experimentos foram feitos sem purga, exceto o experimento efeito da purga. Não houve diferença significativa quanto a concentração de ácido nítrico. Tempo de deposição e tempo de rotação são o mesmo parâmetro.

4. Resultados e discussão

4.1 Artigo 1: Método alternativo para determinação de bismuto extraído por sistema aquoso bifásico usando voltametria de redissolução anódica

4.1.1 Perfil voltamétrico

Em mesmas condições eletroquímicas, o Bi extraído por sistema aquoso bifásico (Bi-ATPS) foi comparado ao Bi de uma solução padrão (Bi-STD), conforme previsto na Figura 5. O estudo foi conduzido de forma a observar a similaridade no perfil voltamétrico. Uma análise exploratória do lixiviado de plugue fusível (liga BiSn), por meio de FASS, foi realizada, previamente, com intuito de averiguar a presença de outros metais constituintes. Constatou-se a presença, em concentrações potencialmente interferentes na extração/purificação de bismuto via ATPS, de cobre, estanho e chumbo.

A resposta eletroquímica do analito pode ser sobreposta pela resposta de outros metais constituintes da liga BiSn (cobre, estanho e chumbo) presentes na matriz, mesmo após o processo de extração/purificação de bismuto via ATPS. Além disso, a análise da fase superior do ATPS pode resultar uma I_{pa} não quantitativa, associada à presença de copolímero L35 no seio da solução. Tal condição mostra-se um provável fator limitante no transporte de carga e no transporte de massa. Nesse contexto, é crucial avaliar a resposta eletroquímica de Bi-ATPS em comparação ao Bi-STD.

O perfil voltamétrico do Bi-ATPS é similar ao perfil Bi-STD. Apesar de haver uma diferença relevante na I_{pa} , os potenciais de pico anódico (E_{pa}) são praticamente iguais. Para o Bi-ATPS, nota-se um $E_{pa} = -0,076$ V vs Ag/AgCl KCl_{3M}, enquanto a I_{pa} foi de aproximadamente 68 μ A. De forma complementar, o Bi-ATPS corresponde a uma I_{pa} de aproximadamente 103 μ A para um $E_{pa} = -0,061$ V vs Ag/AgCl KCl_{3M}.

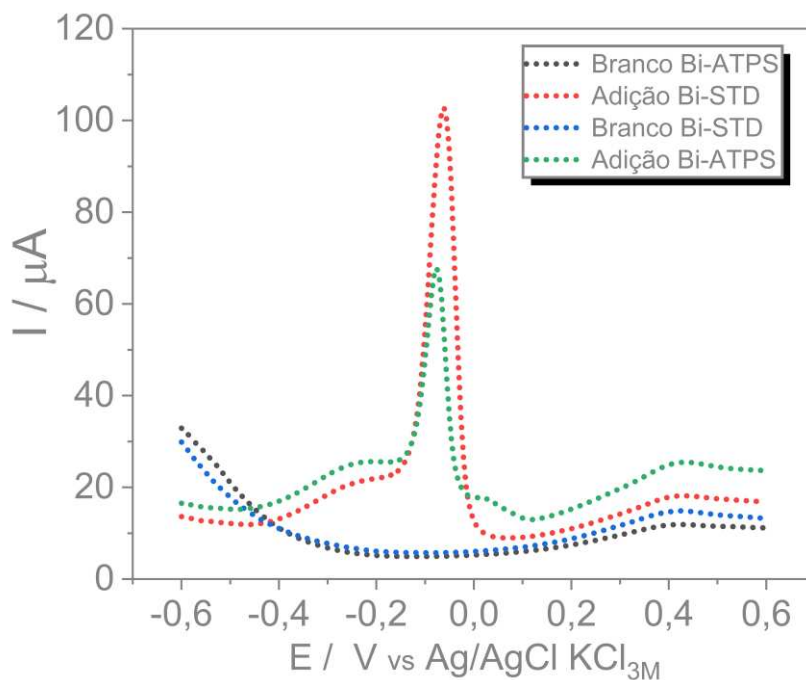


Figura 5. Voltamogramas de onda quadrada para $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Bi-ATPS ou $5 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Bi-STD em HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para CPE. Parâmetros SWASV: $E_{\text{dep}} = -0,6 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 60 \text{ s}$, $A_p = 50 \text{ mV}$, $f = 10 \text{ Hz}$ e 400 rpm . Fonte: próprio autor.

Apesar da diferença na resposta eletroquímica indicar um efeito de matriz, as evidências experimentais comprovam que os processos de deposição e redissolução foram efetivos para o Bi-ATPS. Os processos envolvendo a SWASV não são inviabilizados por outros metais constituintes da liga BiSn, tampouco pela presença de copolímero L35. No potencial de $+0,0543 \text{ V}$ ($E=0,0543 \text{ V vs Ag/AgCl KCl}_{3\text{M}}$) do voltamograma de Bi-ATPS é observado um ombro, o qual não é visto na resposta eletroquímica do branco e do Bi-STD. O mesmo pode estar relacionado à presença de cobre, o qual está presente mesmo após o processo de extração/purificação via ATPS.

4.1.2 Comportamento eletroquímico do bismuto para diferentes matrizes de carbono

A fim de verificar a capacidade de detecção do processo redox, diferentes eletrodos a base de carbono foram experimentados no monitoramento de Bi (Figura 6), em que a I_{pa} e densidade de corrente foram avaliadas.

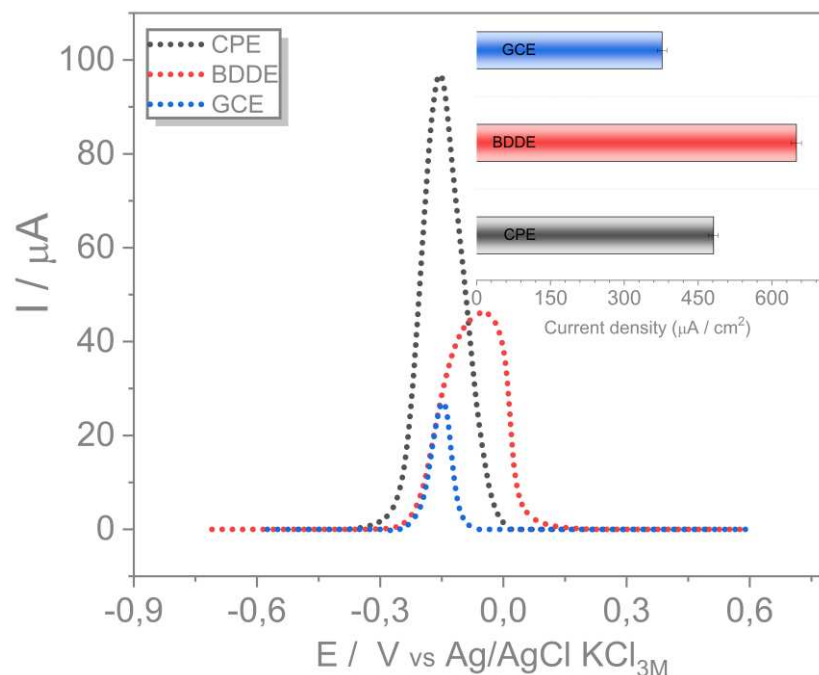


Figura 6. Voltamogramas de onda quadrada para diferentes eletrodos de matriz carbonácea na presença de $8,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Bi-ATPS em solução tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH = 4,4. Parâmetros SWASV: $E_{\text{dep}} = -0,6 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 60 \text{ s}$, $A_p = 50 \text{ mV}$, $f = 10 \text{ Hz}$ e 400 rpm . Fonte: próprio autor.

O princípio norteador de um processo eletroquímico, principalmente de redissolução anódica, é a interface eletrodo/solução. Nesse sentido, a superfície eletródica é essencial para que ocorra a deposição de bismuto para a posterior varredura e quantificação (redissolução). As matrizes carbonáceas são amplamente empregadas como substratos em eletroanálises por proporcionarem superfícies inertes e condutoras. A deposição para análise por redissolução ocorre como na formação de filmes finos, em que o substrato de carbono tem um efeito significativo sobre a nucleação e crescimento do filme de bismuto na superfície eletródica [133, 134].

O CPE foi o eletrodo que exibiu maior I_{pa} para o processo de redissolução, justificado pela sua grande área eletroativa. Contudo, ao ser considerado a densidade de corrente, ou seja, a razão entre corrente de pico anódico e área do eletrodo, o BDDE mostrou-se uma superfície eletródica mais viável para deposição de bismuto. O GCE teve um comportamento eletroquímico ligeiramente inferior tanto em relação a I_{pa} quanto em relação a densidade de corrente, ao ser comparado aos demais eletrodos, contudo a aplicabilidade de GCE não é comprometida.

Apesar do BDDE ser uma superfície eletródica mais efetiva para a deposição de bismuto, o CPE é caracterizado pela facilidade de preparo e baixo custo. Tais características foram preponderantes para as perspectivas do presente trabalho. Além disso, apesar do CPE não ser o melhor substrato quanto à densidade de corrente, foi a melhor superfície eletródica quanto a resposta eletroquímica monitorada (I_{pa}). Desse modo, todos os estudos subsequentes foram efetuados com o CPE.

4.1.3 Avaliação da composição do eletrólito de suporte

A influência da composição do eletrólito suporte foi estudada empregando eletrólitos de naturezas ácida, básica, tamponante e neutro (Figura 7).

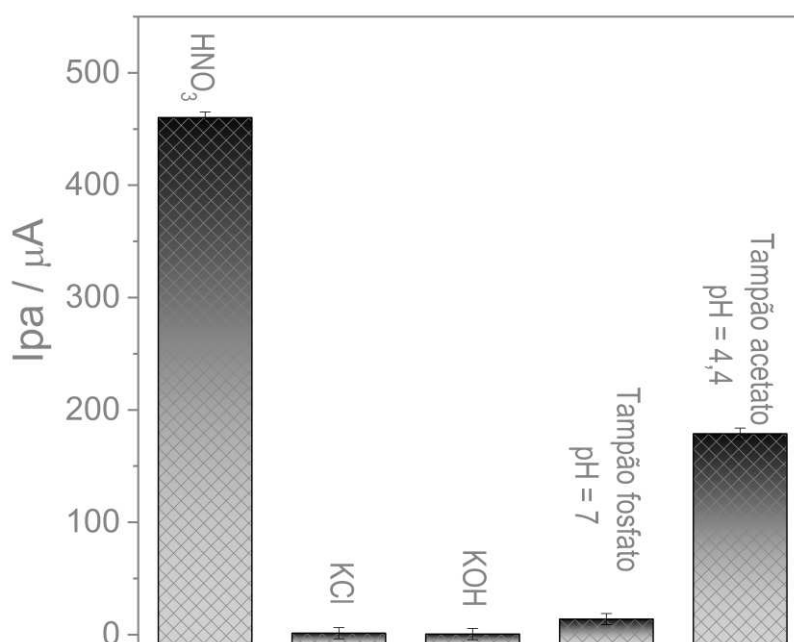


Figura 7. Resposta eletroquímica de $8,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Bi-STD para CPE de acordo com a composição do eletrólito suporte em concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Parâmetros SWASV: $E_{dep} = -0,6 \text{ V}$, $t_{dep} = 60 \text{ s}$, $A_p = 50 \text{ mV}$, $f = 10 \text{ Hz}$ e 400 rpm . Fonte: próprio autor.

A composição do eletrólito suporte é um parâmetro associado ao transporte de carga e ao transporte de massa na interface eletrodo/solução, em que a natureza do eletrólito pode influenciar nas etapas de deposição e redissolução. Nesse sentido, a composição do eletrólito influencia na análise de amostras de bismuto.

O ácido nítrico proporcionou um meio fortemente ácido, o que contribui para uma maior disponibilidade do Bi^{3+} para a deposição na superfície do eletrodo. Por outro lado, eletrólitos

compostos por soluções de sal neutro (cloreto de sódio) e solução fortemente básica (hidróxido de potássio), exibiram uma resposta eletroquímica insuficiente. Tal fenômeno pode ser justificado pela baixa disponibilidade do Bi^{3+} no seio da solução durante a deposição, sendo provável que o bismuto esteja na forma de complexos hidróxo-complexos solúveis, como $[\text{Bi}(\text{OH})_4]^-$. Essa espécie não é capaz de depositar-se na superfície do eletrodo. O hidróxido de Bi é uma base fraca, com isso os sais de Bi hidrolisam rapidamente para formar BiO^+ (ion bismutila). O meio acidificado favorece a disponibilidade de Bi^{3+} [87].

A solução tampão fosfato é um eletrólito amplamente empregado pela capacidade difusional, contudo a técnica de SWASV é regida por processos convectivos na etapa de pré-accumulação do analito, o que explica a baixa I_{pa} . Além disso, no $\text{pH}=7$ pode haver baixa disponibilidade de Bi^{3+} . A solução tampão acetato mostrou-se um eletrólito satisfatório tanto na deposição quanto na redissolução de bismuto, porém exibiu uma resposta eletroquímica menor em relação ao ácido nítrico. Portanto, esse último foi empregado como composição ótima para o eletrólito suporte. A concentração do ácido nítrico não afetou a resposta eletroquímica.

4.1.4 Avaliação do potencial de deposição

Com intuito de otimizar o processo de deposição de bismuto na superfície do eletrodo, foi investigado o parâmetro de potencial de deposição (E_{dep}) da SWASV. Com base nos resultados da relação entre o potencial de deposição e I_{pa} (Figura 8), verifica-se que há uma dependência entre potencial aplicado e a resposta eletroquímica.

Dentre os parâmetros operacionais da SWASV, o potencial aplicado é essencial para que ocorra o processo de deposição de bismuto. O potencial é responsável pela pré-concentração e formação de um filme fino na superfície do eletrodo, local em que é promovida a redução do bismuto ($\text{Bi}^{3+} + 3 e^- \rightleftharpoons \text{Bi}^0$). O eletrodo é polarizado de forma que o Bi^{3+} é reduzido ao se chocar com a superfície do eletrodo (processo de convecção) [83].

