

GISLENE CUSTÓDIO

**DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DA CAPACIDADE DE
COMPLEXAÇÃO DAS ÁGUAS DO RIBEIRÃO SÃO BARTOLOMEU**

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

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2001

GISLENE CUSTÓDIO

**DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DA CAPACIDADE DE
COMPLEXAÇÃO DAS ÁGUAS DO RIBEIRÃO SÃO BARTOLOMEU**

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

Aprovada: 18 de junho de 2001.

Prof. César Reis
(Conselheiro)

Prof^a. Elita Duarte Costa
(Conselheira)

Prof. Benjamim Gonçalves Milagres

Prof^a Honória de Fátima Gorgulho

Prof. Efraim Lázaro Reis
(Orientador)

A Deus verdadeiro autor desta obra,
A Maria verdadeira executora deste trabalho,
A minha família querida,
Aos meus amigos sempre presentes.

A Fé e a razão (Fides et ratio) constituem como que as duas asas pelas quais o espírito humano se eleva para a contemplação da verdade. Foi Deus quem colocou no coração do homem o desejo de conhecer a verdade e, em última análise, de O conhecer a Ele, para que conhecendo-O e amando-O, possa chegar também à verdade plena sobre si próprio...

*João Paulo II
Carta Encíclica - Fides et Ratio*

AGRADECIMENTO

A Deus, aos seus Santos e Anjos que caminharam comigo.

À Universidade Federal de Viçosa, em especial ao Departamento de Química, pela oportunidade de realização deste trabalho.

Ao Centro de Amparo à Pesquisa (CAPES), pela bolsa de estudos.

Ao professor Efraim Lázaro Reis, pela orientação, pelo apoio e pela confiança, e também, pela paciência e amizade.

Ao professor César Reis, pelo apoio, pelos conselhos e por toda ajuda.

À professora Elita Duarte Costa, por todo o apoio e ajuda.

A minha mãe sempre presente com conselhos sábios. A minhas irmãs, meu cunhado e aos meus sobrinhos pela confiança, paciência, carinho e incentivos.

Aos meus amigos Marta, Mary, Paulo, Bela, Jaqueline, Jefferson, Ana, André, Handerson e Ronan, que mesmo distantes sempre estiveram presentes.

As minhas amigas Taís, Denilce, Marilda e Cristiane por todas as acolhidas e pela grande amizade. A Silvia e Joubert pela constante intercessão.

A todos os membros da Renovação Carismática Católica de Viçosa, por tantos momentos de alegrias e dificuldades partilhados.

A José Luis, Marisa e Onezina pelas contribuições.

Aos meus colegas de trabalho Luís Cláudio, Claudiney, Carla, Vitor Hugo, Fabiano, Clausius e especialmente Reinaldo pela grande ajuda e maravilhosas horas juntos.

Enfim, a todos que, de uma forma ou de outra, estiveram presentes ao longo deste trabalho.

BIOGRAFIA

GISLENE CUSTÓDIO, filha de Josias Custódio Primo e Terezinha de Souza Custódio, nasceu em Monte Azul, Estado de Minas Gerais, em 11 de maio de 1972.

Em 1999, concluiu o Curso de Bacharelado e Licenciatura em Química pela Universidade Federal de Viçosa (UFV), em Viçosa, MG, onde também exerceu atividades de monitoria.

No mesmo ano, ingressou no Curso de Mestrado em Agroquímica da UFRV, defendendo dissertação em junho de 2001.

ÍNDICE

	Página
RESUMO	viii
ABSTRACT	x
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	5
2.1. Substâncias húmicas.....	5
2.1.1. Propriedades e importância das substâncias húmicas.....	13
2.2. Metais pesados.....	14
2.2.1. Cobre.....	18
2.3. Complexação de metais.....	19
2.3.1. Capacidade de complexação e constante de estabilidade.....	24
2.3.2. Técnicas para determinação da capacidade de complexação.....	32
2.4. Voltametria.....	38
2.5. Instrumento voltamétrico.....	50
2.5.1. Introdução.....	50
2.5.2. Outras características do instrumento voltamétrico.....	51
2.5.3. Apresentação de dados.....	52
2.5.4. Eletrodo auxiliar e de referência.....	52
2.5.5. Eletrodo de mercúrio.....	53
2.5.6. Tamanho da gota.....	56
2.5.7. Armazenamento dos voltamogramas.....	57
2.6. Escolha do eletrólito suporte.....	57
2.7. Interferência do oxigênio.....	58
2.8. Linguagem QuickBasic.....	60
2.9. Linguagem VisualBasic.....	62
2.9.1. Introdução.....	62
2.9.2. Composição das aplicações Microsoft VisualBasic (objetos).....	63
2.10. Interfaceamento serial.....	65

3. MATERIAL E MÉTODOS.....	68
3.1. Determinação dos parâmetros das análises voltamétricas.....	68
3.2. As amostras.....	69
3.2.1. Coleta das amostras.....	69
3.2.2. Locais de coleta das amostras	71
3.2.3. Tratamento inicial das amostras.....	71
3.2.4. Preparo de soluções.....	71
3.2.5. Soluções empregadas como eletrólito de suporte.....	73
3.3. Instrumentação.....	73
3.3.1. Polarógrafo.....	73
3.3.2. Medidor de pH.....	74
3.3.3. Espectrofotômetro de absorção atômica.....	74
3.3.4. Microcomputador.....	74
3.3.5. Balança analítica.....	74
3.3.6. Condutivímetro.....	75
3.3.7. Determinação do oxigênio dissolvido.....	75
3.3.8. Medida da temperatura.....	75
3.4. Limpeza do material.....	75
3.5. Limpeza do mercúrio.....	75
3.6. Desoxigenação do eletrólito de suporte.....	76
3.7. Determinação da DQO.....	76
3.8. Determinação de cobre.....	77
3.9. Titulações voltamétricas.....	77
3.10. Sensibilidade do método.....	78
3.11. Aquisição e tratamento dos dados.....	78
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
4.1. Desenvolvimento do “software” para controle instrumental e aquisição de dados.....	79
4.1.1. “Software” em QuickBasic.....	79
4.1.2. “Software” em VisualBasic.....	80
4.2. Determinação dos parâmetros das análises voltamétricas.....	89

4.3. Tratamento inicial.....	91
4.4. Determinação da DQO.....	92
4.5. Quantidade de cobre.....	93
4.6. Títulações voltamétricas.....	93
5. RESUMO E CONCLUSÕES.....	137
6. PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS.....	140
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	141
APÊNDICES.....	155

RESUMO

CUSTÓDIO, Gislene, M. S., Universidade Federal de Viçosa, junho de 2001.
Determinação voltamétrica da capacidade de complexação das águas do Ribeirão São Bartolomeu. Orientador: Efraim Lázaro Reis. Conselheiros: César Reis e Elita Duarte Costa.

O interesse pela natureza dos complexos entre metais e matéria orgânica dissolvida em águas naturais incitou o uso de numerosos métodos de especiação de metais pesados e o cálculo da estabilidade quantitativa dos complexos formados. Neste trabalho, foi determinada a capacidade de complexação de águas naturais, em decorrência da presença de matéria orgânica dissolvida; este é um importante parâmetro que mede a habilidade do sistema para complexar metais pesados, tornando estas espécies químicas menos tóxicas que as não complexadas. As amostras foram coletadas em sete pontos diferentes ao longo do Ribeirão São Bartolomeu e foram, posteriormente, filtradas e submetidas a determinação da DQO, determinação de cobre por absorção atômica, pH, temperatura, condutividade, teor de oxigênio dissolvido e titulações voltamétricas. As titulações foram feitas através de sucessivas adições de uma solução de Cu^{+2} , este íon foi utilizado por apresentar complexos mais estáveis com substâncias húmicas. O ponto final dessa titulação foi interpretado como uma medida da capacidade de complexação da matéria orgânica dissolvida existente nas amostras. Desenvolveu-se um programa em linguagem VisualBasic 5.0 para aquisição e gerenciamento de dados do instrumento polarográfico EG&G Princeton Applied Research PAR, modelo 384B. Os dados das titulações voltamétricas foram obtidos através de uma interface serial padrão RS232C para um microcomputador PC586, 133MHz. A técnica utilizada foi a Voltametria de Redissolução Anódica com Pulso Diferencial (DPASV), o qual é um método eletroquímico capaz de determinar a natureza química de constituintes traço com precisão, além de ser simples, rápida e seletiva. Durante o desenvolvimento do trabalho verificou-se que o processo total de obtenção dos voltamogramas via microcomputador é mais rápido, oferecendo condições de se obter o máximo de informação possível de um voltamograma para uma análise. A utilização do programa desenvolvido em linguagem VisualBasic 5.0 facilitou o manuseio do instrumento polarográfico mostrando excelente desempenho.

O procedimento de titulação complexométrica mostrou ser uma técnica simples, por outro lado, problemas surgiram devido à dissociação cinética de complexos lábeis no eletrodo de mercúrio e da sorção de compostos orgânicos sobre o eletrodo durante titulações utilizando a técnica DPASV. A capacidade de complexação apresentou valores entre 22,75 a 52,81 $\mu\text{g L}^{-1}$ e log das constantes de estabilidade condicional na faixa de 5,40 a 6,14.

ABSTRACT

CUSTÓDIO, Gislene, M. S., Universidade Federal de Viçosa, June 2001.
Voltammetric determination of the complexation capacity of the São Bartolomeu River waters. Adviser: Efraim Lázaro Reis. Commeetee Members: César Reis and Elita Duarte Costa.

The interest for the nature of complexes metal-organic matter dissolved in natural waters, incited the use of numerous heavy metals speciation methods and calculation of the formed complexes quantitative stability. In this work the capacity of complexation of natural waters was determined, due to the presence of dissolved organic matter; this is an important parameter that measure the system ability to complex heavy metals, turning them into chemical forms less toxic than the uncomplexed ones. The samples were collected in seven different points along São Bartolomeu River, and they were later filtered and submitted to a COD determination, copper determination by atomic absorption, pH, temperature, conductivity, dissolved oxygen tenor and voltammetric titration. The titration were made through successive additions of a Cu(II) solution, this ion was used by presenting more stable compounds with humic substances. The final point of that titration was interpreted as a measure of the complexation capacity of the dissolved organic matter existent in the samples. A program in language VisualBasic 5.0 for acquisition and administration of data of the instrument polarecord EG&G Princeton Applied Research PAR, model 384B was developed. The voltammetric titration data were obtained through a RS232C serial standard interface for a PC586, 133MHz microcomputer. The technique used was Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DPASV), that is a electrochemical method capable to determine accurately the chemical nature of constituent trace, besides being simple, fast and selective. During the development of the work it was verified that the total process for acquisition of voltammograms through microcomputer is faster, offering conditions to obtain the maximum possible information of a voltammogram for an analysis. The use of the program developed in language VisualBasic 5.0, facilitated the handling of the polarecord instrument showing excellent acting.

The procedure of complexation titration showed to be a simple technique, on the other hand, problems appeared due to the kinetic dissociation of labile complexes in the

mercury electrode and the sorption of organic compositions on the electrode during titrations using the DPASV technique. The complexation capacity presented values among 22,75 to 52,81 mg L⁻¹ and the conditional stability constants log in the strip from 5,40 to 6,14.

1. INTRODUÇÃO

Substâncias húmicas são formadas através da decomposição de plantas e de tecidos de animais por processos químicos, microbiológicos e biológicos que tendem a produzir estruturas químicas complexas. São os componentes orgânicos principais de sedimentos e solos; e aparecem em águas naturais, solos, sedimentos marinhos e de lagos e outros depósitos naturais, em baixas concentrações. As estruturas observadas dependem da origem do material (substâncias húmicas marinhas e terrestres têm estruturas diferentes) e do pH no qual elas se formaram (CARTER et al., 1992).

Os materiais húmicos são misturas “sólidas” de polímeros naturais que contêm um núcleo policíclico fracamente ligado a polissacarídeos, proteínas, fenóis e peptídeos. A fração humificada (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e huminas) é considerada o produto final da decomposição; é amorfa, coloidal, de peso molecular elevado, com cores variando de amarelo a marron-escuro. As frações ácidos húmicos e ácidos fúlvicos apresentam características distintas quanto ao conteúdo de grupos reativos, peso molecular médio e aromaticidade (STEVENSON, 1982). As substâncias húmicas, embora macromoléculas, não são consideradas polímeros, pois não tem a mesma unidade básica de repetição. Estas substâncias formam um grupo de ácidos polifuncionais e representam uma mistura heterogênea de compostos que não têm uma fórmula estrutural uniforme.

Especiação química se tornou uma área importante e desafiadora na geoquímica, toxicologia e em campos ambientais. Complexos entre metais e substâncias húmicas são importantes no estudo de metais pesados em águas. Estes complexos são espécies típicas, já que, ácidos húmicos e fúlvicos são a matéria orgânica predominante e que ocorrem naturalmente em águas. Os metais pesados na forma de traços são encontrados em águas em diversas formas físico-químicas, incluindo íons hidratados, complexos inorgânicos e orgânicos e partículas coloidais; estão também presentes em formas adsorvidas ou incluídas em colóides heterogêneos e partículas suspensas. Então, estas espécies químicas exibem diferentes comportamentos geoquímicos (interação, transporte e destino de metais) e efeitos biológicos (biodisponibilidade, acumulação e toxicidade) (HIRAIDE, 1992). Metais pesados têm um papel importante no meio ambiente devido a não-biodegradabilidade deles (NÜRNBERG, 1985). Para entender os

fatores que controlam as concentrações de metais em águas naturais, sua reatividade química, biodisponibilidade e toxicidade, é necessário que se conheça a forma em que o metal se encontra, se ele está presente em solução ou em forma de partículas. Em geral, as espécies não complexadas e inorgânicas são intensamente mais tóxicas para a vida aquática (SMIES, 1983).

Segundo COSTA (1991), a presença de metais pesados no ambiente, em concentrações baixas deve ser benéfica para microrganismos e plantas. Mas em concentrações elevadas, podem se tornar bastante perigosos para os organismos vivos.

Substâncias húmicas contêm uma variedade de grupos funcionais (-COOH, -OH, -NH₂ etc.) que podem formar quelatos estáveis com íons metálicos, diminuindo assim suas toxicidades (por exemplo, cobre) e, ou, aumentar a sua disponibilidade biológica (por exemplo, ferro) (LUBAL et al., 2000). A força do ligante como também as concentrações deles são importantes porque ligantes que se ligam ao cobre muito fracamente serão ineficazes na redução de sua toxicidade. Estes dois parâmetros, isto é, constante de estabilidade condicional de ligantes orgânicos de ocorrência natural e as concentrações destes ligantes determinam a capacidade de complexação (JIN et al., 2000).

Segundo HART (1981), a capacidade de complexação (CC) mede a habilidade de compostos presentes em águas naturais para complexar metais pesados, tornando estas espécies químicas menos tóxicas que as não complexadas.

Vários procedimentos experimentais, diferentes em sua complexidade de manipulação, foram propostos para medir a capacidade de complexação de águas naturais. Estes podem ser agrupados em métodos químicos, baseados em técnicas físico-químicas como determinações de solubilidade e titulações complexométricas, e métodos biológicos (CAMPBELL et al., 1977). Em águas naturais a capacidade de complexação pode ser determinada através de curvas de titulações com um cátion satisfatório. A medida da concentração de íons livres durante a titulação é normalmente determinada por ASV (voltametria de redissolução anódica). O analito é previamente pré-concentrado através de deposição eletroquímica sobre um eletrodo satisfatório. O passo de detecção consiste na aplicação de um potencial e no registro de uma corrente gerada que é proporcional à concentração do analito. A voltametria de redissolução anódica é capaz de determinar vários metais pesados em concentrações extremamente baixas, sendo um método sensível, rápido e aplicável numa faixa ampla de acidez. A técnica

oferece claramente capacidade para a solução de numerosas dificuldades nos problemas de análises de traço.

Durante o passo de pré-concentração não somente o íon metálico livre é depositado, mas também a fração resultante da dissociação do complexo. A labilidade eletroquímica é medida pela suscetibilidade do complexo para contribuir na corrente de deposição do metal (PRESA et al., 1997).

Através de adequados tratamentos dos dados da titulação (RUZIC, 1982; PARDO et al., 1994) valores da capacidade de complexação e da constante de estabilidade condicional de reações entre substâncias húmicas e metais titulados são normalmente determinados.

O uso de microcomputador para aquisição de dados, controle e análise de experimentos tem mostrado crescente importância na análise instrumental. Instrumentos com microcomputadores tornaram-se valiosas ferramentas para experimentos químicos, e essa tendência aumentará, considerando que os computadores tornam-se cada vez mais disponíveis e que o aprimoramento técnico de microprocessadores vem ocorrendo mais rapidamente que o desenvolvimento da instrumentação química (STANGELAND et al., 1992). Ademais, o equipamento utilizado em computação, apesar de se tornar a cada dia mais eficiente e flexível, tem seus custos reduzidos, contrastando com a escalada de preços da instrumentação química convencional. Os microprocessadores tornaram-se cada vez mais comuns nos laboratórios; hoje métodos automatizados permitem procedimentos experimentais mais rápidos, minimizam os erros do operador, fornecendo imediatamente os resultados processados, além de armazenarem os dados para posterior tratamento. O uso de microcomputadores vem beneficiando a própria ciência e, em particular a química, principalmente no processo de aquisição e tratamento de dados em laboratórios (BRUNS et al., 1985).

O Ribeirão São Bartolomeu pertence à bacia hidrográfica do rio Turvo Sujo, afluente do rio Turvo Limpo. Fica situado no município de Viçosa localizado ao norte da Zona da Mata do Estado de Minas Gerais (FERNANDES, 1996). Viçosa é a sede de um dos maiores e melhores centros de ensino e pesquisa em Ciências Agrárias do Hemisfério Sul, a Universidade Federal de Viçosa. Tem um alto índice de urbanização, mas não conta com um pólo industrial desenvolvido, tendo uma vida social e econômica altamente influenciada pela comunidade estudantil, principalmente a universitária.

As águas do Ribeirão São Bartolomeu apresentam em alguns trechos um alto

grau de contaminação. Existe uma imagem negativa por parte da população da cidade com relação ao ribeirão. Este fato foi comprovado pelos estudos de BERDAGUE (2000), que desenvolveu um trabalho sobre a relação entre a população de Viçosa com o Ribeirão São Bartolomeu, constatando que os problemas existentes são conseqüências da falta de informação, ou da informação incompleta e tendenciosa, do desrespeito às leis vigentes e também de práticas cotidianas da população. Colaboram para o agravamento do problema o fato do movimento ambientalista de Viçosa estar vinculado apenas à UFV e as ações empreendidas pelo poder público municipal para recuperação do ribeirão serem geralmente simples paliativos com fins muitas vezes eleitoreiros.

Tendo em vista a importância da complexação de metais pesados por substâncias húmicas em ambientes aquáticos, este trabalho teve como objetivo principal determinar a capacidade de complexação de substâncias húmicas provenientes de águas do Ribeirão São Bartolomeu, sendo para isso utilizada a técnica de voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial, através da titulação de amostras de água por solução de Cu(II). O trabalho foi dividido em duas partes principais. O primeiro constou do desenvolvimento do “software” para aquisição e gerenciamento de dados na linguagem VisualBasic. A segunda etapa foi à determinação da capacidade de complexação voltamétrica das amostras.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Substâncias húmicas

A decomposição de detritos de plantas e animais constitui um processo biológico fundamental, em que o carbono é reciclado para a atmosfera na forma de CO_2 e o nitrogênio torna-se disponível como íons NH_4^+ e NO_3^- . Nesse processo, parte do carbono fica assimilada pelo tecido microbial (a biomassa do solo) e parte é convertida em húmus estável. Essas substâncias apresentam alto poder de complexação frente a metais. Assim, os cátions metálicos, ao interagirem com moléculas húmicas, deslocam átomos de hidrogênio de seus grupamentos funcionais, resultando na formação de sais complexos, nos quais o metal liga-se à parte aniônica da molécula e não se manifesta como cátion, ou permanecem livres e capazes de serem adsorvidos por mecanismo de troca. Como resultado, esses sais possuem alta capacidade de troca residual (LAMIM, 1995).

Dos diversos resíduos produzidos pelo homem, desde os tempos remotos, tem-se dado ênfase aos resíduos orgânicos, os quais corretamente manejados e utilizados revertem-se em fornecedores de nutrientes para a produção de alimentos e melhoradores das condições físicas, químicas e biológicas do solo, água e sedimentos (ALVES, 1980).

Alguns componentes da matéria orgânica são transformados biologicamente em uma substância escura, uniforme, rica em partículas coloidais, proporcionando a esse novo material formado, propriedades físicas, químicas e físico-químicas inteiramente diferentes da matéria-prima original. Esse material é denominado substâncias húmicas (MacCARTHY et al., 1990). Formadas pela degradação de tecidos animais ou vegetais através de processos biológicos e químicos que tendem a produzir compostos de estrutura química complexa, as substâncias húmicas apresentam um importante papel nos processos geoquímicos, especialmente no ciclo do carbono e no transporte de íons metálicos (GUIMARÃES, 2000).

Compostos húmicos ou substâncias húmicas não existem somente em solos, mas também em riachos, rios, lagos, oceanos, depósitos geológicos e outros sedimentos. A formação das substâncias húmicas se dá por inúmeros mecanismos e rotas bioquímicas, que são mais ou menos atuantes de acordo com a qualidade do substrato orgânico e das

condições químicas do meio onde se processam essas reações (BENITES, 1998). Substâncias húmicas marinhas e terrestres têm diferentes estruturas.

Segundo FREIXO e colaboradores (1997), as substâncias húmicas são formadas por uma mistura complexa de compostos orgânicos e caracterizadas por natureza hidrofílica, polieletrólítica, estrutura polimérica amorfa e flexível, alta massa molecular e considerável reatividade na complexação de íons metálicos. A habilidade complexante das substâncias húmicas deve-se ao alto teor de grupos funcionais contendo oxigênio, tais como carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas de vários tipos.

As substâncias húmicas, de modo geral, são ricas em carbono (45 - 65 %), oxigênio (30 - 40 %), que podem, em parte, estar ligados a grupos funcionais como metoxilas (-OCH₃), hidroxila fenólica (-OH) e carboxílicos (-COOH). Contêm ainda nitrogênio (2 - 6 %) e pequenas quantidades de P e S orgânicos (GUIMARÃES, 2000).

Inúmeras formas de fracionamento da matéria orgânica, seja por processos físicos ou químicos, têm sido usadas. Talvez a técnica mais empregada seja o fracionamento das substâncias húmicas pela solubilidade diferencial em meio alcalino ou ácido. Esse processo permite a separação das substâncias humificadas, as quais se diferenciam quanto ao tamanho médio das moléculas, composição elementar e capacidade de reação com elementos inorgânicos. Portanto, sua classificação é baseada frente a extratores ácidos ou alcalinos (STEVENSON, 1982).

Segundo citado por GUIMARÃES (2000), as substâncias húmicas têm sido classificadas em três grupos químicos com base na resistência à degradação e à solubilidade em ácidos e álcalis:

1. Ácidos fúlvicos, os de massa molar mais baixa e de cor mais clara, solúveis em ácidos e álcalis e mais suscetíveis ao ataque microbiano.
2. Ácidos húmicos, com massa molar e cor intermediárias, solúveis em álcalis, porém insolúveis em ácidos, com resistência intermediária quanto à degradação.
3. Humina, com massa molar elevada e de cor escura, insolúvel tanto em ácidos quanto em álcalis, sendo mais resistente aos ataques microbianos.

Os ácidos húmicos geralmente exibem alta taxa de carbono (41-57%). Os ácidos fúlvicos distinguem-se dos ácidos húmicos pelo alto teor de oxigênio e baixo teor de hidrogênio e nitrogênio (TAN, 1992). Segundo Franco (1991), os ácidos fúlvicos apresentam também maior acidez e maior CTC (capacidade de troca catiônica). A

humina apresenta maior teor de carbono e menor CTC. Os ácidos húmicos apresentam características intermediárias às dos ácidos fúlvicos e da humina. As propriedades características dos ácidos húmicos em relação aos ácidos fúlvicos são mostradas no quadro 1.

Quanto à massa molecular do ácido húmico, existem várias hipóteses já que, segundo GUIMARÃES (2000), eles apresentam massa molecular de 3000 - 1000000 daltons; ANDRADE (1986), entretanto, esclarece que normalmente a massa molar dos ácidos húmicos situa-se entre 100 e 300 kDa, e ainda, LAMIM (1995) diz que o peso molecular de ácido húmico está entre 700 a 2000000 Da. STUMM e colaboradores (1981) citam que as massas molares das substâncias húmicas podem variar de 0,3 até 30 kDa.

A despeito das diferenças físicas e químicas, esses três grupamentos de materiais apresentam algumas semelhanças qualitativas, como a capacidade de adsorção e de liberação de cátions. Por conseguinte, todos eles são considerados sob a terminologia geral de húmus. Assim, húmus é uma mistura complexa e muito resistente de substâncias amorfas e coloridas, de cor castanha ou castanha-escura, que foram modificadas a partir dos tecidos originais ou sintetizadas por organismos do solo (LAMIM, 1995).

Ácidos húmicos e fúlvicos podem ser descritos como ácidos, hidrofílicos, polímeros aromáticos, contendo grupos carboxílicos e fenólicos. Segundo HIRAIDE (1992), ácidos húmicos e fúlvicos também são conhecidos por interagirem com vários íons metálicos, óxidos de metais hidratados, minerais de argila e compostos orgânicos.

Há mais de 200 anos, pesquisadores vêm estudando as substâncias húmicas e apresentando teorias a respeito de sua formação, suas características e seus modelos de estrutura (GUIMARÃES, 2000).

Devido à natureza heterogênea e complexa das substâncias húmicas, pouco se sabe sobre sua origem, síntese, estrutura química e funções no ambiente edáfico e aquático, apesar dos vários estudos que envolvem a tentativa de elucidação de suas estruturas (LANDGRAF et al., 1999).

Embora as substâncias húmicas não sejam consideradas polímeros, por não apresentarem uma única unidade básica definida que se repita regularmente (HAYES et al., 1989), elas se constituem de uma série de unidades estruturais aromáticas, produzidas pela degradação microbiana da lignocelulose, que se

polimerizam, formando o núcleo da macromolécula. A partir deste núcleo aromático são associados outros compostos existentes no meio, como compostos nitrogenados e substâncias alifáticas (SCHNITZER et al., 1992).

Segundo SIQUEIRA (1988), na formação do húmus, ocorre ressíntese com compostos fenólicos derivados da lignina, como o fenilpropano, condensados com a ajuda de elementos metálicos e arranjos moleculares complexos e de grande estabilidade química. Alguns estudos têm mostrado a importância de outras substâncias nessas reações, tais como, quinonas, compostos aminados e polifenóis (STEVENSON, 1982).

COSTA (1991) cita que as principais modificações na estrutura da lignina incluem a perda do grupo metoxila, com geração de o-hidroxifenóis e oxidação das cadeias laterais alifáticas, para formar grupos carboxilas, carbonilas e outros. Admitindo que as substâncias húmicas representam um sistema de polímeros, o produto inicial deve ser formado de ácidos húmicos; oxidação e fragmentação posteriores devem resultar em ácidos fúlvicos. Porém, ao considerar a origem das substâncias húmicas, vale enfatizar que um esquema completamente satisfatório para explicar a natureza e ocorrência de ácidos húmicos e fúlvicos nos diversos ambientes ainda não foi, pelo que consta, elaborado.

A molécula de ácido húmico consiste de um núcleo aromático e uma cadeia lateral alifática que inclui os grupos funcionais. De acordo com Grishina e colaboradores (1986), citados por COSTA (1991), tanto a desidrogenação como a perda de grupos terminais metila e metileno são típicos de humificação em certos estágios, enquanto a carboxilação é o principal fator em todo o estágio de humificação.

Para ANDRADE (1986), no processo de decomposição da lignina, ocorre aumento do teor de nitrogênio e decréscimo dos grupos metoxila, o que dá origem a produtos como o guaiacil e os derivados do p-hidroxifenil, juntamente com um número de compostos fenólicos não-identificados. As principais reações que ocorrem durante a degradação da lignina podem ser listadas do seguinte modo:

1. decomposição de cadeia alifática lateral;
2. desmetilação;
3. oxidação a quinona;
4. dimerização e polimerização; e
5. quebra do anel.

De acordo com Fischer e colaboradores (1921), citado por GUIMARÃES (2000), o ácido húmico é essencialmente lignina modificada. Mas Waksman (1938), citado por GUIMARÃES (2000), observou que a "teoria da lignina" não poderia esclarecer o índice relativamente elevado do nitrogênio no ácido húmico e propôs que a proteína produzida microbiologicamente estava ligada quimicamente à lignina modificada microbiologicamente para formar o núcleo do ácido húmico. Maillard (1913), também citado por GUIMARÃES (2000), sugeriu que o ácido húmico resultou da interação de açúcares reduzidos com aminoácidos e aminas. Os polímeros marrons e escuros assim produzidos eram ricos de nitrogênio (SCHULTEN et al., 1997).

As substâncias húmicas correspondem a um tipo geral, contendo um “núcleo” com grande parte de natureza aromática e com cadeias laterais. Essas substâncias se diferem devido à importância do núcleo, a natureza das unidades que o constituem, sua disposição, modo de ligação, composição de cadeias laterais e dos grupamentos funcionais.

PINHEIRO e colaboradores (1994) relataram que substâncias húmicas de solos originam-se amplamente da decomposição da lignina, rica em compostos aromáticos, enquanto que substâncias húmicas aquáticas surgem da decomposição do plâncton, com uma grande porcentagem de cadeias lineares, mas pobres em compostos aromáticos.

As substâncias húmicas são classificadas como polieletrólitos lineares com elevada variedade de sítios de cargas positivas ou negativas. São predominantes as cargas negativas de ocorrência natural devido à dissociação de grupos carboxílicos e fenólicos. A macromolécula húmica apresenta conformação estrutural variável devido às interações intra/intermoleculares e ligações de hidrogênio (DRODZ, 1994).

A caracterização de substâncias húmicas é, deste modo, importante e tem sido conduzida por vários pesquisadores através de várias metodologias analíticas, envolvendo HPLC, eletroforese, espectroscopia Raman, espectrofotometria na região do visível e no infravermelho e potenciometria (FUKUSHIMA et al., 1996). Devido às variações nas proporções dos grupos químicos presentes nas moléculas destas substâncias e mesmo na força ácida de cada grupo é possível utilizá-las como indicador do processo de humificação. A análise quantitativa de interações do ácido húmico requer dados detalhados sobre: tipos, abundância e força de grupos funcionais do ácido húmico. Os complexos quelatos da matéria orgânica humificada têm estrutura cíclica decorrente da formação de anel com íons metálicos. A estrutura exata dos complexos

formados não é bem conhecida, mas modelos têm sido propostos, como os exemplos da Figura 1.

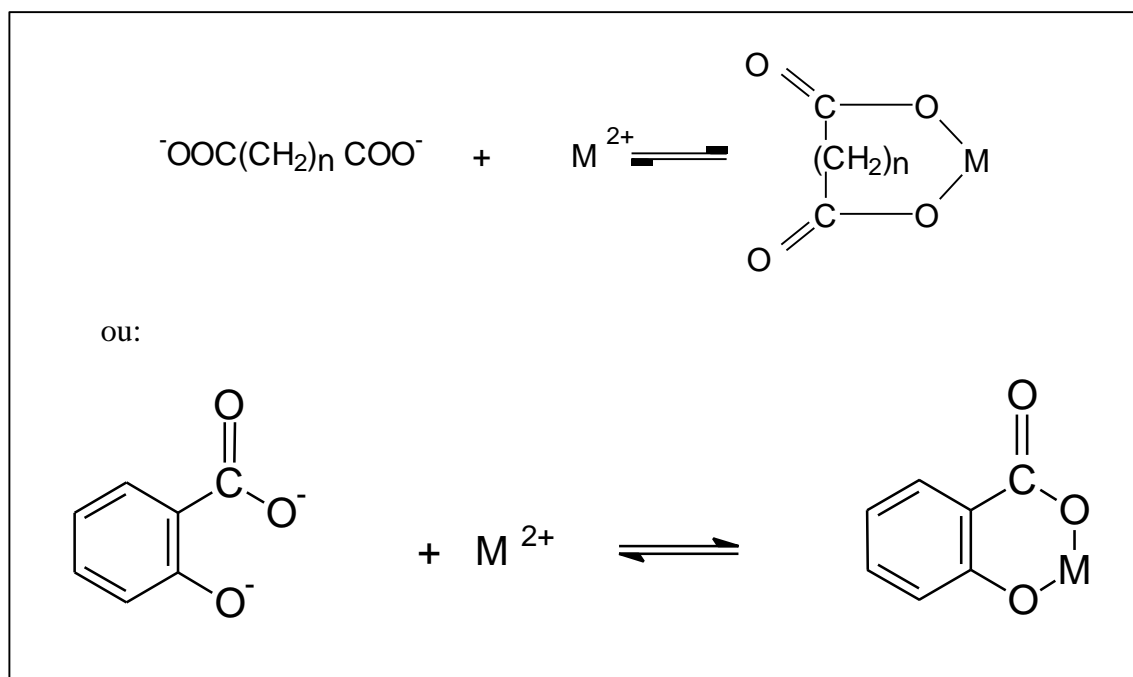


Figura 1- Modelos de complexação de metais com substâncias húmicas.

Ácido Fúlvico		Ácido Húmico
ácido fúlvico	→ aumento do grau de polimerização →	ácido húmico
2000 Da	→ aumento do peso molecular →	300000 Da
45 %	→ aumento do conteúdo de carbono →	62 %
48 %	→ diminuição do conteúdo de oxigênio →	30 %
14 mmol g ⁻¹	→ diminuição do teor de acidez →	5 mmol g ⁻¹

Quadro 1- Propriedades de ácidos húmicos em relação aos ácidos fúlvicos (LUBAL et al.,1998)

Com o passar dos anos, mais detalhes das estruturas químicas dos ácidos húmicos foram propostos. De acordo com as citações de SCHULTEN e colaboradores (1997), Fuchs (1931) sugeriu que o ácido húmico consiste em núcleos aromáticos condensados e os anéis saturados substituídos na periferia por grupos carboxila e

hidroxila. A estrutura do ácido húmico, proposta por Dragunov e colaboradores (1948), é composta dos anéis aromáticos substituídos por grupos hidroxila e quinona. Carboidratos e peptídeos são ligados aos carbonos que ligam os anéis, e aos grupos $-CH_2-$ ligados aos anéis. Flaig (1964) propôs um modelo que contém os anéis aromáticos e quinona substituídos por grupos hidroxila, carboxila e metoxila.

A estrutura proposta por Schnitzer (1978) (citado por SCHULTEN et al., 1997), é constituída de anéis fenólicos e ácidos benzenocarboxílicos ligados por pontes de hidrogênio. Uma característica distinta desta estrutura é o fato de ser alternada por vácuos de dimensões diferentes que podem aprisionar compostos orgânicos e inorgânicos de baixo peso molecular. FELBECK (1965) propôs que o ácido húmico consiste nas unidades da pirona ligadas por pontes ao metileno. Os anéis de pirona são substituídos por grupos de hidroxila. Os modelos de Buffle (1977), (citado por SCHULTEN et al., 1997), consistem nos anéis do naftaleno substituídos por hidroxila, carboxila e cadeias alifáticas curtas contendo grupos álcool, metil, carboxil e carbonila. Nenhuma das estruturas químicas propostas até então encontrou a aceitação completa de modo que a busca para uma estrutura representativa do ácido húmico ainda continuou.

Os analisadores Py-GC/MS foram utilizados por SCHNITZER e colaboradores (1992), em dois ácidos húmicos que tinham sido examinados previamente por espectrometria de massa. Ambos os métodos confirmaram independentemente que os compostos principais produzidos a partir dos dois ácidos húmicos eram benzeno e benzenos substituídos. De interesse particular era a série do n-alkilbenzeno C_1-C_{13} . Posteriormente, o etilmetilbenzeno, metilheptilbenzeno, metiloctilbenzeno, essencialmente membros da mesma série dos alkilbenzenos, foram também identificados. Estes provavelmente são os alkilbenzenos mais importantes na rede estrutural das substâncias húmicas. Outros compostos eram trimetil e tetrametilbenzeno, alkilfenantreno e alkilnaftaleno. A substituição alkila do naftaleno variou de 1 a 5 grupos metil, enquanto no fenantreno estendeu de 1 a 4 metil. Claramente, os compostos alkilaromáticos consistem dos anéis aromáticos que são ligados covalentemente a cadeias alifáticas. Assim, SCHNITZER e colaboradores (1991) propuseram que estes arranjos foram liberados durante a pirólise de uma rede estrutural alkilaromática. Em seguida, a estrutura bidimensional do ácido húmico, incluindo grupos funcionais, tais como carboxílico ($-COOH$), hidroxila ($-OH$) aromática e alifática, cetonas, O- e N-heterocíclicos e nitrilas foi proposta, baseada em uma grande variedade de métodos

químicos (SCHNITZER et al., 1992). Empregou-se mais tarde, modernas técnicas para desenvolver estruturas tridimensionais de ácidos húmicos (SCHULTEN, 1995).

Segundo SCHULTEN e colaboradores (1997), a estrutura do ácido húmico apresentada na Figura 2 está de acordo com a química coloidal, microscopia eletrônica, RMN¹³C e Raios-X observados em ácidos húmicos nestes muitos anos, e também com exaustivas consultas na literatura sobre substâncias húmicas. A composição elementar do ácido húmico é C₃₀₈H₃₂₈O₉₀N₅, com a massa molecular de 5539,949 g mol⁻¹ e análise elementar de 66,78 % C, 5,97 % H, 25,99 % O e 1,26 % N.

O modelo estrutural do ácido húmico bidimensional foi convertido ao modelo estrutural 3-D pelos químicos computacionais, levando em consideração a construção de modelo, otimização da conformação, estudos químicos da interação, mecânicos moleculares e os cálculos da dinâmica, utilizando o "software" HyperChem. O resultado obtido foi um modelo com massa molecular de 5547,004 g mol⁻¹ e análise elementar de 66,69 % de carbono, 6,09 % de hidrogênio, 25,96 % de oxigênio e 1,26 % de nitrogênio. A área da superfície calculada foi de 44,08 nm² e o volume 11,50 nm³ (SCHULTEN et al., 1997). Mas, os ácidos húmicos não apresentam estrutura química definida e podem, assim, apresentar diferentes comportamentos.