Neste sentido, potenciais entre -0,90 a -0,70 V foram mais satisfatórios para deposição de bismuto, devido aos elevados valores de I_{pa} na redissolução. Por outro lado, para potenciais mais extremos foram verificadas I_{pa} mais baixas, o que evidencia a ineficácia da deposição. Foi observado a formação de H_2 na superfície do eletrodo para potenciais mais negativos, tal fenômeno foi evidenciado pelo borbulhamento na superfície do eletrodo, o que provavelmente influenciou no processo de deposição.

Considerando que o processo de deposição/redissolução envolvendo o bismuto seja totalmente reversível, a justificativa para a dependência do potencial de deposição e resposta

eletroquímica reside na cinética de formação de filmes finos na superfície do eletrodo. Portanto, potenciais de deposição próximos ao potencial de pico anódico resultam em uma cinética de redução lenta, enquanto potenciais de deposição mais negativos em relação ao potencial de pico anódico resultam em uma cinética de redução rápida. Entre -0,90 a -0,70 V houve uma cinética razoável pra a deposição de bismuto com elevados valores de I_{pa} na redissolução.

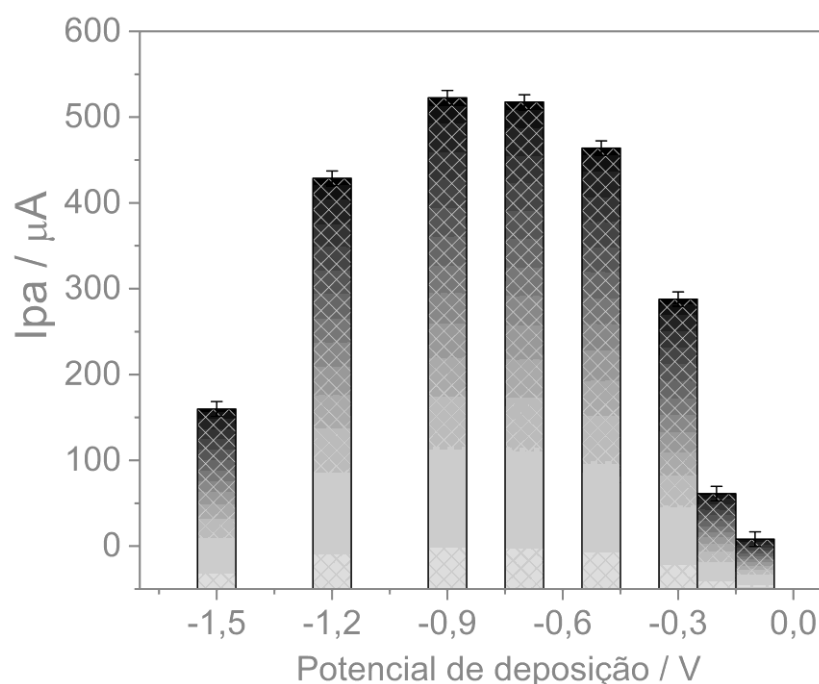


Figura 8. Resposta eletroquímica de $8,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Bi-STD para CPE em HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de acordo com o potencial de deposição. Parâmetros SWASV: $t_{dep} = 60 \text{ s}$, $A_p = 50 \text{ mV}$, $f = 10 \text{ Hz}$ e 400 rpm . Fonte: próprio autor.

O processo de deposição/redissolução de bismuto é similar ao de outros metais, ou seja, o potencial aplicado irá reger a cinética de redução do metal e formação de um filme na superfície do eletrodo. Nesse contexto, o potencial de deposição para o bismuto pode ser uma forma de seletividade para o método analítico, quando aplicado em amostras complexas. Portanto, a escolha do potencial ótimo deve ser o menos negativo, de forma a fornecer uma elevada I_{pa} na redissolução. Como é ilustrado na Figura 9, um $E_{dep} = -1,5 \text{ V}$ ocasiona a deposição de metais como zinco, cádmio, chumbo e cobre. Tal fenômeno pode ser evitado pela simples seleção de um potencial menos negativo.

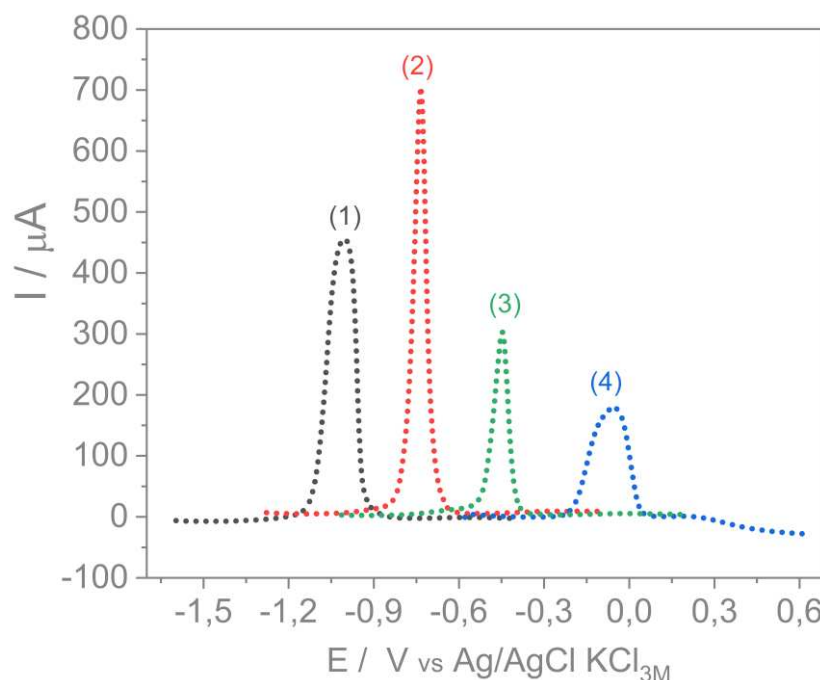


Figura 9. Voltamogramas de onda quadrada na presença de $10,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} (1), Cd^{2+} (2), Pb^{2+} (3), e Cu^{2+} (4) para CPE em solução tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH = 4,4. Parâmetros SWASV: $E_{\text{dep}} = -1,5 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 180 \text{ s}$, $A_p = 50 \text{ mV}$, $f = 10 \text{ Hz}$ e 400 rpm . Fonte: próprio autor.

4.1.5 Avaliação do tempo de deposição

De forma a complementar ao estudo do processo de deposição de Bi, foi realizada a otimização do tempo de deposição (t_{dep}), conforme previsto no material suplementar.

A deposição de bismuto na superfície do eletrodo está condicionada não só ao potencial aplicado, mas também ao tempo de aplicação, visto que o tempo de deposição (t_{dep}) é um parâmetro que influencia na cinética de redução do metal. O t_{dep} deve ser o suficiente para que o eletrodo seja polarizado por meio do E_{dep} e o Bi^{3+} seja reduzido ao se chocar com a superfície do eletrodo de acordo com a convecção. Ademais, é esperado um t_{dep} mínimo para que a metodologia não demande um longo tempo de análise.

Houve uma relação de dependência linear entre I_{pa} e t_{dep} . Dessa forma, quanto mais tempo o Bi^{3+} permaneceu sujeito ao processo de convecção (associado a agitação do eletrólito); maior foi a resposta eletroquímica. Uma observação relevante é que o tempo de rotação é nulo ($t_{\text{dep}}=0$), nota-se que há uma I_{pa} baixa e não reprodutível. Logo o t_{dep} é um parâmetro essencial na determinação de bismuto por SWASV. A partir de $t_{\text{dep}}=40 \text{ s}$ foi observado uma resposta eletroquímica apreciável, além de proporcionar uma análise rápida. Portanto, $t_{\text{dep}}=40 \text{ s}$ foi adotado como valor ótimo.

No material suplementar são exibidas as otimizações do efeito da purga (Figura S1), velocidade de rotação (Figura S2), amplitude de pulso e frequência (Tabela S1). A remoção dos gases dissolvidos não influencia de forma significativa nas análises. É previsto um aumento na resposta eletroquímica na redissolução conforme a velocidade de rotação aumenta. Os valores ótimos para amplitude e frequência foram 50 mv e 10 Hz, respectivamente, o que favorece um aumento Ipa sem distorção de pico.

Os parâmetros analíticos foram obtidos por meio da adição de padrão externo como previsto na Figura S3. O limite de detecção (LOD) foi calculado pela equação: $LOD = 3,3.s/m$, enquanto o limite de quantificação (LOQ) foi calculado por meio da equação: $LOQ = 10.s/m$. Nas quais, “s” é o desvio padrão do intercepto e “m” é o coeficiente angular. A caracterização analítica forneceu uma resposta linear na faixa 1,29 - 8,94 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com $R^2 = 0,998$, $LOD = 0,280 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $LOQ = 0,849 \mu\text{mol L}^{-1}$.

4.1.6 Validação e aplicação

A aplicação do método SWASV adotando a curva analítica por padrão externo exibiu valores discrepantes para a concentração de Bi^{3+} em comparação ao método por FAAS, justificados pelo efeito de matriz. Como já discutido na seção 3.2, a presença do copolímero L35 é um fator limitante para capacidade eletrolítica do seio da solução. No material suplementar o estudo do efeito de matriz é detalhado.

A aplicação do método de adição de padrão mostrou-se uma alternativa de aplicação efetiva para contornar a limitação causada pelo copolímero L35, além de viabilizar especulações acerca da exatidão. Na Tabela 6 são apresentados os valores determinados de concentração de Bi-ATPS pelos métodos comparados (SWASV e FAAS). Nesse sentido, nota-se valores médios próximos e baixo erro relativo.

Tabela 6. Determinação de Bi^{3+} extraído por ATPS.

Concentração (mg/L)		Erro relativo (%) ³
Método comparativo ¹	Método proposto ²	
3569 ± 22	3683 ± 28	3,2

¹FAAS ²SWASV ³Erro relativo = [(valor do método proposto) – (valor do método comparativo)]/(valor do método comparativo) × 100%.

O teste t foi empregado como teste de hipótese para verificar a discrepância entre a exatidão das concentrações de Bi-ATPS determinadas pelos métodos por SWASV e FAAS. Dessa forma, em um nível de 95% de confiança, o teste de hipótese indicou não haver diferença significativa entre os valores determinados de Bi^{3+} pelos dois métodos. Logo o método alternativo é de apreciável exatidão. Adotou-se o valor de t teórico igual a 4,30 para 2 graus de liberdade em um nível de confiança de 95%.

O método por SWASV mostrou uma concordância entre repetidas medições, em que o desvio padrão foi pequeno. O desvio padrão relativo foi de 2,27%. O teste F indica não haver diferença significativa na precisão fornecida pelos dois métodos empregados na determinação de Bi^{3+} . Adotou-se o valor de F teórico igual a 19 para 2 graus de liberdade em um nível de confiança de 95%.

O método SWASV é de menor custo, simples, apresenta capacidade de miniaturização e capacidade de resposta em tempo real (online), o que não pode ser observado para o método FAAS. Portanto, SWASV é mais adequado para monitorar metais extraídos de fontes secundárias. A Tabela 7 mostra uma comparação entre o método proposto e outros métodos baseados em um sensor voltamétrico para determinação de bismuto

Tabela 7. Comparação do método proposto com alguns sensores voltamétricos de bismuto relatados na literatura.

Eletrodo	Técnica	Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LOD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Aplicação	Ref
CPE ^a -IIP ^b	DPASV ^c	0,20 – 2,0	0,0089	Recuperação	[135]
CPE-SbF ^d	SWASV ^e	4,8 – 52	0,31	Recuperação	[136]
CPE-BPR ^f	ASV ^g	0,001 – 0,5	0,0005	Recuperação	[137]
CPE-SW _y -2 ^h	ASV	0,004 – 1	0,0001	Recuperação	[138]
CPE-MWCNT ⁱ - MMM ^j	DPASV ^h	200 – 8300	4,2	Recuperação	[139]
CPE	SWASV	1,3 – 8,9	0,85	Amostra real (ATPS) ^k	Este trabalho

[a] Eletrodo de pasta de carbono; [b] Polímeros impressos por íons; [c] Voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial; [d] Filme de antimônio; [e] Voltametria de redissolução anódica de onda quadrada; [f] Vermelho de bromopirogalol; [g] Voltametria de redissolução anódica; [h] Montmorilonita de sódio; [i] Nanotubos de carbono de paredes múltiplas; [j] 4-[1-(4-metoxifenil)metilideno]-3-metil-5-isoxazolona; [k] Sistema aquoso bifásico.

Apesar da estreita faixa linear e LOD, o método proposto destaca-se pela simplicidade de construção do eletrodo e pela aplicação em uma amostra real.

4.1.7 Material suplementar

4.1.7.1 Efeito da purga

Em medidas voltamétricas é comum a remoção de gases dissolvidos, principalmente o oxigênio molecular, o qual pode contribuir para uma elevada corrente de fundo. Dessa forma, a presença de oxigênio dissolvido pode vir a mascarar a resposta eletroquímica do analito. No emprego da técnica de SWASV, houve a aplicação de um potencial negativo (catódico) para o processo de deposição do bismuto, o qual poderia ser influenciado pela presença de oxigênio dissolvido.

A remoção de gases dissolvidos (purga) não resultou um processo de deposição mais efetivo, o que pode ser evidenciado pela redissolução anódica por meio da Ipa (Figura S1).