As propriedades terapêuticas dos ácidos húmicos incluem: características antiviral, antiinflamatória, estrogênica e fibrinolítica e complexação com metais pesados. Atividades similares têm sido atribuídas aos ácidos húmicos sintéticos (polímeros fenólicos), os quais são sintetizados pela polimerização oxidativa dos o- e p-hidroxifenóis. Em contraste aos ácidos húmicos naturais, os sintéticos podem variar pela seletividade do composto fenólico básico e melhorar sua indicação terapêutica (KLÖCKING, 1994).

Esta é a evolução básica do substrato: decomposição até chegar a um ponto de produzir uma quantidade de ácido húmico. A decomposição vai aumentando e chega num ponto ótimo. Depois a quantidade de substâncias lançadas ao meio começa a ficar muito alta e vai atingir um limite excessivo, insuportável e tornar-se tóxico.

O ácido húmico tem dois problemas paralelos, ele é um excelente estimulante e podemos enumerar duzentas vantagens, mas ele é também um agente redutor e um agente seqüestrante. Como redutor, começa também a roubar oxigênio do meio, fazendo uma curva perfeitamente compreensível: tem-se o substrato ainda não decomposto, sem ácido húmico, sem húmus nenhum, e pela ação da umidade, são criadas condições

favoráveis para as bactérias, elas começam o desdobramento e vão formando húmus, com ácido húmico ali presente.

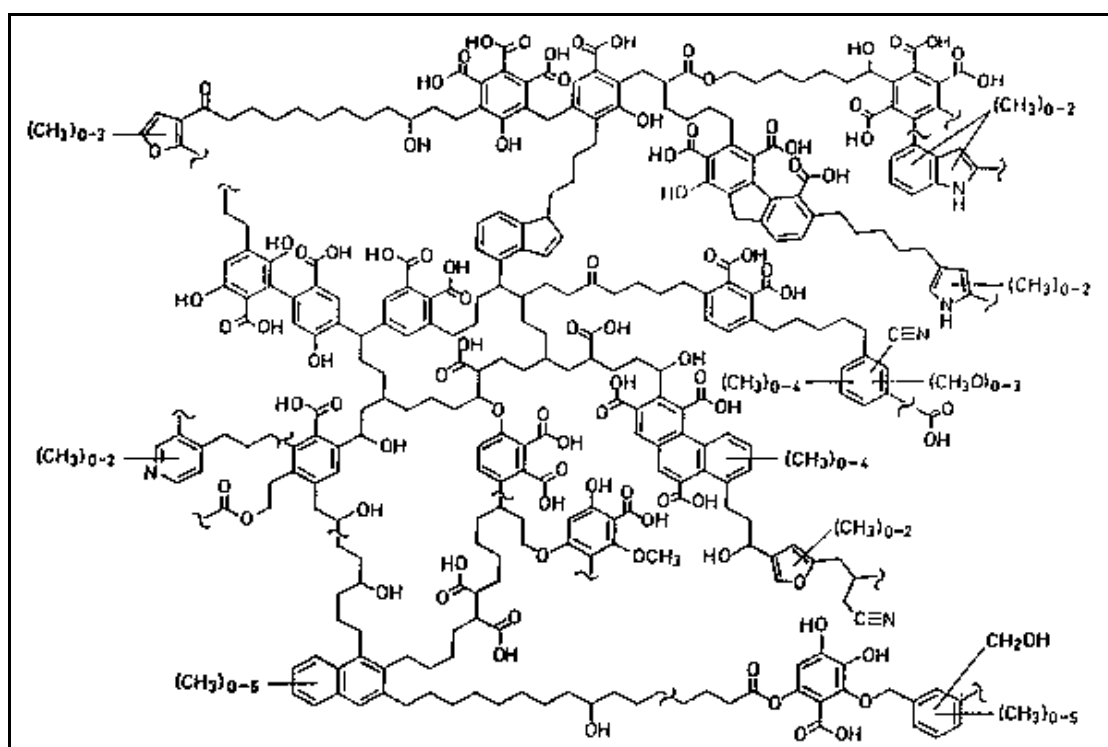


Figura 2- Esquema da estrutura biomacromolecular do ácido húmico desenvolvida por Schulten e colaboradores (1993) (citado por SCHULTEN, 1997). Os símbolos "~" representam uma seqüência de cadeias alifáticas de grande comprimento que podem sofrer variações.

2.1.1. Propriedades e importância das substâncias húmicas

Substâncias húmicas estão sempre presentes no ambiente e os pesquisadores ambientais aquáticos chegaram a negligenciar a importância delas, mas perceberam que essas substâncias podem constituir 95 % do total da matéria orgânica dissolvida em sistemas aquáticos e, freqüentemente, suas quantidades são iguais ou maiores que as concentrações de íons inorgânicos presentes. Em muitos casos eles agem como um sistema de proteção principal, que tem implicações sérias para acidificação de lagos e rios. Um fator de grande interesse para o químico é a interação entre estas substâncias e outros elementos ou compostos.

Todos os grupos funcionais presentes nas substâncias húmicas lhes dão grande potencialidade na interação com a biosfera. As substâncias húmicas influenciam fortemente no transporte, deposição, biodisponibilidade, bioacumulação e controle de pesticidas orgânicos, afetando sua degradação e fitotoxicidade (LANDGRAF et al., 1998).

O húmus, por ser um colóide orgânico eletronegativo, adsorve nutrientes como ferro, cálcio, magnésio, zinco e outros. A adsorção é um fenômeno físico-químico, em que ocorre uma retenção eletrostática do nutriente na superfície do colóide orgânico (GUIMARÃES, 2000).

Segundo DICK e colaboradores (1999), a localização ambiental das substâncias húmicas pode modificar fortemente suas características químicas e físicas, em consequência das condições diversificadas da humificação.

As substâncias húmicas se mostram promissoras no controle da poluição ambiental. Partindo deste pressuposto, verificou-se que os ácidos húmicos e seus derivados ligam-se a metais pesados em águas residuárias, resultando na retenção de Zn (98,0 %), Cd (99,7 %) e Cu (99,4 %) (LAMIN et al., 1996). As substâncias húmicas interagem também com óxidos, hidróxidos, minerais e compostos orgânicos, incluindo poluentes tóxicos para formar substâncias solúveis e insolúveis em água, de diferentes estabilidades químicas e biológicas (SCHNITZER, 1986).

Vários estudos de caracterização e interação com metais têm sido realizados, tanto em ácido húmico comercial quanto em purificado de solos, sedimentos e turfas. Devido às diferenças nas características químicas, físicas e biológicas, composição e estrutura, alguns autores não recomendam utilizar os ácidos húmicos como análogos aos naturais para estudos ambientais (QIANG et al., 1993). No entanto, tem sido demonstrado que a interação de metais com ácidos húmicos de produtos naturais (Fluka e Aldrich) e ácidos húmicos purificados de solos são semelhantes (BEVERIDGE et al., 1980).

2.2. Metais pesados

Os metais pesados representam um grupo de poluentes que requer um tratamento especial, pois não são degradados biologicamente ou quimicamente de forma natural, principalmente em ambientes terrestres e em sedimentos. Ao contrário, são acumulados

e podem se tornar ainda mais perigosos quando reagem com alguns componentes existentes no solo (COSTA, 1991).

Uma preocupação crescente de todos os segmentos da sociedade é o acompanhamento e controle ambiental sem, contudo retardar o crescimento econômico e industrial. Um dos graves problemas encontrados é o fato de a maioria dos sistemas de controle ambiental ser de alto custo, o que os tornam, muitas vezes, inviáveis. Metais pesados são causadores de graves enfermidades, e a maioria deles provoca efeitos letais. As pesquisas na área de meio ambiente visam, cada vez mais, encontrar uma solução para esses problemas (LAMIM, 1995).

A produção e a utilização global de alguns metais pesados, como cádmio e chumbo, têm aumentado muito. Estes elementos, mesmo em pequenas concentrações no ambiente, são extremamente tóxicos para qualquer organismo vivo, oferecendo-lhe elevado riscos à saúde. Portanto, são necessários métodos analíticos que apresentem alta sensibilidade, possibilitando determinar tais elementos com elevada exatidão e precisão (MAYRINK, 1999).

Metais pesados podem constituir um risco potencial à vida aquática, aos animais e ao homem, em virtude da possibilidade de contaminação do ar, do solo, sedimento, da vegetação e das águas (JORDÃO, 1983). O termo metal pesado não quer dizer necessariamente “metal tóxico”. Muitos deles como Fe, Mn, Cu, Mo, e muitos outros, são nutrientes indispensáveis às plantas e seres humanos, quando em baixas concentrações (COKER et al., 1983; GARCIA et al, 1990; TAVARES et al., 1992). Os mesmos autores alertam que a maioria, inclusive os nutrientes, adquire propriedades tóxicas, quando em concentrações elevadas.

O termo “metal pesado” tem sido utilizado indiscriminadamente, em alguns casos de forma errônea do ponto de vista químico, podendo incluir elementos não-metálicos, como o selênio. ALLOWAY (1993) adota o termo metal pesado como nome de um grupo de metais que estão associados à poluição e à toxicidade, como chumbo, cádmio, mercúrio e arsênio, mas também inclui alguns elementos que são essenciais para a vida, quando em baixas concentrações, a exemplo do cobre, cobalto, manganês, selênio e zinco. JARDIM (1983) considera o termo metal pesado incorreto, pois, não caracteriza um número definido para os metais da tabela periódica, podendo, assim, gerar dúvidas quanto ao seu emprego.

Alguns autores relacionam o termo metal pesado com a densidade mínima para esses metais, segundo GARCIA e colaboradores (1990) de $4,5 \text{ g cm}^{-3}$, e COKER e colaboradores (1983) de $5,0 \text{ g cm}^{-3}$, no mínimo.

Segundo LAMIM (1995), é fato comprovado que as atividades humanas vêm alterando o ciclo global de metais pesados. Isto é evidenciado pelas concentrações desses elementos encontrados não só nos principais reservatórios, como rios, solos, sedimentos, material compostado de origem diversa, lagos, atmosfera e estuários, assim como pelo registro histórico que os estudos de áreas alteradas fornecem, com flagrante incremento das concentrações, coincidindo com o início das atividades industriais. Este evidente incremento na concentração de metais no meio ambiente tem causado efeitos nocivos à saúde humana, à flora e à fauna.

Metais pesados são utilizados nos mais variados setores da indústria. Descargas de resíduos tóxicos, provenientes de atividades industriais, no ar, nos lagos, nos rios e na costa marítima têm provocado efeitos danosos ao meio ambiente e à própria vida humana. Tais resíduos são encontrados em quantidades acima dos níveis referentes a processos naturais. Nesse caso, metais tóxicos constituem um risco para a vida aquática e para os seres humanos. Aspecto característico da poluição provocada por metais pesados é a sua persistência no meio ambiente. Uma vez mobilizado, sua quantidade total permanece a mesma, qualquer que seja a sua forma (PEREIRA, 1995).

A principal fonte artificial de introdução de metais pesados no ambiente aquático é a poluição dos corpos d'água por descargas diretas de vários efluentes, tratados ou não, provenientes de atividade agrícolas, das residências ou de indústrias (FORSTNER et al., 1981).

É bem conhecido que o transporte, biodisponibilidade, destino e toxicidade de íons metálicos dependem das formas físicas e químicas deles (WITTER et al., 1998). Para LAMIM (1995), todos os elementos, em certos limites críticos, são considerados tóxicos. A toxicidade dos elementos está muito relacionada às suas características atômicas, tais como valência, raio iônico e energia de ionização. Estas características vão refletir-se na atividade diferencial que os diversos metais têm com as bases biológicas disponíveis, como o composto que contém N, S, O e H_2O . Por exemplo, Cu, Ni, Co, Fe e Mn têm mais afinidade com as bases nitrogenadas, enquanto Hg, Pb, Cd e Zn têm mais afinidade com as bases sulfuradas.

Nos seres vivos, tais elementos reagem com ligantes presentes em membranas o que, muitas vezes, lhes conferem propriedades de bioacumulação e biomagnificação na cadeia alimentar, persistindo no ambiente e provocando distúrbios nos processos metabólicos (TAVARES et al., 1992). Tais bioacumulações e biomagnificações transformam concentrações consideradas normais em concentrações tóxicas para diferentes espécies da biota, incluindo o homem.

A persistência desses elementos garante os efeitos em longo prazo mesmo depois de interrompidas as emissões pelos organismos das diferentes espécies. Por isso, existe grande interesse, do ponto de vista toxicológico, na determinação destes metais principalmente cobre, chumbo, cádmio, zinco e tálio. Cobre e zinco estão incluídos nos micronutrientes para plantas, homens e animais, mas desempenham ações tóxicas quando absorvidos em excesso; chumbo, cádmio e tálio são tóxicos. Assim, estudos desses metais relacionados à sua detecção, quantificação, especificação quanto à contaminação dos solos, águas, sedimentos e a busca de novas técnicas mais sensíveis e eficientes, como também métodos capazes de eliminar interferentes, garantem uma maior confiabilidade nas análises e tornam os estudos de extrema importância (NICOLA, 1992). Uma vez mobilizado o metal pesado no meio ambiente, a sua quantidade total permanece a mesma, qualquer que seja sua forma: íon, complexo, precipitado e outras (JORDÃO et al., 1990).

A toxicidade dos metais é uma questão de dose ou tempo de exposição, da forma física e química do elemento e da via de administração e absorção. O caráter tóxico de dada forma química específica de um elemento, em determinada forma física, depende da interação com o organismo humano, que ocorre em três estágios: (1) entrada e absorção; (2) transporte, distribuição, acumulação e biotransformação; e (3) eliminação por diferentes vias (TAVARES et al., 1992).

A preocupação com o crescimento industrial, responsável pela introdução cada vez maior de diversos metais em compartimentos ambientais, tem aumentado o interesse de muitos pesquisadores, de diferentes áreas de conhecimento, pelo estudo da dinâmica e interação desses elementos no meio ambiente. Esses metais têm ocupado posição de destaque na produção científica, especialmente nos últimos anos (PEREIRA, 1995).

O controle da concentração de metais pesados e outros elementos metálicos, disponíveis em ambientes aquáticos e em solos, é de fundamental importância em

estudos ambientais (PEREIRA, 1995). O monitoramento de substâncias tóxicas de alta periculosidade para o homem, a exemplo de alguns metais pesados, em meio biológico tornou-se obrigatório em medicina ocupacional e toxicologia. Assim, uma substancial quantidade de metal tóxico pode ser absorvida, ingerida ou inalada dependendo do metal, sendo excretado via urina, fezes, respiração e em menor quantidade, pela transpiração.

Especiação química em água natural é um dos fatores fundamentais que controlam o comportamento biogeoquímico dos íons metálicos, e também a sua toxicidade.

2.2.1. Cobre

O cobre é um elemento metálico com número atômico 29 e peso atômico de $63,57 \text{ g mol}^{-1}$. O seu símbolo químico é Cu e suas valências são +1 e +2. Não é magnético e pode ser utilizado puro ou em ligas com outros metais que lhe conferem excelentes propriedades químicas e físicas. É um metal de cor vermelho claro, maleável, dúctil, bom condutor térmico e elétrico, com durabilidade e resistência à corrosão e de fácil manejo. Apresenta as seguintes propriedades básicas: raio iônico= $0,96 \text{ \AA}$ (+1) e $0,69 \text{ \AA}$ (+2); energia de ionização= $178 \text{ kcal mol}^{-1}$; densidade= $8,96 \text{ g cm}^{-3}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$); ponto de fusão= $1083 \text{ }^\circ\text{C}$; ponto de ebulição= $2595 \text{ }^\circ\text{C}$; coeficiente de dilatação térmica linear= $16,5 \times 10^{-6} \text{ cm/ }^\circ\text{C}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$); resistência elétrica= $1,673 \times 10^{-6} \text{ ohm cm}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$); pressão de vapor= 101 mm Hg a $20 \text{ }^\circ\text{C}$; condutividade elétrica= $0,593 \text{ microhms}^{-1}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$); calor latente de fusão= $50,6 \text{ cal g}^{-1}$; calor específico= $0,0912 \text{ cal (g }^\circ\text{C)}^{-1}$ ($20 \text{ }^\circ\text{C}$); forma cristalina= cúbica de faces centradas.

É encontrado no estado nativo e em forma de muitos compostos como: o óxido Cu_2O (cuprita), o sulfeto Cu_2S (calcorita), vários sulfetos duplos, carbonetos básicos (por exemplo, a malaquita), silicatos etc. As fontes principais são a calcopirita ($\text{Cu}_2\text{S.FeS}_2$) e as piritas cupríferas; que contêm sulfetos de cobre e de ferro, em proporções variáveis. Entra na formação de ligas importantes (bronze, latão etc.). Os compostos principais são os óxidos Cu_2O e CuO (indústria de vidro) o vitríola azul, o acetato e o verdete.

O cobre é um elemento essencial ao homem, pois é um constituinte de pigmentos transportadores de oxigênio e também de uma série de enzimas redox, tais

como catalase, citocromo oxidase e outras. O nível normal de cobre no corpo humano é mantido pelo mecanismo homeostático, sendo, por isso, menos tóxico ao homem do que a certos organismos, que não têm esse mecanismo de controle (MAYRINK, 1999).

Inalação de pó e fumo de cobre pode causar irritação no trato respiratório e “febre de fumo de metal”, que é uma síndrome caracterizada por sintomas de gripe que desaparecem, neste caso, em 24 horas. Ingestão de grandes quantidades de sais de cobre pode causar hemólise e danos no fígado e nos rins (NICOLA, 1992).

Segundo PEREIRA (1995), o cobre é utilizado nos mais diversos processos industriais em virtude de suas propriedades químicas e físicas. No sangue, o cobre forma uma ligação protéica muito complexa, sendo que 98 % está ligado a alfa-2-globulina e o restante à albumina. A maior parte do cobre absorvido é captada pelo fígado, que induz à síntese de ceruloplasmina, com o qual forma um complexo, que é liberado na corrente sanguínea. De acordo com COSTA (1991), o cobre catalisa a oxidação de Fe(II) para Fe(III) e protege contra radicais livres provenientes da presença de ferro.

O íon Cu(II) pode ser tóxico a algas marinhas e bactérias mesmo em baixas concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) (DAVEY et al., 1973), mas também é um nutriente traço essencial. Foi demonstrado com culturas de algas que a toxicidade de cobre é determinada pela atividade de íons cúpricos e não pela concentração de cobre total (WITTER et al., 1998).

2.3. Complexação de metais

Complexação é uma reação de um íon metálico e um ligante através de um par de elétrons compartilhado. O íon metálico é um aceptor de par de elétrons e o ligante é o doador. O íon metálico ocupa uma posição central e os íons orgânicos ficam distribuídos em torno dele. Uma reação de complexação com um íon metálico envolve a substituição de uma, ou mais de uma molécula do solvente coordenada ao íon, por outro, ou outros grupos nucleofílicos. A estabilidade de um complexo está, como é evidente, relacionada com a capacidade de complexação do íon metálico envolvido e com as características do ligante. Entre as características do ligante que, em geral, se reconhecem como influentes na estabilidade dos complexos de que participam, estão: a força básica do ligante, as propriedades quelantes (se as tiver), os efeitos estéricos. Do

ponto de vista das aplicações analíticas dos complexos, o efeito quelante tem a maior importância. O termo efeito quelante refere-se ao fato de o complexo quelado, isto é, o formado por um ligante bidentado ou multidentado, ser mais estável que o complexo correspondente com ligantes monodentados. O efeito estérico mais comum é o da inibição da formação de complexo em virtude da presença de um grupo grande ligado ao átomo doador ou muito próximo deste átomo.

Um outro fator que deve ser levado em consideração, do ponto de vista das aplicações analíticas dos complexos e das reações de formação de complexos, é a velocidade de reação. Para que seja analiticamente utilizável, exige-se que a reação seja rápida.

A estabilidade dos íons complexos varia dentro de limites muito amplos. Exprime-se quantitativamente mediante a constante de estabilidade. Quanto mais estável for o complexo, maior será a constante de estabilidade, isto é, menor será a tendência de o íon complexo dissociar-se nos seus íons constitutivos.

A tendência de reação entre íons metálicos e ligantes pode ser prevista a partir das constantes de equilíbrio das várias espécies possíveis de serem formadas. O número destas espécies vai depender das características do elemento central e do ligante e também da concentração dos mesmos.

A água natural contém uma gama de substâncias dissolvidas em concentrações que variam em relação ao tempo e ao local, muitas delas necessárias ao crescimento, à reprodução e à vida dos seres aquáticos, como suporte. Os metais em águas naturais podem estar em suspensão, solúveis ou na forma coloidal. As partículas em suspensão e as coloidais podem ser constituídas de metais individuais, o que é raro, ou de misturas nas formas de hidróxidos, óxidos, silicatos, sulfetos ou outros compostos. Os metais solúveis apresentam-se como íons simples ou complexos, quelatos organometálicos não-ionizados ou complexados (PEREIRA, 1995).

A Figura 3 apresenta as várias formas físico-químicas potenciais de ocorrência de metais em águas naturais. A quantidade de cada uma dessas formas é função da carga do sedimento, do pH e da composição orgânica e inorgânica da água. O pH e o potencial de oxirredução controlam a solubilização ou aglomeração e, dessa forma, a subsequente sedimentação dos metais e a sua ligação. Uma variação do pH e do potencial de oxirredução em águas naturais pode alterar o grau de complexação do metal na solução e, portanto, torná-lo mais biodisponível (PEREIRA, 1995).

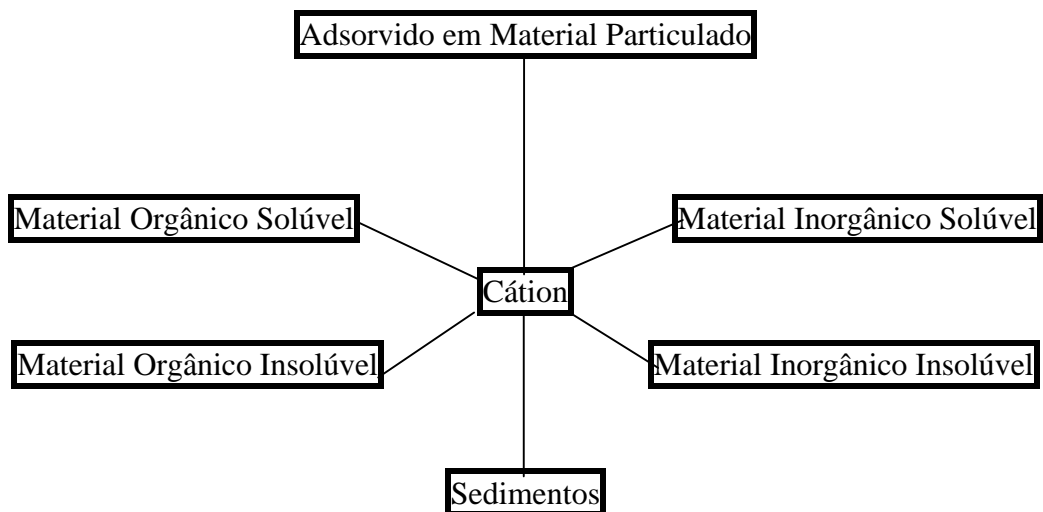


Figura 3- Formas físico-químicas de ocorrência dos metais em águas superficiais (PEREIRA, 1995).

Em águas naturais, as espécies metálicas presentes podem se associar a partículas sólidas, assim como a vários agentes complexantes, na fase dissolvida. Estes agentes complexantes podem ser inorgânicos (CO_3^{2-} , Cl^- , OH^-) ou ainda orgânicos (substâncias húmicas e fúlvicas) e tais associações podem alterar a especiação química do metal, influenciando sua distribuição, seus mecanismos de transporte e destino, além da sua biodisponibilidade. Conseqüentemente, devem também influenciar profundamente os efeitos tóxicos do metal frente à biota (ALLEN et al., 1996).

As substâncias húmicas apresentam alta capacidade de adsorção de metais pesados e, assim, poderão ser utilizadas em processos de controle ambiental. A partir do conhecimento da composição de um determinado efluente industrial, deverá ser possível estabelecer as condições ótimas de retenção de cada poluente metálico.

COSTA (1991) relata que troca-iônica, quelatação e adsorção são os principais mecanismos envolvidos nas reações entre substâncias húmicas e metais pesados.

A concentração de traços de íons metálicos em terras é influenciada por vários fatores inclusive formação de complexos, troca iônica, absorção, precipitação e dissolução de sais etc. As forças responsáveis pelas reações de adsorção incluem: forças físicas, ligação de hidrogênio, ligações hidrofóbicas, atrações eletrostáticas, reações de coordenação, dentre outras.

Segundo JORDÃO (1990), substâncias húmicas de solos e sedimentos influenciam a solubilidade de íons metálicos presentes na solução do solo e em águas naturais através de sua peculiar capacidade de adsorção de cátions, que é altamente dependente da concentração hidrogeniônica do meio e da força iônica. Também GUY e colaboradores (1976) relataram que a constante de estabilidade do complexo metal-matéria orgânica é dependente do pH e da força iônica.

A reatividade química das substâncias húmicas é comumente atribuída aos grupos carboxílicos, em particular àqueles localizados em posição orto ou meta de grupos fenólicos, e ainda, à contribuição de grupos funcionais tais como $-NH_2$ e $-SH$. Nutrientes como Ca, Mg e K interagem com as substâncias húmicas, predominantemente, por via eletrostática, enquanto metais de transição bivalentes (Zn e Cd) ligam-se de forma variada, geralmente mecanismos de complexação. Sob certas circunstâncias, a concentração desses metais pode ser reduzida em níveis não-tóxicos por complexação. Isto é particularmente verdade quando o complexo formado apresenta baixa solubilidade, como no caso de ácidos húmicos e outros ligantes de alto peso molecular.

O fenômeno da quelação com metais é muito importante, pois aumenta sua solubilidade, bem como mobilidade, tanto por difusão como por fluxo de massa.

Cabe ressaltar que, devido ao maior conteúdo de grupos reativos, a fração ácido fúlvico (incluindo aqui compostos de baixo peso molecular) apresenta uma maior solubilidade em água e maior capacidade de formar complexos metálicos em relação à fração ácido húmico (HATCHER, 1985).

Quando o pH do meio contendo o complexo metal-substância húmica é muito baixo, há competição do metal com os íons H^+ em solução pelos sítios ativos das macromoléculas. Com o aumento do pH esta competição vai diminuindo e os metais vão sendo mais facilmente retidos até atingir os níveis de adsorção máxima. Em valores de pH mais altos, ocorre a solubilização da matéria orgânica, conseqüentemente aumentando as concentrações dos metais em solução (COSTA, 1991). Em pH acima de 7,8, pode ser observada também, uma diminuição no pico de potencial causada por hidrólise de íons cobre. Segundo PINHEIRO e colaboradores (1998), o coeficiente de difusão de complexos metal-húmicos é também dependente do pH. Em certos valores de pH a mobilidade de espécies húmicas aumenta com o aumento de pH.

O comportamento químico das substâncias húmicas, em geral, é controlado por dois grupos funcionais, o grupo carboxílico e o fenólico. O grupo carboxílico inicia a

dissociação de seus prótons em pH 3,0, e as moléculas húmicas se tornam eletronegativamente carregadas. Em $\text{pH} < 3,0$, as cargas são muito pequenas, ou até mesmo iguais a zero. Em pH 9,0, os grupos fenólicos também iniciam sua dissociação, e a molécula obtém uma alta carga negativa. Como o desenvolvimento de cargas negativas é dependente do pH, a carga é denominada carga variável. Diversas reações de interação podem ocorrer devido à presença destas cargas.

Em valores baixos de pH, as moléculas húmicas têm a capacidade de atrair cátions, como o chumbo em reações de troca catiônica. As capacidades de trocas catiônicas de substâncias húmicas podem ser estimadas através de seus valores de acidez total. Em valores de pH altos, onde os grupos fenólicos são dissociados, ocorrem reações de complexação e quelação entre metais e moléculas húmicas.

A solubilidade desses derivados de ácidos húmicos varia de acordo com o elemento envolvido, a presença de outros cátions e o pH do meio; na faixa de pH alcalino a solubilidade é mais elevada (JORDÃO et al., 1990). Em geral, a interação de substâncias húmicas com metais em solução aumenta com o pH, decresce com a concentração do metal e aumenta com a concentração de substâncias húmicas.

HERING e colaboradores (1988) determinaram cobre associado a ácidos húmicos por titulação em presença de cálcio e não perceberam qualquer efeito de competição. Isto sugere que o cobre e o cálcio são seletivamente ligados a sítios diferentes nas moléculas de ácidos húmicos ou então diferentes mecanismos de ligação ocorrem para metais alcalinos terrosos e metais de transição.

Ácidos húmicos têm maior afinidade por cobre e chumbo comparativamente a zinco e cádmio. O elemento retido em maior proporção por suspensões de ácidos húmicos, a valores intermediários de pH, é o cobre (JORDÃO, 1990). Valores de constantes de estabilidade diminuem na seguinte ordem: $\text{Cu} > \text{Ba} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Ca}$ (LUBAL et al., 98).

De acordo com estudos de SOARES e colaboradores (2000), embora possa ser considerado que a adsorção represente um processo importante na dinâmica de metais em ambientes aquáticos, não foi observada correlação entre valores de capacidade de complexação, para amostras não filtradas, e teores de sólidos suspensos totais. Também não houve correlação entre a capacidade de complexação e níveis de carbono orgânico dissolvido (matéria orgânica). Tais resultados evidenciaram que nem toda a matéria orgânica complexa o metal ou caracteriza um sítio de ligação disponível. A mesma

consideração parece ser válida para os sólidos suspensos presentes. SOARES e colaboradores (2000) dizem ainda que, em águas de rios em períodos chuvosos, os valores de sólidos suspensos totais e de carbono orgânico dissolvido são maiores do que os valores encontrados em períodos de estiagem, entretanto, não é observada nenhuma mudança significativa na capacidade de complexação em função da ocorrência ou não de chuvas.

Segundo PINHEIRO e colaboradores (1998), métodos voltamétricos são principalmente capazes de diferenciar, sem pré-filtração da amostra de água, entre espécies lábeis dissolvidas, isto é, o íon de metal eletroquimicamente disponível dentro da camada de difusão e (além de outros complexos não-lábeis) partículas ou colóides. Entretanto, os valores de constante de estabilidade condicionais apresentam diferenças significativas entre amostras filtradas e não-filtradas, evidenciando as naturezas distintas dos sítios de adsorção e complexação (SOARES et al., 2000). Em amostras não filtradas pode ocorrer o processo de adsorção de Langmuir que apresenta uma curva com a mesma forma das curvas de titulações de complexos 1:1.

Do ponto de vista de fixar padrões quanto à qualidade da água, a influência da complexação na toxicidade de metais é de grande importância. Estudos de laboratórios sobre a toxicidade mostram que o íon metálico livre é a forma mais biodisponível e são os principais responsáveis pelos efeitos tóxicos. Porém, foi constatado que certos complexos entre metais e lípidios solúveis são potencialmente mais tóxicos que o metal na forma livre (COSTA, 1991).

2.3.1. Capacidade de complexação e constante de estabilidade

Dependendo da estabilidade do complexo metal-matéria orgânica, ele poderá ser solúvel ou insolúvel em água.

É importante determinar tanto a concentração dos ligantes quanto a estabilidade dos complexos. Isto é atualmente determinado através de titulações com um íon metálico, medindo a concentração do íon metálico livre após cada adição com métodos de detecção que têm que ter limites de detecção satisfatórios. Por exemplo, no caso de águas naturais, técnicas como potenciometria podem ser insuficientemente sensíveis, enquanto voltametria de redissolução anódica é, e é usada amplamente (PESAVENTO et al., 2000).

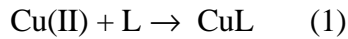
A formação de um complexo entre o íon metálico e um ligante competitivo solúvel pode ser determinada também por voltametria de redissolução catódica que também é uma técnica amplamente usada (MILLER et al., 1997; VAN DEN BERG et al., 1992).

APTE e colaboradores (1988) estudaram o impacto causado por erros analíticos na determinação de parâmetros envolvidos na complexação de metais em águas naturais por procedimentos de titulação de metal baseados em voltametria de redissolução anódica (ASV). Os resultados indicaram que esses erros analíticos são importantes na determinação das concentrações de ligantes e constantes de estabilidade condicional, que podem ser determinadas com precisão por esta técnica.

Por meio de simulações em programas computacionais, foi descoberto que constantes de estabilidade são mais afetadas por erros analíticos. A técnica é capaz de determinar com precisão a concentração dos ligantes, contanto que, a constante de estabilidade correspondente seja maior que um valor limite que corresponda para o mais baixo limite de detecção disponível para a constante de estabilidade (APTE et al., 1988).

Em amostras de água contendo um único ligante L, que forma com metal M um complexo ML com estequiometria 1:1, se M é adicionado na amostra em pequenos incrementos e, depois de cada adição, a concentração em equilíbrio do metal livre (M) presente em solução é determinada, uma curva de titulação é obtida. Há um aumento da concentração de ML como resultado da complexação do metal livre com ligantes. Uma mudança marcante na inclinação da curva de titulação acontece quando a concentração do metal for equivalente à do ligante. Além deste ponto, a capacidade de complexação do metal pelo ligante está saturada e a inclinação da parte superior da curva de titulação é idêntica à inclinação da curva de titulação obtida quando nenhum ligante estiver presente (por exemplo, uma porção de amostra irradiada por luz ultravioleta). A forma global da curva de titulação indica a extensão e a natureza da complexação da amostra (APTE et al., 1988).

Segundo PARDO e colaboradores (1994), diferentes tratamentos gráficos dos dados da titulação para avaliação dos parâmetros de complexação do metal podem ser usados, o de Scatchard ou o de Van den Berg/Ruzic são os mais conhecidos. Um outro método, também citado por PARDO e colaboradores (1994), parte da suposição de que o complexo formado entre Cu(II)-matéria orgânica durante a titulação seja de 1:1. Tem-se então a equação simplificada da reação:



Com uma constante de formação condicional:

$$K = \frac{[\text{CuL}]}{[\text{Cu}][\text{L}]} \quad (2)$$

Em que :

- [L] é a concentração da matéria orgânica dissolvida capaz de formar complexos inertes com Cu(II), e
- [Cu] é o Cu(II) não-complexado, que inclui todas as espécies lábeis de Cu(II) detectáveis pela técnica usada, isto é, íons aquosos e complexos inorgânicos.

Conforme ilustra a Figura 4, a curva de titulação tem duas retas de inclinações bem definidas: a primeira corresponde à complexação do metal livre com o ligante até o ponto em que a concentração do metal é equivalente à do ligante (equação 1); a segunda indica a presença de excesso de Cu(II) depois do ponto final. A interseção de ambas as retas define a capacidade de complexação, isto é, a concentração de Cu(II) capaz de formar complexos inertes com a matéria orgânica dissolvida presente na água. O valor de K pode ser obtido através das inclinações das duas retas da curva de titulação e da CC, de acordo com a expressão:

$$K = \frac{m_b - m_a}{m_a \bullet CC} \quad (3)$$

Sendo que:

- m_b e m_a são as inclinações correspondentes à segunda e à primeira parte da curva de titulação, respectivamente, e
- CC a capacidade de complexação determinada anteriormente e expressada em mol L⁻¹.

O mais exato valor de K e de CC pode ser obtido pela transformação da equação 2 (RUZIC, 1982), no qual, o termo $[\text{Cu}]/([\text{Cu}]_t - [\text{Cu}])$ é colocado em gráfico contra [Cu]. Esta transformação também permite a detecção da presença de complexos de Cu(II)-matéria orgânica de estequiometria maior que 1:1.

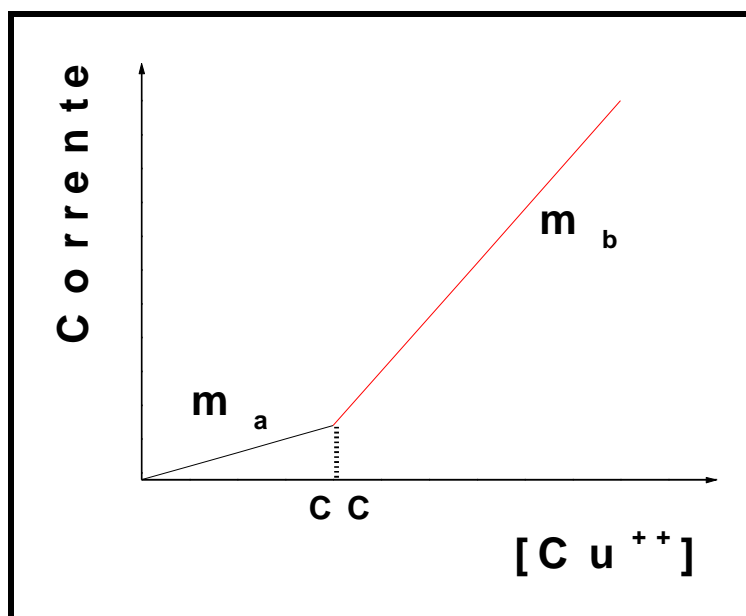


Figura 4- Modelo de curva de titulação do Cu(II) com um ligante.

A concentração de ligante pode ser determinada através da transformação de Van den Berg/Ruzic (RUZIC, 1982). Assumindo que somente complexos 1:1 são formados, tem-se a seguinte relação:

$$\frac{[M]}{[ML]} = \left(\frac{1}{C_L}\right)[M] + \left(\frac{1}{KC_L}\right)$$

Em que [M] é a concentração do íon metálico não complexado, [ML] é a concentração do complexo metal-ligante, C_L é a concentração total do ligante e K é a constante de estabilidade condicional do complexo metal-ligante. Quando se constrói o gráfico $[M]/[ML]$ vs. [M], obtém-se uma reta cuja inclinação fornece o valor da concentração do ligante.

Obviamente, a forma da curva de titulação vai depender da labilidade eletroquímica (PRESA et al., 1997). O problema principal na interpretação das curvas de titulação por um procedimento de extrapolação é que até se chegar na equação final a ser utilizada passa-se por aproximações nas equações anteriores que podem produzir erros significantes nos cálculos das constantes de estabilidade. Até mesmo uma única aproximação pode conduzir a um valor inexato da capacidade de ligação do metal do sistema (RUZIC, 1982). Valores inexatos também são conseguidos se a reação é influenciada pela dissociação cinética do complexo.