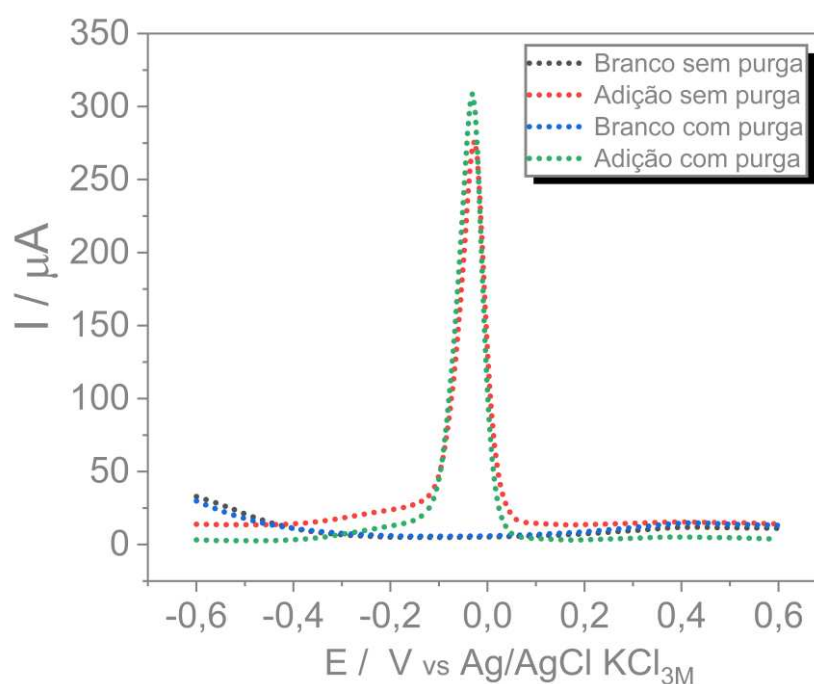


Figura S1. Voltamogramas de onda quadrada empregando CPE na presença de $8,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Bi-STD em HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de acordo com a remoção de gases dissolvidos. Parâmetros SWASV: $E_{\text{dep}} = -0,6 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 60 \text{ s}$, $A_p = 50 \text{ mV}$, $f = 10 \text{ Hz}$ e 400 rpm . Fonte: próprio autor.

Nesse sentido, não ocorre em uma análise de bismuto a limitação da deposição do metal na presença de oxigênio ou outros gases. Além de ser reprodutível, a Ipa é praticamente a mesma para a análise com a remoção de gases dissolvidos e sem a remoção de gases dissolvidos.

De forma complementar, a resposta eletroquímica dos brancos demonstra que há uma baixa corrente de fundo. Portanto, a etapa de remoção de gases dissolvidos não é necessária para a metodologia analítica desenvolvida, o que favorece estudos futuros envolvendo um protocolo de análise miniaturizado e com o monitoramento de resposta em tempo real.

4.1.7.2 Avaliação da velocidade de rotação

Com base nos resultados da relação entre I_{pa} e rotação (Figura S2), é verificado um aumento na resposta eletroquímica na redissolução conforme é aumentada a velocidade de rotação.

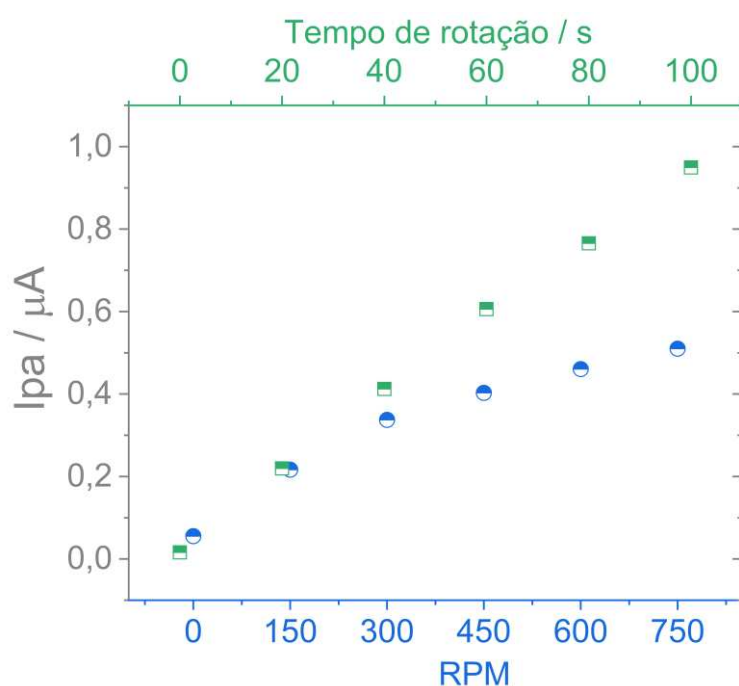


Figura S2. Resposta eletroquímica para CPE na presença de $8,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Bi-STD em HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de acordo com o tempo de rotação (deposição) e velocidade de rotação. Parâmetros SWASV: $E_{\text{dep}} = -0,7 \text{ V}$, $A_p = 50 \text{ mV}$, $f = 10 \text{ Hz}$ e 400 rpm . Fonte: próprio autor.

Na etapa de pré-concentração da SWASV, a deposição do bismuto na superfície do eletrodo se dá por convecção. Portanto, a agitação faz com que o transporte de massa mantenha a concentração do metal na superfície do eletrodo igual à concentração do seio da solução. Por consequência, é previsto uma maior redução de Bi^{3+} (para um dado E_{dep} e t_{dep}) comparado à um o processo de transporte de massa difusional. A velocidade de agitação é uma forma de controle e monitoramento do processo de convecção, o qual é essencial para obtenção de elevadas I_{pa} , posteriormente, na redissolução.

Assim como para o tempo de rotação, o aumento da rotação faz com que haja mais Bi^{3+} se chocando contra a superfície do eletrodo, o que resulta uma maior formação de filmes do metal. No entanto, a agitação muito vigorosa pode contribuir para uma remoção do próprio filme depositado ou uma rápida saturação da superfície do eletrodo. Portanto, elevadas rotações podem contribuir para perfis voltamétricos distorcidos ou alargados. Logo, foi adotado como valor ótimo para a velocidade de rotação 600 RPM.

4.1.7.3 Avaliação da amplitude de pulso e frequência

Na Tabela S1 é apresentado a I_{pa} de acordo com a variação da amplitude e frequência. Como notado, o aumento de ambos os parâmetros contribui para aumentos consideráveis na resposta eletroquímica.

Os parâmetros de amplitude de pulso e frequência não tem relação direta com os processos de deposição e redissolução preconizados pela SWASV. Tais parâmetros são relevantes na amplificação do sinal eletroquímico, os quais geram uma minimização da corrente capacitiva sobre a corrente total. Nesse sentido, são produzidos picos para corrente faradaica, cuja altura é proporcional à concentração do Bi^{3+} .

Pode haver um aumento de I_{pa} cerca 30 vezes de baixas amplitudes e frequências (10 mV; 10 Hz) para elevados valores dos mesmos parâmetros (150 mV; 150 Hz). No entanto, esse ganho de resposta eletroquímica vem com uma distorção do perfil voltamétrico, além de uma razão sinal/ruído elevada. Tais evidências demonstram uma possível falta de reprodutibilidade, não sendo interessante para fins analíticos. Logo, foram empregados $A_p=50\text{mv}$ e $f=10\text{ Hz}$ como valores otimizados.

Tabela S1. Resposta eletroquímica de Bi^{3+} de acordo com amplitude e frequência.

Frequência (Hz)	Amplitude de Pulso (mV)	I_{pa} (μA)
10	10	163,22
10	20	272,71
10	35	388,26
10	50	555,65
10	65	719,85
10	80	822,77
10	150	1272,6
20	150	2018,2
30	150	2549,8
40	150	2930,9
60	150	3555,2
80	150	4054,1
150	150	5157,2

4.1.7.4 Efeito de matriz

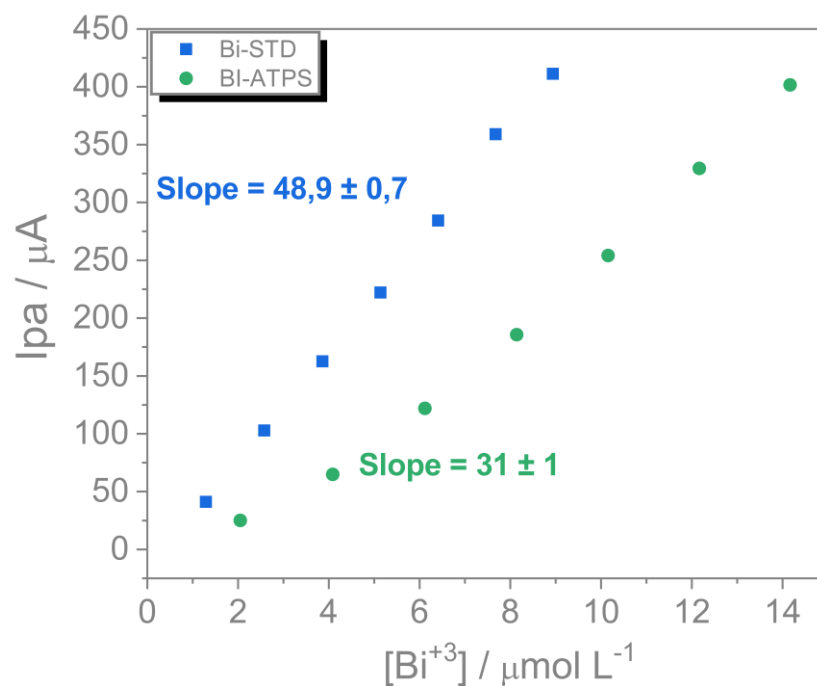
A aplicação do método SWASV adotando a curva analítica por padrão externo exibiu valores discrepantes para a concentração de Bi^{3+} em comparação ao método FAAS, como pode ser observado na Tabela S2.

Como há uma diferença evidente nos valores determinados pelos métodos SWASV e FAAS (Tabela S2), infere-se que existe um efeito de matriz no emprego da SWASV, haja vista a FAAS ser o método de referência. Como já discutido na seção 3.2, a presença do copolímero L35 é um fator limitante para capacidade eletrolítica para o seio da solução. Por consequência o processo de deposição e o processo de redissolução do bismuto são limitados, o que resulta uma resposta eletroquímica em discordância com a real concentração de Bi^{3+} .

Tabela S2. Determinação de Bi^{3+} extraído por ATPS.

Método analítico	Valor determinado (mg L^{-1})	média (mg L^{-1})	Desvio padrão (mg L^{-1})
SWASV	1189,3	1163	26
	1136,5		
	1154,0		
	3553,6		
FAAS	3585,7	3574	18
	3584,2		

O efeito de matriz é melhor caracterizado na comparação entre os coeficientes angulares de uma curva de calibração para Bi-STD e outra de Bi-ATPS, como na Figura S3. O coeficiente angular de Bi-ATPS é menor que o coeficiente angular de Bi-STD para uma mesma faixa de concentração.

**Figura S3.** Curvas de calibração para Bi-ATPS e Bi-STD. Fonte: próprio autor.

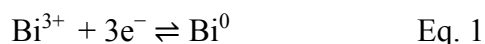
4.2 Artigo 2: *Bismuto extraído de fonte secundária por sistema aquoso bifásico aplicado na elaboração de um eletrodo de filme de bismuto alternativo*

4.2.1 *Comportamento eletroquímico do Bi-ATPS*

Um filme de bismuto foi eletroquimicamente depositado sobre GCE (substrato) submerso em uma solução ácida contendo íon bismuto, extraído por ATPS de plugues fusíveis (liga BiSn), utilizados como válvulas de segurança em cilindros de gás.

A partir da análise por FAAS, o Bi disperso em ATPS apresentou concentração de 4,49 g kg⁻¹ (21,5 mmol kg⁻¹). Para ser usado nas etapas de eletrodeposição de filme de Bi, esta solução estoque de Bi extraído foi diluída com 0,5 mol L⁻¹ HNO₃ para atingir uma concentração final de Bi de 0,5 mmol L⁻¹. Para fins comparativos, uma solução de mesma concentração de Bi de 0,5 mmol L⁻¹ foi preparada usando uma solução padrão de Bi de fontes comerciais (Bi-STD). Essa comparação foi importante para verificar se os componentes da fase rica em Bi do ATPS, mesmo diluídos no eletrólito suporte, afetariam a resposta voltamétrica dos filmes eletrodepositados.

O comportamento redox do bismuto na superfície do GCE foi investigado por voltametria cíclica. A Figura 10 mostra os voltamogramas cíclicos registrados na presença de Bi-STD ou Bi-ATPS. A partir dos perfis voltamétricos registrados, em ambos os casos os potenciais de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}) ficaram em torno de +0,020 V e -0,29 V, respectivamente. Assim, a diferença entre E_{pa} e E_{pc} (ou seja, ΔE_p) foi de 270 mV, valor superior ao número de Nernst (59,2 mV/n), que é utilizado para indicar a reversibilidade dos processos redox. Conseqüentemente, pode-se deduzir que os processos de oxidação e redução de Bi-ATPS e Bi-STD foram processos quase reversíveis. Isso corrobora com a possível formação de camadas de filme de bismuto na superfície do eletrodo, conforme a seguinte reação redox [140]:



Além disso, as correntes de pico anódico (I_{pa}) foram superiores às correntes de pico catódico (I_{pc}), ou seja, foram verificadas relações I_{pa}/I_{pc} superiores à unidade. É fundamental aplicar um potencial mais negativo em relação ao E_{pc}, ao usar o BiFE no desenvolvimento de métodos eletroanalíticos, para garantir que a deposição de bismuto ocorra totalmente na superfície do eletrodo.

Uma vez que a resposta voltamétrica para Bi-ATPS e Bi-STD têm aproximadamente as mesmas características (em termos de potencial e corrente de pico), infere-se que o ATPS foi

um procedimento eficaz para extração e purificação de Bi de fonte secundária com qualidade para viabilizar sua aplicação em eletroquímica.

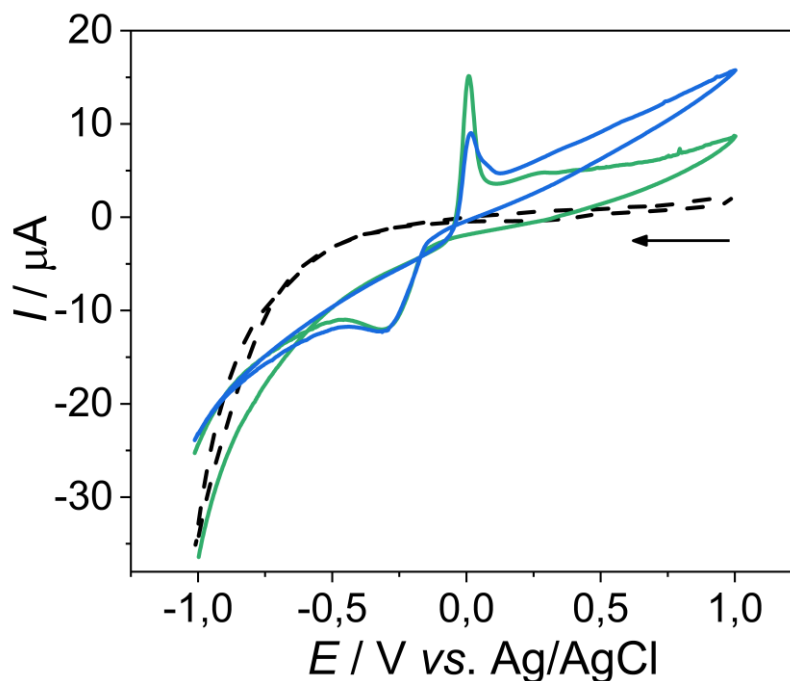


Figura 10. Voltamogramas cíclicos de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ Bi-STD (-----) e $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ Bi-ATPS (---) em HNO_3 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ (-----) a 30 mV s^{-1} para GCE. Fonte: próprio autor.

4.2.2 Efetividade de $\text{Bi}_{\text{ATPS}}\text{FE}$ na resposta eletroquímica de cádmio e chumbo

A eficácia do $\text{Bi}_{\text{ATPS}}\text{FE}$, na resposta voltamétrica de redissolução anódica de cádmio e chumbo, foi explorada comparativamente com GCE sem modificação e $\text{Bi}_{\text{STD}}\text{FE}$. Na Figura 11, os voltamogramas SWASV são apresentados de acordo com a resposta eletroquímica de Cd^{2+} e Pb^{2+} para GCE, $\text{Bi}_{\text{ATPS}}\text{FE}$ e $\text{Bi}_{\text{STD}}\text{FE}$.

A deposição de Bi-ATPS na superfície do GCE proporcionou um aumento significativo na resposta eletroquímica (I_{pa}) do cádmio e chumbo em relação ao eletrodo sem modificação, o que contribui para uma maior capacidade de detecção de metais em níveis traço. A redissolução anódica do cádmio em GCE apresentou I_{pa} de $0,178 \mu\text{A}$, enquanto a redissolução anódica do chumbo apresentou I_{pa} de $0,901 \mu\text{A}$. Por outro lado, ao utilizar o $\text{Bi}_{\text{ATPS}}\text{FE}$, as respostas eletroquímicas foram de $1,17 \mu\text{A}$ e $3,40 \mu\text{A}$ para cádmio e chumbo, respectivamente. As correntes de pico de redissolução anódica foram 6,6 e 3,8 vezes maiores a partir da modificação GCE com filmes de Bi eletrodepositados de fontes secundárias de baixo custo.

O $\text{Bi}^{3+}_{\text{ATPS}}$ quando depositado na superfície do eletrodo facilita a nucleação de íons metálicos, como Cd^{2+} e Pb^{2+} . Assim, uma maior quantidade de íons metálicos em solução é

atraída pelo filme de bismuto depositado na superfície do eletrodo. Conseqüentemente, no processo de redissolução é registrada uma resposta eletroquímica de maior intensidade em relação ao eletrodo sem modificação (GCE). Adicionalmente, deve-se destacar a melhor resolução dos picos no eletrodo modificado, o que garante a determinação voltamétrica simultânea dos analitos.

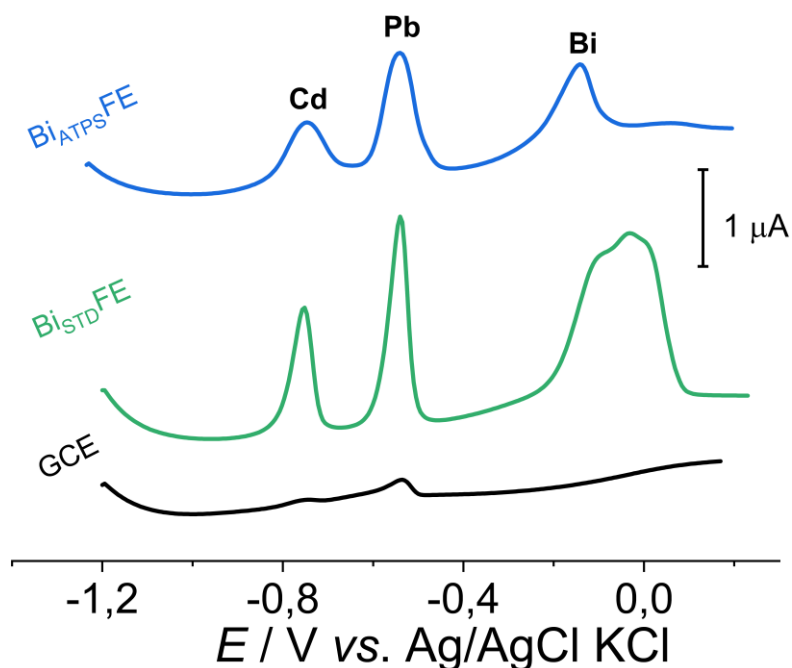


Figura 11. Voltamogramas SWASV para GCE (-----), GCE-Bi-STD (-----) e GCE-Bi-ATPS (-----) na presença de $0,60 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} e $0,40 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Pb^{2+} em solução tampão acetato $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ pH = 4,4. Parâmetros para SWASV: $E_{\text{dep}} = -1.2 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 120 \text{ s}$, $A_p = 50 \text{ mV}$, $f = 10 \text{ Hz}$ e 600 rpm . Preparo do filme de bismuto *ex situ*: $0,50 \text{ mmol L}^{-1}$ de Bi-STD/Bi-ATPS em HNO_3 $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, $E_{\text{dep}} = -0,70 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 360 \text{ s}$ e 1000 rpm . Fonte: próprio autor.

Ao aplicar o GCE modificado com filmes de Bi obtidos de soluções comerciais padrão, de fato, a resposta voltamétrica de ambos os analitos foi mais favorecida. No entanto, este é o resultado esperado, uma vez que na preparação *ex situ* dos filmes Bi-ATPS, há a presença do copolímero L35, que pode limitar o transporte de massa dos íons bismuto para a superfície do eletrodo.

De acordo com as respostas eletroquímicas acentuadas observadas na redissolução anódica de cádmio e chumbo, o $\text{Bi}_{\text{ATPSFE}}$ mostra-se como um sensor a ser explorado em métodos de análise eletroquímica. Esse aspecto é demonstrado na determinação voltamétrica simultânea de ambos os íons metálicos como prova de conceito.

4.2.3 Otimização do preparo de Bi_{ATPS}FE para análise voltamétrica de cádmio e chumbo

4.2.3.1 Escolha do substrato de carbono para eletrodeposição de Bi

A superfície do eletrodo (substrato) é essencial para a formação de um filme de bismuto capaz de fornecer uma alta sensibilidade analítica para a quantificação de cádmio e chumbo. Para investigar a influência do substrato de carbono na sensibilidade do Bi_{ATPS}FE, foram construídas curvas analíticas para Cd²⁺ e Pb²⁺ empregando filmes de Bi-ATPS eletrodepositados em GCE e BDDE. As curvas analíticas obtidas (I_{pa} vs. $c(M^{2+})$) são exibidas na Figura 12.

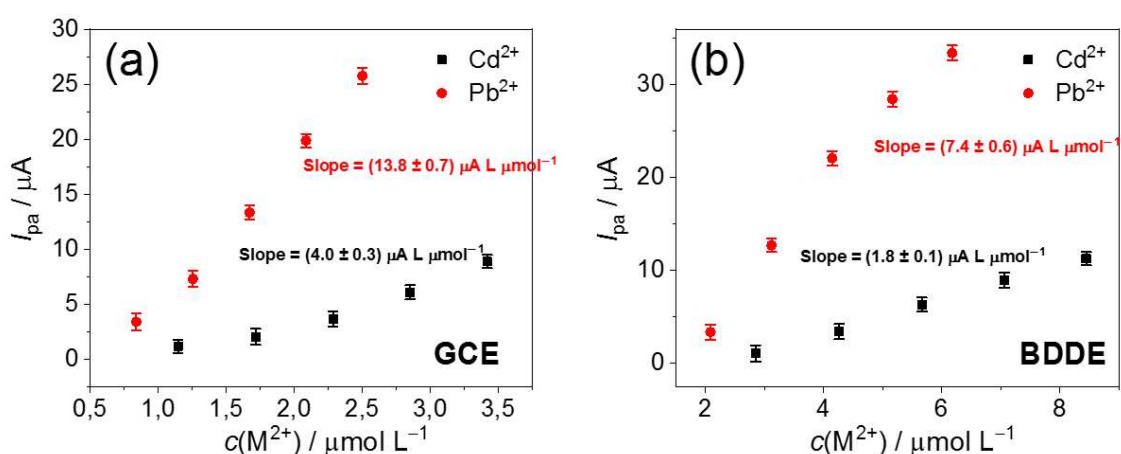


Figura 12. Regressão linear de acordo com a relação entre resposta eletroquímica (I_{pa}) e concentração de Cd²⁺ ou Pb²⁺ para Bi_{ATPS}FE: (a) GCE e (b) BDDE em solução tampão acetato 0,10 mol L⁻¹ pH = 4,4. Parâmetros para SWASV: $E_{dep} = -1,2$ V, $t_{dep} = 120$ s, $A_p = 50$ mV, $f = 10$ Hz e 600 rpm. Preparo do filme de bismuto *ex situ*: 0,50 mmol L⁻¹ de Bi-ATPS em HNO₃ 0,50 mol L⁻¹, $E_{dep} = -0,70$ V, $t_{dep} = 360$ s e 1000 rpm. Fonte: próprio autor.

Na Figura 12 (a), o GCE-Bi-ATPS forneceu as seguintes sensibilidades (inclinação da curva analítica): 4,0 $\mu A L \mu mol^{-1}$ (Cd²⁺) e 13,8 $\mu A L \mu mol^{-1}$ (Pb²⁺), respectivamente. Por outro lado, para BDDE-Bi-ATPS, foram alcançadas sensibilidades analíticas de 1,8 $\mu A L \mu mol^{-1}$ (Cd²⁺) e 7,4 $\mu A L \mu mol^{-1}$ (Pb²⁺) (Figura 12 (b)). Visto que a sensibilidade do BDDE-Bi-ATPS foi inferior à sensibilidade do GCE-Bi-ATPS, infere-se que o BDDE não é um substrato de carbono que contribui para a deposição de Bi-ATPS a fim de proporcionar uma maior resposta eletroquímica na redissolução de cádmio e chumbo. O GCE foi um substrato de carbono mais suscetível à eletrodeposição de Bi com sensibilidade quase duas vezes maior para a determinação de Cd²⁺ e Pb²⁺. Portanto, GCE foi usado nos estudos seguintes como substrato de

carbono para a deposição de filmes de Bi-ATPS. O GCE fornece maior quantidade de sítios de deposição de bismuto para que ocorra a nucleação e crescimento filme.

4.2.3.2 Método de preparo do Bi_{ATPS}FE: *ex situ* x *in situ*

Os eletrodos de filmes de bismuto são preparados por meio da eletrodeposição de uma fina camada nos sítios do substrato. O processo eletroquímico pode ser contemplado por uma metodologia fora da célula de análise (*ex situ*) ou dentro da célula de análise (*in situ*), o que influencia na estabilidade do filme e na I_{pa} gerada pela redissolução dos metais analisados.

Nesse sentido, o método de preparo do Bi_{ATPS}FE pode ser um parâmetro relevante na resposta eletroquímica de cádmio e chumbo. Na Figura 13 (a) são apresentadas, de forma comparativa, as I_{pa} para Cd²⁺ e Pb²⁺ conforme o preparo *ex situ* e *in situ*.

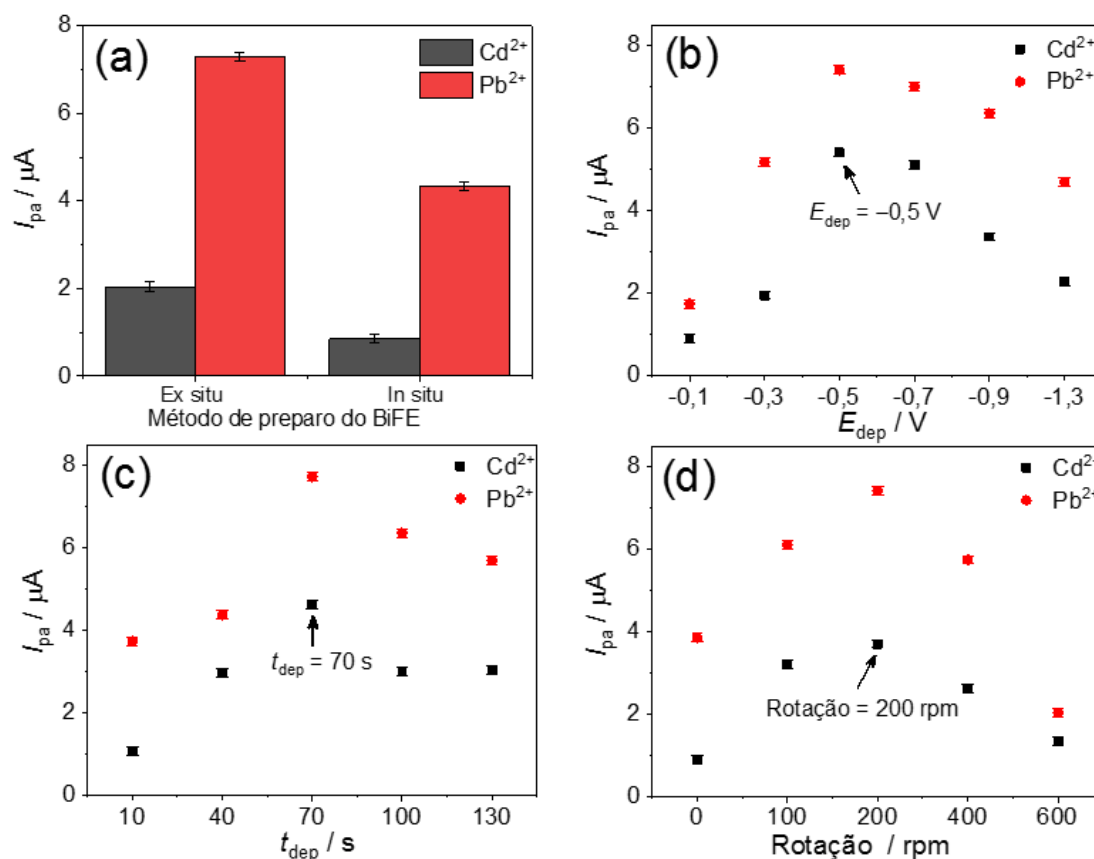


Figura 13. Resposta eletroquímica (I_{pa}) na presença de $1,7 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Cd²⁺ e $1,30 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Pb²⁺ em solução tampão acetato $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ pH = 4,4 de acordo com (a) método de preparo do Bi_{ATPS}FE, (b) potencial de deposição, (c) tempo de deposição e (d) rotação. Parâmetros para SWASV: $E_{dep} = -1,2$ V, $t_{dep} = 120$ s, $A_p = 50$ mV, $f = 10$ Hz e 600 rpm. Fonte: próprio autor.