Segundo HARO e colaboradores (1999), um complexo está inerte quando um potencial capaz de reduzir o metal livre, mas não o complexo no eletrodo, não dissocia apreciavelmente durante o tempo de medida. Então, a concentração do gradiente do íon metálico livre que define uma camada de difusão ao redor do eletrodo não gera um semelhante gradiente para o complexo cuja concentração é sempre igual à da solução tampão. Deve-se porém, levar em conta que alguns complexos inertes podem ser reduzidos a potenciais um pouco mais negativos que o metal livre, produzindo um segundo sinal de redução claramente diferente do íon metálico.

Experimentalmente, o caráter inerte de um complexo pode ser determinado quando a adição do ligante para o íon metálico produz uma diminuição progressiva da corrente limite (ou pico) e nenhuma mudança no potencial de meia onda (ou pico). Em contraste, um complexo é lábil eletroquimicamente se durante o tempo de medida dissocia tão rápido que pode compensar a perda do íon metálico no eletrodo, de forma que o equilíbrio químico é mantido ao longo de toda a camada de difusão. Isto gera um gradiente de concentração de ambas as espécies ao redor do eletrodo e uma camada de difusão comum. De um ponto de vista cinético, pode ser dito que um complexo é lábil se, durante o tempo de medida empregado e a qualquer ponto da camada de difusão, o fluxo de íon metálico que vem da dissociação do complexo for muito mais alto que o fluxo de difusão do complexo relativo ao íon metálico livre (HARO et al., 1999).

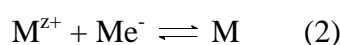
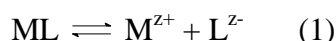
Vários critérios para labilidade eletroquímica foram propostos por PRESA e colaboradores (1997):

- dependência do pico de potencial com a concentração de metal durante o estágio de redissolução. Enquanto complexos inertes exibem, independentemente da concentração do metal, o mesmo potencial de pico tanto na presença (E_p^L) e em ausência (E_p) de ligante, complexos lábeis apresentam valores de E_p^L mais negativos que E_p porém a forma tende para o último com aumento da concentração de metal.
- dependência de $I_k/\omega^{1/2}$ com I_k , onde I_k é a corrente de deposição e ω é a velocidade de rotação do eletrodo. Quando há controle cinético (complexos quase lábeis) uma linha direta de inclinação negativa é obtida. Uma linha direta de inclinação zero é observada em caso de difusão (outros complexos lábeis ou inertes).

- dependência de I_k/I_d ou Q_k/Q_0 com a velocidade de rotação, onde I_k e I_d são a corrente de deposição na presença e ausência de ligante e Q_k e Q_0 são a carga de redissolução nas mesmas condições.

O esquema básico de uma redução de espécies na superfície do eletrodo em que ocorre uma dissociação prévia do equilíbrio em um meio, contendo excesso de ligantes consiste em dois passos:

- o complexo eletroinativo (ML) dissocia-se no metal eletroativo M^{z+} e um ligante L^{z-} e,
- redução do íon livre:



Por motivo de simplificação, as cargas do metal e do ligante serão omitidas. As suposições básicas são as seguintes:

- reação (2) é reversível do ponto de vista eletroquímico;
- o complexo é eletroinativo;
- L é o único ligante.

A constante de estabilidade do complexo (K) é:

$$K = \frac{K_a}{K_d} = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (3)$$

Onde K_a e K_d são as taxas constantes de associação e dissociação, respectivamente.

Geralmente, a capacidade de complexação pode ser determinada com precisão mais alta que a constante de estabilidade. Isto é devido em parte pelo próprio processo em si que apresenta uma certa propagação de erros, e também pela ocorrência de uma série de reações químicas que influenciam a constante de estabilidade condicional (PIZETA et al., 1997).

Alguns resultados obtidos por APTE e colaboradores (1988) demonstraram a dificuldade de se obter valores suficientemente precisos da inclinação correspondente a 2º parte da curva de titulação (m_b). Grandes erros nos valores de concentração do ligante e da constante de estabilidade condicional são provocados pelos valores errados de m_b , causados por ligantes não saturados nos últimos quatro pontos da curva de titulação. O erro de m_b é maior no caso de adições padrões crescentes, porque os

últimos quatro pontos da titulação apresentam uma maior cobertura de concentração e, conseqüentemente, uma maior extensão de não saturados, no caso de adições constantes. Outras simulações mostram que, concordando com APTE e colaboradores (1988), o problema diminui ligeiramente para valores mais altos de concentração do ligante e da constante de estabilidade condicional. Para se obter uma alta precisão nos valores de m_b , é necessário usar valores muito altos de concentrações máximas do metal. Experimentalmente, porém, introduzir uma grande concentração de metal é indesejável.

Quando há incerteza experimental nos dados de titulação, o problema da precisão de m_b fica ainda mais grave. A inclusão de incertezas pequenas nos dados de titulação conduz a incertezas muito grandes na constante de estabilidade. Para análises nas quais assume-se que os valores de m_b não tenham nenhum erro, há um conjunto ótimo de valores de concentração máxima de metal, no qual, os desvios padrões relativos para a constante de estabilidade são mínimos. Não é necessário introduzir concentrações grandes de íons metálicos em uma titulação para se tentar saturar o ligante. Esta característica é particularmente útil quando complexos que têm relativamente baixas constantes de estabilidade condicionais são examinados (APTE et al., 1988).

A dificuldade de se permitir o tempo ideal de equilíbrio conduz a erros na determinação dos valores da constante de estabilidade e da concentração dos ligantes, obtendo-se valores mais baixos do que os reais.

Nas curvas de titulação, nota-se que o ponto em que a reta intercepta o eixo y se aproxima cada vez mais da origem quando os valores da constante de estabilidade aumentam. Como em grandes valores da constante de estabilidade, qualquer variabilidade de medida tenderá a produzir uma variação na linha, fato que, às vezes, pode conduzir a valores negativos no ponto interceptado do eixo y e, conseqüentemente, valores negativos para a constante de estabilidade condicional. Isto é absurdo no contexto de complexação, mas pode ser conseqüência da natureza da técnica de medida. Se o complexo metal-ligante estudado tem uma baixa constante de estabilidade, então pequena evidência da complexação será observada durante a titulação e somente diferenças pequenas entre a concentração de metal livre e de metal total serão medidas.

APTE e colaboradores (1988) estudaram sobre a importância do número de pontos em uma titulação voltamétrica e determinaram através de uma titulação por

voltametria de redissolução catódica, que as precisões nos cálculos da concentração de ligante e da constante de estabilidade estimada são melhoradas, aumentando o número de adições do titulante. Para um ligante que dá um log da constante de estabilidade de 14 e concentração de ligante de 10^{-7} mol L⁻¹, as divergências de padrão relativas seguintes foram obtidas para as médias estimadas de concentração de ligante: 7.2 % (5 pontos), 4.2 % (10 pontos), 2.8 % (20 pontos). Em vista da natureza demorada do procedimento de titulações voltamétricas não parece ser recomendável ter mais de 10 pontos dentro de uma titulação, a menos que seja essencial caracterizar toda a curva do gráfico.

Comparações entre os comportamentos de complexações em águas naturais, baseados em constantes de estabilidade condicionais, parecem ser de pequeno valor, dado a dependência aparente destes parâmetros quanto às técnicas de medidas usadas. Até quando a mesma técnica analítica for usada para comparações entre águas, a técnica pode não ter poder suficiente para descobrir mudanças em valores de constante de estabilidade.

Segundo RUZIC (1982), se a inclinação da reta obtida em uma curva de titulação voltamétrica for muito pequena, a capacidade de ligação do metal do sistema é muito grande, assim a quantidade de titulante adicionado deveria ser aumentada para medir a capacidade com maior precisão. Se, porém, o valor em que a ordenada é interceptada é muito pequeno, então a estabilidade do complexo metal-ligante é muito alta e deveriam ser feitas medidas em cima de quantidades menores de titulante para determinar a estabilidade do complexo com maior precisão.

Um outro processo, além da formação de complexo, que pode produzir uma curva com a mesma forma das curvas de titulação, é a adsorção de Langmuir que, em partículas coloidais, mostra comportamento semelhante à de formação de complexos 1:1. Não é possível distinguir entre estes dois processos. Para este propósito, um tratamento mínimo da amostra é necessário. Por exemplo, a filtração da amostra normalmente pode descobrir a presença de partículas coloidais maiores que 0,1 micrômetros. A centrifugação também pode ser usada pelo menos para indicar se partículas coloidais estão presentes no sistema e se elas consomem qualquer quantidade de titulante. Se a adsorção de Langmuir estiver presente, será observada uma não linearidade do gráfico $[M]/[ML]$ vs $[M]$. Tal comportamento de não linearidade pode ser explicado pela formação de complexos diferentes da estequiometria de 1:1, por

outros tipos de adsorção, por formação de mais de um complexo 1:1 com estabilidades diferentes (complexos diferentes de um mesmo metal ou de um mesmo ligante), ou através da formação de um complexo 1:1 junto com a adsorção de Langmuir.

SHUMAN e colaboradores (1973) investigaram que cobre é comumente usado em titulações de amostras de águas naturais, porque forma complexos mais estáveis com ligantes orgânicos do que o cádmio, entretanto, há um efeito da dissociação do complexo na precisão da determinação da constante de estabilidade condicional.

O cobre livre começa a se apresentar em valores de pH menores que 5; para valores de pH mais altos que 5, a curva de complexação tende a se tornar saturada para todas as concentrações de ácidos húmicos. Isto significa que todos os possíveis sítios de ligação estão ocupados, forma-se o complexo monoprótico (ácido húmico-metal) na estequiometria de 1:1. A complexação depende da estrutura da molécula, do tamanho da molécula e da distribuição estatística de cada fração em solução de ácido húmico.

É importante notar que as constantes de estabilidade derivadas de procedimentos de titulações de metais são condicionais e dependem de determinados parâmetros da amostra (isto é, pH fixo, força iônica, composição do íon principal e concentração de metais competidores). Elas não são verdadeiras constantes termodinâmicas. Os valores de constantes de estabilidades obtidos são somente aplicáveis estritamente em cima das quantidades de metais usadas na titulação. A concentração de ligante também é uma medida condicional. Titulação com um metal de interesse pode conduzir a dissociação de complexos mais fracos formados pelo ligante com outros metais. Esta pode ser uma consideração importante nos estudos de toxicidade onde metais não complexados podem produzir efeitos tóxicos semelhantes ao do metal sob estudo.

2.3.2. Técnicas para determinação da capacidade de complexação

Conhecer as constantes de estabilidade da interação metal-substâncias húmicas é muito importante para prever a propriedade de complexação e para a explicação do transporte de íons metálicos no ambiente (LUBAL et al., 2000). Além disso, estes resultados podem ser úteis para a utilização industrial de substâncias húmicas no futuro.

Um obstáculo para a aplicação direta de métodos de titulação de metais em águas naturais é a exigência de técnicas analíticas sensíveis que sejam seletivas para o íon metálico livre. As técnicas que são aplicadas incluem: voltametria de redissolução

anódica, diálise, utilização de dióxido de manganês, resinas de troca iônica e métodos baseados em espécies biológicas indicadoras como algas e bactérias sensíveis a cobre. Porém, todos estes métodos têm desvantagens. As técnicas de diálise são somente aplicáveis para complexos de alto peso molecular que não atravessam os poros da membrana. Os métodos biológicos invariavelmente não apresentam sensibilidade para serem aplicados diretamente para amostras naturais e normalmente não são específicos para espécies individuais de metais. O uso de voltametria de redissolução anódica foi fonte de muita controvérsia devido à incerteza sobre a composição eletroquímica da fração ativa. Métodos que utilizam resinas de troca iônica ou dióxido de manganês envolvem um longo tempo e delicadas manipulações de amostras. Outros aspectos metodológicos das técnicas são importantes.

Embora técnicas cromatográficas fossem prosperamente usadas, elas são tediosas e caras e a etapa de separação envolvida normalmente consome um tempo grande, como resultado disto estas técnicas não são convenientemente indicadas para análise rotineira de conjuntos grandes de amostras onde a análise rápida é necessária. Alternativamente a análise de multielementos para vários analitos foi prosperamente realizada com espectrometria de fluorescência e de energia dispersiva raio-x, espectrometria atômica e técnicas eletroquímicas. Estas técnicas têm várias vantagens sobre a cromatografia, como elas são mais rápidas, reduzem o tempo de tratamento das amostras e a remoção de interferências não é estritamente necessária em muitos exemplos (JIN et al., 2000).

Uma preocupação imediata foi o impacto de erros introduzidos por variações no procedimento de titulação dado as baixas concentrações de metais a serem medidas. Uma investigação experimental detalhada nas capacidades de detecção e precisão do procedimento de titulações voltamétricas de metais foi considerada impraticável porque a duração prolongada de procedimentos de titulação impede a replicação adequada (uma simples titulação leva metade de um dia ou mais). A complexidade dos métodos também dificulta o exame dos efeitos de mudanças em certas condições operacionais.

A resposta obtida em uma medida por voltametria de redissolução anódica, i_p , é assumida ser uma função da concentração do íon metálico livre na amostra de água. O metal complexado em solução é então determinado por:

$$[ML] = C_M - [M]$$

Onde C_M é a concentração total do metal na solução.

Dúvidas foram lançadas na validade desta suposição para muitos metais, devido à labilidade observada para certos complexos metal-matéria orgânica e, ou, redução direta de complexos no eletrodo. Talvez o problema mais sério da técnica de voltametria de redissolução anódica seja o fato do método geralmente apresentar valores superestimados de concentração de metal livre e valores subestimados de capacidade de complexação (BUFFLE et al., 1984). TAO e colaboradores (1987) mediram a capacidade de complexação de um sistema EDTA-cobre com concentrações conhecidas de EDTA e cobre usando a técnica de voltametria de redissolução anódica. Os resultados demonstraram que a capacidade de complexação do sistema medido é consideravelmente abaixo do valor calculado.

MORRISON e colaboradores (1989) compararam várias técnicas para medidas da capacidade de complexação de cobre com ligantes orgânicos naturais e sintéticos em águas frescas. Eles descobriram que análises por voltametria de redissolução anódica com eletrodos de mercúrio de gota suspensa, ou eletrodos de filmes finos de mercúrio, apresentaram valores de mais de uma ordem de magnitude abaixo dos valores obtidos por outras técnicas. Uma suposição amplamente aceita em explicação a este fenômeno é a de que a voltametria de redissolução anódica mede a concentração do metal lábil em vez de somente o metal livre. Então, muitos resultados obtidos por medida de voltametria de redissolução anódica dependem da natureza dos ligantes no sistema.

Também foi sugerido, que complexos metálicos podem dissociar durante o período de acumulação do metal no eletrodo de mercúrio e ele contribuirá na corrente de redissolução e, conseqüentemente, para uma superestimação da concentração de íons metálicos livres (HART, 1981). VARNEY e colaboradores (1984) indicaram que a dissociação do complexo poderia acontecer na camada de difusão perto do eletrodo. TAO e colaboradores (1987), também, observaram uma correlação positiva entre a capacidade de complexação medida e o tempo de deposição quando um sistema de Cu-EDTA foi investigado, sugerindo mais adiante que a dissociação cinética ocorre durante a deposição.

HANCK e colaboradores (1977) descobriram até 34 % de erros relativos na determinação da capacidade de complexação de soluções de EDTA, usando índio como o titulante, e eles assumiram que a dissociação do complexo era a causa destes resultados com níveis altos de erros.

O que acontece, portanto, é que durante o passo de pré-concentração não somente o íon metálico livre é depositado, mas também a fração resultante da dissociação do complexo. A labilidade eletroquímica é medida pela suscetibilidade do complexo para contribuir na corrente de deposição do metal. Depende de vários fatores, como a constante de dissociação do complexo, os coeficientes de difusão do metal e do complexo e da escala de tempo do experimento (PRESA et al., 1997). Um modelo ilustrando o processo de dissociação do complexo é mostrado na Figura 5.

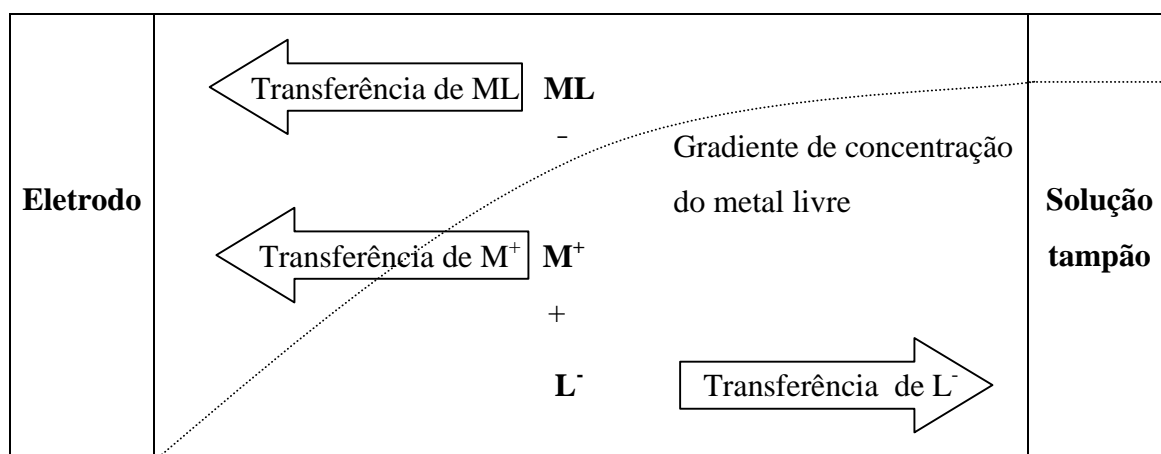


Figura 5- Dissociação do complexo metálico dentro da camada de difusão durante a deposição (PRESA et al., 1997).

Foi demonstrado que a extensão da superestimação por voltametria de redissolução anódica para a concentração de metal livre aumentou com tempo de deposição. O fenômeno foi simulado por TAO e colaboradores (1987), comparando o fluxo do metal que alcançava a superfície do eletrodo em sistemas com e sem ligantes. As concentrações de metais livres nos dois sistemas eram idênticas. A diferença entre os dois foi o erro de superestimação gerado devido à dissociação do complexo. A variação do erro foi colocada em um gráfico contra o tempo de deposição (Figura 6).

Como previsto, o erro de superestimação de K aumentou com tempo de deposição. A taxa de aumento (primeira derivada), porém, diminuiu ao mesmo tempo, sugerindo que um estado fixo estava se aproximando com um tempo de deposição mais longo.

Os resultados obtidos com a simulação em um microcomputador confirmaram a suposição de que a superestimação das concentrações do metal livre, pela técnica de

voltametria de redissolução anódica, com a presença de ligantes, é gerada pela dissociação do complexo metálico, dentro da camada de difusão perto do eletrodo. Também demonstrou, que a magnitude da superestimação depende da constante de dissociação do complexo, da concentração de ligante, da taxa constante de transferência, bem como do tempo de deposição.

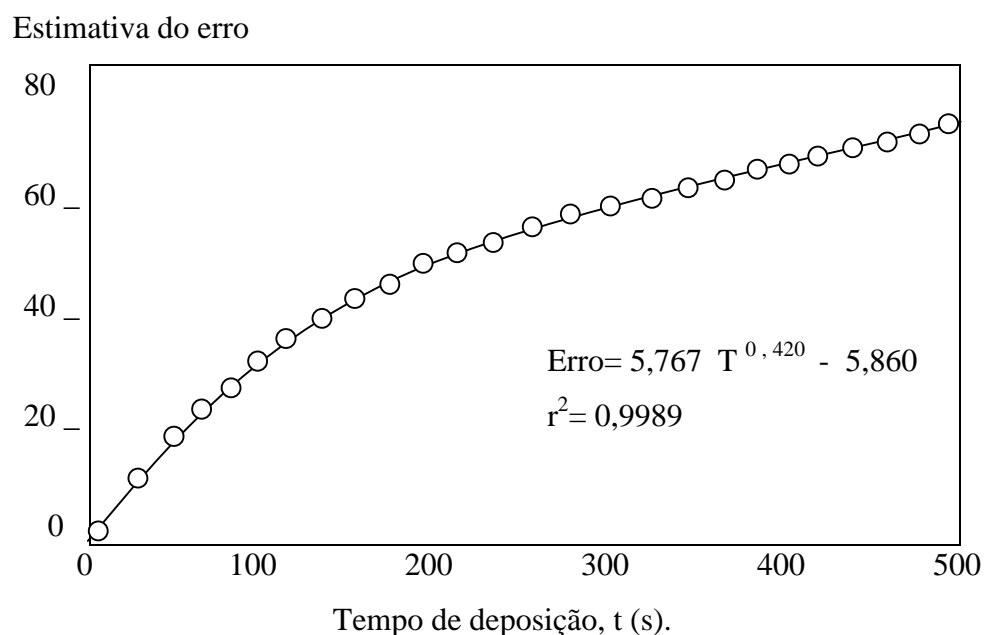


Figura 6- Erro de superestimação de K em função do tempo de deposição.

Diferenças em resultados voltamétricos de concentrações de vários ligantes são freqüentemente atribuídas à adsorção de substâncias húmicas na superfície do eletrodo, também pode ser devido a valores de coeficientes de difusão incorretos usados em cálculos de especiação. Conforme já foi dito, o coeficiente de difusão de complexos metais-substâncias húmicas é uma função do pH e em certos valores de pH a mobilidade de espécies húmicas aumenta com o aumento de pH. A técnica de voltametria de redissolução anódica é afetada pela adsorção de ligantes orgânicos poliméricos no eletrodo de gota de mercúrio, que pode agir como uma superfície hidrofóbica para se unir à matéria orgânica não polar (MOTA et al., 1985; BUFFLE, 1990; SCARANO et al., 1993; BUGARIN et al., 1994; PINHEIRO et al., 1994).

PIZETA e colaboradores (1997) proporam em uma cadeia os equilíbrios químicos e eletroquímicos e reações em amostras naturais, conforme Figura 7.

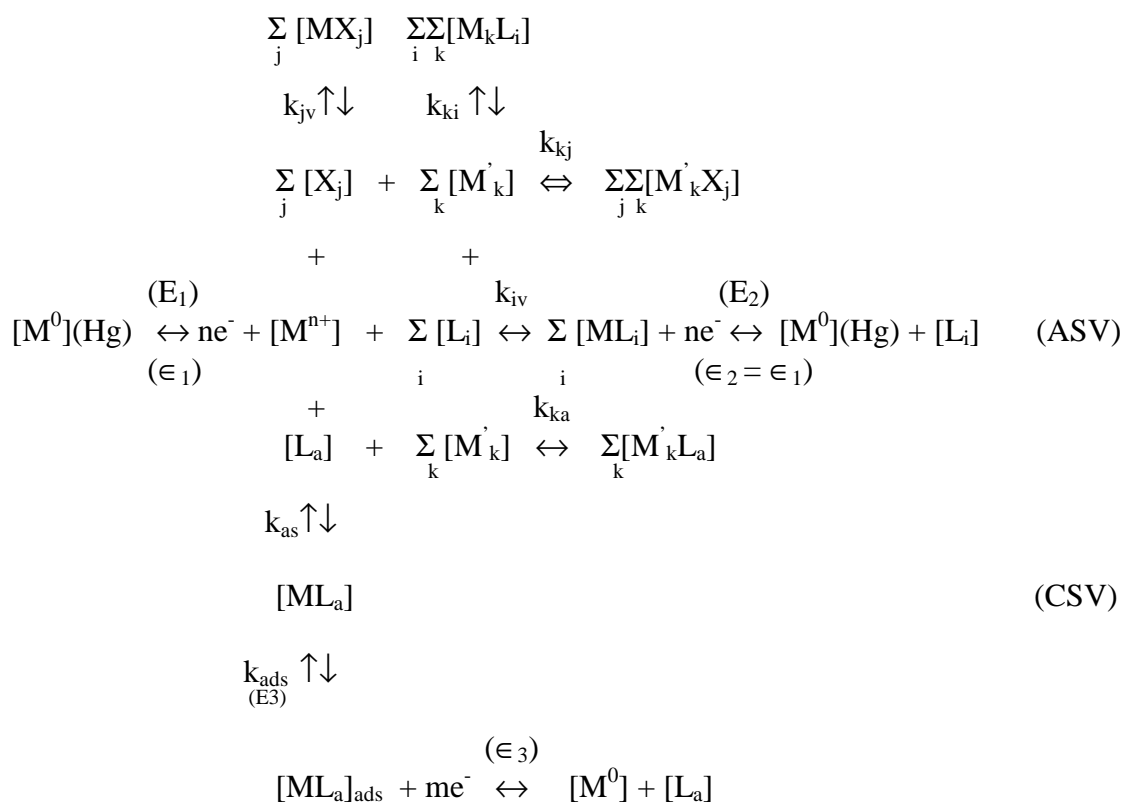


Figura 7- Cadeia com os equilíbrios químicos e eletroquímicos e reações em amostras naturais (PIZETA et al., 1997).

Em que:

M = metal onde a capacidade de complexação é determinada.

$M'_k = k$ outro cátion presente.

$L_i = i$ ligantes que formam complexos inertes (determinados cineticamente).

$X_j = j$ ligantes que formam complexos lábeis (determinados cineticamente).

$L_a =$ ligante adicionado.

ne^- , $me^- =$ número de elétrons transferidos em uma reação.

K_{jv} , k_{ki} , k_{kj} , k_{iv} , k_{ka} , k_{as} , $k_{ads} =$ constantes de estabilidade correspondentes à formação dos complexos.

E_1 , $E_2 =$ potencial de deposição.

$E_3 =$ potencial de acumulação.

ϵ_1 , $\epsilon_2 =$ pico do potencial de oxidação.

$\epsilon_3 =$ pico do potencial de redução.

2.4. Voltametria

Voltametria constitui um grupo de métodos eletroanalíticos (apêndice A), em que a informação sobre o analito é advinda da medida da corrente em função do potencial aplicado dentro das condições de polarização do eletrodo indicador ou de trabalho.

De acordo com EWING (1972), os objetos de estudo da voltametria são os fenômenos que ocorrem em uma cela de eletrólise, onde um eletrodo é polarizável e outro não. Esse sistema é convenientemente estudado através de curvas de corrente-voltagem. O termo polarografia se usa principalmente quando o eletrodo polarizável consiste em mercúrio gotejante, mas a distinção não é sempre seguida.

A voltametria se caracteriza por possuir alta seletividade e sensibilidade; é, portanto, freqüentemente usada para determinações de metais pesados (cobre, cádmio, chumbo, zinco etc.) em matrizes diferentes sem uma etapa de separação (NEVADO et al., 1992).

O potencial analítico da voltametria, inicialmente denominada de polarografia foi reconhecido mundialmente quando o químico Heyrovsky, criador da técnica, ganhou o prêmio Nobel no início dos anos quarenta. Ele definiu a técnica que criou como um método eletroquímico, no qual as mudanças da corrente resultante de processos de eletrólise da solução sob investigação são acompanhadas, usando-se um eletrodo gotejante de mercúrio e aumentando-se gradualmente a voltagem aplicada. Durante o período de 1920 a 1950, cerca de 3.000 artigos foram publicados comprovando a sua aceitação como método instrumental para análise de traço. Nos anos sessenta, a técnica praticamente desapareceu dos laboratórios de análise. Já os anos setenta foram considerados o período de renascimento da análise polarográfica. A principal razão para este fato foi o avanço na eletrônica digital e analógica, permitindo que instrumentos relativamente simples, bastante confiáveis e não muito caros se tornassem comercialmente disponíveis (MAYRINK, 1999). A década de oitenta, de acordo com BOND (1980), seria a “década da maturidade para a análise polarográfica em sua forma moderna”. A possibilidade de trocar o eletrodo gotejante de mercúrio (EGM), por um eletrodo de mercúrio de gota estática e a introdução da tecnologia dos microprocessadores para o controle instrumental e aquisição de dados são os responsáveis pelo impacto substancial no futuro da técnica.

O que diferencia a polarografia das outras técnicas é o tipo de eletrodo utilizado (WANG, 1985). Quando se utiliza um eletrodo gotejante de mercúrio (EGM), o processo é conhecido como polarografia. Por outro lado, quando se utiliza o eletrodo de mercúrio de gota suspensa (HMDE) ou qualquer outro, se excetuando o eletrodo gotejante de mercúrio, o processo é conhecido como voltametria. De um modo geral, considera-se a polarografia uma das técnicas voltamétricas.

O termo polarografia surge a partir do estudo do fenômeno de polarização do microeletrodo de mercúrio, polarização esta que é devida ao aumento gradativo e constante do potencial aplicado na cela eletroquímica. O registro de duas grandezas envolvidas no fenômeno, o potencial e a corrente originaram as curvas de potencial-corrente (que são bastante reproduzíveis). Como estas curvas representavam a polarização do eletrodo de mercúrio, o aparelho foi chamado de polarógrafo, as curvas denominadas de polarogramas e a técnica de polarografia (NICOLA, 1992).

A diferença de potencial aplicada inicia o processo eletrolítico: os íons eletroativos na vizinhança do eletrodo são reduzidos, provocando a diminuição destas espécies ao redor do eletrodo, o que gera um gradiente de concentração entre a região vizinha do eletrodo e o resto da solução. Este gradiente de concentração provoca a difusão dos íons até o eletrodo, onde são reduzidos. Este processo contínuo mantém a corrente eletrolítica, também chamada corrente faradáica, porque surge através de um fenômeno de oxirredução.

Aumentando-se a diferença de potencial aplicada à cela eletrolítica, a corrente aumenta, diminuindo a concentração das espécies em análise nas vizinhanças do eletrodo, provocando um aumento no gradiente de concentração, que provoca um aumento na velocidade de difusão dos íons; mantendo a corrente fluindo através do sistema, até um valor que maiores aumentos na diferença de potencial não provocam aumento na velocidade de difusão dos íons. Quando isto acontece diz-se que a taxa de difusão alcançou o valor máximo e então todos os íons que chegam ao eletrodo são imediatamente reduzidos. Neste ponto a corrente é máxima (corrente limite) e o seu valor é determinado pela concentração do analito e velocidade com que ele chega ao eletrodo.

A corrente que circula é muito baixa, da ordem de microampéres, devido ao tamanho do eletrodo; deste modo as quantidades de analitos eletrolisados são muito pequenas e a concentração da solução em relação a estes analitos após a análise pode ser

considerada praticamente igual à inicial (MAYRINK, 1999). Por convenção a corrente de redução (corrente catódica) é assinada com o sinal positivo (+) e a corrente de oxidação (corrente anódica) é assinada com o sinal negativo (-).

O eletrólito é uma solução diluída do material que estiver sendo examinado (que deve ser eletroativo), num meio apropriado que contém um excesso de eletrólito inerte (o eletrólito suporte), que será portador do grosso da corrente e proporcionará aumento da condutividade da solução; desta forma assegura-se de que o material a ser determinado, se tiver carga elétrica, não migre para o cátodo gotejante de mercúrio (VOGEL, 1992).

A corrente limite é formada por três componentes bastante distintos: a corrente residual formada pela redução de impurezas presentes na amostra e por processos capacitivos (não faradâicos), já que o mercúrio, funcionando como um capacitor, tem a propriedade de adquirir carga quando presente em soluções de eletrólitos; a corrente de migração, que surge em função da redução de quaisquer espécies eletroativas (inclusive o analito) que migram em direção ao eletrodo de mercúrio; e a corrente de difusão associada à redução de íons no eletrodo por força única e exclusiva do efeito de difusão (MAYRINK, 1999).

O componente mais desejado destes três é a corrente de difusão. O ideal é tornar a corrente residual e a corrente de migração as menores possíveis. O uso de soluções bastante puras e isentas de contaminantes reduz a corrente residual por diminuir espécies eletroativas no meio, mas ainda assim os processos capacitivos continuarão a acontecer. A adição de uma grande quantidade de um eletrólito suporte diminui bastante a fração de carga transportada pela migração do analito, porque o número de íons do analito será pequeno em relação ao número total de íons. Como a corrente de migração depende do número de espécies iônicas do meio, a corrente conduzida pelo analito será muito pequena em relação à corrente de migração total.

O método polarográfico mais conhecido é o de corrente contínua. Velocidades de varredura lineares de 50 mV s^{-1} , ou mais, são empregadas para melhorar a resolução do pico da amostra e fornecer grandes correntes de pico. Porém, esta técnica está limitada a soluções com eletrólitos com as concentrações maiores que $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, e dois íons diferentes só podem ser investigados quando os respectivos potenciais de meia-onda diferirem, por exemplo, pelo menos $0,2 \text{ V}$. Estas limitações se devem, em grande parte, à corrente de condensador associada com o carregamento elétrico de cada

gota de mercúrio, à medida que ela se forma. O que acontece é que se gera uma corrente capacitiva não faradáica relativamente grande que constitui um alto ruído de fundo e degrada fortemente as relações sinal-ruído de fundo e, ou, sinal-ruído da resposta medida.

Por volta de 1960, a polarografia de varredura linear deixou de ser um importante instrumento analítico na maioria dos laboratórios. A razão para esse declínio nesta técnica popular não foi somente o aparecimento de alguns métodos espectroscópicos convenientes, mas também as desvantagens inerentes do método, incluindo baixa velocidade, aparatos inconvenientes, e, particularmente, baixos limites de detecção. Estas limitações foram amplamente sobrepostas pelos métodos de pulso e o desenvolvimento de eletrodos.

As técnicas voltamétricas principais de modulação por pulsos são: “staircase” (em forma de escada), pulso normal, pulso diferencial e onda quadrada. Todas são baseadas na cronoamperometria - medida de corrente como função do tempo depois da aplicação de um pulso de potencial. Destas técnicas, as mais poderosas e sensíveis são a de pulso diferencial e de onda quadrada (MAYRINK, 1999).

Para resolver o problema da corrente capacitiva não-faradáica gerada em voltametria, é feita a aplicação da corrente de polarização numa série de pulsos; um pulso de aproximadamente 0,05 segundo de duração é aplicado durante o crescimento da gota de mercúrio num instante fixo, vizinho do final da vida da gota. Podem ser empregados dois procedimentos:

- a) pulsos de amplitude crescente, superpostos a um potencial c.c. constante ou,
- b) pulsos de amplitude constante, aplicados a um potencial c.c. regularmente crescente.

No método (a) o início do pulso é marcado por súbito crescimento da corrente total da célula e é obtido por superposição de pulsos de uma varredura linear (Figura 8); é usado em instrumentos analógicos. No método (b), o potencial aplicado varia com o tempo, este método é ordinariamente usado em instrumentos digitais e envolve a combinação de um pulso que produz um sinal no formato de “escada” (Figura 9).

No método (a) o crescimento é devido, em grande parte, à corrente de condensador (de carga do condensador) que, no entanto, logo cai até zero. A corrente de Faraday também diminui, mas até o nível da corrente de difusão; se a medição da

corrente for feita nos últimos estágios do pulso (nos 17 ms finais de sua duração), ela dará somente a corrente de Faraday. A corrente é amostrada duas vezes, uma antes da aplicação do pulso e a outra imediatamente após a aplicação do pulso. A diferença entre estas correntes é registrada contra o potencial aplicado e o voltamograma resultante tem a forma de picos, cuja altura é proporcional à concentração do analito e é semelhante a um voltamograma convencional c.c., exceto pela figura serrilhada característica deste voltamograma ser substituída por uma curva escalonada.

Uma vantagem do voltamograma tipo-diferencial é que o máximo de um pico individual pode ser observado para substâncias com potenciais de meia-onda diferindo de pouco como 0,04 a 0,05 V. Mais importante, contudo, é que a voltametria de pulso diferencial aumentou a sensibilidade dos métodos voltamétricos significativamente.

Uma desvantagem das técnicas de pulso é que se o pulso é muito curto, o material é oxidado durante o pulso, mas não tem tempo para se difundir para longe das proximidades do eletrodo antes do término do pulso. Assim que é retirado o pulso, o potencial volta a um nível que a redução (deposição) ocorre. Conseqüentemente, uma porção significativa da espécie analítica oxidada durante o pulso é redepositada durante o período entre os pulsos. Como resultado, a mesma espécie analítica pode dar contribuições repetitivas à corrente medida.

Dentre as vantagens das técnicas de pulso pode-se citar o fato de ser um método mais sensível e de oferecer mais alta relação sinal/ruído de todas as técnicas de redissolução.

Novas técnicas foram desenvolvidas e aliadas às técnicas de pulsos com o objetivo de acentuar ainda mais o limite de detecção e assim alcançar níveis cada vez menores, e entre essas técnicas está a redissolução que concentra o material em análise por redução ou por adsorção com reagentes seletivos.

Segundo WANG (1985), a análise de redissolução oferece as vantagens de caracterização de espécies; isto é, através de simples experimentos ela é capaz de determinar a natureza química exata de constituintes-traço.

Historicamente, a origem da voltametria de redissolução está associada com o desenvolvimento do eletrodo de mercúrio de gota suspensa. Em experimento pioneiro a formação de amálgama de mercúrio (o passo da pré-concentração) foi descoberta por aplicar potenciais catódicos, e uma varredura anódica produzindo uma corrente que permite a determinação de concentrações muito baixas de vários íons metálicos.

ESTEBAN e colaboradores (1994) consideram este esquema como sendo voltametria de redissolução anódica. Este termo também é explicado como uma acumulação catódica de metais no eletrodo de mercúrio, como amálgama, seguido por determinações anódicas.

A voltametria de redissolução é uma das técnicas mais sensíveis, disponíveis para determinação de íons em solução. Limites de detecção estão na faixa de partes por bilhão e são obtidos para muitos metais, desde que eles possam ser depositados eletroliticamente e formem amálgama com o mercúrio (WANG, 1985). Como exemplos importantes podemos citar Cu, Pb, Cd e Zn, que podem ser determinados diretamente em amostras de águas oceânicas não poluídas organicamente. Esta técnica requer que uma representativa fração do analito seja inicialmente depositada no eletrodo. O analito (cátion metálico, no caso mais simples) é reduzido ao estado elementar e é amalgamado pelo mercúrio sob agitação da solução ou rotação do eletrodo à velocidade constante, para que ocorra aumento do transporte das espécies eletroativas até a superfície do eletrodo, em seguida o metal é reoxidado e a corrente gerada nesta etapa é relacionada com a concentração. Devido à oxidação que ocorre durante a redissolução do analito anteriormente pré-concentrado, produzindo uma corrente elétrica, a técnica recebe o nome de voltametria de redissolução anódica. O voltamograma obtido tem a forma de um pico e a corrente máxima é denominada corrente de pico. Como apenas uma pequena fração da espécie eletroativa em solução é eletrodepositada durante o primeiro passo, a eletrodeposição deve ser realizada sob condições reprodutíveis (tempo de pré-concentração e velocidade de agitação), para que, a corrente de pico obtida possa ser empregada para encontrar a concentração da espécie eletroativa em solução (NICOLA, 1992).

Vários metais importantes não são reduzidos ao estado elementar, ou não são suficientemente solúveis no mercúrio (como exemplo Mo, Co, U), ou podem formar compostos intermediários insolúveis ou ainda sofrer interferências que prejudicam ou impedem sua determinação (BERG, 1991).

A voltametria de redissolução anódica, particularmente no modo de pulso diferencial, apresenta alta sensibilidade para vários metais pesados, boa precisão e a possibilidade de determinação simultânea de dois ou mais metais em solução, obtendo-se linearidade entre corrente e concentração em um intervalo amplo de concentrações (BOND, 1980). A técnica oferece claramente capacidade para a solução de numerosas

dificuldades nos problemas de análises de traço. Na redissolução anódica, consegue-se um limite de detecção menor, porque o metal é primeiramente concentrado no eletrodo e depois medido rapidamente, conseguindo-se deste modo uma pré-concentração, sem necessidade de extração por solventes, permuta iônica ou outras técnicas separativas, que possam produzir contaminações.

Fundamentos da técnica:

A voltametria de redissolução anódica envolve duas etapas diferentes:

1. A espécie analítica é reduzida (eletrodepositada) no eletrodo ativo.
2. A espécie analítica é então oxidada (eletrolisada) de volta para a solução.

Na etapa de deposição um eletrodo apropriado é mantido a um potencial catódico do potencial de redução do elemento a ser determinado.

O metal para ser depositado alcança a superfície do eletrodo à velocidade determinada por:

1. Sua respectiva concentração.
2. Propriedades de difusão da solução eletrolítica.
3. Área do eletrodo usado.

O tempo de deposição é cuidadosamente medido. A deposição resulta então em pré-concentração da espécie analítica para um pequeno volume. Para “descascar” este material do eletrodo, seu potencial é modificado de volta na direção requerida para a oxidação, isto é, ele é movido na direção anódica. No potencial de oxidação de cada espécie negativa, a corrente faradáica produzida por sua oxidação é medida. A leitura obtida é, portanto, a corrente de oxidação (descascamento) como uma função do potencial do eletrodo (oxidação). A corrente de oxidação de cada espécie analítica é proporcional à concentração deste no eletrodo e, portanto, na solução analítica.

Se conhecermos os parâmetros que podem ser ajustados para maximizar a eficiência da deposição, estes são também válidos para a corrente de oxidação medida. Para uma espécie simples de um íon metálico (M^{+n}) sendo reduzido na superfície de um eletrodo, temos:

$$I(t)_{\text{dep}} = 0,62 n F A D^{2/3} W^{1/2} \mu^{-1/6} C(t) \quad (\text{Equação de Levich})$$

Em que: $I(t)_{\text{dep}}$ = fluxo de corrente (a corrente de deposição num tempo t); n = carga catiônica; F = constante de Faraday; A = área da superfície do eletrodo; D =

coeficiente de difusão; W = velocidade de rotação do eletrodo ou do agitador da solução; μ = viscosidade cinética da solução; $C(t)$ = concentração iônica no tempo de deposição t .

Os parâmetros desta equação que podem ser controlados são: μ , W , A e t . A viscosidade da solução aquosa é variável sobre uma faixa estreita de tal maneira que o efeito de sua raiz sexta produz uma contribuição mínima. A velocidade da agitação pode ser convenientemente usada para elevar a taxa de deposição. O aumento na área do eletrodo pode também ser usado para maximizar a quantidade de amostra depositada enquanto minimiza o tempo de deposição. Esses parâmetros são então primários na otimização da eficiência de deposição (quantidade de um elemento depositado por unidade de tempo).

Diferentes formas de onda potencial-tempo podem ser usadas para destacar a amostra depositada do eletrodo e obter o parâmetro quantizado, a corrente de oxidação (i_p). A mais comum é a rampa linear de potencial que é apresentada na Figura 10.

A técnica ac é geralmente conhecida por ser 2 a 10 vezes mais sensível que a varredura linear e fornece picos de redissolução mais definidos, o que melhora a especificidade das medidas para análises de multielementos.

Em voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial (DPASV), pulsos de amplitudes da ordem de 50 a 100 mV são periodicamente superpostos sobre uma rampa potencial linear, por períodos curtos. Esta técnica apresenta uma etapa de pré-concentração, e assim é de grande utilidade na análise de metais em concentração traço, pois se conseguem limites de detecção muito baixos na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$. É esta a razão do grande interesse atual nesta técnica, principalmente na área de química ambiental.

Ordinariamente, apenas uma fração do analito é depositada durante a eletrodeposição; conseqüentemente, os resultados quantitativos não só dependerão do controle de potencial de eletrodo, mas também do tamanho de eletrodo, da duração do tempo de deposição e tempo de agitação para a amostra e soluções padrão empregadas.

Quando metais como cobre e zinco estão presentes em uma solução a concentrações altas, há uma tendência para formar um intermetálico de Zn-Cu quando estes metais são depositados em um eletrodo de mercúrio. Porém, a probabilidade de formação de intermetálicos é muito maior com um eletrodo de filme fino de mercúrio do que com um eletrodo de mercúrio de gota pendente. Utilizando somente um tempo

suficiente para a deposição e reservando a voltametria de redissolução para análises de baixas concentrações, a probabilidade de intermetálicos se tornarem um problema é bastante reduzida.

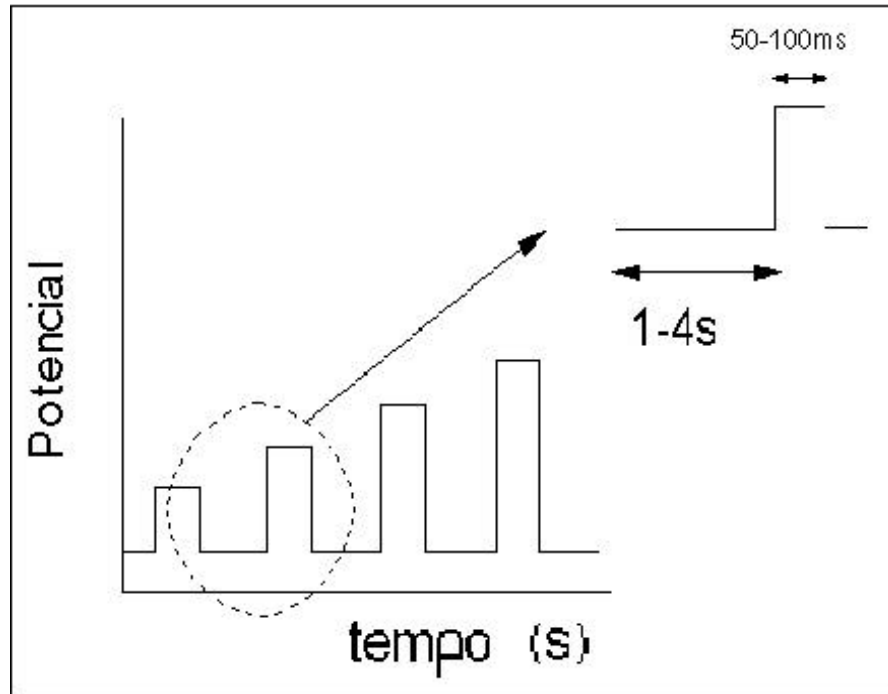


Figura 8- Pulsos de amplitude crescente superpostos a um potencial c.c. constante.

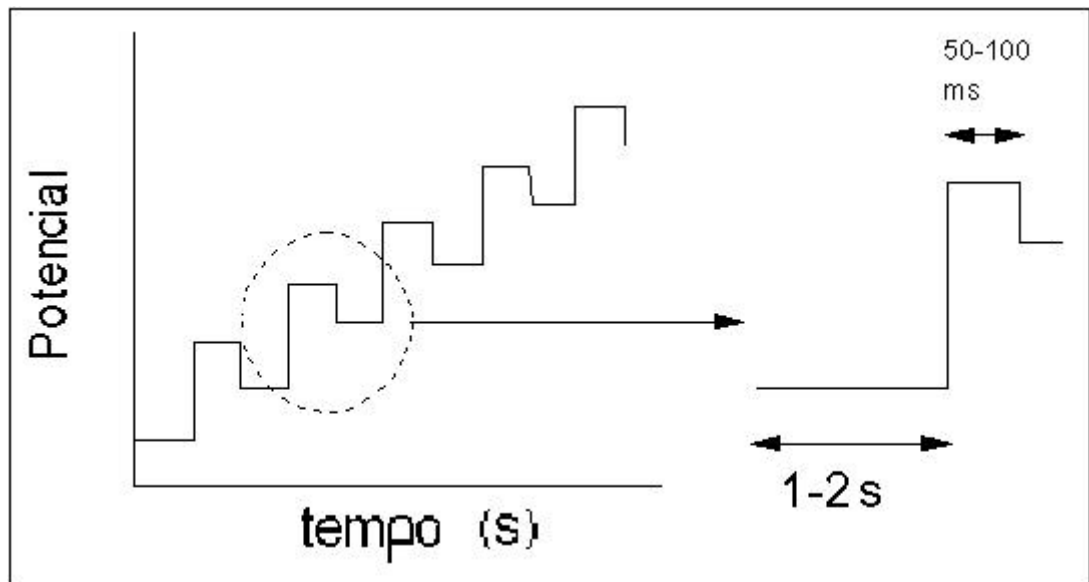


Figura 9- Pulsos de amplitude constante aplicados a um potencial c.c. regularmente crescente.

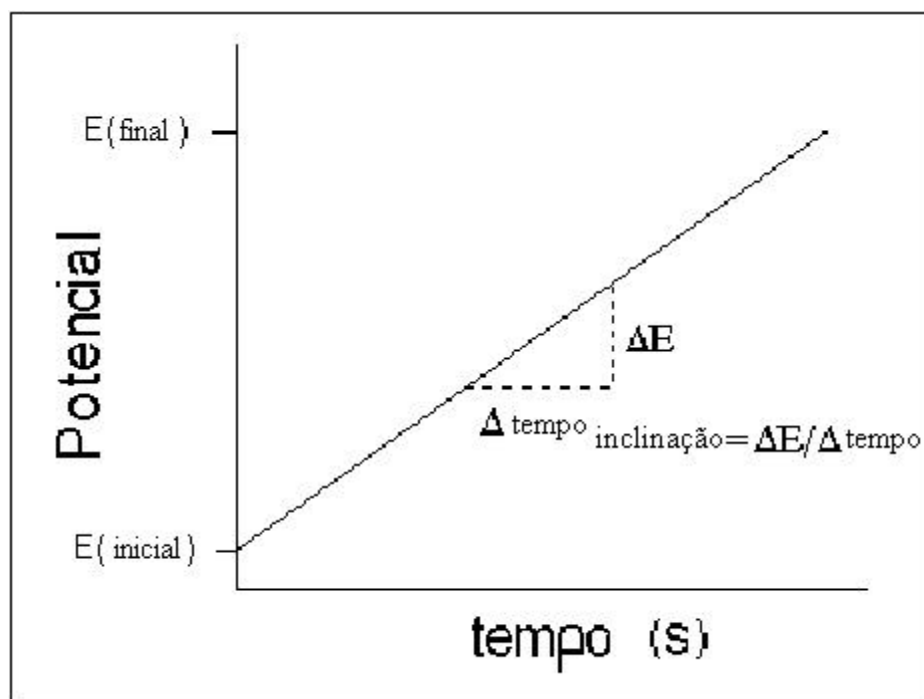


Figura 10- Rampa linear de potencial.

As aplicações analíticas da voltametria são limitadas por três fatores principais (OSTERYOUNG, 1983). O primeiro é a sensibilidade da medida, que corresponde ao coeficiente angular (a) da reta, o segundo é a corrente de difusão (i_d) e o terceiro a concentração (c):

$$i_d = a \times [c]$$

Quanto maior a sensibilidade, menor é a concentração necessária para obter-se a corrente que possa ser medida com a devida precisão. O outro fator se refere às correntes de fundo, que não estão relacionadas com a reação eletroquímica do analito. Esta corrente de fundo, formada principalmente pela corrente capacitiva, interfere na relação direta entre corrente e concentração, transformando-a em:

$$i_d = a \times [c] + b$$

Em que b é a corrente de fundo, que idealmente deve ser a menor possível. As técnicas de pulso têm como objetivo produzir os maiores valores para " a " e os menores valores para " b " (MAYRINK, 1999).

Em análise de rotina utiliza-se, muitas vezes, a espectrofotometria de absorção atômica para a determinação dos metais pesados no solo, a voltametria de redissolução

anódica com pulso diferencial constitui alternativa muito atraente para este tipo de determinação (MAYRINK, 1999). A escolha de técnicas voltamétricas para monitoramento ambiental se dá em função dessas técnicas permitirem a determinação quantitativa das várias espécies presentes, ao contrário da técnica por absorção atômica que determina, por queima da solução, o total da espécie e não apenas a livre ou lábil. Quando consideramos a voltametria de redissolução anódica como uma técnica viável para um problema analítico, as técnicas que são comumente consideradas alternativas são: absorção atômica (AA), emissão atômica e fluorescência atômica. Dessas, a mais usada é a absorção atômica, que pode ser com chama ou sem chama. Podemos fazer algumas comparações entre as técnicas de absorção atômica e a voltametria de redissolução anódica:

- Quantidades de amostras tão pequenas quanto 100 μL podem ser analisadas por voltametria de redissolução anódica, mas amostras típicas estão na faixa entre 1- 50 mL. Então, as quantidades de amostra são aproximadamente iguais às usadas na absorção atômica com chama, mas são maiores que as usadas na absorção atômica sem chama.

- Voltametria de redissolução anódica é uma técnica essencialmente não destrutiva.

- Em aplicações onde são feitas determinações de multielementos, voltametria de redissolução anódica requer um tempo menor para a análise que medidas sequenciais por absorção atômica (neste caso a absorção atômica requer lâmpadas para vários elementos e arranjos monocromadores para multicomprimento de onda).

- Voltametria de redissolução anódica oferece muito maior sensibilidade que técnicas de absorção atômica com chama e são competitivas com a absorção atômica sem chama.

- Voltametria de redissolução anódica requer custos menores para a instrumentação, operação e manutenção, quando comparada à espectrofotometria de absorção atômica.

Uma das características das técnicas eletroanalíticas é a ampla faixa de valores de sinais analíticos que podem ser medidos (CABANILLAS et al., 1994).

Somente após o desenvolvimento de novos eletrodos e das técnicas de modulação por pulsos, primeiro o de pulso diferencial e depois o de onda quadrada, bem

como o uso de reações adsorptivas e técnicas de redissolução é que as técnicas voltamétricas passaram a ser amplamente discutidas e utilizadas em estudos de especiação química e de determinações de metais traço, com grandes vantagens sobre os demais métodos (PANELI et al., 1993). A técnica de voltametria com pulso diferencial é usada para analisar soluções orgânicas e inorgânicas e compostos entre metais e materiais orgânicos. Frequentemente, é usada na rotina de análises de amostras como águas, solos e sedimentos.

É necessário remover todo o oxigênio dissolvido na solução eletrolítica sempre que as regiões catódicas que estiverem sendo investigadas sofram a sua interferência.

A instrumentação básica requerida para a voltametria de redissolução anódica é relativamente barata e realmente avaliável comercialmente. São necessários três eletrodos, um acesso para o gás de desoxigenação (N_2), um gerador de rampa de voltagem, circuito medidor de corrente, uma cela com os eletrodos: ativo, referência e contra eletrodo e um registrador ou outro instrumento de leitura.

Instrumentos para medidas voltamétricas ac, dc ou de pulsos são geralmente adequados para aplicações de técnicas de redissolução. As correntes a serem medidas em voltametria de redissolução anódica são em geral de 2 a 4 vezes maiores que aquelas geradas por técnicas voltamétricas correspondentes. O circuito medidor de corrente requerido para uma varredura linear de redissolução (LSS) é simples. O requerido para a voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial é razoavelmente complexo para permitir medidas de corrente a 2 intervalos de tempo por pulso e amplificar a diferença entre os dois. A agitação pode ser feita com agitador magnético de teflon. Somente arranjos mais elaborados envolvem agitação do eletrodo ativo.

Um traço importante da voltametria de pulsos é o da amostragem da corrente em instantes definidos do tempo de vida da gota de mercúrio, e é essencial dispor de um procedimento exato de cronometragem dos pulsos. Para conseguir este resultado, são vários os procedimentos; entre eles o golpeamento mecânico do capilar a fim de deslocar a gota de mercúrio, em intervalos de tempo precisos; ou então, a utilização do tempo natural de queda da gota, com a queda da gota de mercúrio disparando um circuito de tempo que controla a medição da corrente.

Muitos ânions, cátions e algumas moléculas inorgânicas podem ser determinados voltametricamente. As ondas de redução catódica são particularmente valiosas para a determinação de cátions de metais de transição. A facilidade de

determinação depende, muitas vezes, da escolha de um eletrólito suporte apropriado. Por exemplo, com o KCl como eletrólito de suporte, as ondas do Cu(I) e do Fe(III) interferem uma com a outra, mas com o fluoreto de potássio como eletrólito suporte, o Fe(III) forma um complexo com os íons fluoreto e a onda do Fe(III) fica 0,5 V mais negativa, enquanto a onda do cobre não é, praticamente, afetada; assim desaparece a interferência.

Através da voltametria de redissolução anódica é possível determinar: Ag, As, Au, Ba, Bi, Cd, Cu, Ga, Ge, Hg, In, K, Mn, Ni, Pb, Pt, Rh, Sb, Sn, Tl e Zn.

2.5. Instrumento voltamétrico

2.5.1. Introdução

A unidade de voltametria usada é o polarógrafo EG & G Princeton Applied Research (PAR), modelo 384B (Figura 11), via interface serial padrão RS232C, com um computador padrão IBM-PC 586, 133MHz. O instrumento voltamétrico foi construído por volta de 1975, sendo um sucessor do analisador polarográfico modelo 174. É um instrumento completamente controlado por um microprocessador, 8085 da INTEL, apresentando internamente uma unidade de disco de 5 ¼, com capacidade de armazenamento de 89 Kb. O painel frontal incorpora um mostrador alfa-numérico e 74 botões de contato para operação e controle. Utilizando “software” incorporado calcula, por exemplo, a concentração da amostra desconhecida de espécies eletroativas pelo método da adição padrão, amplamente usado em química analítica (MAYRINK, 1999).

O aparelho oferece oito técnicas polarográficas e voltamétricas: voltametria de onda quadrada, polarografia de pulso diferencial, polarografia de pulso normal, polarografia DC amostrada, voltametria de redissolução com onda quadrada, voltametria de redissolução com pulso diferencial, voltametria de varredura linear e voltametria cíclica, com a possibilidade de alterações em seus parâmetros, flexibilizando, assim, o seu emprego em diversas amostras. Uma porta padrão serial RS232C facilita a comunicação entre o polarógrafo e um microcomputador, um “ploter” digital ou impressora. O polarógrafo, em seu modo normal de funcionamento, controla uma cela polarográfica PAR, modelo 303A (Figura 12) e, também, o “plotter” (“Houstrom Instruments”, modelo DMP-40) (PIZETA et al., 1988).



Figura 11- Polarógrafo PAR da EG&G, modelo 384B.

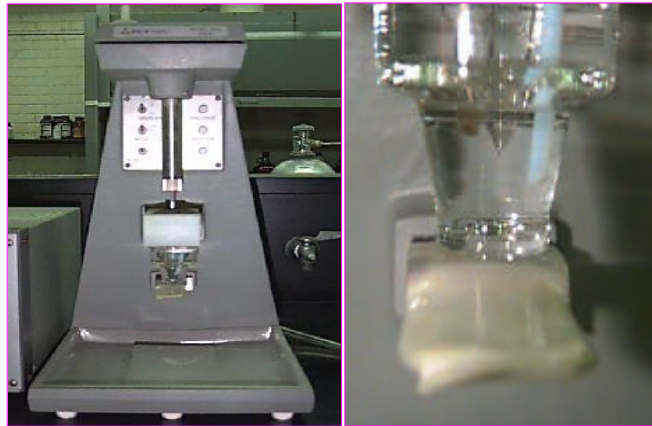


Figura 12- Cella polarográfica PAR da EG & G, modelo 303A.

2.5.2. Outras características do instrumento voltamétrico

- Controle automático da cela polarográfica, possibilitando a relação de tempo de gotejamento de mercúrio, de agitação e desoxigenação da solução.
- Pré-programação de todas as formas de variação de potencial que são atualmente empregadas em diversas técnicas.
- Unidade de disco flexível com capacidade de armazenamento de até nove rotinas diferentes, como novas programações de potencial, programas de análises, resultados de análises etc.

- Unidade de tratamento automático de dados para a construção da curva de linha de base tangencial e medida automática de altura do pico.
- Armazenamento e subtração automática do branco.
- Armazenamento para comparação automática de curvas de calibração.

Interfaceamento serial com “ploter digital”, o que permite apresentar o gráfico e imprimir os resultados de uma análise.

2.5.3. Apresentação dos dados

Os dados obtidos nas análises voltamétricas, com o polarógrafo em seu modo normal de funcionamento são vistos em gráficos de corrente vs potencial, registrados de acordo com a programação pré-executada pelo operador. Cada gráfico de corrente vs potencial deve ser impresso em uma nova folha de papel, de modo que não ocorra sobreposição deles em escalas diferentes. Isto dificulta a interpretação quando se observam os gráficos, proporcionando, além disso, consumo elevado de papel, pois cada análise fornece até seis voltamogramas.

Um importante aspecto a considerar é a forma como são dispostas as informações no aparelho. Sendo a voltametria uma técnica eletroquímica que trabalha com mudanças de corrente resultantes do processo de eletrólise da solução, decorrentes de uma varredura de potencial, obtêm-se como resultado voltamogramas em forma de picos ou curvas voltamétricas. Porém, só é registrado o máximo desta curva também denominada corrente de pico (Figura 13).

2.5.4. Eletrodo auxiliar e de referência

A maioria dos materiais quimicamente inertes com uma superfície razoável satisfaz os requerimentos para o contra eletrodo. O mais comum é o de platina. Os eletrodos de referência mais comuns são os eletrodos prata-cloreto de prata ou calomelano.

O eletrodo auxiliar de fio de platina deve ser periodicamente lavado com HNO_3 1:1 e água destilada corrente, e quanto ao eletrodo de referência de Ag/AgCl este é separado da solução do eletrólito de suporte por uma camisa de vidro com uma

membrana semipermeável na extremidade inferior. Esta membrana é de poliestireno poroso. A vida útil dessa membrana é da ordem de 3 a 6 meses.

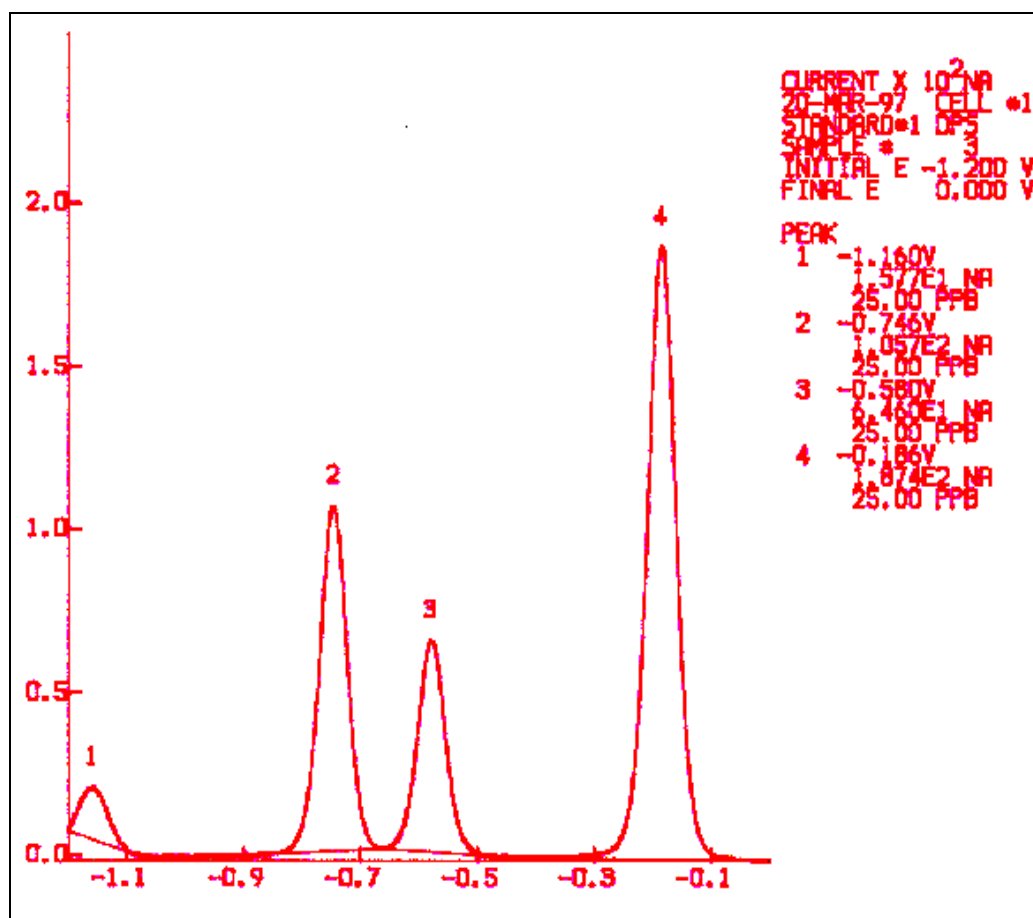


Figura 13- Voltamograma original impresso pelo “plotter”, antes do interfaceamento do polarógrafo com o microcomputador.

2.5.5. Eletrodo de mercúrio

O mercúrio é um metal que permanece no estado líquido para temperaturas na faixa de -39°C a 356°C . Por isso ele pode ser usado como eletrodo de trabalho nas formas de poço, gota, jato etc., além de assumir facilmente a geometria esférica difícil de se conseguir com eletrodos sólidos. Ele também pode ser depositado ou amalgamado em finas camadas sobre outros metais, denominados eletrodos de filme de mercúrio, que assim podem assumir propriedades parecidas com o mercúrio em sua forma líquida.

Sendo líquido, o mercúrio dispensa tediosos procedimentos de polimentos e desengraxe, que sempre serão necessários nos eletrodos sólidos.

O mercúrio para ser usado em polarografia deve ser puro, seco e isento de partículas de poeira. Podendo, após seu emprego em uma análise, ser reaproveitado por lavagem com solução de HNO_3 10 % (v/v) ou por destilação a vácuo. Medidas de segurança devem ser tomadas ao se executarem estas operações, pois o mercúrio, sendo um metal pesado de alta toxicidade, deve ser manuseado sem o contato direto do operador.

O sistema eletródico utilizado (cela polarográfica PAR, modelo 303A) consiste em um reservatório em formato de prato fechado e a alimentação do capilar é controlada por uma válvula solenóide magnética que uniformiza a pressão da coluna de mercúrio. Os refinamentos na eletrônica e na fabricação do tubo capilar de vidro pirex permitem alcançar um nível de reprodutividade bastante alto. Uma observação importante é que boa parte do bom funcionamento da polarografia está intrinsecamente ligada à preparação adequada do capilar, que deve ser lavado externamente com ácido nítrico, água destilada várias vezes, seco e se possível siliconizado internamente antes da instalação.

Outras vantagens da utilização do mercúrio como eletrodo:

- A sua superfície é bastante reprodutível, lisa e continuamente renovada, o que produz uma boa reprodutibilidade da curva potencial vs corrente e elimina efeitos de passividade e envenenamento.
- O mercúrio é capaz de formar amálgama com vários metais.
- A sobretensão de H_2 no eletrodo de mercúrio é bastante elevada, evitando a eliminação de gás no eletrodo, permitindo ainda a deposição de várias substâncias difíceis de serem reduzidas, tais como íons de metais alcalinos, Al^{+3} e Mg^{+2} .

Eletrodos envolvendo mercúrio:

- Eletrodo de mercúrio de gota suspensa (HMDE):

A gota pode ser suspensa pela ponta de um fio de platina embutido em uma barra de vidro ou pode ser formada pela ponta de um tubo capilar com um micrômetro calibrado para permitir reprodução de gotas de áreas conhecidas.

O HMDE oferece simplicidade, economia e reprodutibilidade quando usado propriamente. Sua faixa de potencial aplicável é limitante sobre o lado anódico pela oxidação do mercúrio (~ 0 V vs eletrodo saturado de calomelano) e pela reação típica do hidrogênio sobre o lado catódico ($\sim 1,8$ vs eletrodo saturado de calomelano dependendo do pH). Por outro lado, o HMDE tem uma baixa razão área-volume. A menor área reduz a eficácia da deposição, enquanto o alto volume causa um alargamento dos picos de redissolução o que limita a habilidade para resolver picos adjacentes.

Para evitar distorção ou deslocamento da gota, somente uma agitação mínima pode ser usada.

- Eletrodo gotejante de mercúrio (EGM):

O eletrodo gotejante de mercúrio apresenta como principal vantagem uma provisão inesgotável de superfícies renovadas (para cada gota, uma nova superfície), o que praticamente elimina os problemas de absorção de impurezas contidas na solução de trabalho ou de filmes superficiais resultantes da própria reação química em estudo. O eletrodo apresenta mercúrio sob a forma de gotas sucessivas, caindo de um capilar de vidro de orifício muito fino. Este apresenta várias vantagens que justificam o uso do mercúrio apesar da inconveniência de sua manipulação. Uma delas é a elevada sobrevoltagem do hidrogênio em um cátodo de mercúrio, o que possibilita a deposição de substâncias difíceis de reduzirem-se, como por exemplo, os íons dos metais alcalinos, o íon alumínio, o íon manganês (II) (as curvas da corrente contra o potencial destes íons são inacessíveis com um micro eletrodo de platina). O EGM, em comparação com o eletrodo sólido, apresenta a vantagem de a área crescente do eletrodo durante o tempo de vida de uma gota compensar mais o decréscimo da corrente observada com um eletrodo de tamanho fixo, isto torna a análise quantitativa muito mais praticável. A área superficial de cada gota pode ser calculada a partir do respectivo peso.

Durante a etapa de deposição, a superfície do eletrodo e a atividade do filme de metal sendo depositado são continuamente alteradas. Isto é manifestado por irreprodutibilidade nos picos de redissolução e freqüentemente picos de redissolução são multiplicados ou divididos.

- Eletrodos de filme fino de mercúrio (MTFE):

Este último eletrodo apresenta uma relação entre a área superficial/volume bem mais alta do que o eletrodo de gota suspensa, o que faz com que as concentrações das espécies eletroativas no filme sejam maiores do que na gota, quando as respectivas pré-concentrações são realizadas nas mesmas condições. Dessa forma, quando se emprega o eletrodo de filme de mercúrio, obtém-se uma maior sensibilidade. Em compensação, o eletrodo de filme de mercúrio por apresentar uma concentração mais alta de metais eletrodepositados, é mais propenso à formação de compostos intermetálicos do que o eletrodo de gota suspensa (NICOLA, 1992). O MTFE pode ser facilmente agitado a altas velocidades (são normais as rotações de 3600 rpm).

O substrato ideal para o MTFE deve ter condutividade elétrica razoável, ser quimicamente inerte ao mercúrio e à solução análise e ser eletroquimicamente inerte ao potencial anódico dos elementos de interesse.

Metais que são altamente condutores tem as seguintes desvantagens:

- Têm filmes óxidos aderentes (ex: Pt, Ni) que inibem a deposição uniforme do mercúrio.
- Alguns são ligeiramente solúveis em mercúrio (ex: Ag, Ni, Pt).
- Produção de intermetálicos entre o substrato e a superfície analítica (AuCu, AuGa, AuIn, AuZn, AgCd, AgZn etc).

O carbono é um substrato ideal por ser insolúvel no mercúrio, ser quimicamente inerte e possuir condutividade elétrica razoável. Por outro lado, alguns grafites são porosos o suficiente para permitir que a solução analítica ou o filme de mercúrio entre no substrato, isto resulta em uma troca constante da área do eletrodo e comportamento irreprodutível. Uma solução para este problema é a impregnação do grafite com cera e em seguida polir a superfície.

2.5.6. Tamanho da gota

A tabela 1 relaciona o tamanho, área, volume e a razão área/volume que a gota pode assumir na solução analisada. Vale ressaltar que a densidade e viscosidade da solução alteram o tamanho da gota. Diferentes capilares também podem alterar o tamanho das gotas, o que vai interferir no valor de corrente medido (OHARA, 1990).

EG&G PARC (1988) relata que bons resultados são obtidos, para a maior parte das aplicações, com a gota pequena, mas que as gotas grande e média permitem maior sensibilidade às custas de maior ruído e possibilidade maior de queda acidental da gota.

Gota	Área (cm²)	Volume (cm³)	Razão área/volume (cm⁻¹)
Pequena	0,012	1,25 x 10 ⁻⁴	96,7
Média	0,018	2,19 x 10 ⁻⁴	80,2
Grande	0,027	4,11 x 10 ⁻⁴	65,7

Tabela 1- Relação entre tamanho, área, volume e a razão área/volume da gota de mercúrio (OHARA, 1990).

2.5.7. Armazenamento dos voltamogramas

O equipamento tem dois tipos de memórias: uma que chamaremos de imediata e outra que chamaremos de arquivo. Assim, qualquer medida (varredura) é automaticamente armazenada na memória imediata que tem a capacidade para um método completo, isto é, uma curva para o branco, três curvas para os padrões e uma curva para a amostra. Qualquer curva extra além destas (um segundo branco ou amostra ou um quarto padrão) irá apagar a antecessora na memória, sendo que todas serão apagadas quando desligamos o equipamento ou apertamos o botão de “reset”. Assim, para arquivar qualquer curva voltamétrica, deve-se usar a memória arquivo através da tecla de armazenamento (“store”). Armazenando estes dados no disquete, com capacidade para 9 curvas e 9 métodos completos, pode-se depois recuperá-los pela tecla de busca (“recall”).

2.6. Escolha do eletrólito suporte

Os primeiros passos de uma análise polarográfica são a escolha do eletrólito de suporte e a preparação conveniente da amostra para este eletrólito. Eletrólito de suporte é a solução na qual se adicionam as amostras já prontas para análise; sua principal

característica é estabilizar a espécie, ou espécies, que são analisadas, além de proporcionar um aumento no coeficiente de difusão, isto é, permitir um aumento no grau de movimento dos íons na solução ou causar pouca resistência à migração dos mesmos. Isto significa que o eletrólito deve ter boa condutividade. Se possível este eletrólito deverá ter característica extra de inibir, com o efeito exatamente oposto ao descrito acima, possíveis interferências na análise.

A principal exigência é que a amostra esteja solubilizada no eletrólito, ficando a espécie de interesse na forma iônica livre nesta solução.

Outras características importantes do eletrólito suporte que devem ser levadas em consideração são:

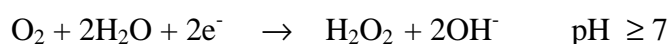
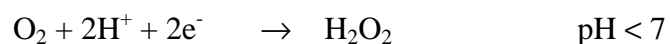
- Causar diferenças razoáveis de mobilidade entre íons diferentes para garantir boa separação entre os picos polarográficos.
- Boa estabilidade (com relação à exposição à luz, temperatura, pressão etc).
- Estabilidade de todos os ânions e cátions que se deseja analisar.

Toda técnica voltamétrica envolve análise num eletrólito suporte. O eletrólito pode ser um ácido moderado, ou um sistema tampão, particularmente quando o controle de pH é essencial. Se a concentração total do eletrólito muda, isto resulta em deslocamento do pico. As concentrações de eletrólitos suporte são geralmente da ordem de 0,5-0,05 mol L⁻¹.

2.7. Interferência do oxigênio

O oxigênio se dissolve em água pura, que está em contato com a atmosfera a 25 °C, para formar uma solução de concentração aproximadamente igual a 0,5 mmol L⁻¹, nesta concentração a corrente obtida na redução catódica pode obscurecer o sinal analítico de interesse e conseqüentemente deve ser removido antes de se executar as medidas voltamétricas (HEYROVSKY et al., 1993).

A eletrorredução do oxigênio molecular em soluções aquosas sobre eletrodo de mercúrio procede em duas etapas conhecidas. Na primeira etapa, uma redução quase reversível a peróxido de hidrogênio ocorre com uma troca de dois elétrons, dependendo do pH do meio, próximo a -0,5 volts vs eletrodo de calomelano saturado (ECS), segundo as equações:



Na segunda etapa, uma redução irreversível do peróxido de hidrogênio, também com uma troca de dois elétrons e dependendo do pH do meio, ocorre segundo as equações:



As reações ocorrem entre -0,5 e -1,3 volt vs ECS (EG&GPCARC, 1980; HEYROVSKY et al., 1993). Este efeito do oxigênio em um voltamograma causa o aparecimento de duas ondas, como mostrado na Figura 14 (MEITES, 1965).

A primeira dessas ondas mostra um máximo intenso, agudo, na ausência de um supressor e, particularmente, em solução-suporte diluída. Pode-se usar essa onda na determinação analítica do oxigênio dissolvido, mas, mais freqüentemente, ela aparece como interferência altamente prejudicial. Assim, em vários trabalhos voltamétricos, deve-se remover o oxigênio.

As reduções em meio ácido geram correntes que obscurecem as respostas analíticas. No entanto, reduções do oxigênio em meio neutro ou básico resultam em sistemas não tamponados, formando íons hidroxila na precipitação de íons metálicos ao redor do eletrodo, diminuindo a corrente. Em análise por redissolução anódica, o contato do oxigênio com os metais depositados no eletrodo pode levar a reações de dissolução dos metais, afetando os valores de corrente. Portanto, não se removendo o oxigênio, poderá haver interferência na determinação das espécies eletroativas das seguintes formas:

- aumento de correntes de fundo devido à redução no eletrodo de mercúrio;
- oxidação dos metais no amálgama com conseqüente diminuição da corrente medida;
- precipitação dos íons metálicos a serem determinados pelos íons hidroxilas formados durante a sua redução em meio neutro ou básico (NICOLA, 1992).