Embora haja uma perda de bismuto depositado na inserção do Bi_{ATPS}FE na célula de análise e durante a etapa de lavagem, o método *ex situ* forneceu uma maior resposta eletroquímica em relação ao *in situ*. Esse último método costuma contribuir com uma maior capacidade de análise pela deposição de bismuto simultaneamente aos metais analisados (cádmio e chumbo). Contudo, o Bi-ATPS disponível para a formação do filme está contido em uma matriz rica em copolímero L35, o qual limita a etapa de eletrodeposição.

4.2.3.3. Parâmetros de eletrodeposição

No processo de formação do filme de bismuto sobre a superfície de GCE, o potencial de deposição (E_{dep}), o tempo de deposição (t_{dep}) e a rotação são parâmetros essenciais para que haja a formação de um filme fino e estável que seja capaz de gerar resposta eletroquímica proveniente da redissolução de cádmio e chumbo.

Em relação ao E_{dep} , conforme mostrado na Figura 13 (b), as respostas eletroquímicas de Cd²⁺ e Pb²⁺ apresentaram um máximo de corrente entre os potenciais de -0,5 e -0,7 V. De forma complementar, para potenciais menos negativos (-0,1 / -0,3 V) e potenciais mais negativos (-1,3 V / -0,9 V), a I_{pa} alcançou menores valores. Portanto, nota-se uma dependência entre o E_{dep} de formação do Bi_{ATPS}FE e a resposta eletroquímica dos analitos.

A partir de informações extraídas da caracterização voltamétrica de Bi-ATPS sobre GCE (Figura 10), constata-se um pico de redução em $E = -0,28$ V. Como esse potencial indica a redução de Bi³⁺_{ATPS}, é esperado que potenciais de deposição menos negativos sejam pouco eficientes para a deposição de Bi-ATPS. De forma complementar, potenciais de deposição mais negativos favorecem uma cinética de redução rápida, o que acarreta em um filme de partículas muito pequenas, as quais não apresentam uma aderência satisfatória sobre GCE. O potencial de deposição ótimo ($E_{dep} = -0,5$ V) é regido por uma cinética de redução suficiente para a formação de um filme fino, compacto e homogêneo.

A Figura 13 (c) mostra a relação entre I_{pa} da redissolução de cádmio e chumbo e o t_{dep} de Bi-ATPS na superfície do GCE. Conforme a Figura 13 (c), a I_{pa} proveniente da redissolução de cádmio e chumbo também foi influenciada pelo tempo de deposição de Bi-ATPS na superfície de GCE. Portanto, a cinética de redução para a formação de Bi_{ATPS}FE está associada, além do potencial de deposição, ao tempo de aplicação do potencial. Em $t_{dep} = 70$ s observa-se uma acentuada resposta eletroquímica, havendo um tempo suficiente para que o eletrodo seja polarizado por meio do E_{dep} e que o Bi³⁺_{ATPS} seja reduzido na superfície do eletrodo.

Com base nos resultados da relação entre I_{pa} e rotação (Figura 13 (d)), nota-se que um sistema dinâmico proporciona uma maior resposta eletroquímica dos analitos em relação a um

sistema estacionário, visto que para 0 rpm foi observada uma Ipa menos acentuada em comparação à 100 e 200 rpm, respectivamente. Portanto, o processo convectivo favoreceu a formação de Bi_{ATPS}FE. A rotação faz com que o transporte de massa mantenha a concentração do Bi-ATPS na superfície do eletrodo igual à concentração do seio da solução. Por consequência, é previsto uma maior redução de Bi³⁺_{ATPS}, para um dado E_{dep} e t_{dep} .

O aumento da rotação faz com que haja mais Bi³⁺_{ATPS} se chocando contra a superfície do GCE, o que intensifica o processo de redução para formação do filme de Bi-ATPS. Contudo, em valores superiores à 200 rpm, possivelmente há a formação de um filme de maior espessura, o que limita a etapa de redissolução de cádmio e chumbo. Perante isso, os valores de Ipa dos analitos são menores em condições de 400 e 600 rpm para Bi_{ATPS}FE.

4.2.4 Validação analítica do método proposto

A partir das condições experimentais de análise otimizadas e a confirmação da efetividade do Bi_{ATPS}FE no monitoramento da resposta eletroquímica de cádmio e chumbo, foram construídas curvas analíticas conforme o registro dos valores de Ipa para adições sucessivas de Cd²⁺ e Pb²⁺. Os voltamogramas e a curva analítica são apresentados na Figura 14.

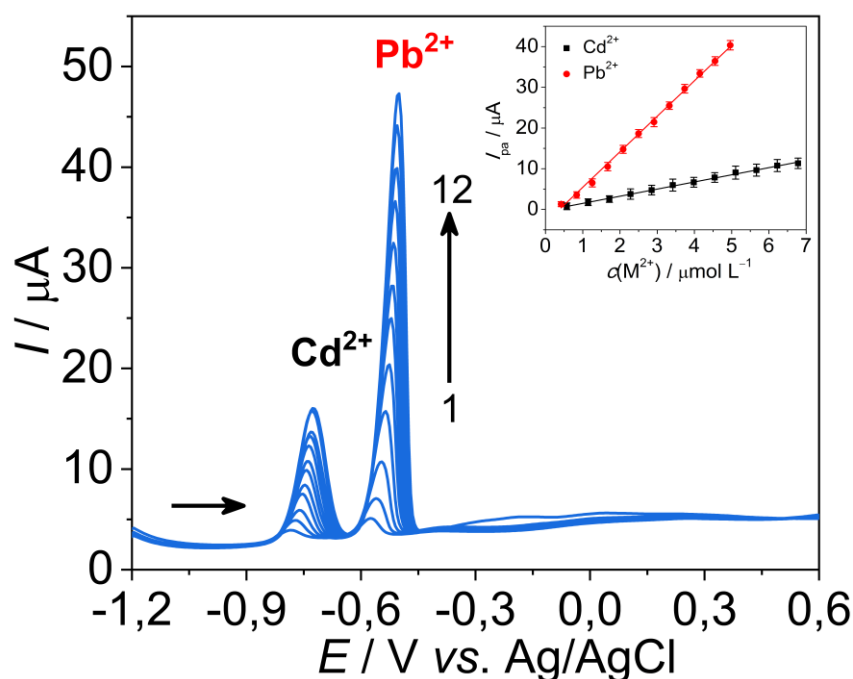


Figura 14. Voltamogramas SWASV para Bi_{ATPS}FE para Cd²⁺ (0,50 – 7,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) e Pb²⁺ (0,40 – 5,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$) em solução tampão acetato 0,10 mol L⁻¹ pH = 4,4. Parâmetros SWASV: $E_{\text{dep}} = -1,2 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 120 \text{ s}$, $A_p = 50 \text{ mV}$, $f = 10 \text{ Hz}$ e 600 rpm. Preparo do filme de bismuto *ex situ*: 0,50 mmol L⁻¹ de Bi-ATPS em HNO₃ 0,50 mol L⁻¹, $E_{\text{dep}} = -0,50 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 70 \text{ s}$ e 200 rpm. Fonte: próprio autor.

Com base na caracterização analítica, a resposta eletroquímica de Cd^{2+} variou linearmente com a concentração na faixa de 0,50 a 7,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Dessa forma, nota-se uma equação de reta igual a $I_{pa} = 1,75 \pm 0,03 [\text{Cd}^{2+}] - 0,23 \pm 0,01$, com um coeficiente de correlação linear de $R^2 = 0,998$. De forma complementar, a resposta eletroquímica de Pb^{2+} varia linearmente com a concentração na faixa de 0,40 à 5,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Portanto, nota-se uma equação de reta igual a $I_{pa} = 8,8 \pm 0,1 [\text{Pb}^{2+}] - 3,7 \pm 0,4$, com um coeficiente de correlação linear de $R^2 = 0,999$. Em ambas as faixas lineares de resposta, foram encontrados valores de R^2 próximos a 1, o que corrobora com uma linearidade satisfatória para Cd^{2+} e Pb^{2+} .

O limite de detecção (LOD) foi calculado pela equação: $\text{LOD} = 3,3.s/m$, enquanto o limite de quantificação (LOQ) foi calculado por meio da equação: $\text{LOQ} = 10.s/m$. Nas quais, “s” é o desvio padrão do intercepto e “m” é o coeficiente angular. Portanto, para o Cd^{2+} observou-se $\text{LOD} = 0,199 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $\text{LOQ} = 0,664 \mu\text{mol L}^{-1}$, ao passo que para o Pb^{2+} observou-se $\text{LOD} = 0,126 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $\text{LOQ} = 0,419 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Os parâmetros analíticos para a determinação simultânea de Cd^{2+} e Pb^{2+} por SWASV usando o $\text{Bi}_{\text{ATPSFE}}$ são similares aos valores relatados em trabalhos recentes envolvendo BiFE e determinação de Cd^{2+} e Pb^{2+} [141-143]. Como pode ser visto, os valores de LOD e LOQ obtidos são compatíveis com a maior parte dos sensores eletroquímicos relatados, porém, é importante observar que o eletrodo proposto foi fabricado a partir de materiais recuperados, de forma sustentável, de fontes secundárias, contribuindo para a economia circular.

4.2.5 Aplicação

O método SWASV/ $\text{Bi}_{\text{ATPSFE}}$ foi adotado na determinação simultânea de Cd^{2+} e Pb^{2+} em amostras de água de lago. Verificou-se que para o sensor voltamétrico não houve resposta eletroquímica detectável para a análise direta das amostras, visto que não foi observado pico de redissolução para ambos os analitos. Tal resultado evidenciou que Cd^{2+} e Pb^{2+} estavam ausentes nas amostras analisadas ou os analitos estavam em concentrações abaixo do detectável pelo método proposto.

Diante do exposto, afim de validar o método SWASV/ $\text{Bi}_{\text{ATPSFE}}$, foram realizados estudos de recuperação de Cd^{2+} e Pb^{2+} nas amostras de água de lago (Tabela 8). As amostras foram enriquecidas em três níveis de concentração dos analitos, correspondendo a três regiões da faixa linear de resposta.

Tabela 8. Determinação de Cd^{2+} e Pb^{2+} em água de lago pelo método SWASV/ $\text{Bi}_{\text{ATPSFE}}$.

Íon metálico	Adição ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	^a Determinado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	^b Recuperação (%)
Cd^{2+}	0	^c <LOD	-
	1,7	$1,6 \pm 0,1$	92 ± 7
	3,4	$3,2 \pm 0,1$	93 ± 4
	5,1	-	-
Pb^{2+}	0	nd	-
	0,838	$0,820 \pm 0,02$	98 ± 2
	1,67	$1,65 \pm 0,04$	99 ± 2
	2,50	$2,35 \pm 0,01$	94 ± 1

^aMédia \pm desvio padrão (n = 3) ^bRecuperação média \pm Desvio padrão (n = 3) ^cmenor que LOD

De acordo com o documento orientativo do Instituto Nacional de Metrologia Qualidade e Tecnologia (INMETRO) [144], os valores de recuperação são considerados aceitáveis perante às baixas concentrações de Cd^{2+} e Pb^{2+} determinadas. Os níveis de concentração dos analitos estão da ordem de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, nos quais são aceitáveis valores de recuperação médio de 80-110%. Portanto, o método analítico proposto é aplicável na determinação de metais potencialmente tóxicos (Cd^{2+} e Pb^{2+}).

5. Conclusão e perspectivas

Diante dos objetivos traçados e dos resultados apresentados, pode-se concluir que foi possível aplicar métodos eletroquímicos de análise em um meio eletrolítico não convencional. No ATPS, apesar das limitações no transporte de massa e transporte de carga no seio da solução, foi gerada uma resposta eletroquímica satisfatório tanto para a determinação de bismuto quanto para a elaboração de BiFE. Portanto, a reutilização de bismuto a partir de válvula de segurança de botijão de gás corrobora com princípios de sustentabilidade, reutilização de resíduos e economia circular.

O sensor voltamétrico a base de CPE/SWASV e o sensor voltamétrico Bi_{ATPS}FE comprovam a viabilidade de eletroanálises voltadas para o ATPS. O primeiro mostra-se eficiente para monitoramento de metal (bismuto) extraído por ATPS, enquanto o segundo mostra-se eficiente no emprego de metal (bismuto) extraído por ATPS para a modificação da superfície eletródica. Visto que o bismuto é tratado como um metal crítico, ambos os sensores, quando adotados em métodos analíticos, não só apresentaram parâmetros analíticos compatíveis com valores previsto na literatura, mas também estão associados a reutilização de materiais a partir de fontes secundárias.

O método analítico a base de CPE e SWASV é uma alternativa promissora para o monitoramento de bismuto extraído por ATPS, o que comprova um ineditismo do trabalho. Em comparação ao método por FAAS, de acordo com o teste F e o teste t, o método por SWASV mostrou-se preciso e exato, respectivamente. Por fim, a similaridade no perfil voltamétrico entre bismuto padrão e bismuto extraído demonstrou a efetividade do ATPS e a viabilidade de determinação eletroquímica de bismuto.