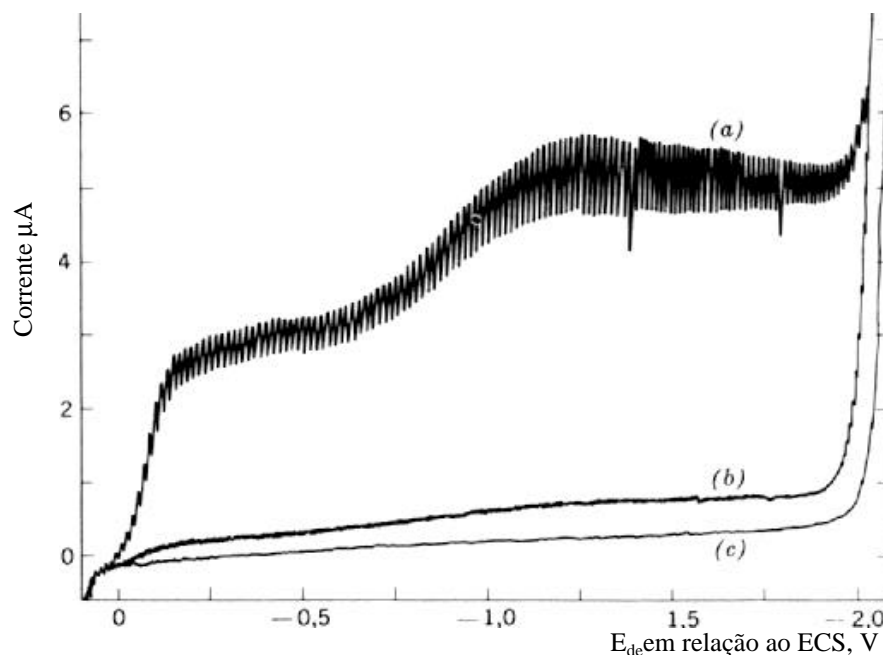


Figura 14- Polarogramas de cloreto de potássio 0,1 mol L⁻¹: a) saturado com ar, mostrado a dupla onda do oxigênio, b) desoxigenado parcialmente e c) após completa desoxigenação (MEITES, 1965).

BUTLER e colaboradores (1994) efetuaram estudos comparando quatro metodologias para remoção de oxigênio dissolvido: borbulhamento com nitrogênio, argônio ou outro gás inerte; aquecimento com ebulição à pressão de 1 atmosfera; aplicação de ultra-som sob vácuo e aquecimento com ebulição sob vácuo. Verificaram que a melhor metodologia é o borbulhamento com nitrogênio, por minimizar a corrente do eletrólito de suporte.

Normalmente, a desoxigenação da solução sob análise numa cela voltamétrica é feita, borbulhando-se nitrogênio purificado ou outro gás inerte. O oxigênio dissolvido também pode ser removido quimicamente de uma solução por adição de sulfeto de sódio ou ácido ascórbico. No entanto, estes procedimentos são restritos para certos valores de pH das soluções e podem introduzir impurezas na amostra (WANG, 1985).

2.8. Linguagem QuickBasic

Uma das linguagens, segundo ALBRECHT e colaboradores (1991), mais utilizadas para programação é a QuickBasic, a qual é um aprimoramento do Basic

(“Beginner’s All-purpose Symbolic Instruction Code” - Código de Instruções Simbólicas de Caráter Geral para Principiantes), sendo uma linguagem poderosa, fácil de aprender e usar. O QuickBasic inclui algumas das mais sofisticadas estruturas e recursos de edição e depuração disponíveis de todas as linguagens de programação.

Historicamente, a linguagem “basic” foi criada em 1963 por John Kemeny e Thomas Kurtz, no colégio Dartmouth, com o propósito de ensinar conceitos de programação, enfatizando a clareza em prejuízo da velocidade e eficiência. Como resultado, o “basic” foi a primeira linguagem fácil de usar que permitia ao usuário concentrar-se nos métodos e algoritmos para resolver tarefas de programação em vez de se preocupar com os métodos e algoritmos exigidos pela máquina para desenvolvimento e otimização dos programas.

As características originais do “basic” foram projetadas para:

- serem de finalidades gerais por natureza e, assim, poderem ser usadas para escrever qualquer tipo de programa;
- permitirem o acréscimo posterior de recursos avançados;
- propiciarem a interação usuário computador;
- fornecerem respostas rápidas com programas pequenos;
- não exigirem nenhum conhecimento de “hardware”; e
- proteger o usuário do sistema operacional do computador.

As primeiras versões do “basic” ganharam a reputação de serem linguagens não-profissionais. Todavia, o “basic” evoluiu através dos anos de uma lenta linguagem interpretada para uma rápida e estruturada linguagem compilada, adequada para criação de uma grande variedade de aplicações. O progresso do “basic” seguiu de perto a evolução do computador pessoal em meados dos anos 70 (CRAIG, 1994).

Em 1982, surgiu o QuickBasic, que revolucionou o “basic” e o legitimou como uma linguagem séria para o ambiente MS-DOS. Este combinou a natureza interativa e produtiva com o poder e velocidade de uma linguagem compilada. A capacidade gráfica e de sons avançados deu aos programadores em QuickBasic possibilidades além das normalmente disponíveis em linguagem C, Pascal e Fortran. Os programas em QuickBasic tinham outras vantagens: podiam ser executados nos modos interativos e interpretados ou serem compilados em programas executáveis adequados à comercialização. Versões ainda mais elaboradas dessa linguagem estão disponíveis para

operação em ambiente Windows, como é o caso do VisualBasic (ALBRECHT et. al., 1991).

2.9. Linguagem VisualBasic

2.9.1. Introdução

O Microsoft VisualBasic é, sem dúvida alguma, uma das ferramentas de programação que mais se destacou nos últimos anos no mercado de desenvolvimento de softwares para ambiente Windows e, certamente, é um toque revolucionário da programação para Windows. Assim, como outras ferramentas, o Microsoft VisualBasic é uma ferramenta de desenvolvimento de aplicações gráficas para o ambiente Microsoft Windows 3.x e sistemas operacionais Microsoft Windows 95 e Microsoft Windows NT, porém com vantagens adicionais, como a facilidade em produzir aplicações corporativas de modo simples e rápido.

O desenvolvimento de aplicações gráficas por meio do Microsoft VisualBasic utiliza um novo estilo de programação já conhecido como "programação visual". Esta por sua vez, baseia-se em produtos que possuem uma estrutura de programação orientada a eventos e recursos visuais que auxiliam no desenvolvimento dos programas, aumentando a produtividade no processo de desenvolvimento dos sistemas.

A linguagem de programação utilizada pela ferramenta de desenvolvimento Microsoft VisualBasic é o BASIC, que combina todas as "velhas" instruções com as mais novas, permitindo ainda uma linguagem estruturada. São diversos comandos, objetos, sintaxes, estruturas e conceitos novos que permitem ao usuário uma verdadeira flexibilidade e facilidade de desenvolvimento. Dentre as características da linguagem de programação em VisualBasic, citam-se:

- Completo conjunto de objetos para criar programas.
- Tratamento de múltiplas janelas em programas.
- Reconhecimento de eventos associados com o mouse e o teclado.
- Acesso direto à área de transferência e dispositivo de impressão.
- Arquitetura aberta, permitindo ao usuário interagir com outras ferramentas de programação (DLLs).

- Transferência dinâmica de dados utilizando o protocolo DDE da Microsoft.
- Ligação e incorporação de objetos (imagens) por meio do protocolo OLE 2.0 da Microsoft.
- Completa biblioteca com funções matemáticas e de tratamento de “strings”.
- Manipulação de arquivos seqüenciais, randômicos e binários.
- Manipulação de base de dados padrão dBASE Like, Paradox, Btrieve, Microsoft Access e padrão SQL ANSI (Oracle, Sybase, M-SQL Server etc.).
- Manipulação de matrizes dinâmicas e estáticas.
- Suporte à programação estruturada semelhante ao Pascal e Linguagem C.
- Gerador de relatórios interativos (Crystal Reports).
- Criação de “helps” interativos padrão Microsoft Windows (Help Compiler).
- Criação de gráficos tridimensionais.
- Criação de discos de instalação com arquivo Setup.EXE padrão Windows (SetupWizard).
- Criação de aplicações para comunicação via modem.
- Criação de aplicações de multimídia.
- Depurador de códigos interativo e orientado por menus.

2.9.2. Composição das aplicações Microsoft VisualBasic (objetos)

Basicamente, uma aplicação Microsoft VisualBasic 4.0 é composta por "objetos". Um objeto é uma combinação de códigos e dados que podem ser tratados como uma unidade. As aplicações Microsoft VisualBasic 4.0 possuem dois tipos (ou classes) de objetos, a saber:

Formulários “(Forms)”: representam as telas dos programas (janelas de aplicativos, janelas de documento, caixas de diálogo e caixas de mensagens).

Controles “(Controls)”: são objetos que possuem uma forma visual predefinida para cada tipo de operação que será realizada. Por meio dos controles se pode disponibilizar uma ação a ser executada pelo usuário, como por exemplo, uma entrada de dados ou até mesmo a execução de um cálculo.

A junção de formulários e controles permite estabelecer a interface (comunicação com o usuário) das aplicações VisualBasic; isto é, sempre que uma aplicação for desenvolvida, o procedimento básico a ser realizado é inserir controles dentro dos formulários.

Uma aplicação do VisualBasic poderá utilizar diversos tipos de objetos, como um formulário (janela padrão Windows), um botão de comando (botão OK, cancelar etc.), uma base de dados ou até mesmo uma planilha do Microsoft Excel.

Veja a seguir alguns conceitos inerentes aos objetos:

Classes: As classes são utilizadas para criar um ou mais objetos ou identificar as características de um objeto. A caixa de controles do ambiente de desenvolvimento do Microsoft VisualBasic contém as classes de objetos que poderão ser utilizadas dentro de uma aplicação, ou seja, o "controle" utilizado para criar a interface de uma aplicação não existe até que ele seja inserido/desenhado dentro do formulário. Quando se adiciona (ou cria) um controle ao formulário, cria-se uma instância (cópia) de uma classe (denominada "controle") do objeto existente na caixa de controles. No caso dos formulários, enquanto se está trabalhando com eles em tempo de desenho (design), apenas utiliza-se uma classe denominada "form" e quando sua aplicação é executada, o Microsoft VisualBasic cria uma instância desta classe "(form class)", gerando uma janela no desktop.

Propriedades: Cada classe de objetos possui características comuns ou distintas. A característica de um objeto é denominada "propriedade". Quando um ou mais objetos são selecionados, o Microsoft VisualBasic apresenta na janela de propriedades as propriedades comuns entre as diversas classes de objetos selecionados ou para a classe especificamente selecionada. As propriedades informam ao Microsoft VisualBasic como os objetos devem ser visualizados e como devem funcionar. As propriedades podem alterar a forma visual (cor, tamanho, borda, título etc.), o funcionamento (habilitado/desabilitado, dimensionável/não-dimensionável etc.), o nome de identificação do objeto ou até mesmo se este faz parte de uma matriz de controles ou se possui help sensível ao contexto ou não.

Eventos: Cada classe de objeto poderá sofrer um tipo de ação, a qual poderá ser disparada pelo sistema ou pelo usuário. Tais ações são chamadas de eventos. Os eventos

permitem a intervenção do usuário, fazendo com que os controles respondam às ações (do usuário ou do sistema) por meio de execuções de tarefas programáveis.

Métodos: Os objetos permitem diversos tipos de ações (eventos) ou comportamentos, os quais, conforme mencionado anteriormente, podem ser disparados pelo usuário (como um clique do mouse) ou pelo sistema (como um temporizador). Os métodos são declarações (comandos) relacionadas às diversas classes de objetos, permitindo disparar tais ações ou comportamentos. Como exemplo, imagine uma lista de opções “(List Box)” na qual o usuário poderá selecionar uma opção ou mais entre elas, ou até mesmo removê-las. Pois bem, tais ações são disparadas mediante métodos. Cada objeto possui uma coletânea de métodos. Os métodos podem ser particulares a uma determinada classe ou ao conjunto delas (NUNES et al., 1996).

2.10. Interfaceamento serial

Nos modernos laboratórios analíticos, e particularmente no ensino e pesquisa, analistas são confrontados com o problema de processamento de dados experimentais. Na maioria das vezes, instrumentos já vêm acompanhados ou têm a capacidade de serem facilmente conectados a microcomputadores. Desse modo, fornecem ao usuário versões digitalizadas de sinais experimentais, os quais podem ser processados em uma variedade cada vez maior de programas computacionais para extrair tantas informações analíticas quanto possível (FENNEMA et al, 1993).

O interfaceamento de instrumentos analíticos em microcomputadores com o propósito de aquisição de dados “on line” tornou-se hoje, quase rotina nos modernos laboratórios de química (O’HAVER, 1991).

A interface entre um dispositivo digital pode ser dividida em duas categorias gerais, interface paralela e serial. A interface serial transfere dados de um “bit” (um dígito) por vez. Enquanto a interface paralela transfere dados de um “byte” (que é um arranjo de oito “bits”) por vez. Como resultado, a interface paralela é capaz de maiores índices de comunicação do que a interface serial; no entanto, a interface paralela requer mais linhas de dados (uma por bit), sendo mais complexa.

Sistemas-padrão de transferências de dados são usados em instrumentos para conectar periféricos, como microcomputadores ou impressoras, sendo a interface de transferência de dados mais utilizada em instrumentos a RS232C, considerada um

padrão industrial de comunicação serial de dados. A RS232C é capaz de transferir dados bidirecionais entre dispositivos digitais, proporcionando um aspecto importante, que intensifica sua utilização.

A interface-padrão RS232C transfere dados em um formato no qual cada caráter é uma palavra. Esse formato é conhecido como ASCII (“American Standard Code for Information Interchange”). Por exemplo, em se tratando de análise voltamétrica, a seqüência de caracteres “-0,200 V” possui oito palavras. A RS232C transforma cada uma dessas oito palavras em um código binário e transmite cada uma seqüencialmente para o dispositivo receptor, em que o código binário é reconstruído, gerando-se a palavra transmitida.

Se dois dispositivos estão transferindo dados entre si, alguns métodos de determinação da leitura do dispositivo de recepção são necessários, especialmente para transferências rápidas de dados. O “handshaking” é um termo usado para descrever esses métodos. Como ilustração considere dois dispositivos, A e B. O dispositivo A transfere dados para o B, sendo este preparado para receber dados, o qual envia sinal para A confirmando estar pronto; A, então, inicia a transmissão. Se B necessita fazer outras tarefas, como imprimir dados, ele pode parar o fluxo de dados temporariamente. B desliga o sinal “handshake” e A pára de transmitir. Quando B é preparado para receber mais dados, ele envia o sinal “handshake” novamente. Assim, “handshaking” é usado para assegurar que o dado é transmitido somente quando o dispositivo receptor está preparado para aceitar o dado.

O polarógrafo EG&G, modelo 384B, é equipado com a interface RS232C, a qual pode ser usada para transferir dados do instrumento para um microcomputador externo. A maioria das teclas do painel frontal do modelo 384B pode ser acessada pelo caractere ASCII correspondente, enviado por um microcomputador externo através da interface RS232C. Quando o polarógrafo recebe um caráter, ele o checa para determinar se o comando é válido, sendo válido, o polarógrafo o executa.

O conector RS232C está localizado no painel traseiro do modelo 384B. A conexão microcomputador / polarógrafo é feita através de um cabo com 25 pinos, padrão Amphenol. As linhas principais de comunicação serial de dados, entre o microcomputador e a interface RS232C, estão representadas na Figura 15.

A transferência de dados ocorre em três estágios:

1. O polarógrafo e o microcomputador se habilitam à transferência de dados.
2. Os dados são transferidos.
3. O polarógrafo e o microcomputador se habilitam, informando que a transferência de dados terminou.

O número de programas desenvolvidos para envio e aquisição de dados em instrumentos analíticos tem aumentado muito nos últimos anos; provavelmente, a técnica que tem recebido mais aplicações é a cromatografia líquida de alta eficiência (BETTERIDGE et al, 1988). Na eletroquímica não houve grandes desenvolvimentos, pois alguns argumentos são o número e a diversidade de possíveis técnicas eletroquímicas, a complexidade da área relacionada aos parâmetros operacionais, o considerável número de analitos que pode ser determinado e o possível aparecimento de erros de sistemas devido à presença de muitos interferentes, principalmente com técnicas voltamétricas, em que determinações de misturas envolvendo alguns metais, como o Cd, Tl, e Pb (RUISÁNCHEZ et al., 1992).

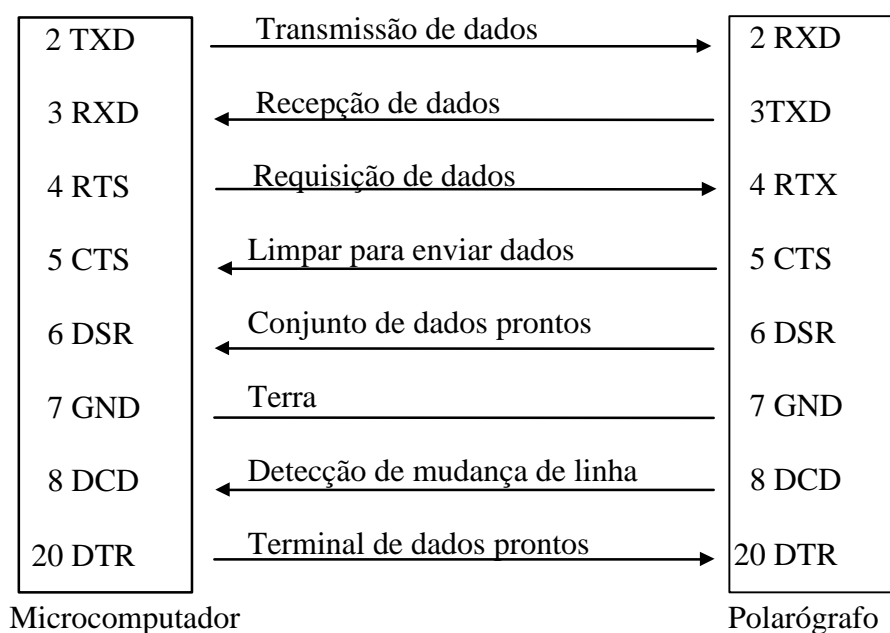


Figura 15- Esquema das linhas da interface serial RS232C para a transferência de informações e aquisição de dados.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Determinação dos parâmetros das análises voltamétricas

Foram realizadas diversas análises com o objetivo de determinar e otimizar os parâmetros para o cálculo da capacidade de complexação para as amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu.

Nestas análises foram utilizados diferentes volumes (0,05; 2,0; 5,0 e 10 mL) das seguintes amostras:

- soluções de ácidos húmicos comerciais de marca ALDRICH com concentrações de 10, 20, 30 ou 300 mg L⁻¹;
- soluções de ácidos húmicos comerciais da marca FLUKA com concentrações de 10, 20, 30 ou 300 mg L⁻¹; e
- amostras de água de diferentes pontos de coleta no Ribeirão São Bartolomeu.

As titulações voltamétricas foram realizadas através da adição de soluções de cobre às amostras. As concentrações das soluções do íon metálico utilizadas foram: 0,05; 0,5; 1,0; 2,5; 10 e 100 mg L⁻¹; e 5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹. Os volumes de soluções de cobre adicionados assumiram os seguintes valores: 10, 30, 50, 100 e 1000 µL.

Como eletrólitos foram usados tampão acetato com o objetivo de controlar o pH em um valor adequado, ou soluções de KCl 0,1 mol L⁻¹ para controle da força iônica do meio. O tampão acetato teve concentrações de 0,1 ou 0,4 mol L⁻¹ e valores de pH de 4,72; 5,70 ou 7,00, e os volumes utilizados foram de 1,0; 2,5 ou 5,0 mL.

Os seguintes parâmetros do instrumento voltamétrico também foram avaliados:

- Tempo de desoxigenação:

No início da titulação é necessário um tempo maior devido ao volume das soluções, após cada nova adição de titulante, por ser um volume pequeno, pode-se usar um tempo menor de adição de N₂.

Para a desoxigenação inicial foram testados os tempos de 240 e 600 segundos e para a desoxigenação feita após cada nova adição de titulante foram testados os intervalos de 60 e 120 segundos.

- Tempo de equilíbrio:

Este intervalo é necessário para se evitar interferências devido à presença de correntes de convecção. Foram testados os valores de 5, 15 e 30 segundos.

- Tempo de deposição:

O tempo de deposição é importante para que toda a espécie livre do íon metálico seja depositada no eletrodo. Durante este processo não é permitida a agitação da amostra. O tempo de deposição permitido pelo instrumento voltamétrico utilizado pode variar de 1 segundo a 2 horas e 42 minutos. Foram usados os valores de 5, 15, 60, 120 ou 180 segundos.

- Altura do pulso:

A altura do pulso no aparelho pode variar entre 0 a 250 mV. As amplitudes utilizadas foram de 20, 50 ou 80 mV.

- Tamanho da gota de mercúrio utilizada no eletrodo de trabalho (HMDE).

Foram realizadas diferentes análises com os três tamanhos oferecidos pela cela polarográfica PAR, modelo 303A (pequena, média e grande).

- Incremento de varredura:

A varredura determina a velocidade da análise. Os valores possíveis para a velocidade de varredura são de 1 a 10 mV s⁻¹. O valor utilizado neste trabalho foi de 2 mV s⁻¹.

3.2. As amostras

3.2.1. Coleta das amostras

As amostras de água foram coletadas em sete locais diferentes ao longo do curso do Ribeirão São Bartolomeu (Figura 16). Em cada um desses pontos foram coletadas duas amostras (I e II), a uma distância de aproximadamente 2 metros da margem e profundidade de 20 centímetros. A coleta foi realizada durante o mês de novembro, período tipicamente chuvoso. As amostras foram colocadas em frascos de polietileno, etiquetadas e armazenadas em refrigerador a 4 °C para posterior uso.

Ainda nos locais de coleta foram verificados os valores de pH, temperatura e oxigênio dissolvido. Os valores de pH foram novamente determinados em laboratório no mesmo dia da coleta, sendo observadas, ainda, características como condutividade, cor, odor e outros fatores das amostras como presença de algas ou sedimentos.

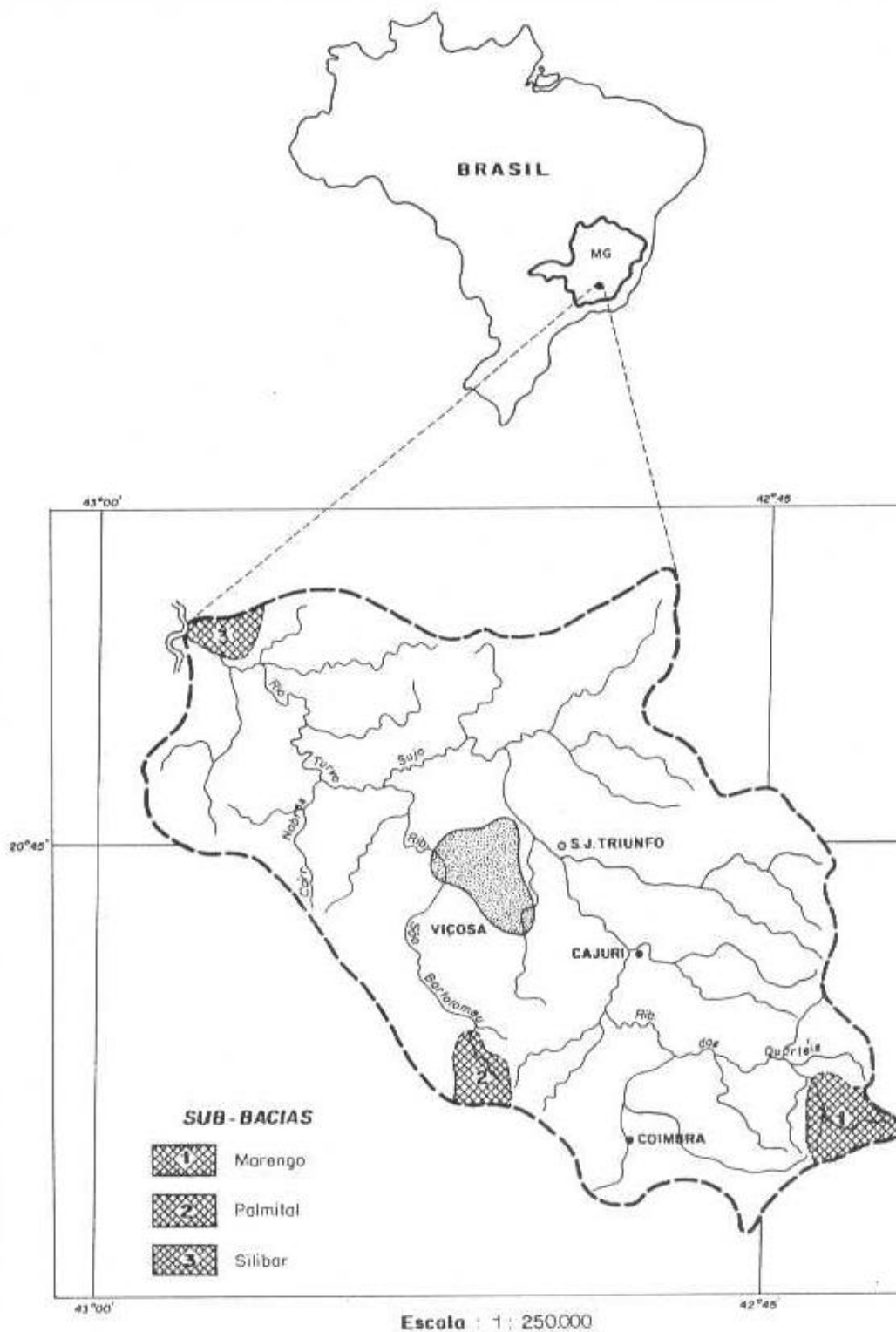


Figura 16- Mapa contendo as Sub-bacias do Rio Turvo Sujo e o Ribeirão São Bartolomeu situado no município de Viçosa ao norte da Zona da Mata do Estado de Minas Gerais (FERNANDES, 1996).

3.2.2. Locais de coleta das amostras

Dos sete pontos de coleta de amostra, cinco se encontram no Campus da Universidade Federal de Viçosa. As demais amostras foram coletadas em localidades da zona rural do município de Viçosa, distantes aproximadamente 3 km do campus universitário (Figura 17).

3.2.3. Tratamento inicial das amostras

As amostras foram filtradas através do equipamento SARTORIUS, modelo D-3400, com o auxílio de uma bomba de vácuo FALBE PRIMAR, modelo 341, com membrana de acetato de celulose 0,45 μm (apêndice B).

3.2.4. Preparo de soluções

Ácido nítrico - Soluções 0,0010 mol L⁻¹ foram preparadas a partir da diluição de 70 μL de HNO₃ (Merck) concentrado em um balão de 1,0 L, aferindo-se o volume com água deionizada.

Cobre - Soluções 0,050 mg L⁻¹ foram preparadas a partir da dissolução de 0,025 g de cobre em pó (Merck) com um pequeno volume de HNO₃ concentrado. Posteriormente, transferiu-se a solução para um balão de 0,50 L aferindo-se o volume com solução de HNO₃ 1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹.

Permanganato de potássio - Soluções 0,10 mol L⁻¹ foram preparadas a partir da dissolução de 31,6064 g de KMnO₄ (Reagen) em um balão de 2,0 L, aferindo-se o volume com água deionizada. Posteriormente, a solução foi padronizada em triplicata com Na₂C₂O₄ (Merck).

Ácido sulfúrico - Soluções 20,0 % foram preparadas a partir da diluição de 50,0 mL de H₂SO₄ concentrado (Merck), em um balão de 250 mL, aferindo-se o volume com água deionizada.

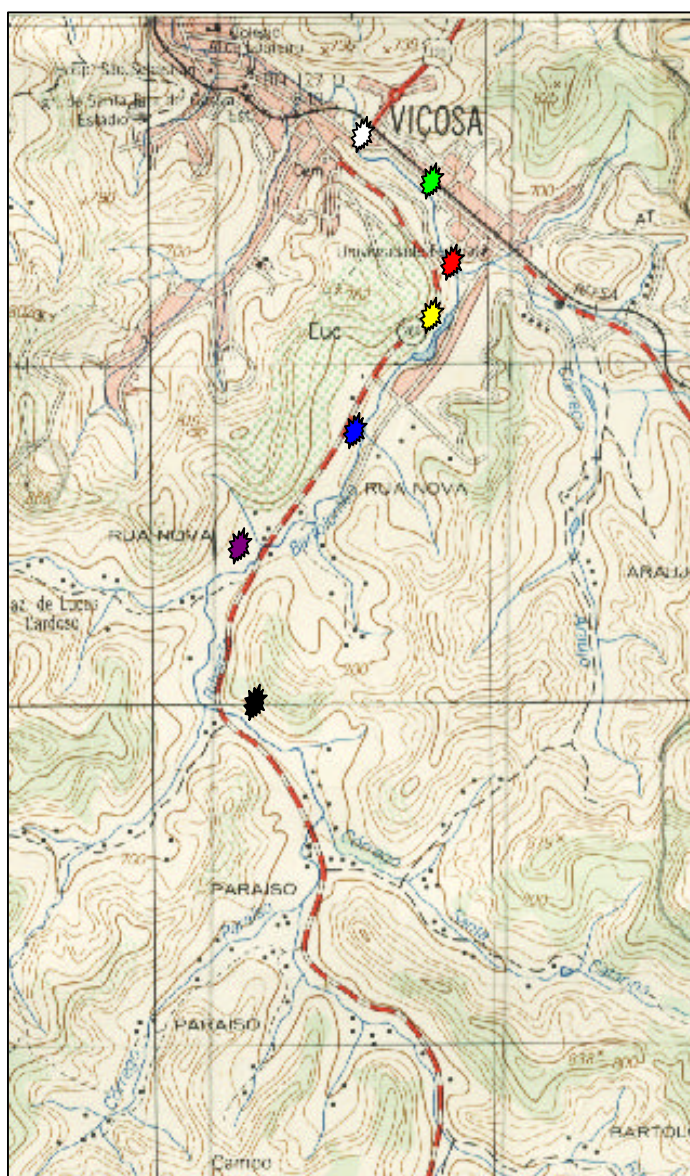









Figura 17- Mapa contendo os locais de coleta de amostra ao longo do curso do Ribeirão São Bartolomeu.

Símbolos	Amostras	Ponto de coleta	Distância até o próximo ponto de coleta
	4PI e 4PII	Próximo à entrada da UFV	500 m
	QI e QII	Atras do Departamento de Química/ UFV	500 m
	ArI e ArII	Em frente ao Departamento de Arquitetura/ UFV	300 m
	FI e FII	Em frente ao Supermercado Escola/ UFV	800 m
	AgI e AgII	Em frente ao Depto. de Eng. Agrícola/ UFV	1000 m
	NI e NII	Rua Nova/ Viçosa	1000 m
	PI e PII	Paraíso/ Viçosa	-

Ácido oxálico - Soluções $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ foram preparadas a partir da diluição de $1,5762 \text{ g}$ de ácido oxálico (Reagen) concentrado, em um balão de $1,0 \text{ L}$, aferindo-se o volume com água deionizada.

Ácido húmico - Soluções $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ foram preparadas a partir da diluição de $2,50 \text{ mg}$ de ácido húmico comercial (Aldrich e, ou, Fluka) concentrado, em um balão de 250 mL , aferindo-se o volume com água deionizada.

3.2.5. Soluções empregadas como eletrólito de suporte

O eletrólito de suporte utilizado na parte analítica consistiu de solução tampão de ácido acético $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ / acetato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando-se ácido acético glacial ou solução de $\text{NaOH } 4 \text{ mol L}^{-1}$ para corrigir o pH para $4,72$. Também foram testadas as soluções tampão de ácido acético $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ / acetato de sódio $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ (pH= $4,72$) e $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

3.3. Instrumentação

3.3.1. Polarógrafo

As determinações voltamétricas foram realizadas em um analisador polarográfico PAR (“Princeton Applied Research”), modelo 384B, da marca EG&G (Figura 11), acoplado a uma cela polarográfica PAR modelo 303A (Figura 12). Essa cela é constituída de três eletrodos: eletrodo de mercúrio de gota suspensa (HMDE) como eletrodo de trabalho; eletrodo de prata / cloreto de prata saturado com KCl , como eletrodo de referência; e um fio de platina como eletrodo auxiliar. A técnica voltamétrica empregada foi a voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial. A agitação da amostra foi feita através do agitador modelo 305, da marca EG&G. Os voltamogramas foram obtidos pelo interfaceamento com um microcomputador especificado no item 3.3.4.

A cela polarográfica é constituída por um reservatório de mercúrio e um capilar de vidro ($120 \mu\text{m}$ de diâmetro interno), através do qual flui o mercúrio para formar a gota. Uma válvula interna permite que o fluxo de mercúrio cesse a intervalos de tempo

selecionados, originando uma gota estacionária de tamanho uniforme, definido pelo usuário, em vez de uma gota crescente. As opções de tamanho da gota são: pequena, média e grande. A gota fica presa ao capilar por um período pré-determinado e é, então, dispensada mecanicamente para o interior de uma cuba polarográfica.

3.3.2. Medidor de pH

As medidas de valores de pH foram feitas no local de coleta das amostras com um aparelho Water Test da marca HANNA INSTRUMENTS, modelo 410. Em laboratório, as medidas de pH foram realizadas em um medidor de pH da marca PROCYON, modelo PHD-10 digital equipado com eletrodos combinados de vidro e de prata / cloreto de prata saturado com KCl. A calibração foi feita com soluções tampão Merck pH $4,00 \pm 0,02$ e pH $7,00 \pm 0,02$. Também foi utilizado na determinação de valores de pH das amostras ou no preparo das soluções tampão um potenciômetro da marca ORION, modelo 901 e eletrodos combinados de pH.

3.3.3. Espectrofotômetro de absorção atômica

As determinações das concentrações do metal utilizado nas titulações voltamétricas foram feitas em espectrofotômetro de absorção atômica da marca Varian, modelo AA-200.

3.3.4. Microcomputador

O gerenciamento do polarógrafo e a aquisição de dados foram realizados através do interfaceamento do instrumento polarográfico com um microcomputador compatível com o padrão IBM-PC 586, 133 MHz, via interface serial padrão RS232C, e utilizando um programa computacional na linguagem VisualBasic 5.0.

3.3.5. Balança analítica

Todas as pesagens foram feitas numa balança analítica da marca SHIMADZU LIBROR AEX - 200B, modelo OH – 102.

3.3.6. Condutivímetro

As leituras de condutividade foram feitas utilizando-se um condutivímetro da marca JENWAY, modelo 4010.

3.3.7. Determinação do oxigênio dissolvido

A quantidade de oxigênio dissolvido nas amostras foi medida com um Medidor de Oxigênio Dissolvido, da marca YSI, modelo 95.

3.3.8. Medida da temperatura

A verificação da temperatura das amostras foi efetuada no local de coleta através de um sensor de temperaturas acoplado ao aparelho da marca YSI, modelo 95.

3.4. Limpeza do material

Inicialmente, toda a vidraria utilizada foi lavada com detergente comercial. Esta vidraria foi, então, mergulhada em solução de HNO_3 10 % v/v por 24 horas e, posteriormente, lavada com água deionizada. O tratamento com solução de HNO_3 foi realizado para evitar a contaminação da solução estocada em contato com a vidraria, através da troca de íons metálicos possivelmente adsorvidos em sua superfície e que poderiam ser liberados para a solução por íons H^+ .

Os recipientes de polietileno usados para armazenamento das amostras foram lavados com detergente comercial e posteriormente tratados com solução de HNO_3 10 % v/v por 48 horas e, em seguida, lavados com água deionizada.

3.5. Limpeza do mercúrio

O mercúrio utilizado no eletrodo de trabalho das titulações voltamétricas foi, com o auxílio de uma seringa, retirado do reservatório da cela polarográfica. Em seguida, passou-se o mercúrio por uma coluna contendo solução de HNO_3 $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, esta etapa foi repetida por 5 vezes para assegurar uma completa

limpeza. O excesso de água que se encontrava no mercúrio foi retirado com o auxílio de uma seringa. A água que ainda se encontrava presente foi retirada pelo método de absorção, utilizando-se para isso um papel-filtro de boa qualidade. Colocou-se o mercúrio em um recipiente contendo acetona e deixou-se secar.

3.6. Desoxigenação do eletrólito de suporte

O nitrogênio foi utilizado para a desoxigenação das soluções empregadas na voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial. Esse gás, antes de ser borbulhado na solução foi purificado pela passagem através de um frasco de lavagem (Figura 18, frasco B), contendo solução redutora à base de Cr(II). Nesse frasco, acrescentou-se zinco granulado puro (isento de arsênio) previamente amalgamado (proporção 1:99, respectivamente em Hg:Zn) e, então, juntaram-se, em seqüência, soluções de cloreto de crômio (III) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Dois outros frascos completaram a montagem, sendo um deles cheio com água (frasco A) para evitar que vestígios da solução redutora de crômio cheguem, assim, à cela voltamétrica, enquanto o outro funciona como frasco de segurança (frasco C), evitando o retorno da solução ácida às válvulas reguladoras da pressão de N_2 .

3.7. Determinação da DQO

As quantidades totais de DQO existentes nas amostras de água coletadas no Ribeirão São Bartolomeu foram determinadas, tomando-se uma alíquota de 25 mL de amostra e adicionando-se 2,8 mL de solução padronizada de KMnO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Esta última solução foi levada à ebulição por 10 minutos em uma chapa aquecedora, após este tempo deixou-se resfriar por 30 minutos. Em seguida, adicionou-se 10 mL de H_2SO_4 20 % v/v e 25 mL de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $0,050 \text{ mol L}^{-1}$ e titulou-se com KMnO_4 até a primeira viragem (coloração rósea) (VILLANI, 1994).

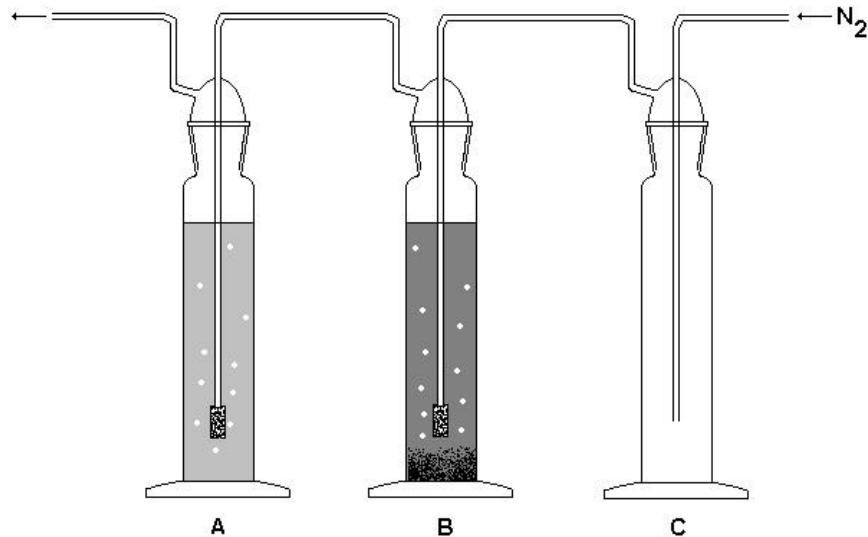


Figura 18- Frascos lavadores para eliminar o oxigênio presente, bem como impurezas contidas no nitrogênio utilizado para desoxigenação das soluções a serem analisadas por voltametria. O frasco **A** contém água deionizada, o **B** solução redutora de cromo e o **C** frasco de segurança.

3.8. Determinação de cobre

Pipetou-se 25 mL de amostra e transferiu-se para um béquer. Adicionou-se 10 mL de HNO_3 65 % (MERCK). Deixou-se sob aquecimento até redução do volume. Colocou-se em um balão volumétrico de 25 mL e completou-se o volume com água.

Foram feitas leituras de teor de cobre nas amostras em espectrofotômetro de absorção atômica.

3.9. Titulações voltamétricas

As amostras de água do Ribeirão São Bartolomeu foram estudadas por titulação voltamétrica com o objetivo de determinar a capacidade de complexação da matéria orgânica dissolvida existente nessas amostras.

Em cubas voltamétricas foram adicionados 10 mL de amostra e 2,5 mL de eletrólito de suporte. Essas soluções foram tituladas com soluções de cobre 10 mg L^{-1} , utilizando-se a técnica de voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial.

Em cada titulação foram feitas 15 adições de 10 µL de solução de cobre com o auxílio de uma micropipeta.

A partir dos resultados obtidos foram calculadas a capacidade de complexação da matéria orgânica dissolvida das amostras e as constantes de estabilidade condicionais dos complexos formados pelo método proposto por PARDO e colaboradores (1994).

3.10. Sensibilidade do método

No cálculo da sensibilidade do método foi utilizada a fórmula proposta por ACEBAL (1980):

$$S = i_p / ([Cu(II)] \times \text{tempo de deposição})$$

Em que i_p é a corrente de pico, em nA; a concentração de Cu(II) é dada em nmol L⁻¹ e o tempo de deposição em segundos. O termo $i_p / [Cu(II)]$ corresponde ao coeficiente angular (inclinação) da reta analítica.

A sensibilidade encontrada para análise de Cu(II) por voltametria de redissolução anódica foi de 4,66 nA (nM s)⁻¹.

3.11. Aquisição e tratamento dos dados

No controle do instrumento voltamétrico e na aquisição dos dados utilizou-se um programa desenvolvido em linguagem VisualBasic 5.0, com os dados armazenados no formato ASCII e processados por programas gráficos, como o Microcal Origin, versão 5.0 da Microcal.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Desenvolvimento do “software” para controle instrumental e aquisição de dados

Apesar do grande número de polarógrafos fabricados e equipados com microprocessadores internos ou interfaceados a microcomputadores, dotados de tecnologias avançadas com sofisticados programas gerenciadores, é possível modificar com simples implementações, aparelhos considerados obsoletos, em aparelhos capazes de trabalhar com a mesma eficiência dos modelos mais atualizados.

O polarógrafo PAR, modelo 384B, apresenta uma porta de comunicação serial padrão RS232C bidirecional, que é empregada na transferência de informação a um “plotter” da Houston Instruments, modelo DMP-40. O mesmo cabo que liga o polarógrafo ao “plotter” foi empregado na conexão ao microcomputador (PC 586,133 MHz).

No trabalho de MAYRINK (1999) foi desenvolvido, para melhor desempenho do polarógrafo, um software para aquisição e gerenciamento de dados na linguagem QuickBasic 4.5. Para o desenvolvimento do “software” em QuickBasic, cada parâmetro foi relacionado a um caráter ASCII definido pelo fabricante, o qual foi passado via comunicação serial, no formato hexadecimal, do microcomputador para o polarógrafo.

4.1.1. “Software” em QuickBasic

O programa inicial do aparelho consistia de um núcleo principal e um conjunto de 24 sub-rotinas, que executavam as diversas funções previamente definidas, como tempo de desoxigenação do eletrólito de suporte e da solução em análise, faixa de potencial explorada, técnica voltamétrica, tempo de deposição etc. Cada sub-rotina exibia telas explicativas e demonstrativas, formando um conjunto simples e prático para se trabalhar, mas ainda em ambiente D.O.S.

4.1.2. “Software” em VisualBasic

O programa inicialmente em QuickBasic foi reeditado em VisualBasic 5.00, que é uma linguagem de programação de 4ª geração (KELER et al., 1992), para ambiente Windows 95/98 (32-bit). Com essa implementação nos programas de controle instrumental e aquisição de dados foi possível tornar a interação com o usuário mais amigável (CARTER et al., 1992; MANTOURA et al., 1978; SHUMAN et al., 1977).

O novo programa de controle e aquisição de dados do polarógrafo aprimorou não só o uso do aparelho, como também possibilitou a migração de todo o processo computacional para as plataformas Windows 9x, 32-bit, que apresentam diversas vantagens como facilidades de uso e melhor confiabilidade em relação ao ambiente de 16-bit, representado aqui pelo D.O.S. Além disso, o próprio “software” em si possui diversas vantagens em relação ao seu antecessor que foi desenvolvido em QuickBasic e operava em ambiente D.O.S. Algumas dessas vantagens são:

- ambiente visual e orientado a objeto e eventos;
- facilidade de uso;
- possibilidade de escolha da técnica a ser utilizada na análise em tempo de execução;
- possibilidade de salvamento dos parâmetros gerais da análise (parâmetros, técnica e “overrides”) para uso posterior;
- salvamento dos parâmetros gerais da análise atual pelo próprio “software” e não mais pelo polarógrafo; e
- escolha do local para o salvamento dos dados da análise.

No “software” procurou-se, ainda, manter as principais funcionalidades de seu antecessor, como por exemplo, a construção e exibição dos voltamogramas obtidos durante as análises. Este novo “software” passou por um período de testes e já está em total e perfeito funcionamento. Seu desenvolvimento visou facilitar, ainda mais, o uso do polarógrafo pelos usuários.

O programa computacional desenvolvido na linguagem VisualBasic (apêndice C) é utilizado no gerenciamento e aquisição de dados do sistema de titulação.

O novo programa de aquisição e gerenciamento de dados possui as etapas apresentadas no fluxograma da Figura 19. As várias etapas no funcionamento do programa estabelecidas pelo fluxograma são:

- **Tela de título** - Tela de inicialização do programa (Figura 20).
- **Tela principal** - Tela principal do programa, através da qual se acessa o restante do programa (Figura 21).
- **Tipo da amostra** - Tela para escolha do tipo da amostra a ser analisada (amostra, padrão ou branco), através da qual se inicia a análise e também se acessa a tela para definição do local e nome do arquivo para saída de dados (Figura 22).
- **Escolha do local e nome do arquivo** - Tela para definição do local e nome do arquivo para saída dos dados da análise (Figura 23). O arquivo é salvo no formato ASCII, o que permite sua fácil abertura por outros programas.
- **Abrir análise** - Tela para escolha do arquivo de dados, salvo anteriormente, a ser aberto e visualizado (Figura 24). Serão visualizados os dados contidos no arquivo, bem como o voltamograma resultante.
- **Técnica de análise** - Tela de definição da técnica de análise a ser utilizada pelo polarógrafo (Figura 25). Durante a inicialização, o próprio programa já define como técnica de análise aquela que foi anteriormente utilizada.
- **Parâmetros da análise** - Tela de definição dos parâmetros a serem utilizados pelo polarógrafo na nova análise (Figura 26). Durante a inicialização, o próprio programa já carrega os valores dos parâmetros utilizados durante a última análise.
- **Configuração do aparelho** - Tela de modificação da configuração do aparelho (Figura 27). Durante a inicialização o próprio programa já carrega a configuração utilizada durante a última análise.
- **Salvar parâmetros** - Tela de definição do nome do arquivo onde serão salvos os parâmetros gerais da análise (parâmetros da análise, técnica a ser utilizada e

configuração do aparelho) para uso posterior (Figura 28). Esta função é de grande valia na existência de mais de um usuário que utilizem parâmetros diferentes de análise.

- **Carregar parâmetros** - Tela para escolha do arquivo de parâmetros gerais, salvo anteriormente pelo usuário, a ser carregado (Figura 29).
- **Resultados da Análise** - Tela de visualização dos dados da análise, bem como do voltamograma obtido (Figura 30).

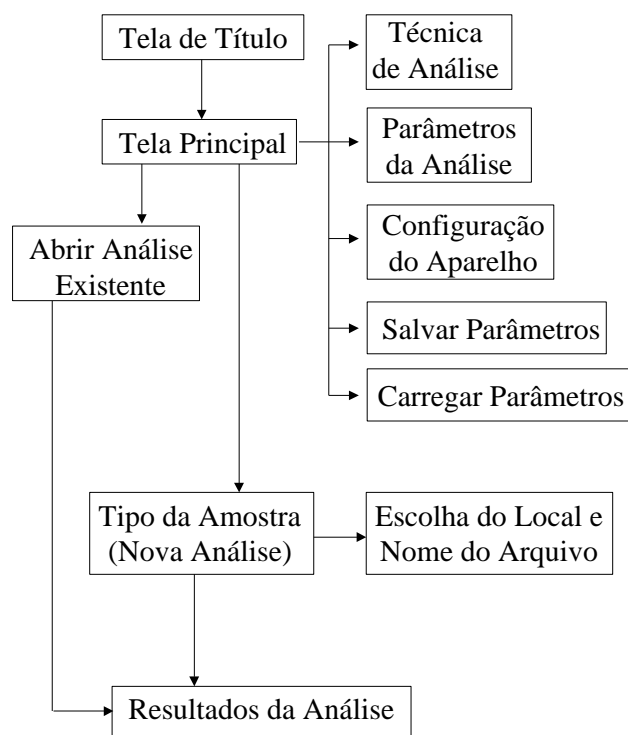


Figura 19- Fluxograma básico do programa de aquisição de dados e gerenciamento instrumental na linguagem VisualBasic.



Figura 20- Tela de título e abertura do programa.



Figura 21- Tela principal do programa.

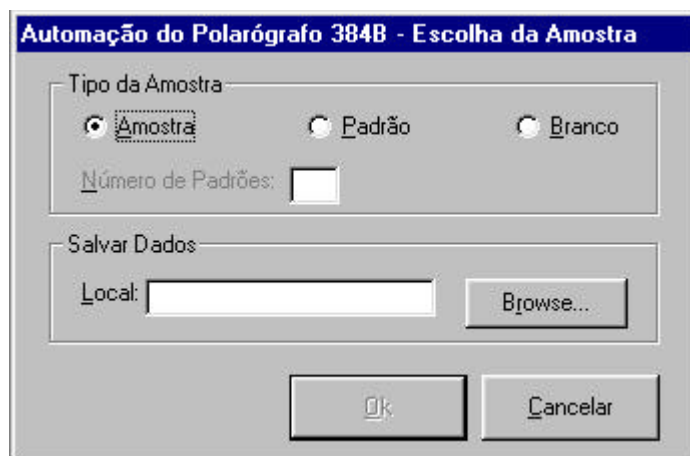


Figura 22- Tela para escolha do tipo da amostra (nova análise).

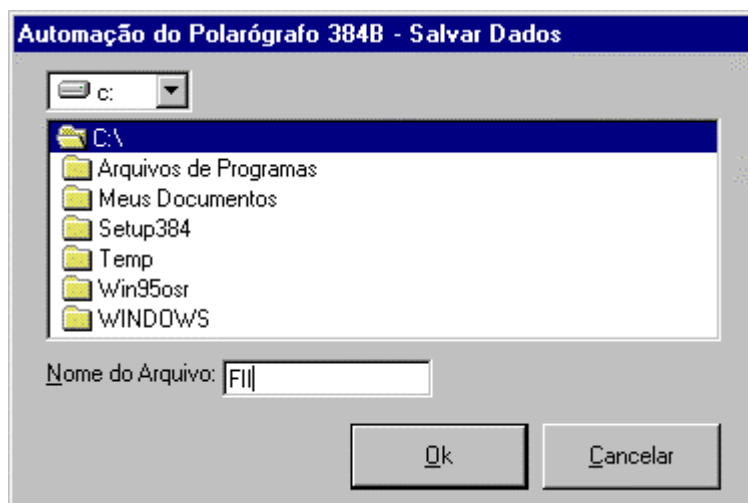


Figura 23- Tela para definição do local e nome do arquivo para saída dos dados da análise.

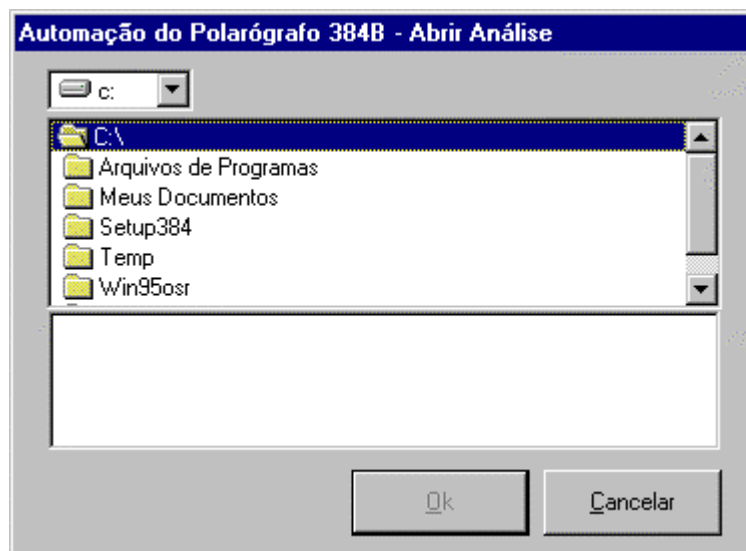


Figura 24- Tela para escolha do arquivo de dados a ser aberto.

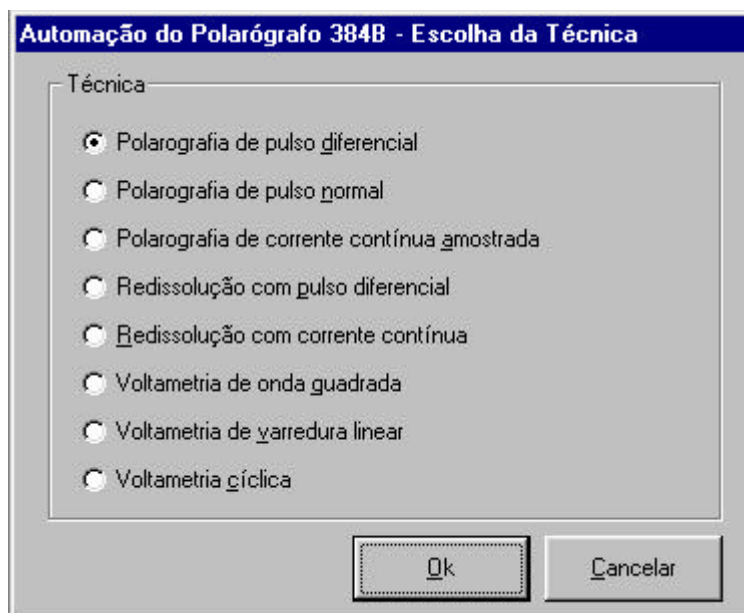


Figura 25- Tela de escolha da técnica de análise a ser utilizada.

Automação do Polarógrafo 384B - Parâmetros da Análise

Tempo	Potencial
Tempo de purga longo: <input type="text"/>	Potencial inicial: <input type="text"/>
Tempo de purga curto: <input type="text"/>	Potencial final: <input type="text"/>
Tempo de equilíbrio: <input type="text"/>	Potencial de condicionamento: <input type="text"/>
Tempo de deposição: <input type="text"/>	Amplitude do pulso: <input type="text"/>
Tempo de condicionamento: <input type="text"/>	Incremento de varredura: <input type="text"/>

Ok Cancelar

Figura 26- Tela de definição dos parâmetros a serem utilizados na análise.

Automação do Polarógrafo 384B - Configuração

Configuração do Aparelho

Auto playback: Yes ▾	Auto cell check/retry: No ▾
Plot run data: No ▾	Accept neg. cal. slope: Yes ▾
Output data: Yes ▾	Retest < 10 nA enabled: No ▾
Output results: No ▾	Auto increment sample: Yes ▾
RS232 computer/printer: Yes ▾	Roll through option: No ▾
Report unknown peaks: No ▾	Aye electrode: No ▾
Runtime data smoothing: Yes ▾	Auto next sample: Yes ▾
Invert playback data: No ▾	Wash station: No ▾

Ok Cancelar

Figura 27- Tela para a configuração do polarógrafo.

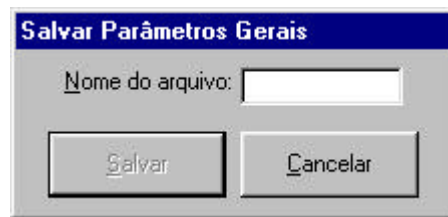


Figura 28- Tela para nomear o arquivo com os parâmetros gerais da análise.

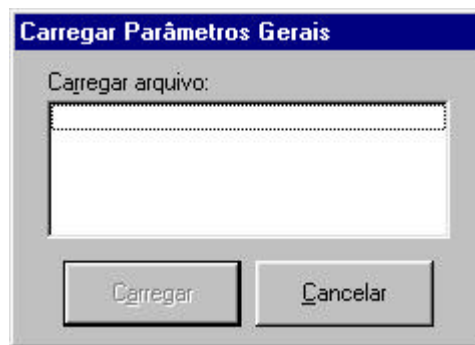


Figura 29- Tela para carregar o arquivo de parâmetros gerais.

Automação do Polarógrafo 384B - Resultados da Análise

Potencial (V)	Corrente (nA)
-1,2	0,54
-1,198	0,4
-1,196	0,26
-1,194	0,11
-1,192	0,04
-1,19	0,25
-1,188	0,5
-1,186	0,73
-1,184	1,03
-1,182	1,35
-1,18	1,74
-1,178	2,21
-1,176	2,72
-1,174	3,34
-1,172	3,98
-1,17	4,8
-1,168	5,72
-1,166	6,83
-1,164	8,1
-1,162	9,56
-1,16	11,24
-1,158	13,12
-1,156	15,37
-1,154	17,8
-1,152	20,77
-1,15	24,22
-1,148	28,04
-1,146	32,51
-1,144	37,61
-1,142	43,3

Ok

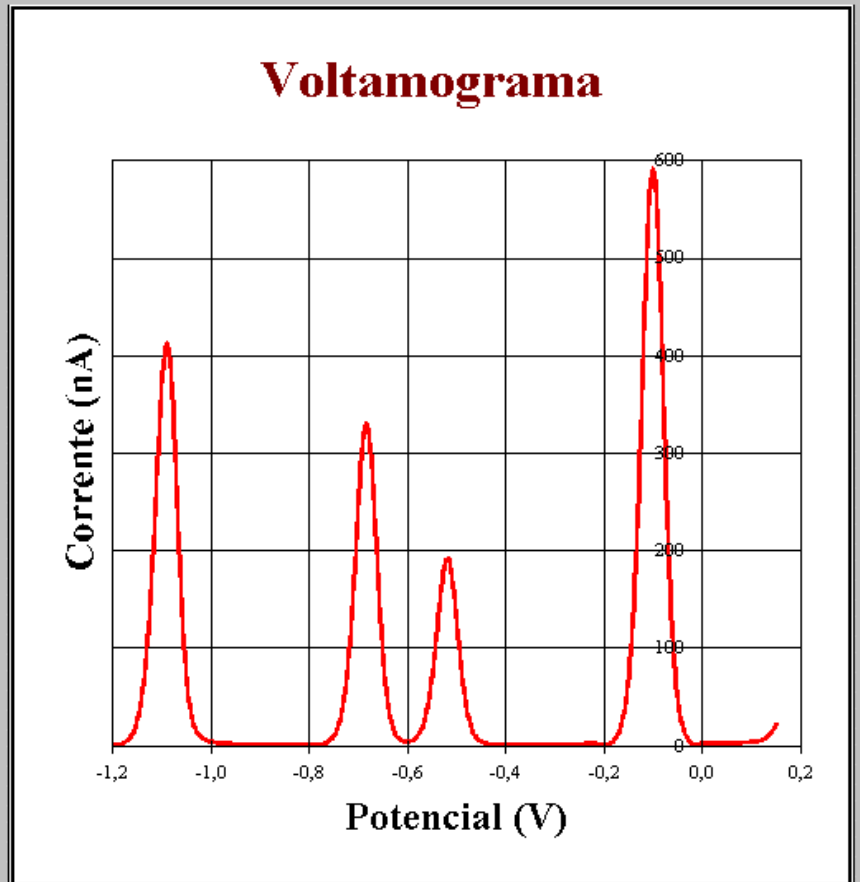


Figura 30- Tela de visualização do resultado final da análise.

4.2. Determinação dos parâmetros das análises voltamétricas

Das diferentes condições testadas nas titulações voltamétricas, as que apresentaram melhores resultados são apresentadas na tabela 2.

	Tipo	Volume	Concentração
Amostra	Águas do Ribeirão São Bartolomeu	10,0 mL	—
Titulante	Solução de Cu(II)	15 adições de 10 µL cada	10 mg L ⁻¹
Eletrólito de suporte	Tampão acetato pH= 4,72	2,5 mL	0,1mol L ⁻¹

Tabela 2- Condições utilizadas nas titulações voltamétricas

➤ Tipos de amostras.

As amostras de ácidos húmicos comerciais permitem uma melhor visualização da complexação dos íons metálicos, devido a uma escala maior de reações, já que, em águas naturais a concentração destas substâncias é bem menor do que as obtidas a partir das amostras comerciais.

➤ Concentrações e volumes das soluções amostras.

A variação nas concentrações e nos volumes das soluções de ácidos húmicos comerciais e dos volumes nas amostras de águas do Ribeirão São Bartolomeu permite um estudo sobre a quantidade de titulante necessária para a saturação dos sítios de ligações das macromoléculas húmicas.

Concentrações muito altas das soluções de ácidos húmicos comerciais dificultam a visualização da saturação dos sítios de ligações pelos íons metálicos, exigindo a adição de uma grande quantidade de titulante, o que, além de aumentar em muito o tempo da análise, torna-se inviável devido ao tamanho reduzido da cuba voltamétrica utilizada. Um outro fator é que grandes quantidades de substâncias húmicas fugiriam da realidade encontrada em amostras de águas naturais.

➤ Concentrações e volumes do titulante.

As adições de titulante são realizadas através de uma micropipeta diretamente na cuba voltamétrica. Nesse processo, se o volume de solução dentro da cuba for pequeno, as adições ocorrem em um espaço acima da solução, ou seja, não há possibilidade de se lavar a ponteira e ainda corre-se o risco de gotas de titulante serem depositadas em algum dos eletrodos existentes na cela polarográfica. Usando-se maiores volumes de amostra este problema é solucionado.

Devido à pequena quantidade de matéria orgânica capaz de formar complexos com íons metálicos, a melhor concentração do titulante usada foi de 10 mg L^{-1} ; concentrações maiores poderiam saturar muito rapidamente todos os sítios das substâncias húmicas, o que dificultaria a verificação da capacidade de complexação. Concentrações menores exigiriam um número maior de adições o que, levando-se em conta o longo período exigido para realização de cada análise, se tornaria inviável. Em princípio, não há nenhum limite superior à concentração de ligante que pode ser determinada, contanto que algumas das adições de metal (durante a titulação) excedam a concentração de ligante total. A adição de grandes volumes de titulante não é possível devido ao tamanho reduzido da cuba e volumes menores não atingiriam a quantidade de íons metálicos necessários para a saturação dos sítios da matéria orgânica presente.

A solução de Cu(II) apresentou um efeito de dissociação do complexo na exatidão da determinação da constante de estabilidade condicional.

➤ Eletrólitos de suporte.

Se durante uma titulação voltamétrica o valor de pH do meio variar ocorre um deslocamento da onda voltamétrica. A quantidade de tampão utilizada deve ser suficiente para controlar o pH da solução em análise. Concentrações maiores de soluções tampão levam a maiores alturas de picos dos voltamogramas e podem modificar muito a matriz original.

Soluções de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram utilizadas como eletrólito de suporte para controle da força iônica do meio, mas os resultados mostraram que o tampão acetato é suficiente para este controle.

Conforme descrito no item 3.1, diferentes parâmetros do instrumento voltamétrico também foram avaliados e se observou que quando se trabalha com tempos de deposição altos pode ocorrer uma superestimação por voltametria de redissolução

anódica para a concentração de metal livre, o que se deve a uma dissociação do complexo.

Quanto à altura de pulso, notou-se que a amplitude afeta a sensibilidade e a resolução. Amplitudes de pulso mais altas provocam um aumento na altura e na largura dos picos de corrente, para uma determinada concentração. Abaixando a altura de pulso de modulação melhora a resolução, mas reduz a sensibilidade. Quanto menor o valor melhor a resolução; quanto maior, melhor é a sensibilidade com conseqüente queda da resolução.

Neste trabalho, foi verificada que quando gotas maiores de mercúrio eram utilizadas no eletrodo de trabalho, em alguns casos ocorria má formação da mesma, o que, pela diminuição da superfície para deposição alterava a quantidade de metal depositado e conseqüentemente a corrente gerada; optou-se, então, pelo uso da gota pequena.

Quanto maior o valor de incremento de varredura, maior a velocidade da análise, mas em compensação a resolução e sensibilidade são afetadas.

Os melhores resultados foram alcançados com o uso dos parâmetros apresentados na tabela 3.

Durante o período de avaliação das melhores condições e parâmetros para as titulações voltamétricas, várias análises foram realizadas, mas os diversos voltamogramas obtidos muitas vezes não contribuía para a determinação da capacidade de complexação, sendo que, a maioria não será apresentada neste trabalho. Alguns exemplos de voltamogramas e curvas de titulação obtidos, ainda nesta fase, são apresentados nas Figuras 31 a 40.

4.3. Tratamento inicial

As amostras apresentaram uma coloração escura devido à coleta ter sido efetuada em período chuvoso, mas este fato não apresenta influência na determinação da capacidade de complexação.

Os valores encontrados de pH, temperatura, condutividade e teor de oxigênio dissolvido são apresentados na tabela 4.

As amostras coletadas em frente ao Departamento de Arquitetura da UFV apresentaram a presença de aguapés. Enquanto que as amostras coletadas na lagoa

próxima a entrada do campus universitário apresentaram uma camada oleosa por sobre a água, além de um cheiro característico de óleo.

Para evitar erros devido a processos de adsorção de Langmuir, as amostras usadas neste trabalho foram filtradas em um sistema a vácuo, conforme esquema do apêndice B.

Parâmetros	Valores utilizados
Tempo de desoxigenação longo	600 s
Tempo de desoxigenação curto	120 s
Tempo de equilíbrio	30 s
Tempo de deposição	60 s
Tempo de condicionamento	0 s
Potencial inicial	- 0,30 V
Potencial final	+ 0,15 V
Potencial de deposição	-0,30 V
Potencial de condicionamento	+ 0,15 V
Altura de pulso	50 mV
Incremento de varredura	2 mV s ⁻¹

Tabela 3- Parâmetros utilizados nas titulações voltamétricas

4.4. Determinação da DQO

Na etapa de padronização do KMnO_4 , a concentração real encontrada foi de $0,0994 \text{ mol L}^{-1}$. Os valores de DQO são apresentados na tabela 5.

Amostra	pH		Condutividade (mS)	Temperatura (°C)	Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹)
	No local	Laboratório			
PI	6,9	7,122	56	20,8	6,77
PII		7,121	56		
NI	7,0	7,045	55	21,3	5,42
NII		7,064	56		
AgI	7,0	7,223	60	21	5,99
AgII		7,362	60		
FI	7,0	7,528	67	23	6,57
FII		7,509	59		
ArI	7,0	7,371	58	23,1	6,38
ArII		7,461	58		
QI	7,2	7,429	70	23,2	6,78
QII		7,531	69		
4PI	-	7,770	74	23,9	7,15
4PII		7,761	74		

Tabela 4- Valores de pH, temperatura, condutividade e teor de oxigênio dissolvido para águas do Ribeirão São Bartolomeu

4.5. Quantidade de cobre

A concentração de íons Cu(II) já existentes nas amostras foram determinadas (após digestão) por absorção atômica e os valores encontrados estão apresentados na tabela 5. As quantidades encontradas se apresentaram pequenas e a consideração delas nos cálculos de capacidade de complexação e de constante de estabilidade não influenciou na magnitude dos valores, sendo portanto, negligenciadas.

4.6. Titulações voltamétricas

A técnica utilizada nas titulações voltamétricas deste trabalho foi a Voltametria de Redissolução Anódica com Pulso Diferencial (DPASV).

Os valores de capacidade de complexação obtidos com as amostras de sete locais diferentes do curso do Ribeirão São Bartolomeu são apresentados na tabela 6 e estão de acordo com os resultados encontrados por PARDO e colaboradores (1994) que trabalharam com águas de um rio.

Amostra	DQO (moles em 25 mL de amostra)	Cobre (mg mL⁻¹)
PI	0,132	0,012
PII	0,137	0,013
NI	0,152	0,013
NII	0,142	0,011
AgI	0,137	0,015
AgII	0,142	0,011
FI	0,137	0,007
FII	0,147	0,012
ArI	0,137	0,010
ArII	0,137	0,008
QI	0,132	0,011
QII	0,137	0,015
4PI	0,137	0,009
4PII	0,142	0,021

Tabela 5- Valores de DQO determinados pelo método de KMnO_4 e de cobre por absorção atômica

Nas titulações voltamétricas das amostras Ar (I e II), foram feitas somente 11 adições de solução de Cu(II) , ao invés de 15 como nas demais titulações. As amostras 4P (I e II) apresentaram diferenças significativas entre elas não somente quanto aos valores de capacidade de complexação, mas, também, quanto aos valores de Cu(II) presente e de concentração de ligante. Durante a coleta das amostras, foi notada a presença de uma camada oleosa por sobre a superfície da lagoa em questão, nenhum

outro fator foi evidenciado que pudesse levar a uma explicação sobre a não uniformidade entre as amostras.

Amostra	Capacidade de complexação	
	Massa de cobre (mg/ 10 mL de amostra)	
	I	II
P	0,52	0,51
N	0,45	0,43
Ag	0,64	0,67
F	0,47	0,45
Ar	0,28	0,31
Q	0,42	0,41
4P	0,53	0,37

Tabela 6- Valores de capacidade de complexação de amostras de águas do Ribeirão São Bartolomeu determinadas por Voltametria de Redissolução Anódica com Pulso Diferencial (DPASV)

Os voltamogramas e curvas de titulação obtidos são apresentados nas Figuras 41 a 70. Um voltamograma é a resposta da leitura voltamétrica onde é colocado em um gráfico o valor de corrente gerada contra o potencial aplicado. Os picos de corrente são então colocados em um novo gráfico contra as concentrações de cobre adicionadas (curvas de titulação). Os valores de capacidade de complexação das amostras foram obtidos pela análise dos gráficos, onde os pontos de inflexão das curvas de titulação indicam o valor da capacidade de complexação.

Os valores determinados para as constantes de estabilidade condicionais são apresentados na tabela 7, na forma logarítmica. Quando o método de Van den Berg/Ruzic foi aplicado no cálculo das constantes de estabilidade condicionais, foram encontrados valores absurdos que podem ser explicados pelos possíveis processos de adsorção da matéria orgânica na superfície do eletrodo, pelo efeito da labilidade dos complexos ou devido a incertezas experimentais. Porém, utilizando o método proposto por PARDO e colaboradores (1994), os resultados se mostraram satisfatórios e

condizentes com a literatura. Os valores de concentração de ligantes, determinados através da transformação de Van den Berg/Ruzic, são também apresentados na tabela 7.

Amostras	^a Log da constante de estabilidade condicional (K)		^b Concentração de ligantes (mol L ⁻¹ 10 ⁻⁷)	
	I	II	I	II
P	5,91	5,88	2,05	1,85
N	6,08	6,10	2,13	1,95
Ag	5,48	5,40	1,66	2,15
F	5,73	5,84	1,37	1,73
Ar	5,83	6,00	0,81	1,23
Q	6,14	5,66	1,03	1,57
4P	6,00	5,98	2,59	1,78

Tabela 7- Valores de constantes de estabilidade condicionais e valores de concentração de ligantes

- Cálculos efetuados segundo o método proposto por PARDO e colaboradores (1994).
- Cálculos efetuados segundo o método proposto por RUZIC (1982).

Uma dificuldade prática importante na determinação da constante de estabilidade condicional é a determinação precisa de m_b (inclinação correspondente a 2° parte da curva de titulação, Figura 4). Uma forma aproximada é usar os últimos pontos da curva de titulação, região na qual é assumido que o ligante está saturado com metal. Na prática, porém, pode ser bastante difícil saturar os ligantes naturais. Particularmente, se a constante de estabilidade condicional é relativamente pequena. Erros pequenos no valor de m_b podem resultar em erros grandes nos valores calculados de concentração de ligantes e de constantes de estabilidade condicionais. Outra aproximação é determinar m_b fazendo medidas em uma solução que não contenha as substâncias complexantes (por exemplo, uma amostra que foi irradiada com radiação ultravioleta para destruir a matéria orgânica). Porém, a determinação do valor de m_b em soluções que não contenham ligantes naturais pode não ser válida, já que a adsorção de matéria orgânica sobre o eletrodo de trabalho muda o valor de m_b .

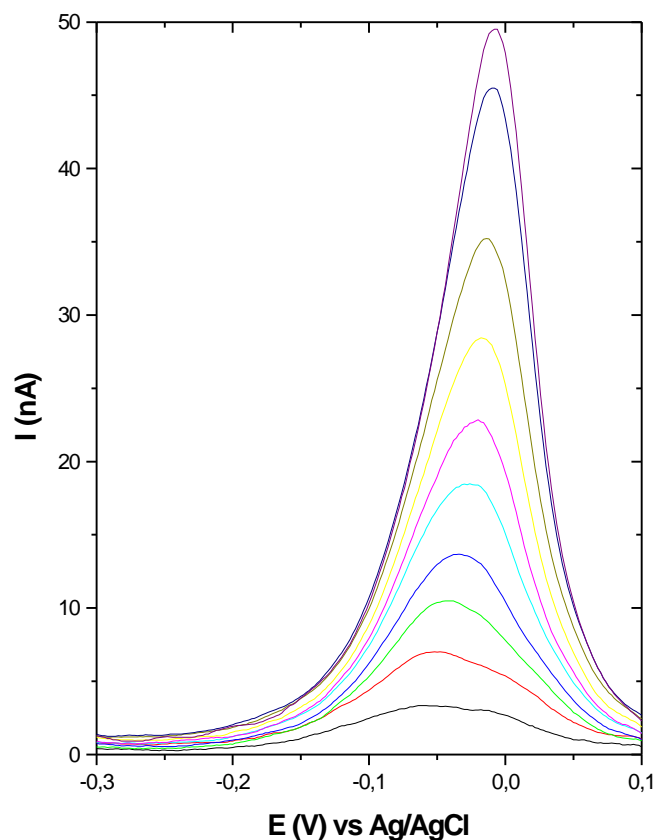


Figura 31- Voltamogramas obtidos na titulação voltamétrica conforme as seguintes condições e parâmetros:

	Tipo	Volume	Concentração
Amostra	Solução de ácido húmico (Aldrich)	5,0 mL	10 mg L ⁻¹
Titulante	Solução de Cu(II)	10 adições de 50 µL cada	0,5 mg L ⁻¹
Eletrólito de suporte	Tampão acetato pH= 4,72	1,0 mL	0,4mol L ⁻¹

Parâmetros	Valores utilizados
Tempo de desoxigenação longo	240 s
Tempo de desoxigenação curto	60 s
Tempo de equilíbrio	5 s
Tempo de deposição	60 s
Potencial inicial	- 0,30 V
Potencial final	+ 0,15 V
Potencial de deposição	-0,30 V
Altura de pulso	20 mV
Incremento de varredura	2 mV s ⁻¹

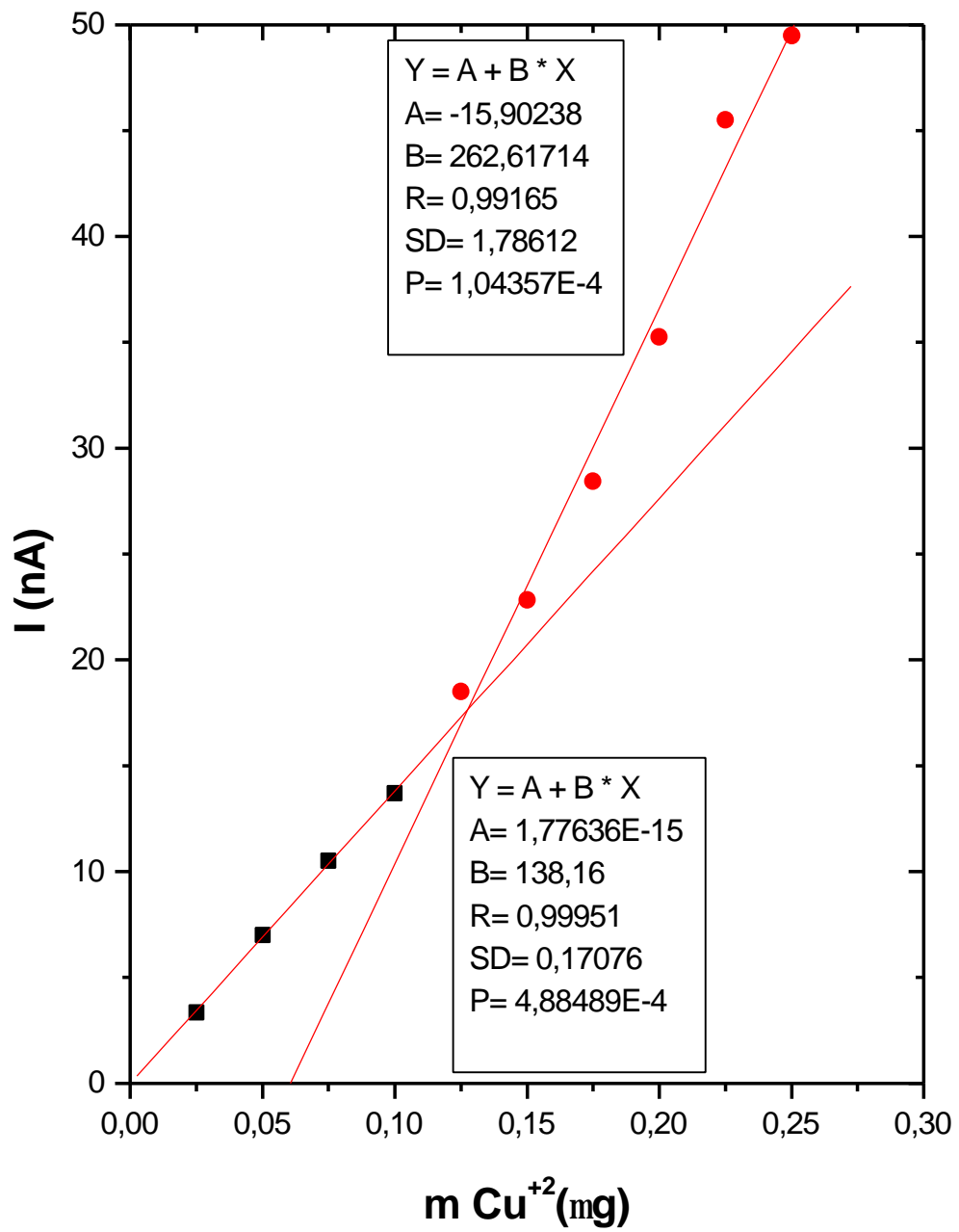


Figura 32- Curva de titulação obtida com os valores da figura 31.