Quanto aos parâmetros eletródicos, concluiu-se que a resposta eletroquímica pode ser monitorada por diferentes eletrodos de matriz de carbono. O EDDB forneceu uma maior I_{pa} por área superficial, enquanto o CPE exibiu uma maior I_{pa} . No tocante à purga, a remoção de gases dissolvidos não foi relevante para obtenção da resposta eletroquímica.

No que se refere aos parâmetros operacionais, o processo de deposição foi mais satisfatório para potenciais entre -0,90 a -0,70 V, os quais puderam ser aplicados em baixos tempos de deposição para uma análise rápida. De forma complementar, a agitação foi um parâmetro que variou linearmente com a resposta eletroquímica, o que comprova que o processo de convecção rege a análise envolvendo a SWASV. Além disso, o aumento tanto da frequência quanto da amplitude de pulso contribuiu para maiores valores de I_{pa} , porém houve distorções

significativas do pico e aumento do ruído. Logo, valores mais baixos de ambos os parâmetros são recomendados.

Uma constatação relevante no trabalho foi a verificação do efeito de matriz, ou seja, o copolímero L35 foi um limitador dos transportes de massa e de carga. Portanto, o método de adição de padrão deve ser utilizado na aplicação do método analítico.

O SWASV/Bi_{ATPS}FE é um método analítico satisfatório para a determinação de metais potencialmente tóxicos (Cd²⁺ e Pb²⁺) simultaneamente em água de lago. Ademais, o método proposto tem seu ineditismo associado à elaboração de eletrodo de filme de bismuto a partir de fonte secundária. Baseado na legislação ambiental brasileira, o SWASV/Bi_{ATPS}FE pode ser adotado como metodologia de monitoramento de Cd²⁺ e Pb²⁺.

O sensor voltamétrico Bi_{ATPS}FE exibiu maior resposta eletroquímica (I_{pa}) em relação ao eletrodo base não modificado (GCE), o que comprova a efetividade da modificação do GCE com Bi-ATPS. O GCE apresentou melhor matriz de carbono para ser adotada como substrato, fornecendo sítios para formação de filme de bismuto. Quanto ao método de preparo do Bi_{ATPS}FE, o método *ex situ* mostra-se mais relevante no monitoramento da redissolução de cádmio e chumbo, visto que o método *in situ* está propício ao efeito de matriz, ocasionado pelo copolímero L35.

Os parâmetros operacionais na formação de Bi_{ATPS}FE contribuíram para a formação de um filme fino e estável de Bi-ATPS que seja capaz de gerar I_{pa} para ambos analitos de forma simultânea. Nos valores otimizados, houve um processo convectivo eficiente para a redução de bismuto (Bi³⁺_{ATPS} + 3 e⁻ ⇌ Bi⁰_{ATPS}) e uma cinética suficiente para a formação de um filme compacto e homogêneo.

O método SWASV/Bi_{ATPS}FE apresentou uma ampla faixa linear de resposta e uma elevada sensibilidade, a qual acarretou baixos LOD e LOQ. A validação por meio do estudo de recuperação demonstrou que o método proposto é satisfatório para a determinação Cd²⁺ e Pb²⁺ em água de lago.

Diante da eletroatividade do bismuto em ATPS, pode-se especular que há uma potencialidade de desenvolvimento metodologias de recuperação de bismuto por meio de processos eletroquímicos. O Bi-ATPS foi capaz de depositar em diferentes substratos. Nesse sentido, como perspectivas, um sistema eletroquímico pode ser construído a fim de obtenção eletroquímica de grandes quantidades de bismuto e outros metais extraído por ATPS.

O presente trabalho englobou estudos iniciais e promissores envolvendo ATPS em eletroanálises, sendo assim há uma perspectiva de novos projetos que contemplem o

monitoramento de outros metais extraídos por ATPS, assim como o uso de estratégias de modificação da superfície eletródica, miniaturização do sistema eletroquímico.

6. Referências

- [1] M. Neri, M. Pilotelli, M. Traversi, E. Levi, E.A. Piana, M. Bannó, E. Cuerva, P. Pujadas, A. Guardo, Conversion of end-of-life household materials into building insulating low-cost solutions for the development of vulnerable contexts: Review and outlook towards a circular and sustainable economy, *Sustain.* 13 (2021) 1–21. <https://doi.org/10.3390/su13084397>.
- [2] B.R.A. Hurley, A. Ouzts, J. Fischer, T. Gomes, Effects of Private and Public Label Packaging on Consumer Purchase Patterns, *Packag. Technol. Sci.* 29 (2013) 399–412. <https://doi.org/10.1002/pts>.
- [3] M. Krystofik, G. Gaustad, Tying product reuse into tying arrangements to achieve competitive advantage and environmental improvement, *Resour. Conserv. Recycl.* 135 (2018) 235–245. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.08.028>.
- [4] A. Işıldar, E.R. Rene, E.D. van Hullebusch, P.N.L. Lens, Electronic waste as a secondary source of critical metals: Management and recovery technologies, *Resour. Conserv. Recycl.* 135 (2018) 296–312. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.07.031>.
- [5] Y. V. Nancharaiah, S.V. Mohan, P.N.L. Lens, Biological and Bioelectrochemical Recovery of Critical and Scarce Metals, *Trends Biotechnol.* 34 (2016) 137–155. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2015.11.003>.
- [6] M. Gavrilescu, Microbial recovery of critical metals from secondary sources, *Bioresour. Technol.* 344 (2022) 126208. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126208>.
- [7] M.D.F. Wolkmer, N.F. Pimmel, Política Nacional de Recursos Hídricos: governança da água e cidadania ambiental, *Seqüência Estud. Jurídicos e Políticos.* 34 (2013) 165–198. <https://doi.org/10.5007/2177-7055.2013v34n67p165>.
- [8] J.F. Ericson, R. Laenge, D.E. Sullivan, Comment on “Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999–2000: a national reconnaissance”, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 1202–1211. <https://doi.org/10.1021/es0200903>.
- [9] D.S. de L. Moraes, B.Q. Jordão, Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana, *Rev. Saude Publica.* 36 (2002) 370–374. <https://doi.org/10.1590/s0034-89102002000300018>.
- [10] J.G. Tundisi, Recursos hídricos no futuro: Problemas e soluções, *Estud. Avancados.* 22 (2008) 7–16. <https://doi.org/10.1590/s0103-40142008000200002>.

- [11] C.R.T. Tarley, M.D.P.T. Sotomayor, L.T. Kubota, Polímeros biomiméticos em química analítica. Parte 1: Preparo e aplicações de MIP em técnicas de extração e separação, *Quim. Nova*. 28 (2005) 1076–1086. <http://www.scielo.br/pdf/qn/v28n6/26840.pdf>.
- [12] N. Yang, X. Chen, T. Ren, P. Zhang, D. Yang, Carbon nanotube based biosensors, *Sensors Actuators, B Chem.* 207 (2015) 690–715. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.10.040>.
- [13] K.H. Lubert, K. Kalcher, History of electroanalytical methods, *Electroanalysis*. 22 (2010) 1937–1946. <https://doi.org/10.1002/elan.201000087>.
- [14] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, Third Edition, 2006. <https://doi.org/10.1002/0471790303>.
- [15] D. de Souza, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos, *Quim. Nova*. 26 (2003) 81–89. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422003000100015>.
- [16] D. Lowinsohn, M. Bertotti, Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos, *Quim. Nova*. 29 (2006) 1318–1325.
- [17] M. del Valle, Electronic tongues employing electrochemical sensors, *Electroanalysis*. 22 (2010) 1539–1555. <https://doi.org/10.1002/elan.201000013>.
- [18] A. Galli, D. De Souza, G.S. Garbellini, C.F.B. Coutinho, L.H. Mazo, L.A. Avaca, S.A.S. Machado, Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos, *Quim. Nova*. 29 (2006) 105–112. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422006000100020>.
- [19] L. Pujol, D. Evrard, K. Groenen-Serrano, M. Freyssinier, A. Ruffien-Cizsak, P. Gros, Electrochemical sensors and devices for heavy metals assay in water: The French groups' contribution, *Front. Chem.* 2 (2014) 1–24. <https://doi.org/10.3389/fchem.2014.00019>.
- [20] B. Uslu, S.A. Ozkan, Electroanalytical Methods for the Determination of Pharmaceuticals: A Review of Recent Trends and Developments, *Anal. Lett.* 44 (2011) 2644–2702. <https://doi.org/10.1080/00032719.2011.553010>.
- [21] J. An, M.J. Trujillo-Rodríguez, V. Pino, J.L. Anderson, Non-conventional solvents in liquid phase microextraction and aqueous biphasic systems, *J. Chromatogr. A*. 1500 (2017) 1–23. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.04.012>.
- [22] A.B. Mageste, L.R. de Lemos, G.M.D. Ferreira, M. do C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, R.C.F. Bonomo, L.A. Minim, Aqueous two-phase systems: An efficient, environmentally

safe and economically viable method for purification of natural dye carmine, *J. Chromatogr. A.* 1216 (2009) 7623–7629. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.09.048>.

[23] F.G. Ahsaie, G. Pazuki, T.E. Sintra, P. Carvalho, S.P.M. Ventura, Study of the partition of sodium diclofenac and norfloxacin in aqueous two-phase systems based on copolymers and dextran, *Fluid Phase Equilib.* 530 (2021) 112868. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112868>.

[24] L. Bulgariu, D. Bulgariu, Extraction of metal ions in aqueous polyethylene glycol–inorganic salt two-phase systems in the presence of inorganic extractants: Correlation between extraction behaviour and stability constants of extracted species, *J. Chromatogr. A.* 1196–1197 (2008) 117–124. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.03.054>.

[25] T.E. Sintra, R. Cruz, S.P.M. Ventura, J.A.P. Coutinho, Phase diagrams of ionic liquids-based aqueous biphasic systems as a platform for extraction processes, *J. Chem. Thermodyn.* 77 (2014) 206–213. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.10.024>.

[26] S.K. Shukla, S. Pandey, S. Pandey, Applications of ionic liquids in biphasic separation: Aqueous biphasic systems and liquid–liquid equilibria, *J. Chromatogr. A.* 1559 (2018) 44–61. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chroma.2017.10.019>.

[27] Y.K. Leong, J.C.-W. Lan, H.-S. Loh, T.C. Ling, C.W. Ooi, P.L. Show, Thermoseparating aqueous two-phase systems: Recent trends and mechanisms, *J. Sep. Sci.* 39 (2016) 640–647. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jssc.201500667>.

[28] R. Zhao, D. Pei, P. Yu, J. Wei, N. Wang, D.-L. Di, Y. Liu, Aqueous two-phase systems based on deep eutectic solvents and their application in green separation processes, *J. Sep. Sci.* 43 (2020) 348–359. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jssc.201900991>.

[29] J.F.B. Pereira, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, Aqueous two-phase systems: Towards novel and more disruptive applications, *Fluid Phase Equilib.* 505 (2020) 112341. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112341>.

[30] Z. Li, Y. Pei, H. Wang, J. Fan, J. Wang, Ionic liquid-based aqueous two-phase systems and their applications in green separation processes, *TrAC Trends Anal. Chem.* 29 (2010) 1336–1346. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.07.014>.

[31] F. Ruiz-Ruiz, J. Benavides, O. Aguilar, M. Rito-Palomares, Aqueous two-phase affinity partitioning systems: Current applications and trends, *J. Chromatogr. A.* 1244 (2012) 1–13. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.04.077>.

[32] R.C. Assis, A.B. Mageste, L.R. de Lemos, R.M. Orlando, G.D. Rodrigues, Application of aqueous two-phase system for selective extraction and clean-up of emerging

contaminants from aqueous matrices, *Talanta*. 223 (2021) 121697. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121697>.

[33] M. Iqbal, Y. Tao, S. Xie, Y. Zhu, D. Chen, X. Wang, L. Huang, D. Peng, A. Sattar, M.A.B. Shabbir, H.I. Hussain, S. Ahmed, Z. Yuan, Aqueous two-phase system (ATPS): an overview and advances in its applications, *Biol. Proced. Online*. 18 (2016) 18. <https://doi.org/10.1186/s12575-016-0048-8>.

[34] L.H.M. da Silva, W. Loh, Sistemas aquosos bifásicos: fundamentos e aplicações para partição/purificação de proteínas, *Quim. Nova*. 29 (2006) 1345–1351. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422006000600033>.

[35] P. Sun, K. Huang, J. Lin, H. Liu, Role of Hydrophobic Interaction in Driving the Partitioning of Metal Ions in a PEG-Based Aqueous Two-Phase System, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 11390–11398. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01551>.

[36] L.R. de Lemos, R.A. Campos, G.D. Rodrigues, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, Green separation of copper and zinc using triblock copolymer aqueous two-phase systems, *Sep. Purif. Technol.* 115 (2013) 107–113. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.04.048>.

[37] T. Varadavenkatesan, S. Pai, R. Vinayagam, A. Pugazhendhi, R. Selvaraj, Recovery of value-added products from wastewater using Aqueous Two-Phase Systems – A review, *Sci. Total Environ.* 778 (2021) 146293. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146293>.

[38] W.N. Phong, P.L. Show, Y.H. Chow, T.C. Ling, Recovery of biotechnological products using aqueous two phase systems, *J. Biosci. Bioeng.* 126 (2018) 273–281. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2018.03.005>.

[39] P.A.J. Rosa, I.F. Ferreira, A.M. Azevedo, M.R. Aires-Barros, Aqueous two-phase systems: A viable platform in the manufacturing of biopharmaceuticals, *J. Chromatogr. A*. 1217 (2010) 2296–2305. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.11.034>.

[40] H. Pereira Neves, G. Max Dias Ferreira, G. Max Dias Ferreira, L. Rodrigues de Lemos, G. Dias Rodrigues, V. Albis Leão, A. Barbosa Mageste, Liquid-liquid extraction of rare earth elements using systems that are more environmentally friendly: Advances, challenges and perspectives, *Sep. Purif. Technol.* 282 (2022) 120064. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120064>.

[41] S.F. Darani, F.G. Ahsaie, G. Pazuki, S. Abdolrahimi, Aqueous two-phase systems based on thermo-separating copolymer for partitioning of doxorubicin, *J. Mol. Liq.* 322 (2021) 114542. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114542>.