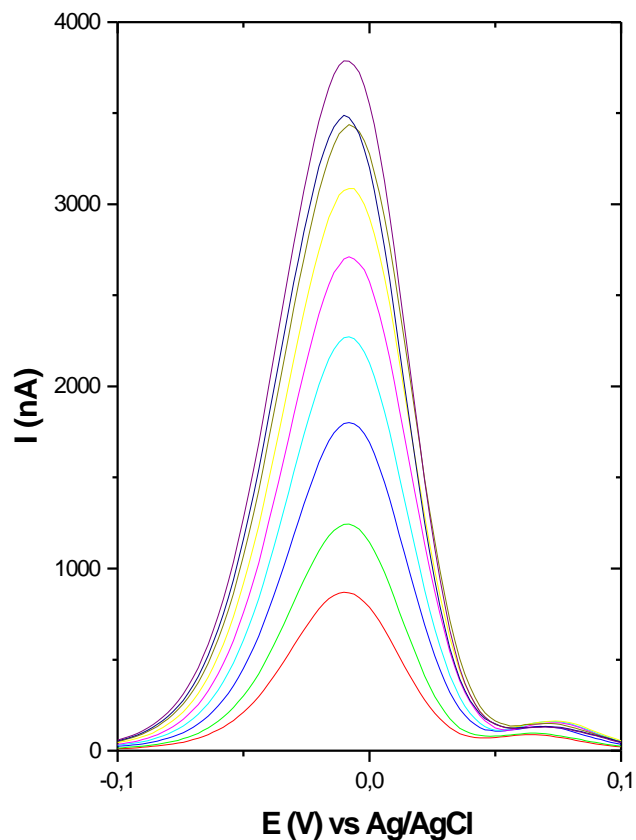


Figura 33- Voltamogramas obtidos na titulação voltamétrica conforme as seguintes condições e parâmetros:

	Tipo	Volume	Concentração
Amostra	Água do Ribeirão São Bartolomeu	5,0 mL	-
Titulante	Solução de Cu(II)	9 adições de 50 μ L cada	$5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
Eletrólito de suporte	Tampão acetato pH= 4,72	1,0 mL	$0,4 \text{ mol L}^{-1}$

Parâmetros	Valores utilizados
Tempo de desoxigenação longo	240 s
Tempo de desoxigenação curto	60 s
Tempo de equilíbrio	5 s
Tempo de deposição	120 s
Potencial inicial	- 0,30 V
Potencial final	+ 0,15 V
Potencial de deposição	-0,30 V
Altura de pulso	20 mV
Incremento de varredura	2 mV s^{-1}

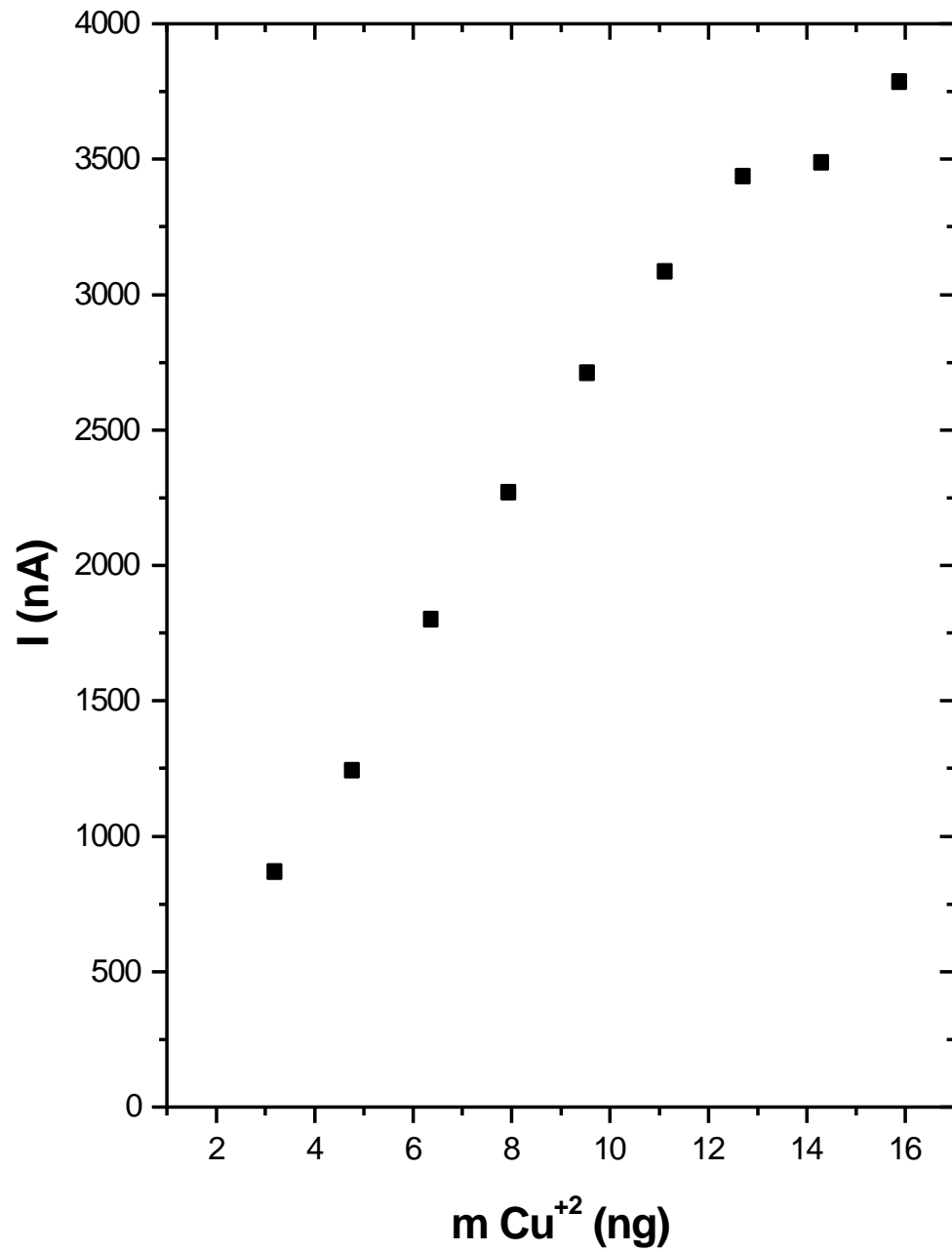


Figura 34- Curva de titulação obtida com os valores da figura 33.

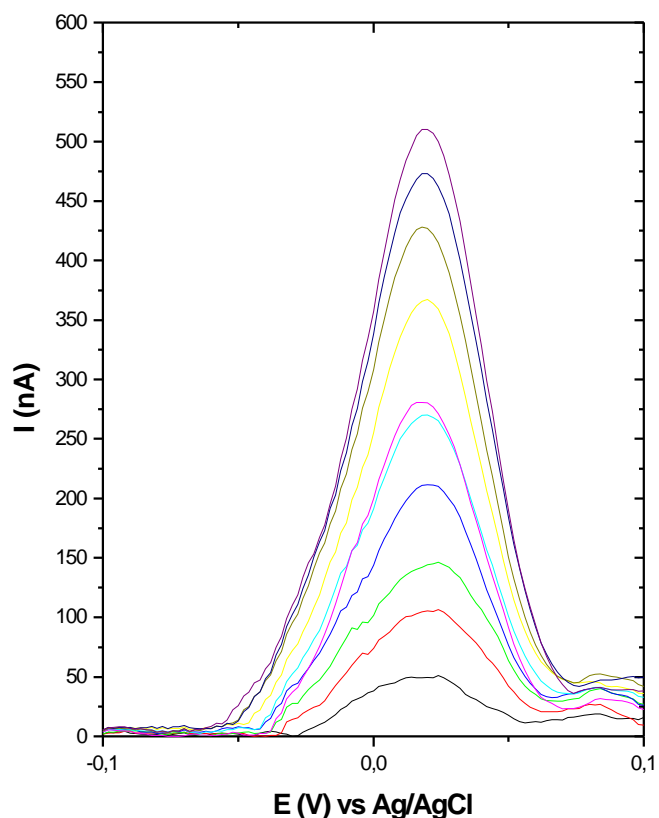


Figura 35- Voltamogramas obtidos na titulação voltamétrica conforme as seguintes condições e parâmetros:

	Tipo	Volume	Concentração
Amostra	Água do Ribeirão São Bartolomeu	5,0 mL	-
Titulante	Solução de Cu(II)	10 adições de 50 μ L cada	1,0 mg L ⁻¹
Eletrólito de suporte	Tampão acetato pH= 4,72	1,0 mL	0,4mol L ⁻¹

Parâmetros	Valores utilizados
Tempo de desoxigenação longo	240 s
Tempo de desoxigenação curto	60 s
Tempo de equilíbrio	5 s
Tempo de deposição	120 s
Potencial inicial	- 0,30 V
Potencial final	+ 0,15 V
Potencial de deposição	-0,30 V
Altura de pulso	20 mV
Incremento de varredura	2 mV s ⁻¹

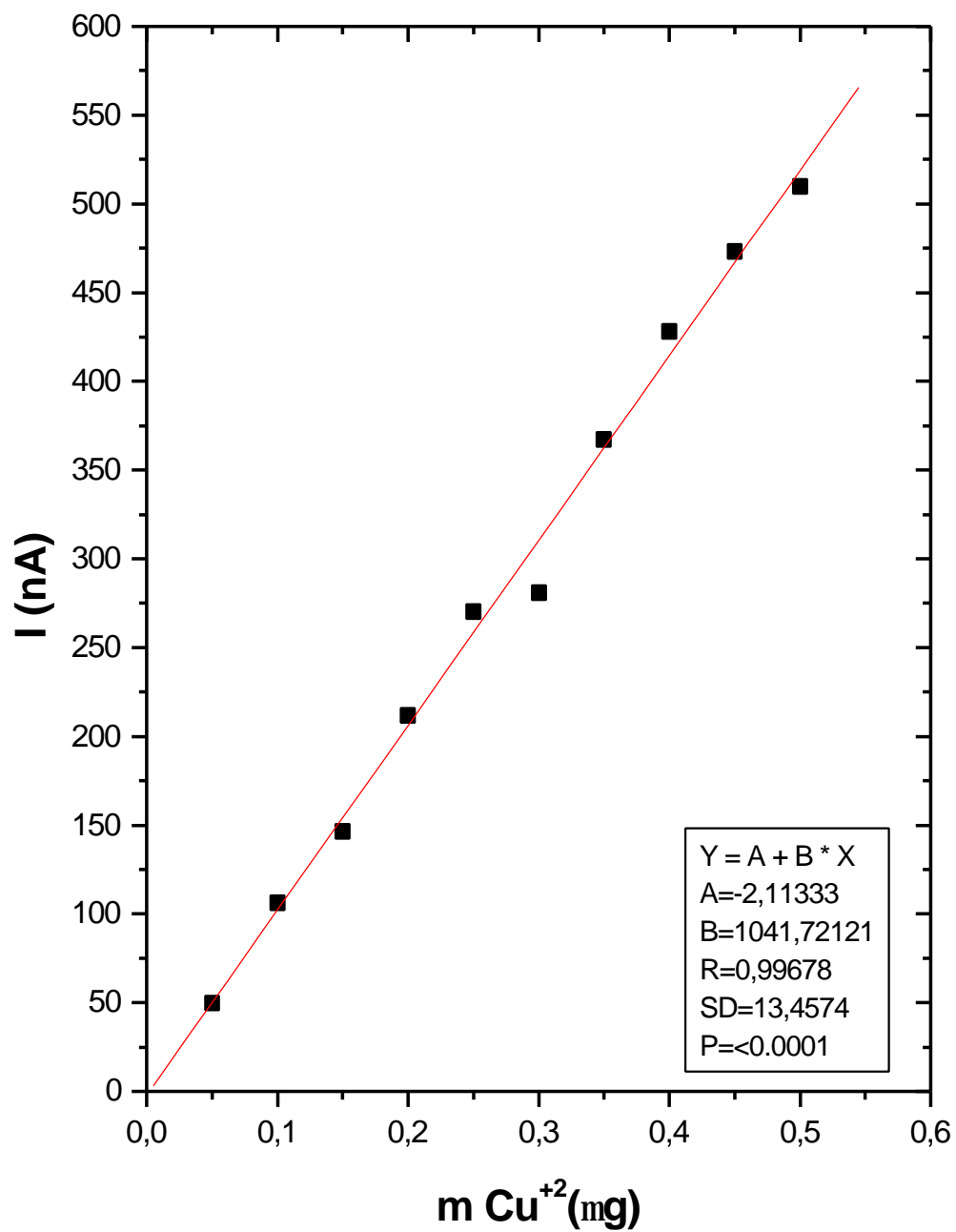


Figura 36- Curva de titulação obtida com os valores da figura 35.

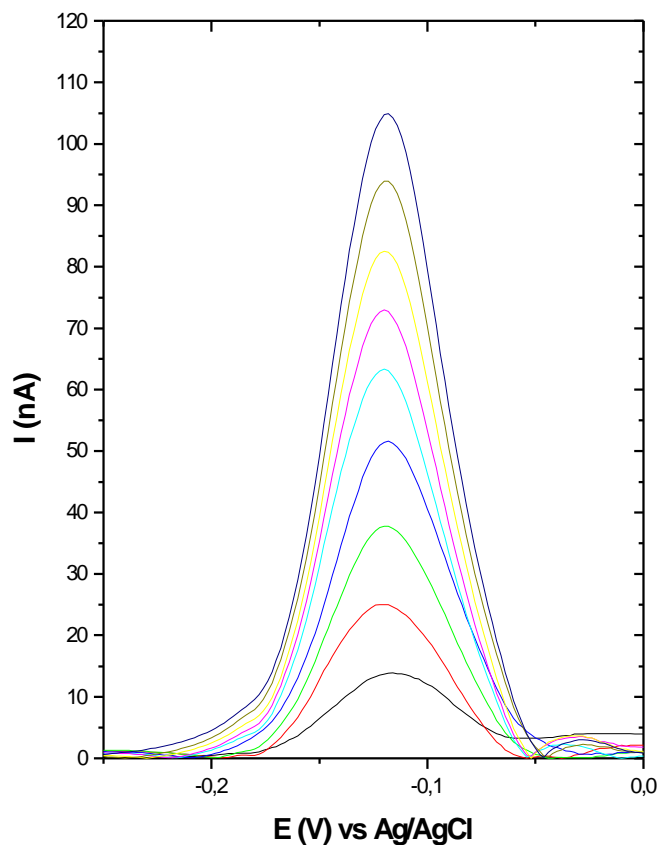


Figura 37- Voltamogramas obtidos na titulação voltamétrica conforme as seguintes condições e parâmetros:

	Tipo	Volume	Concentração
Amostra	Água do Ribeirão São Bartolomeu	5,0 mL	-
Titulante	Solução de Cu(II)	9 adições de 50 μ L cada	0,5 mg L ⁻¹
Eletrólito de suporte	Tampão acetato pH= 4,72	1,0 mL	30 mg L ⁻¹

Parâmetros	Valores utilizados
Tempo de desoxigenação longo	240 s
Tempo de desoxigenação curto	60 s
Tempo de equilíbrio	5 s
Tempo de deposição	60 s
Potencial inicial	- 0,30 V
Potencial final	+ 0,15 V
Potencial de deposição	-0,30 V
Altura de pulso	20 mV
Incremento de varredura	2 mV s ⁻¹

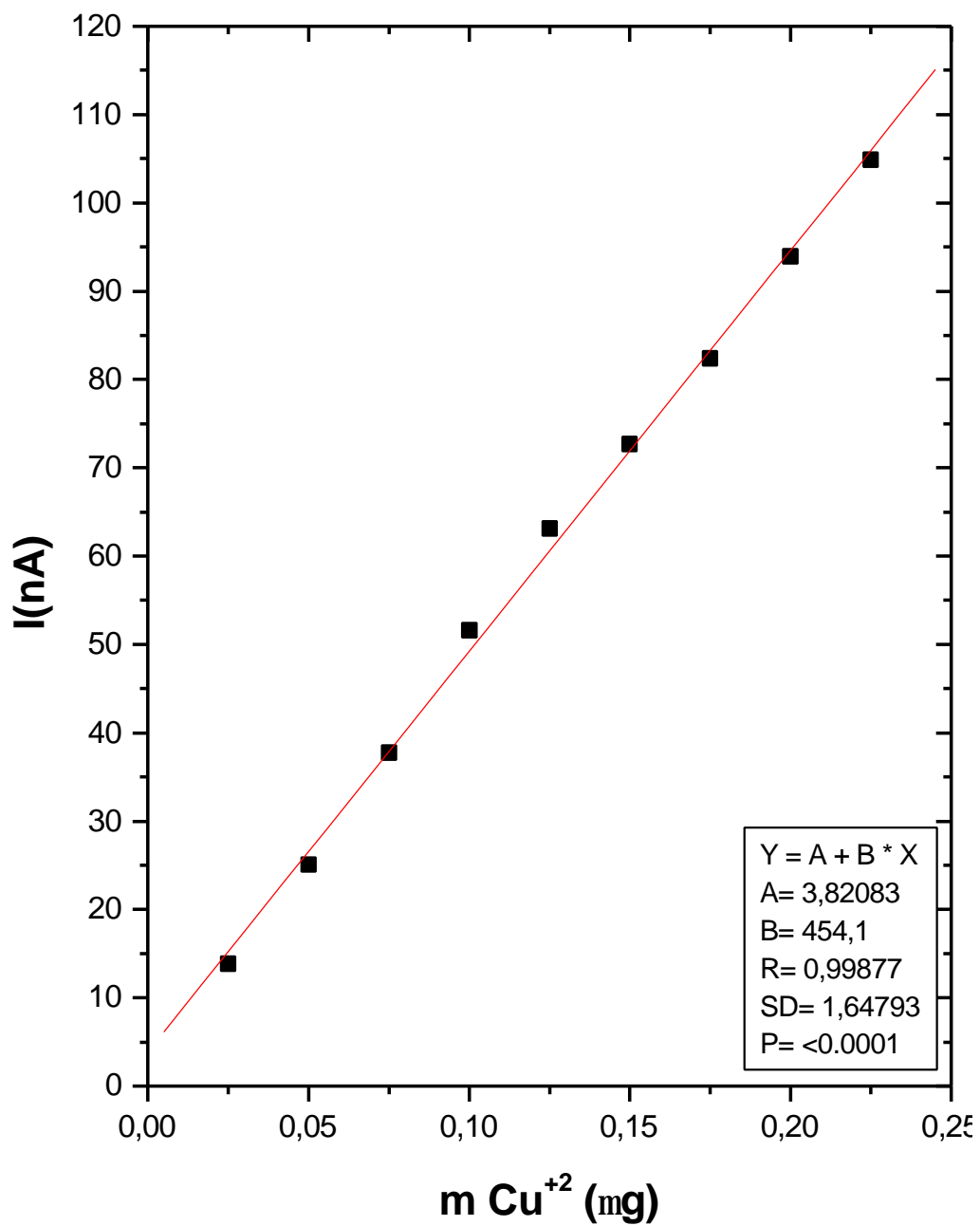


Figura 38- Curva de titulação obtida com os valores da figura 37.

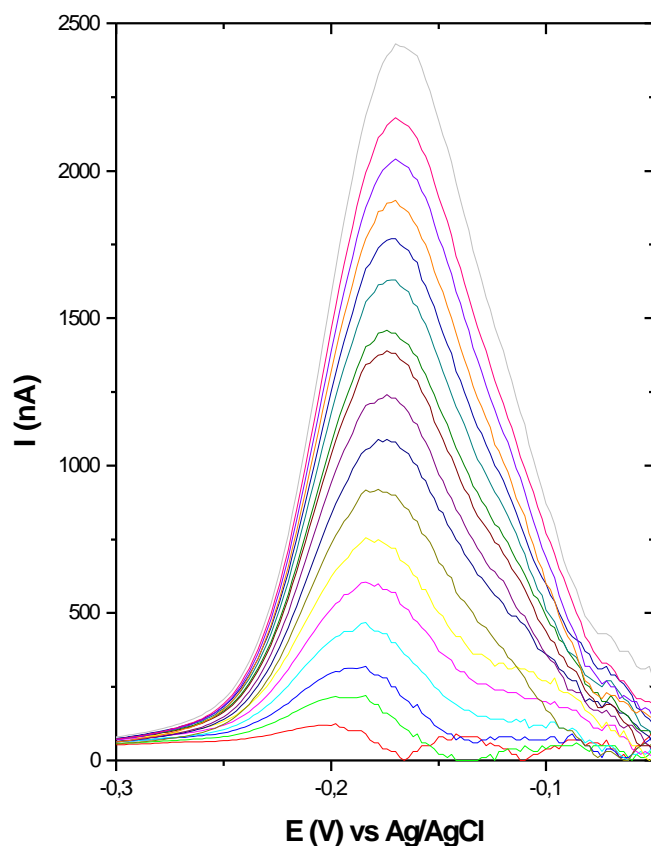


Figura 39- Voltamogramas obtidos na titulação voltamétrica conforme as seguintes condições e parâmetros:

	Tipo	Volume	Concentração
Amostra	Solução de ácido húmico (Fluka)	5,0 mL	30 mg L ⁻¹
Titulante	Solução de Cu(II)	18 adições de 100 µL cada	0,05 mg L ⁻¹
Eletrólito de suporte	Solução de KCl	1,0 mL	0,1 mol L ⁻¹

Parâmetros	Valores utilizados
Tempo de desoxigenação longo	240 s
Tempo de desoxigenação curto	60 s
Tempo de equilíbrio	5 s
Tempo de deposição	5 s
Potencial inicial	- 0,30 V
Potencial final	+ 0,15 V
Potencial de deposição	-0,30 V
Altura de pulso	50 mV
Incremento de varredura	2 mV s ⁻¹

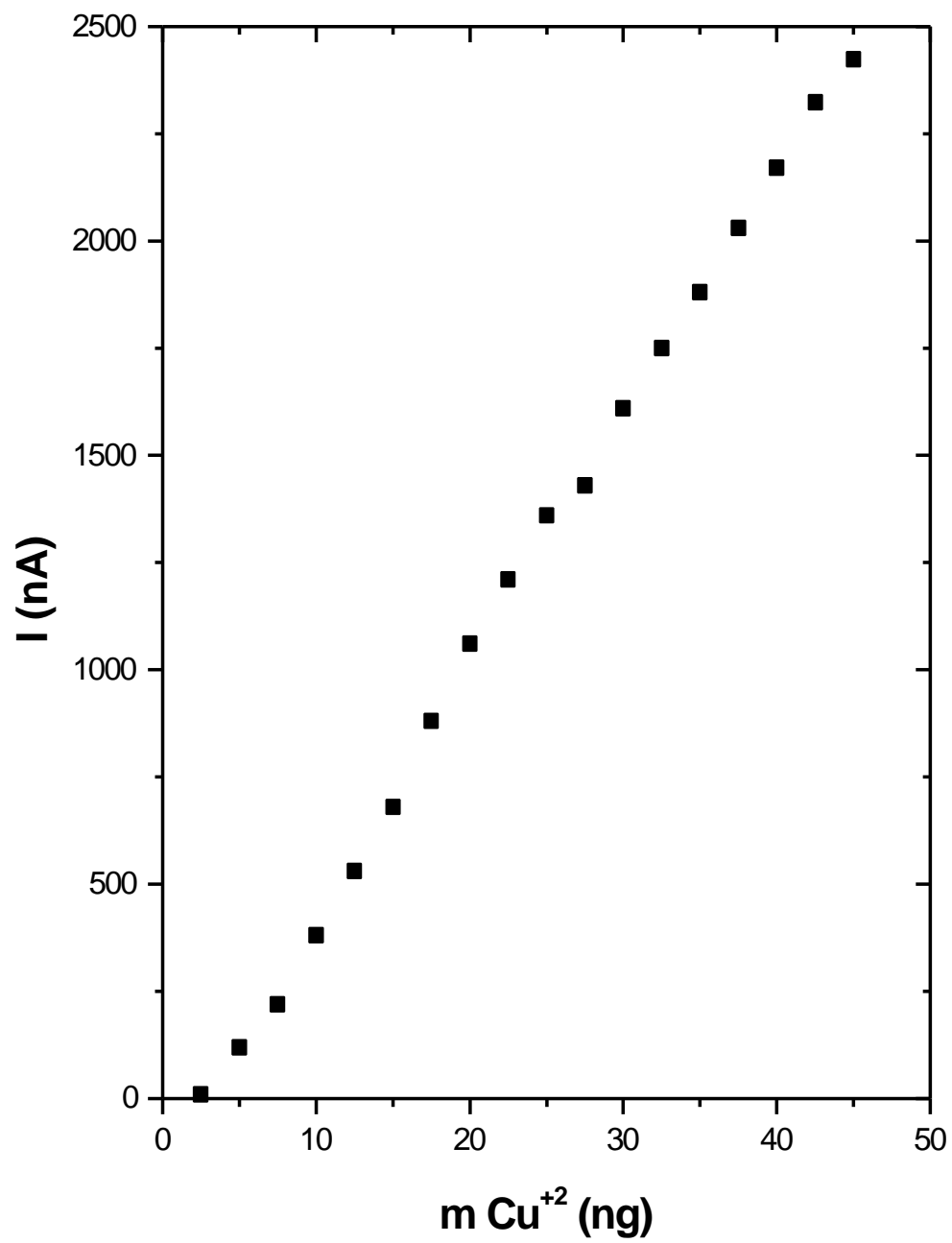


Figura 40- Curva de titulação obtida com os valores da figura 39.

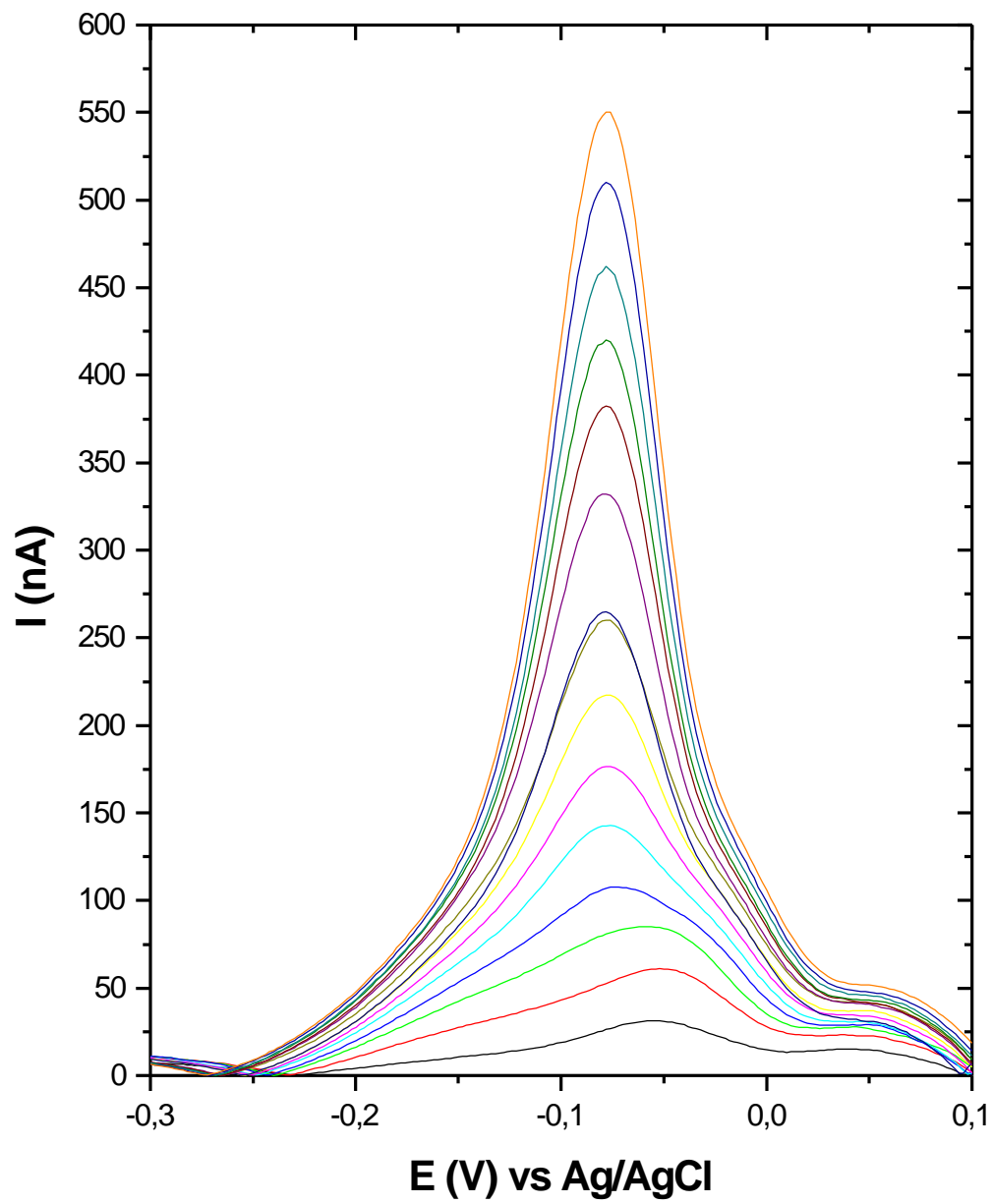


Figura 41- Voltamogramas obtidos na titulação voltamétrica da amostra PI, conforme tabelas 2 e 3.

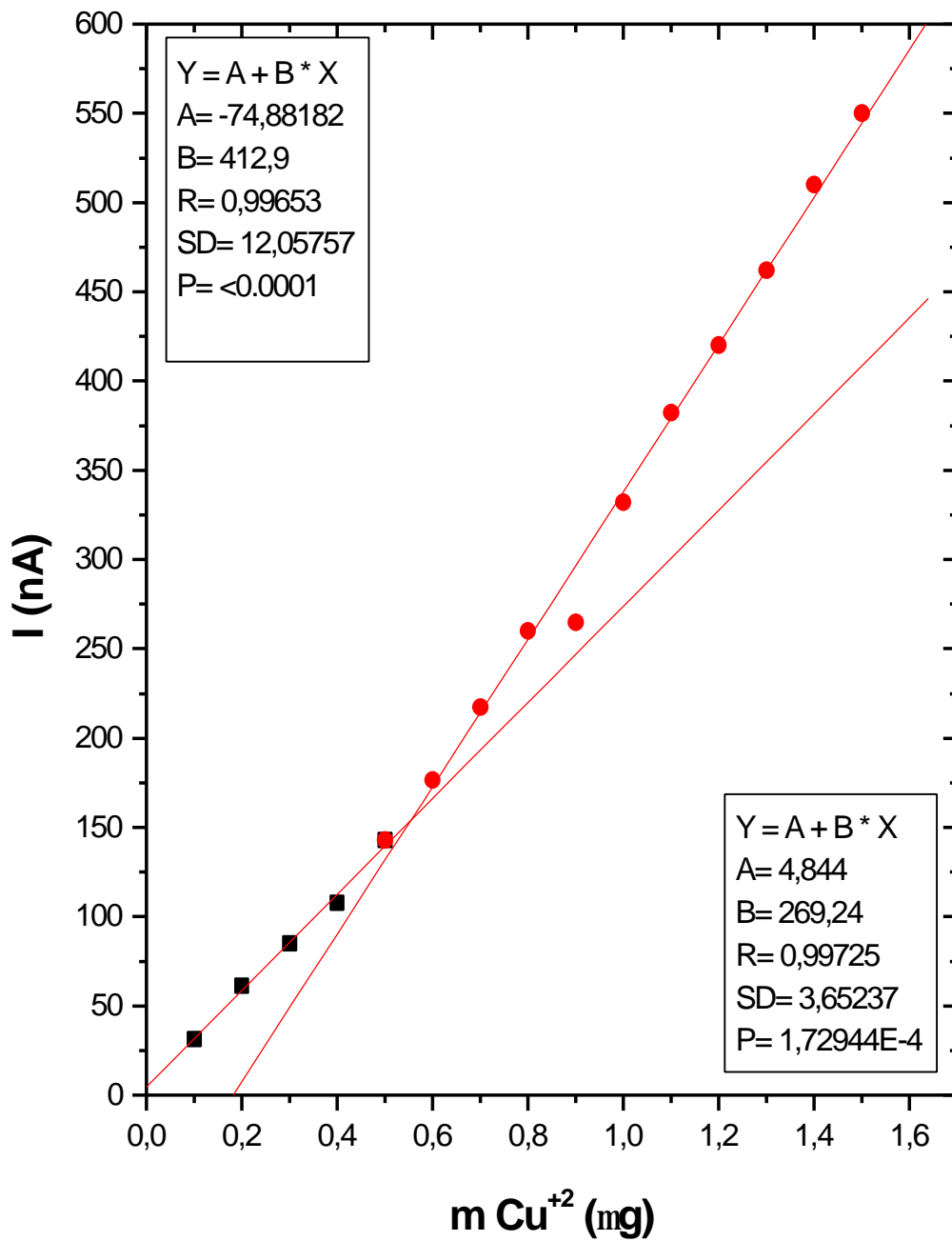


Figura 42- Curva de titulação da amostra PI.

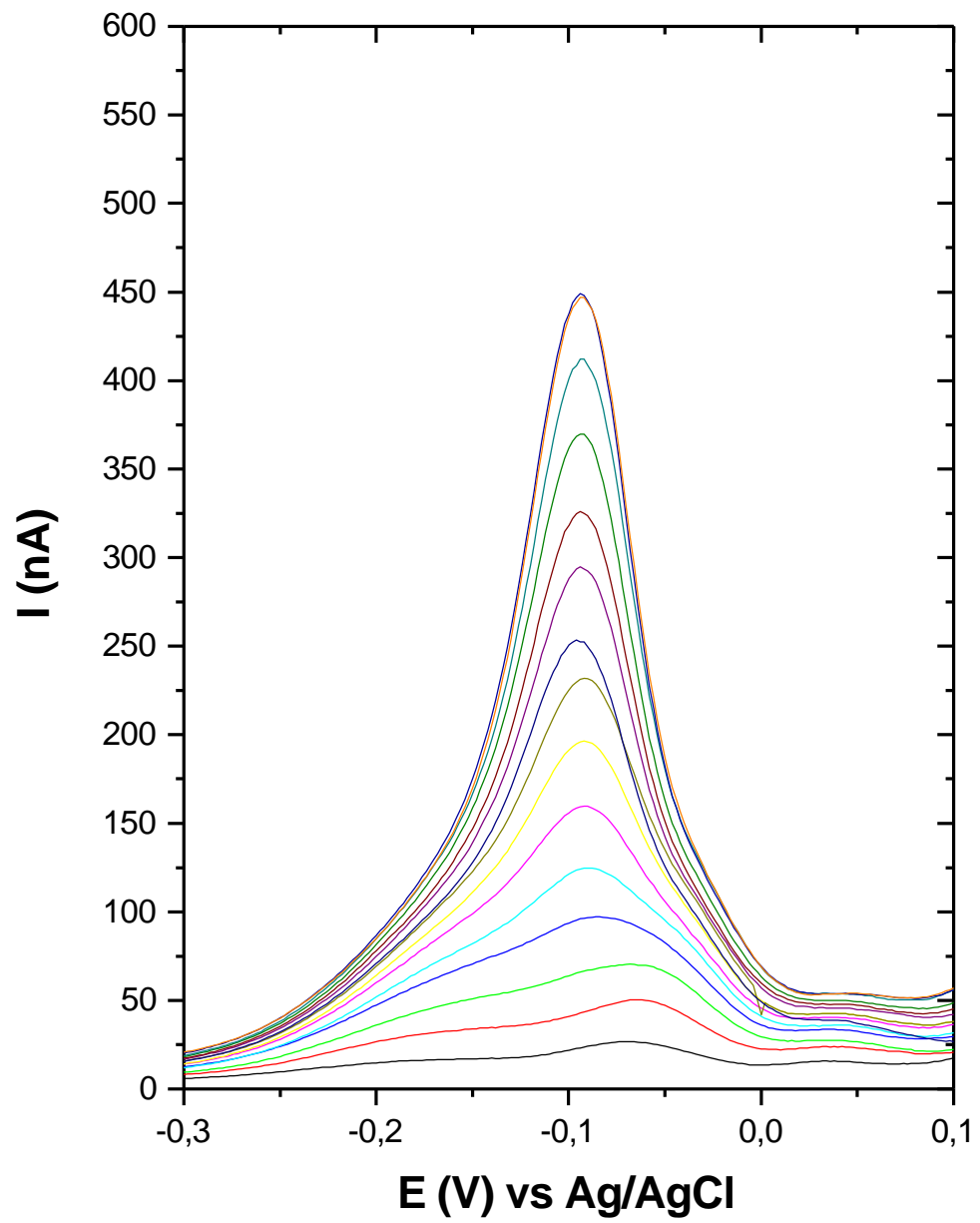


Figura 43- Voltamogramas obtidos na titulação voltamétrica da amostra PII, conforme tabelas 2 e 3.