- [42] Y. Wang, Y. Mao, C. Chen, J. Han, L. Wang, X. Hu, T. Chen, L. Ni, Y. Hu, Liquid–liquid equilibrium of aqueous two-phase systems containing thermo-sensitive copolymer L31 and salts, *Fluid Phase Equilib.* 387 (2015) 12–17. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.12.005>.
- [43] M. Shibukawa, N. Nakayama, T. Hayashi, D. Shibuya, Y. Endo, S. Kawamura, Extraction behaviour of metal ions in aqueous polyethylene glycol–sodium sulphate two-phase systems in the presence of iodide and thiocyanate ions, *Anal. Chim. Acta.* 427 (2001) 293–300. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)01207-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)01207-1).
- [44] W.C.M. de Oliveira, G.D. Rodrigues, A.B. Mageste, L.R. de Lemos, Green selective recovery of lanthanum from Ni-MH battery leachate using aqueous two-phase systems, *Chem. Eng. J.* 322 (2017) 346–352. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.044>.
- [45] V.C. Arellano Ruiz, R. Kuchi, P.K. Parhi, J.-Y. Lee, R.K. Jyothi, Environmentally friendly comprehensive hydrometallurgical method development for neodymium recovery from mixed rare earth aqueous solutions using organo-phosphorus derivatives, *Sci. Rep.* 10 (2020) 16911. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-74041-9>.
- [46] D. da S. Leite, P.L.G. Carvalho, M.R. Almeida, L.R. de Lemos, A.B. Mageste, G.D. Rodrigues, Extraction of yttrium from fluorescent lamps employing multivariate optimization in aqueous two-phase systems, *Sep. Purif. Technol.* 242 (2020) 116791. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116791>.
- [47] L.H. Santos, P.L.G. Carvalho, G.D. Rodrigues, M.B. Mansur, Selective removal of calcium from sulfate solutions containing magnesium and nickel using aqueous two phase systems (ATPS), *Hydrometallurgy.* 156 (2015) 259–263. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.06.010>.
- [48] L.R. de Lemos, I.J.B. Santos, G.D. Rodrigues, L.H.M. da Silva, M.C.H. da Silva, Copper recovery from ore by liquid–liquid extraction using aqueous two-phase system, *J. Hazard. Mater.* 237–238 (2012) 209–214. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.08.028>.
- [49] G.D. Rodrigues, M. do C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, F.J. Paggioli, L.A. Minim, J.S. dos Reis Coimbra, Liquid–liquid extraction of metal ions without use of organic solvent, *Sep. Purif. Technol.* 62 (2008) 687–693. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.03.032>.
- [50] D. da S. Leite, P.L.G. Carvalho, L.R. de Lemos, A.B. Mageste, G.D. Rodrigues, Hydrometallurgical recovery of Zn(II) and Mn(II) from alkaline batteries waste employing

aqueous two-phase system, *Sep. Purif. Technol.* 210 (2019) 327–334. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.038>.

[51] M.F.B. Mota, E.M. Gama, G.D. Rodrigues, L.M. Costa, Optimization and validation of an environmentally friendly method for zinc determination in new and used lubricating oil samples, *Anal. Methods.* 8 (2016) 8435–8442. <https://doi.org/10.1039/C6AY01762B>.

[52] W.B. de Souza, C.S. Abreu, G.D. Rodrigues, A.B. Mageste, L.R. de Lemos, Selective separation of Cu, Ni and Ag from printed circuit board waste using an environmentally safe technique, *J. Environ. Manage.* 226 (2018) 76–82. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.049>.

[53] L. Bulgariu, D. Bulgariu, Extraction of gold(III) from chloride media in aqueous polyethylene glycol-based two-phase system, *Sep. Purif. Technol.* 80 (2011) 620–625. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.06.018>.

[54] M.C. Hespanhol, P.R. Patricio, L.H.M. da Silva, S.J.R. Vargas, T.C.S. Rezende, R.A. Campos, A Sustainable Methodology to Extract Bismuth from Secondary Sources, *J. Braz. Chem. Soc.* 30 (2019) 2376–2385. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20190147>.

[55] F.R. Simões, M.G. Xavier, 6 - Electrochemical Sensors, in: A.L. Da Róz, M. Ferreira, F. de Lima Leite, O.N.B.T.-N. and its A. Oliveira (Eds.), *Micro Nano Technol.*, William Andrew Publishing, 2017: pp. 155–178. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-323-49780-0.00006-5>.

[56] A.J. Bandodkar, J. Wang, Non-invasive wearable electrochemical sensors: a review, *Trends Biotechnol.* 32 (2014) 363–371. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2014.04.005>.

[57] A. Morrin, *Sensors | Chemically Modified Electrodes*☆, in: P. Worsfold, C. Poole, A. Townshend, M.B.T.-E. of A.S. (Third E. Miró (Eds.), Academic Press, Oxford, 2019: pp. 161–171. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.14546-9>.

[58] M. Labib, E.H. Sargent, S.O. Kelley, Electrochemical Methods for the Analysis of Clinically Relevant Biomolecules, *Chem. Rev.* 116 (2016) 9001–9090. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00220>.

[59] M. Keusgen, Biosensors: new approaches in drug discovery, *Naturwissenschaften.* 89 (2002) 433–444. <https://doi.org/10.1007/s00114-002-0358-3>.

[60] X. Luo, A. Morrin, A.J. Killard, M.R. Smyth, Application of Nanoparticles in Electrochemical Sensors and Biosensors, *Electroanalysis.* 18 (2006) 319–326. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/elan.200503415>.

- [61] L. Rassaei, F. Marken, M. Sillanpää, M. Amiri, C.M. Cirtiu, M. Sillanpää, Nanoparticles in electrochemical sensors for environmental monitoring, *TrAC Trends Anal. Chem.* 30 (2011) 1704–1715. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.trac.2011.05.009>.
- [62] L. Huang, S. Tian, W. Zhao, K. Liu, J. Guo, Electrochemical vitamin sensors: A critical review, *Talanta*. 222 (2021) 121645. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121645>.
- [63] M. Motshakeri, M. Sharma, A.R.J. Phillips, P.A. Kilmartin, Electrochemical Methods for the Analysis of Milk, *J. Agric. Food Chem.* 70 (2022) 2427–2449. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.1c06350>.
- [64] J.L.O. Santos, O.D. Leite, C.R. Janoni, A.M.P. Santos, Desempenho do eletrodo de filme de paládio na determinação de tálio e chumbo em amostras de águas naturais por voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial, *Quim. Nova.* 40 (2017) 989–997.
- [65] A.A.S. Alfaya, L.T. Kubota, A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores, *Quim. Nova.* 25 (2002) 835–841. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000500020>.
- [66] D.W. Kimmel, G. LeBlanc, M.E. Meschievitz, D.E. Cliffel, Electrochemical Sensors and Biosensors, *Anal. Chem.* 84 (2012) 685–707. <https://doi.org/10.1021/ac202878q>.
- [67] U. Yogeswaran, S.-M. Chen, A Review on the Electrochemical Sensors and Biosensors Composed of Nanowires as Sensing Material, *Sensors.* 8 (2008) 290–313. <https://doi.org/10.3390/s8010290>.
- [68] L.M. Aleixo, Voltametria: conceitos e técnicas, *Rev. Chemkeys.* 0 (2018) 1–21. <https://doi.org/10.20396/chemkeys.v0i3.9609>.
- [69] C.M.A. Brett, A.M.O. Brett, J. Heinze, *Electrochemistry: principles, methods and applications*, Oxford university press Oxford (1993).
- [70] M. Sajid, M.K. Nazal, M. Mansha, A. Alsharaa, S.M.S. Jillani, C. Basheer, Chemically modified electrodes for electrochemical detection of dopamine in the presence of uric acid and ascorbic acid: A review, *TrAC Trends Anal. Chem.* 76 (2016) 15–29. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.09.006>.
- [71] A.C. Pereira, A. de S. Santos, L.T. Kubota, Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas, *Quim. Nova.* 25 (2002) 1012–1021. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000600019>.
- [72] J. Wang, Electrochemical Sensors, in: *Anal. Electrochem.*, 2006: pp. 201–243. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/0471790303.ch6>.

- [73] A.-E. Radi, Recent Updates of Chemically Modified Electrodes in Pharmaceutical Analysis, *Comb. Chem. High Throughput Screen.* 13 (2010).
- [74] M. de F.B. Souza, Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem, *Quim. Nova.* 20 (1997) 191–195.
- [75] P.B. Acharya, A. George, P.S. Shrivastav, A Status Update on the Development of Polymer and Metal-Based Graphene Electrochemical Sensors for Detection and Quantitation of Bisphenol A, *Crit. Rev. Anal. Chem.* (2022) 1–22. <https://doi.org/10.1080/10408347.2022.2094197>.
- [76] K. Kalcher, Chemically modified carbon paste electrodes in voltammetric analysis, *Electroanalysis.* 2 (1990) 419–433. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/elan.1140020603>.
- [77] J.-M. Zen, A. Senthil Kumar, D.-M. Tsai, Recent Updates of Chemically Modified Electrodes in Analytical Chemistry, *Electroanalysis.* 15 (2003) 1073–1087. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/elan.200390130>.
- [78] O.I. Lipskikh, E.I. Korotkova, Y.P. Khristunova, J. Barek, B. Kratochvil, Sensors for voltammetric determination of food azo dyes - A critical review, *Electrochim. Acta.* 260 (2018) 974–985. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.12.027>.
- [79] R. Porada, K. Jedlińska, J. Lipińska, B. Baś, Review—Voltammetric Sensors with Laterally Placed Working Electrodes: A Review, *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 037536. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab64d6>.
- [80] Z. Guo, F. Feng, Y. Hou, N. Jaffrezic-Renault, Quantitative determination of zinc in milkvetch by anodic stripping voltammetry with bismuth film electrodes, *Talanta.* 65 (2005) 1052–1055. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.08.060>.
- [81] D. Merli, C. Ferrari, E. Cabrini, G. Dacarro, P. Pallavicini, A. Profumo, A gold nanoparticle chemically modified gold electrode for the determination of surfactants, *RSC Adv.* 6 (2016) 106500–106507. <https://doi.org/10.1039/C6RA22223D>.
- [82] V. Rehacek Dr., I. Hotovy Doz. Dr. Ing., L. Spieß Apl. Prof. Dr.-Ing. habil., M. Gubisch Dipl.-Ing., I.W.K. (IWK). T.U.I.; 51 (Ilmenau) : 2006.09.11-15, Determination of trace heavy metals by anodic stripping voltammetry at mercury-plated silicon microelectrodes, *Inf. Technol. Electr. Eng. - Devices Syst. Mater. Technol. Futur.* 51, 2006 (2009) Poster Session 4. https://www.db-thueringen.de/servlets/MCRFileNodeServlet/dbt_derivate_00017839/IWK_2006_4_0_3.pdf.
- [83] J. Wang, Stripping Analysis at Bismuth Electrodes: A Review, *Electroanalysis.* 17 (2005) 1341–1346. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/elan.200403270>.

- [84] V. Jovanovski, S.B. Hočevar, B. Ogorevc, Bismuth electrodes in contemporary electroanalysis, *Curr. Opin. Electrochem.* 3 (2017) 114–122. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.coelec.2017.07.008>.
- [85] A. Economou, Bismuth-film electrodes: recent developments and potentialities for electroanalysis, *TrAC Trends Anal. Chem.* 24 (2005) 334–340. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.trac.2004.11.006>.
- [86] I. Švancara, C. Prior, S.B. Hočevar, J. Wang, A Decade with Bismuth-Based Electrodes in Electroanalysis, *Electroanalysis.* 22 (2010) 1405–1420. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/elan.200970017>.
- [87] Lara Martholly, Determinação voltamétrica sequencial de urânio, cádmio e chumbo em fertilizantes fosfatados utilizando o eletrodo de filme de bismuto, Universidade Federal de Santa Catarina, 2014.
- [88] F. Torma, A. Grün, I. Bitter, K. Tóth, Calixarene/Nafion-Modified Bismuth-Film Electrodes for Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of Lead, *Electroanalysis.* 21 (2009) 1961–1969. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/elan.200904634>.
- [89] I. Campestrini, O.C. de Braga, I.C. Vieira, A. Spinelli, Application of bismuth-film electrode for cathodic electroanalytical determination of sulfadiazine, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 4970–4975. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.03.105>.
- [90] A.T. Maghasi, H.B. Halsall, W.R. Heineman, H.L. Rodriguez Rilo, Detection of secretion from pancreatic islets using chemically modified electrodes, *Anal. Biochem.* 326 (2004) 183–189. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ab.2003.12.013>.
- [91] F. Scavassa, Preparação, caracterização e testes de eletrodo modificado com filme de bismuto para aplicação na análise voltamétrica de metais pesados, Universidade de São Paulo, 2014.
- [92] N. Adimalla, H. Qian, M.J. Nandan, A.S. Hursthouse, Potentially toxic elements (PTEs) pollution in surface soils in a typical urban region of south India: An application of health risk assessment and distribution pattern, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 203 (2020) 111055. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111055>.
- [93] A. Atamaleki, M. Sadani, A. Raoofi, A. Miri, S.G. Bajestani, Y. Fakhri, Z. Heidarinejad, A. Mousavi Khaneghah, The concentration of potentially toxic elements (PTEs) in eggs: A global systematic review, meta-analysis and probabilistic health risk assessment, *Trends Food Sci. Technol.* 95 (2020) 1–9. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.11.003>.

- [94] V.F. Lima, F. Merçon, Metais pesados no ensino de química, *Quim. Nov.* 33 (2011) 199–205.
- [95] E.C. Okpara, O.E. Fayemi, O.B. Wojuola, D.C. Onwudiwe, E.E. Ebenso, Electrochemical detection of selected heavy metals in water: a case study of African experiences, *RSC Adv.* 12 (2022) 26319–26361. <https://doi.org/10.1039/D2RA02733J>.
- [96] A. Lace, J. Cleary, A Review of Microfluidic Detection Strategies for Heavy Metals in Water, *Chemosensors.* 9 (2021). <https://doi.org/10.3390/chemosensors9040060>.
- [97] R. Baby, M.Z. Hussein, A.H. Abdullah, Z. Zainal, Nanomaterials for the Treatment of Heavy Metal Contaminated Water, *Polymers (Basel).* 14 (2022). <https://doi.org/10.3390/polym14030583>.
- [98] M.R.M.P. de Aguiar, A.C. Novaes, A.W.S. Guarino, Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos, *Quim. Nova.* 25 (2002) 1145–1154. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000700015>.
- [99] N. Ullah, M. Mansha, I. Khan, A. Qurashi, Nanomaterial-based optical chemical sensors for the detection of heavy metals in water: Recent advances and challenges, *TrAC Trends Anal. Chem.* 100 (2018) 155–166. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.01.002>.
- [100] Z. Li, L. Wang, L. Qin, C. Lai, Z. Wang, M. Zhou, L. Xiao, S. Liu, M. Zhang, Recent advances in the application of water-stable metal-organic frameworks: Adsorption and photocatalytic reduction of heavy metal in water, *Chemosphere.* 285 (2021) 131432. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131432>.
- [101] R. Huang, J. Lv, J. Chen, Y. Zhu, J. Zhu, T. Wågberg, G. Hu, Three-dimensional porous high boron-nitrogen-doped carbon for the ultrasensitive electrochemical detection of trace heavy metals in food samples, *J. Hazard. Mater.* 442 (2023) 130020. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130020>.
- [102] M.L. Sall, A.K.D. Diaw, D. Gningue-Sall, S. Efremova Aaron, J.-J. Aaron, Toxic heavy metals: impact on the environment and human health, and treatment with conducting organic polymers, a review, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27 (2020) 29927–29942. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09354-3>.
- [103] J. Zhan, H. Huang, H. Yu, X. Zhang, Z. Zheng, Y. Wang, T. Liu, T. Li, The combined effects of Cd and Pb enhanced metal binding by root cell walls of the phytostabilizer *Athyrium wardii* (Hook.), *Environ. Pollut.* 258 (2020) 113663. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113663>.

- [104] J.-W. Yoo, H. Cho, K.-W. Lee, E.-J. Won, Y.-M. Lee, Combined effects of heavy metals (Cd, As, and Pb): Comparative study using conceptual models and the antioxidant responses in the brackish water flea, *Comp. Biochem. Physiol. Part C Toxicol. Pharmacol.* 239 (2021) 108863. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2020.108863>.
- [105] S.C. Izah, N. Chakrabarty, A.L. Srivastav, A Review on Heavy Metal Concentration in Potable Water Sources in Nigeria: Human Health Effects and Mitigating Measures, *Expo. Heal.* 8 (2016) 285–304. <https://doi.org/10.1007/s12403-016-0195-9>.
- [106] Z. Fu, S. Xi, The effects of heavy metals on human metabolism, *Toxicol. Mech. Methods.* 30 (2020) 167–176. <https://doi.org/10.1080/15376516.2019.1701594>.
- [107] S. Leelapongwattana, N.K. Bordeerat, Induction of genotoxicity and mutagenic potential of heavy metals in Thai occupational workers, *Mutat. Res. Toxicol. Environ. Mutagen.* 856–857 (2020) 503231. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mrgentox.2020.503231>.
- [108] J. Manfrin, D. Schwantes, A.C. Gonçalves Jr., M.C. Ferronato, V. Aleixo, A. da P. Schiller, Contamination by lead in sediments at Toledo River, hydrographic basin of PARANÁ III, *Environ. Monit. Assess.* 190 (2018) 243. <https://doi.org/10.1007/s10661-018-6611-9>.
- [109] S.P. Monteiro, L.A.R. Ribeiro, W.T. Fonseca, R.M. Takeuchi, A.L. Santos, Determinação de chumbo em águas de abastecimento utilizando filmes de bismuto crescidos in situ sobre eletrodos de pasta de carbono, *Orbital Electron. J. Chem.* 6 (2014) 1-7. <http://www.orbital.ufms.br/index.php/Chemistry/article/view/568>.
- [110] C. Hallam, K.C. Thompson, Determination of lead and cadmium in potable waters by atom-trapping atomic-absorption spectrophotometry, *Analyst.* 110 (1985) 497–500. <https://doi.org/10.1039/AN9851000497>.
- [111] M. Shirani, S. Habibollahi, A. Akbari, Centrifuge-less deep eutectic solvent based magnetic nanofluid-linked air-agitated liquid–liquid microextraction coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry for simultaneous determination of cadmium, lead, copper, and arsenic in food sample, *Food Chem.* 281 (2019) 304–311. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.12.110>.
- [112] M.E. McComb, H.D. Gesser, Analysis of trace metals in water by in-situ sample pre-concentration combined with wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy and inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy, *Talanta.* 49 (1999) 869–879. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(99\)00094-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0039-9140(99)00094-6).

- [113] S. V Smirnova, D. V Ilin, I. V Pletnev, Extraction and ICP-OES determination of heavy metals using tetrabutylammonium bromide aqueous biphasic system and oleophilic collector, *Talanta*. 221 (2021) 121485. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121485>.
- [114] J.W. McLaren, A.P. Mykytiuk, S.N. Willie, S.S. Berman, Determination of trace metals in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry with preconcentration on silica-immobilized 8-hydroxyquinoline, *Anal. Chem.* 57 (1985) 2907–2911. <https://doi.org/10.1021/ac00291a037>.
- [115] S. Kilic, Survey of trace elements in bottled natural mineral waters using ICP-MS, *Environ. Monit. Assess.* 191 (2019) 452. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7578-x>.
- [116] D. Yang, L. Wang, Z. Chen, M. Megharaj, R. Naidu, Anodic stripping voltammetric determination of traces of Pb(II) and Cd(II) using a glassy carbon electrode modified with bismuth nanoparticles, *Microchim. Acta.* 181 (2014) 1199–1206. <https://doi.org/10.1007/s00604-014-1235-4>.
- [117] I. Cesarino, C. Gouveia-Caridade, R. Pauliukaitė, É.T.G. Cavalheiro, C.M.A. Brett, Characterization and Application of Bismuth-Film Modified Graphite-Polyurethane Composite Electrodes, *Electroanalysis.* 22 (2010) 1437–1445. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/elan.200970003>.
- [118] L. Oularbi, M. Turmine, M. El Rhazi, Preparation of novel nanocomposite consisting of bismuth particles, polypyrrole and multi-walled carbon nanotubes for simultaneous voltammetric determination of cadmium(II) and lead(II), *Synth. Met.* 253 (2019) 1–8. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.04.011>.
- [119] S.B. Hočevár, I. Švancara, K. Vytřas, B. Ogorevc, Novel electrode for electrochemical stripping analysis based on carbon paste modified with bismuth powder, *Electrochim. Acta.* 51 (2005) 706–710. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.05.023>.
- [120] D. Yang, L. Wang, Z. Chen, M. Megharaj, R. Naidu, Voltammetric Determination of Lead (II) and Cadmium (II) Using a Bismuth Film Electrode Modified with Mesoporous Silica Nanoparticles, *Electrochim. Acta.* 132 (2014) 223–229. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.147>.
- [121] L. Zhu, L. Xu, B. Huang, N. Jia, L. Tan, S. Yao, Simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II) using square wave anodic stripping voltammetry at a gold nanoparticle-graphene-cysteine composite modified bismuth film electrode, *Electrochim. Acta.* 115 (2014) 471–477. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.209>.

[122] C.I. Fort, L.C. Cotet, A. Vulpoi, G.L. Turdean, V. Danciu, L. Baia, I.C. Popescu, Bismuth doped carbon xerogel nanocomposite incorporated in chitosan matrix for ultrasensitive voltammetric detection of Pb(II) and Cd(II), *Sensors Actuators B Chem.* 220 (2015) 712–719. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.05.124>.

[123] M.A. Chamjangali, H. Kouhestani, F. Masdarolomoor, H. Daneshinejad, A voltammetric sensor based on the glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotube/poly(pyrocatechol violet)/bismuth film for determination of cadmium and lead as environmental pollutants, *Sensors Actuators B Chem.* 216 (2015) 384–393. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.04.058>.

[124] L. Xiao, H. Xu, S. Zhou, T. Song, H. Wang, S. Li, W. Gan, Q. Yuan, Simultaneous detection of Cd(II) and Pb(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry at a nitrogen-doped microporous carbon/Nafion/bismuth-film electrode, *Electrochim. Acta.* 143 (2014) 143–151. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.08.021>.

[125] S. Lee, S. Bong, J. Ha, M. Kwak, S.-K. Park, Y. Piao, Electrochemical deposition of bismuth on activated graphene-nafion composite for anodic stripping voltammetric determination of trace heavy metals, *Sensors Actuators B Chem.* 215 (2015) 62–69. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.03.032>.

[126] C. de Oliveira, J.V. Maciel, A. Christ-Ribeiro, A. Guarda, D. Dias, A Voltammetric Approach for the Simultaneous Determination of Cd and Pb in Water Applying Carbon Paste Electrode Modified with Bismuth Film, *J. Anal. Chem.* 77 (2022) 369–375. <https://doi.org/10.1134/S1061934822030078>.

[127] P.A. Liberato, L.L. Okumura, A.F.S. Silva, A. Gurgel, H. Aleixo, J.G. Silva, A.F. de Oliveira, Determination of quinclorac by adsorptive stripping voltammetry in rice samples without sample pretreatment, *J. Environ. Sci. Heal. Part B.* 56 (2021) 828–837. <https://doi.org/10.1080/03601234.2021.1959181>.

[128] E.A. Al-Harbi, M.S. El-Shahawi, Square Wave-Anodic Stripping Voltammetric Determination of Copper at a Bismuth Film/Glassy Carbon Electrode Using 3-[(2-Mercapto-Vinyl)-Hydrazono]- 1,3-Dihydro-Indol-2-One, *Electroanalysis.* 30 (2018) 1837–1846. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/elan.201800092>.

[129] K. Muzyka, J. Sun, T.H. Fereja, Y. Lan, W. Zhang, G. Xu, Boron-doped diamond: current progress and challenges in view of electroanalytical applications, *Anal. Methods.* 11 (2019) 397–414. <https://doi.org/10.1039/C8AY02197J>.

- [130] M. Finšgar, B. Petovar, K. Vodopivec, Bismuth-tin-film electrodes for Zn(II), Cd(II), and Pb(II) trace analysis, *Microchem. J.* 145 (2019) 676–685. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.11.036>.
- [131] G. Kefala, A. Economou, A. Voulgaropoulos, M. Sofoniou, A study of bismuth-film electrodes for the detection of trace metals by anodic stripping voltammetry and their application to the determination of Pb and Zn in tapwater and human hair, *Talanta*. 61 (2003) 603–610. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(03\)00350-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0039-9140(03)00350-3).
- [132] B. Petovar, K. Xhanari, M. Finšgar, A detailed electrochemical impedance spectroscopy study of a bismuth-film glassy carbon electrode for trace metal analysis, *Anal. Chim. Acta*. 1004 (2018) 10–21. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.12.020>.
- [133] V. Jovanovski, S.B. Hočevnar, B. Ogorevc, Bismuth electrodes in contemporary electroanalysis, *Curr. Opin. Electrochem.* 3 (2017) 114–122. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2017.07.008>.
- [134] L.M.S. Nunes, R.C. Faria, The Influence of the Electrodeposition Conditions on the Electroanalytical Performance of the Bismuth Film Electrode for Lead Determination, *Electroanalysis*. 20 (2008) 2259–2263. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/elan.200804293>.
- [135] T. Alizadeh, N. Hamidi, M.R. Ganjali, P. Nourozi, Development of a highly selective and sensitive electrochemical sensor for Bi³⁺ determination based on nano-structured bismuth-imprinted polymer modified carbon/carbon nanotube paste electrode, *Sensors Actuators B Chem.* 245 (2017) 605–614. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.02.024>.
- [136] A.M. Ashrafi, K. Vytrás, Determination of trace bismuth(III) by stripping voltammetry at antimony-coated carbon paste electrode, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 68–76.
- [137] H. Guo, Y. Li, P. Xiao, N. He, Determination of trace amount of bismuth(III) by adsorptive anodic stripping voltammetry at carbon paste electrode, *Anal. Chim. Acta*. 534 (2005) 143–147. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.04.020>.
- [138] W. Huang, Voltammetric Determination of Bismuth in Water and Nickel Metal Samples with a Sodium Montmorillonite (SWy-2) Modified Carbon Paste Electrode, *Microchim. Acta*. 144 (2004) 125–129. <https://doi.org/10.1007/s00604-003-0104-3>.
- [139] F. Fathirad, D. Afzali, A. Mostafavi, T. Shamsipur, S. Fozooni, Fabrication of a new carbon paste electrode modified with multi-walled carbon nanotube for stripping voltammetric determination of bismuth(III), *Electrochim. Acta*. 103 (2013) 206–210. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.162>.

- [140] J. Wang, Stripping analysis at bismuth electrodes: A review, *Electroanalysis*. 17 (2005) 1341–1346. <https://doi.org/10.1002/elan.200403270>.
- [141] G.H. Hwang, W.K. Han, J.S. Park, S.G. Kang, An electrochemical sensor based on the reduction of screen-printed bismuth oxide for the determination of trace lead and cadmium, *Sensors Actuators, B Chem.* 135 (2008) 309–316. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2008.08.039>.
- [142] Y. Pu, Y. Wu, Z. Yu, L. Lu, X. Wang, Simultaneous determination of Cd²⁺ and Pb²⁺ by an electrochemical sensor based on Fe₃O₄/Bi₂O₃/C₃N₄ nanocomposites, *Talanta Open*. 3 (2021) 100024. <https://doi.org/10.1016/j.talo.2020.100024>.
- [143] S.F. Zhou, J.J. Wang, L. Gan, X.J. Han, H.L. Fan, L.Y. Mei, J. Huang, Y.Q. Liu, Individual and simultaneous electrochemical detection toward heavy metal ions based on L-cysteine modified mesoporous MnFe₂O₄ nanocrystal clusters, *J. Alloys Compd.* 721 (2017) 492–500. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.321>.
- [144] INMETRO, Guidance in validation of analytical methods (in Portuguese), 2016. http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_05.pdf.