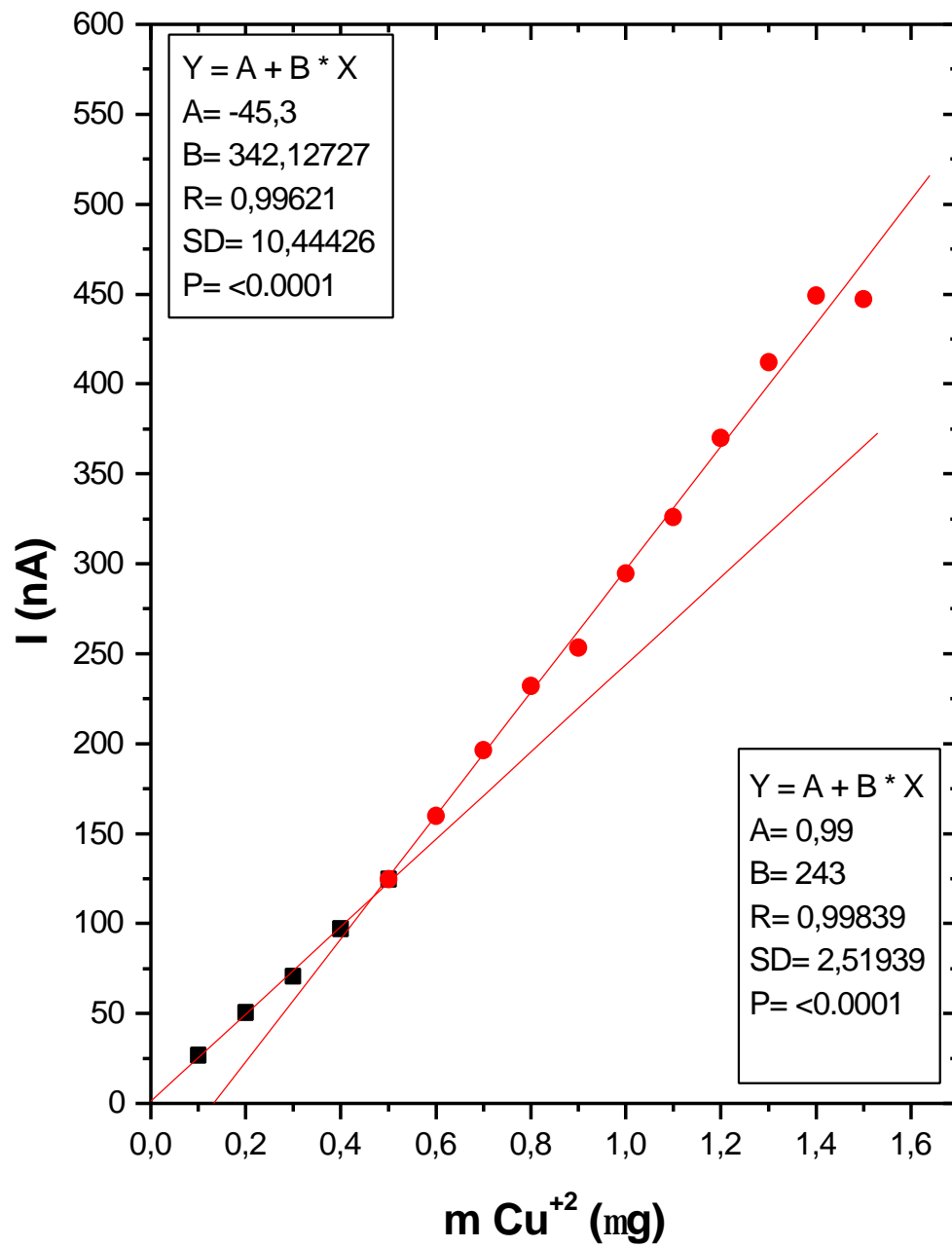


Figura 44- Curva de titulação da amostra PII.

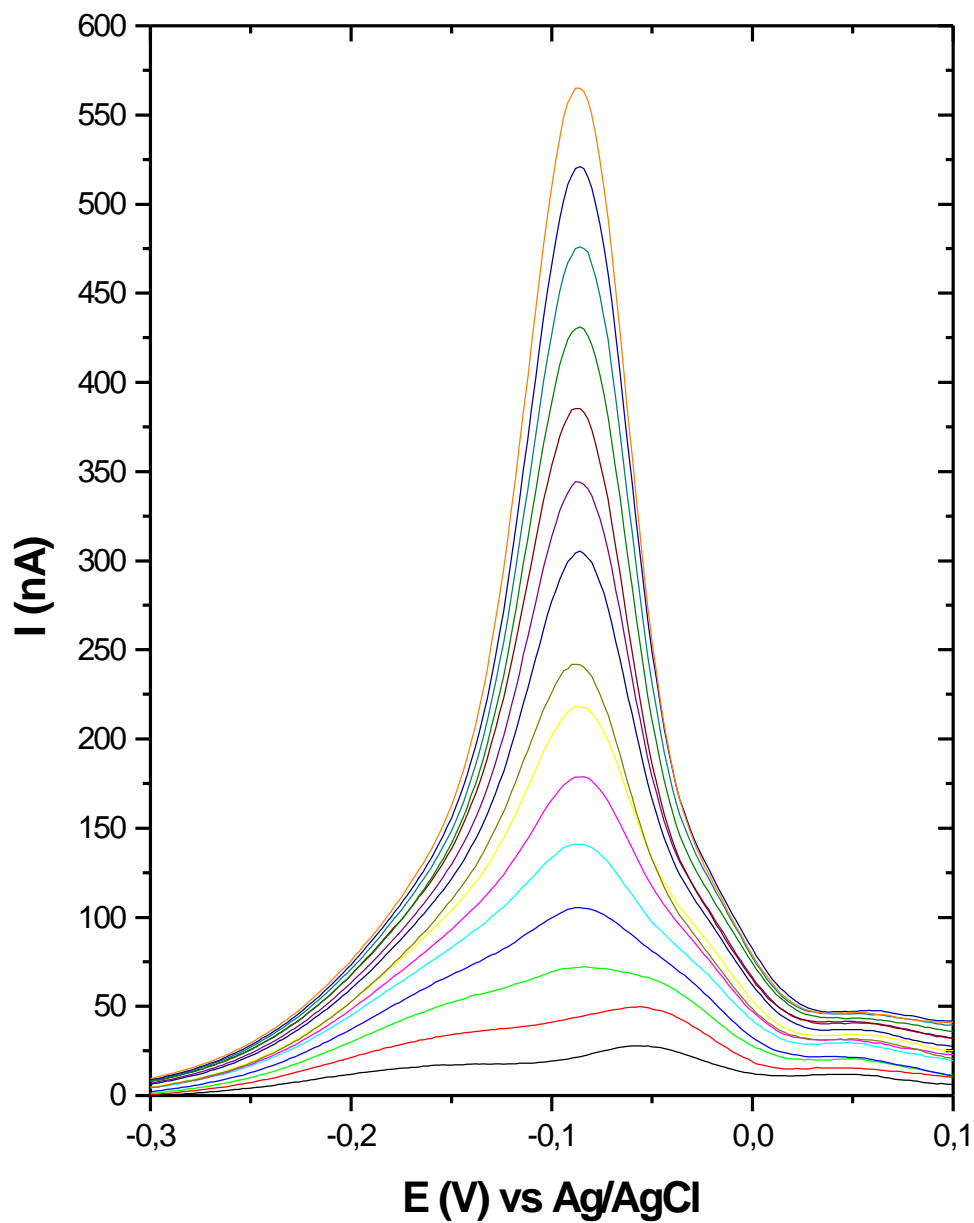


Figura 45- Voltamogramas obtidos na titulação voltamétrica da amostra NI, conforme tabelas 2 e 3.

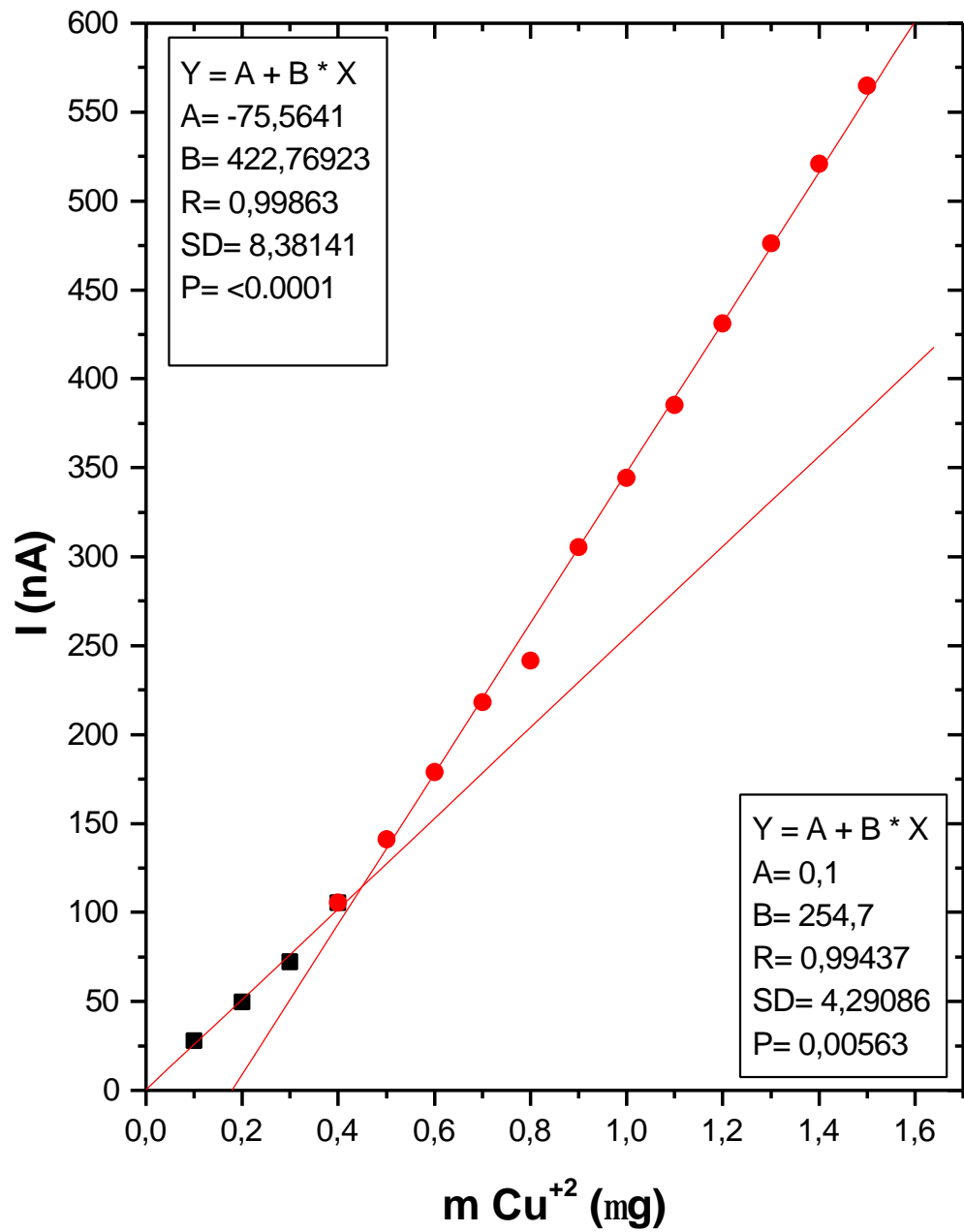


Figura 46- Curva de titulação da amostra NI.

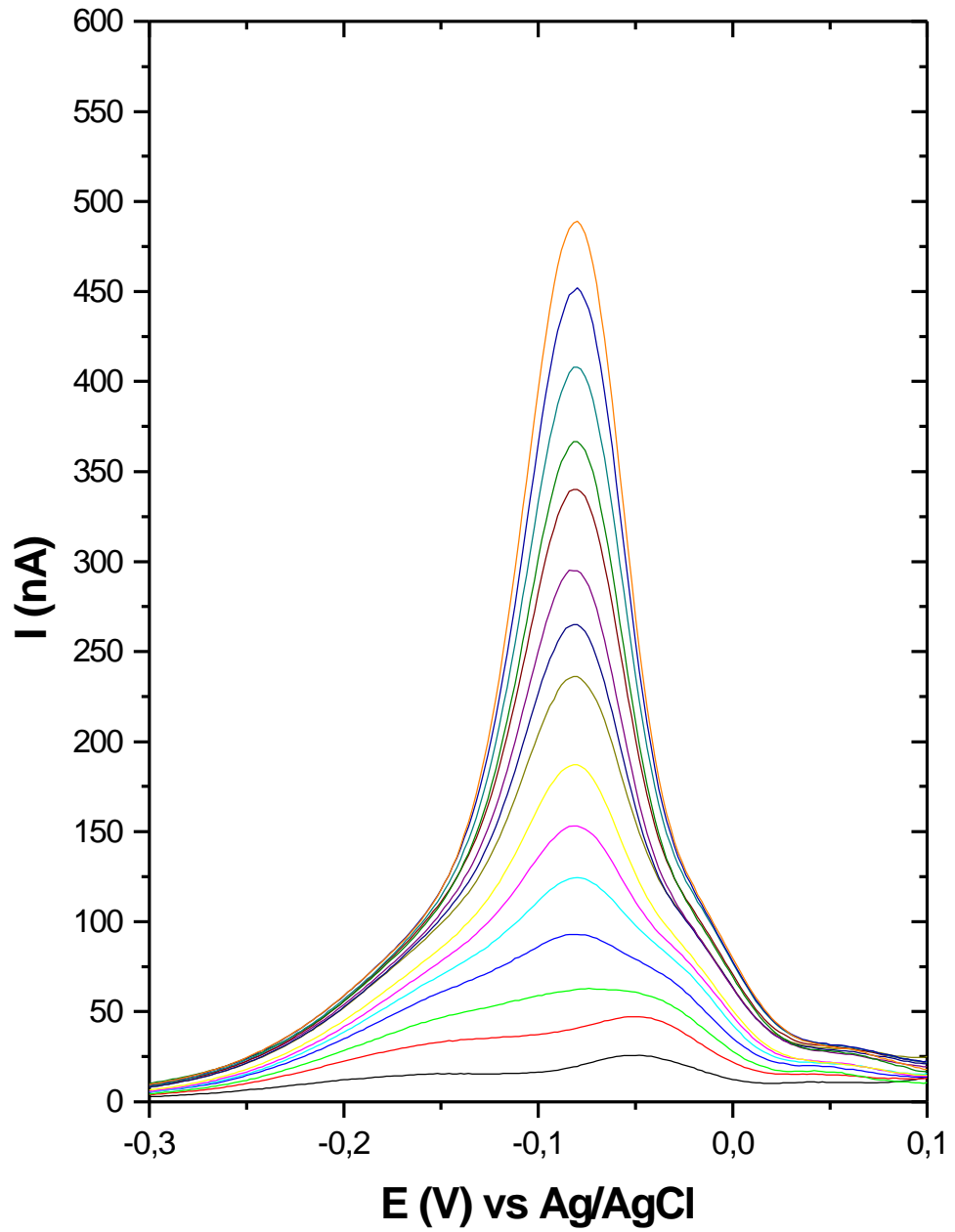


Figura 47- Voltamogramas obtidos na titulação voltamétrica da amostra NII, conforme tabelas 2 e 3.

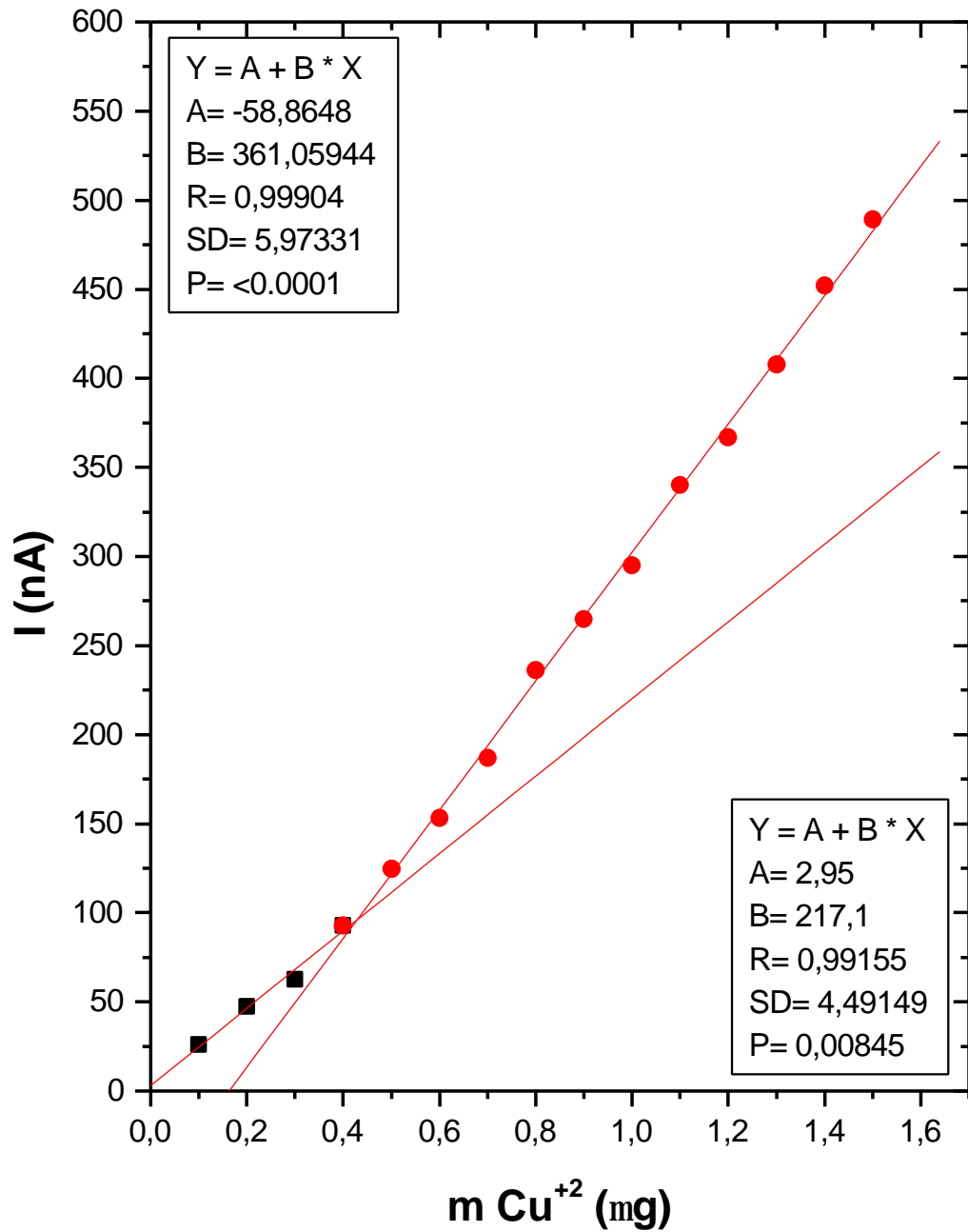


Figura 48- Curva de titulação da amostra NII.

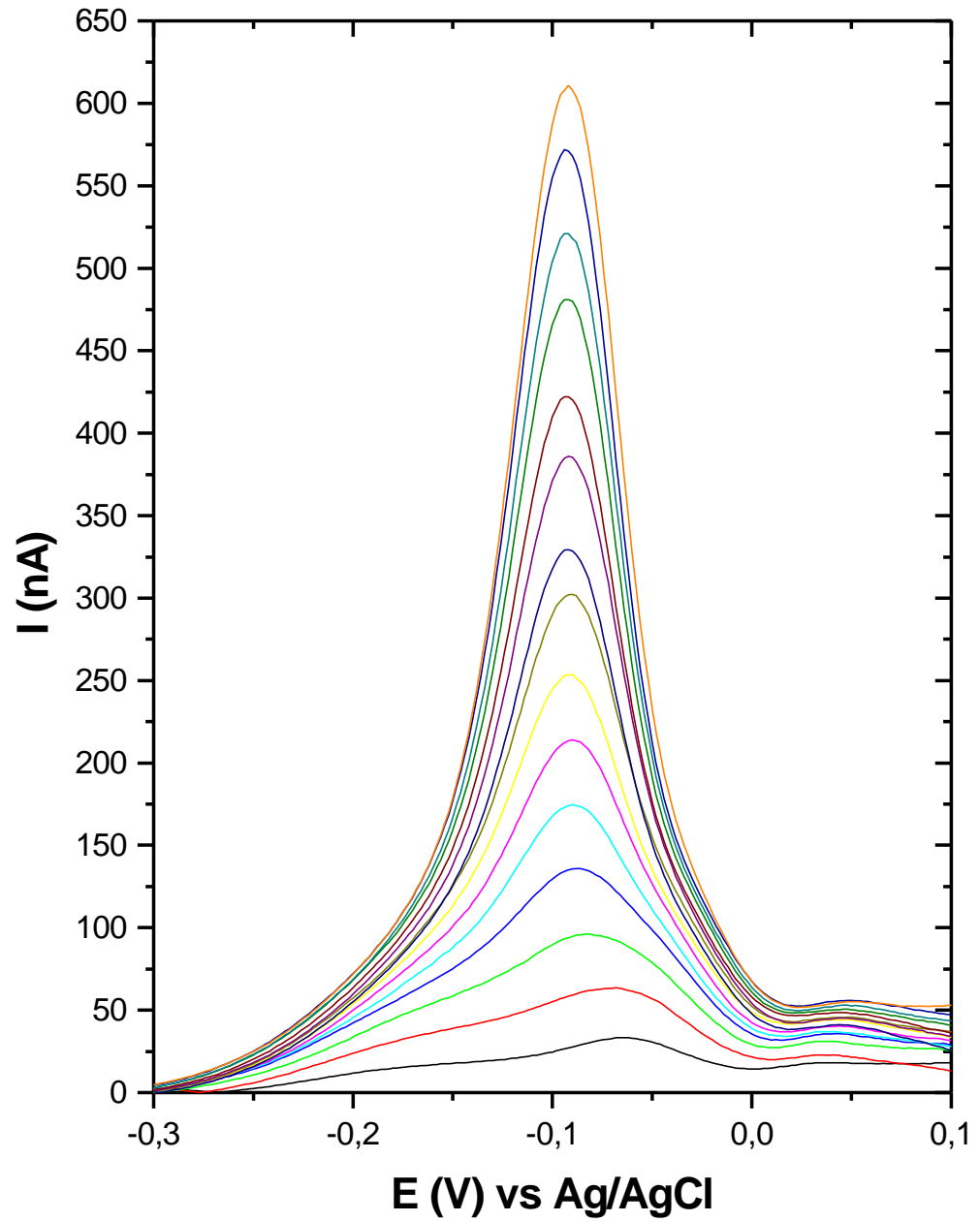


Figura 49- Voltamogramas obtidos na titulação voltamétrica da amostra AgI, conforme tabelas 2 e 3.

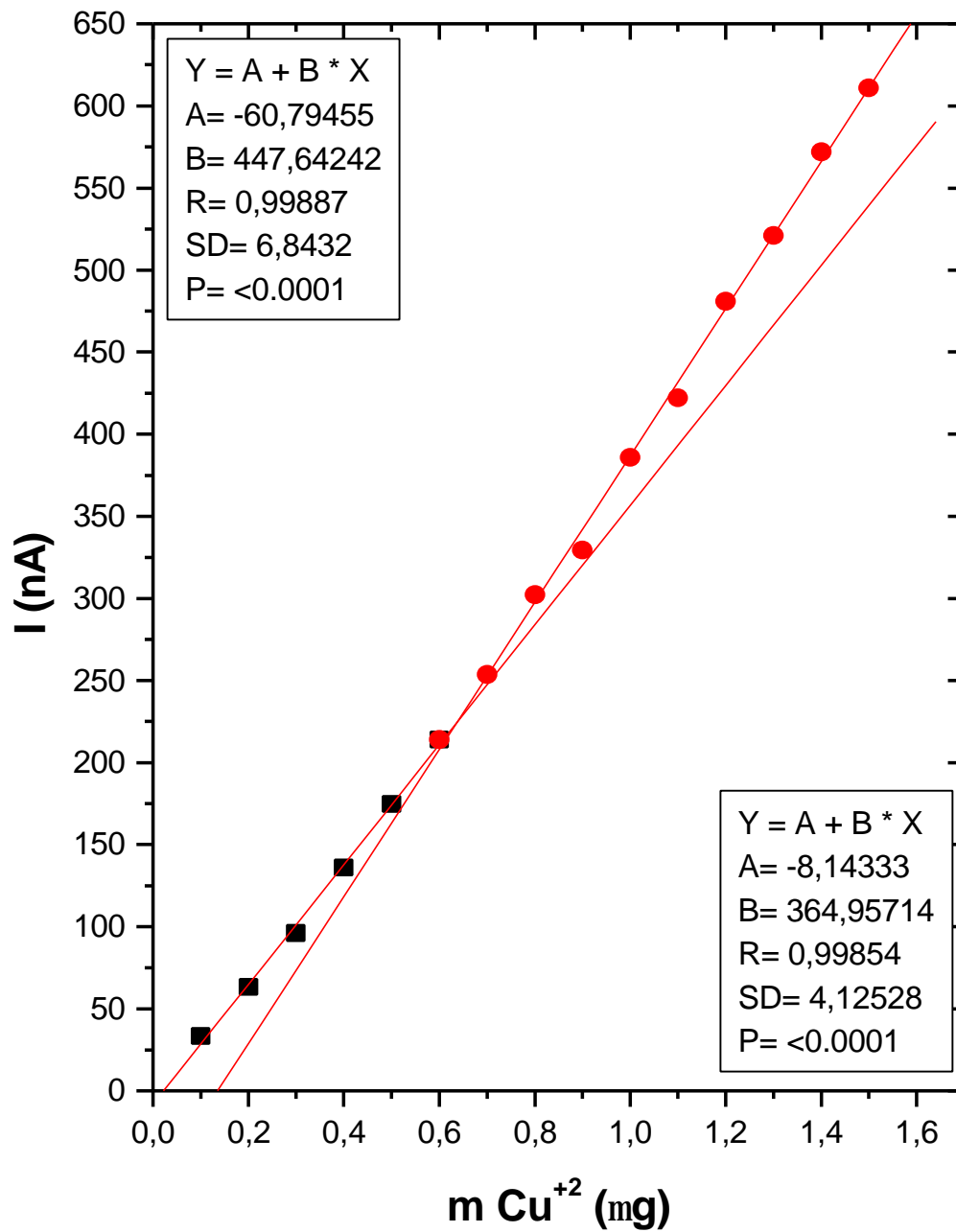


Figura 50- Curva de titulação da amostra AgI.

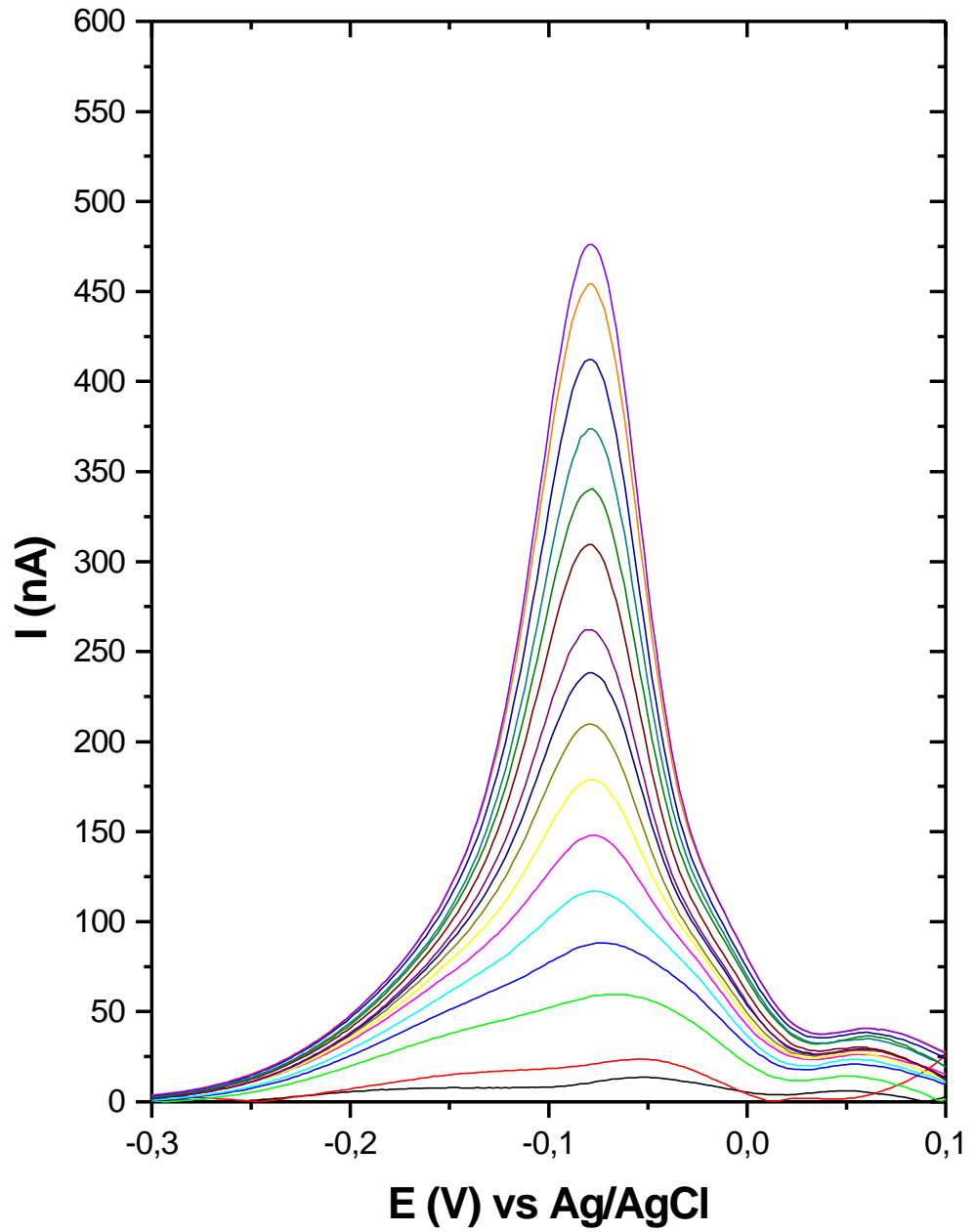


Figura 51- Voltamogramas obtidos na titulação voltamétrica da amostra AgII, conforme tabelas 2 e 3.

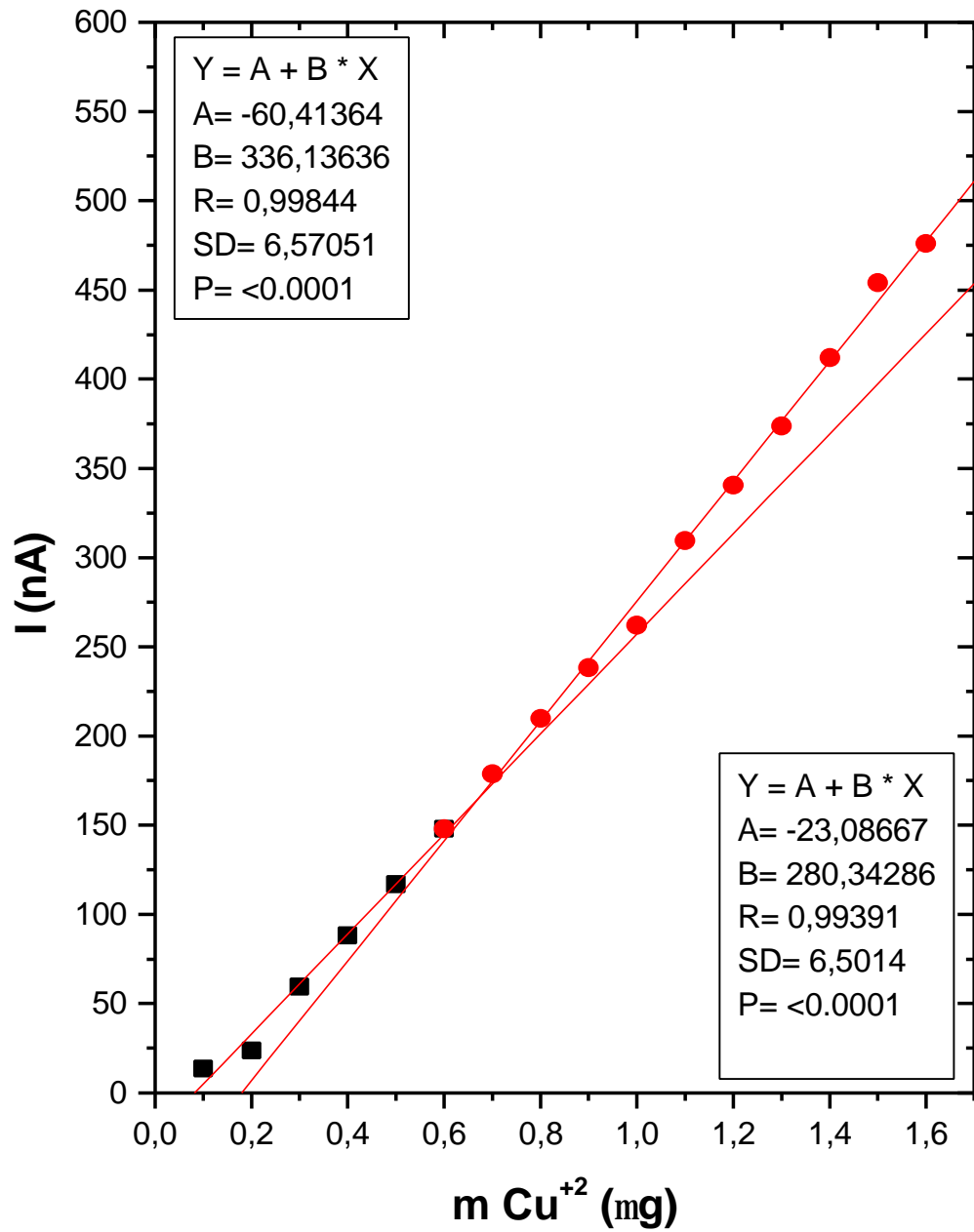


Figura 52- Curva de titulação da amostra AgII.

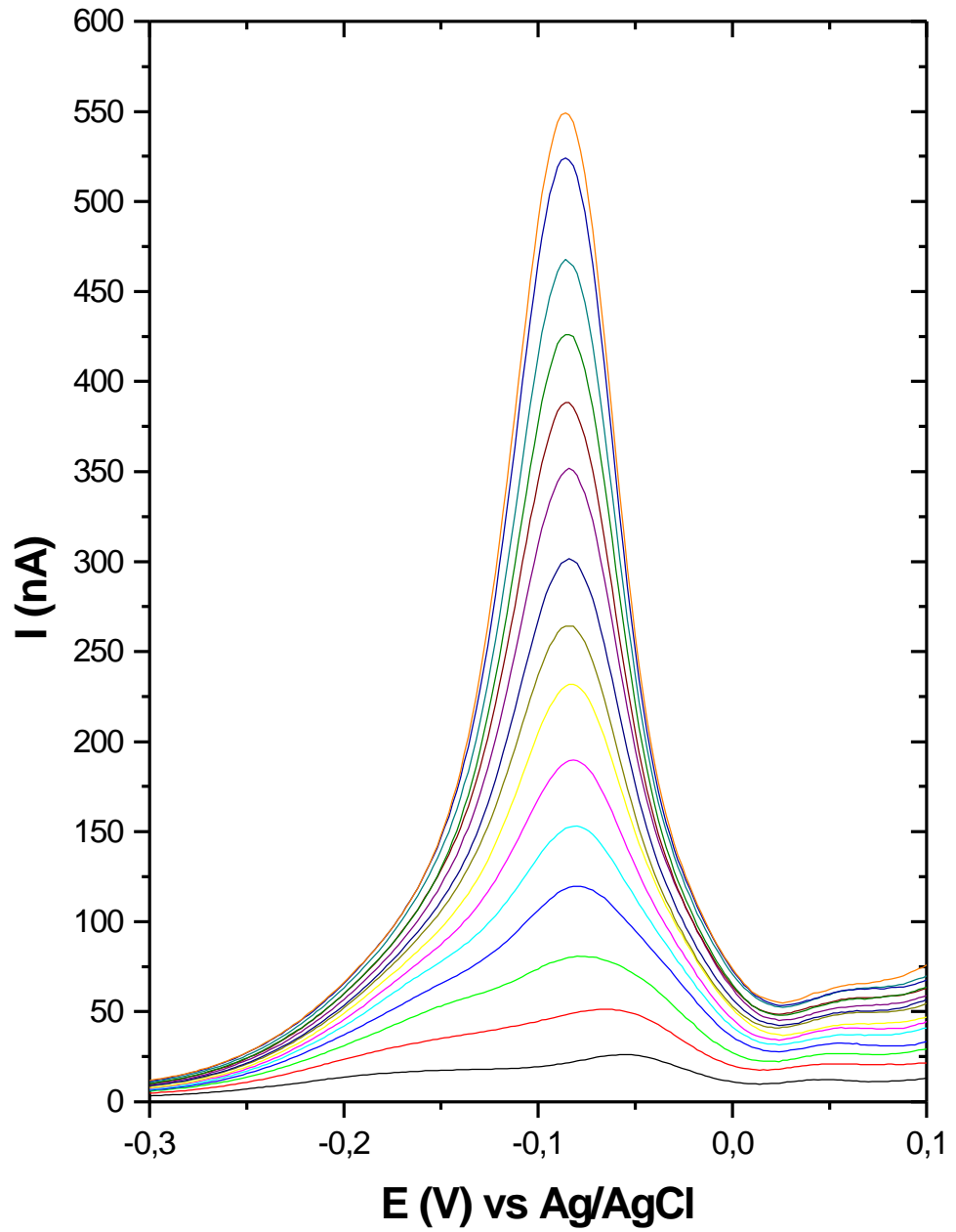


Figura 53- Voltamogramas obtidos na titulação voltamétrica da amostra FI, conforme tabelas 2 e 3.

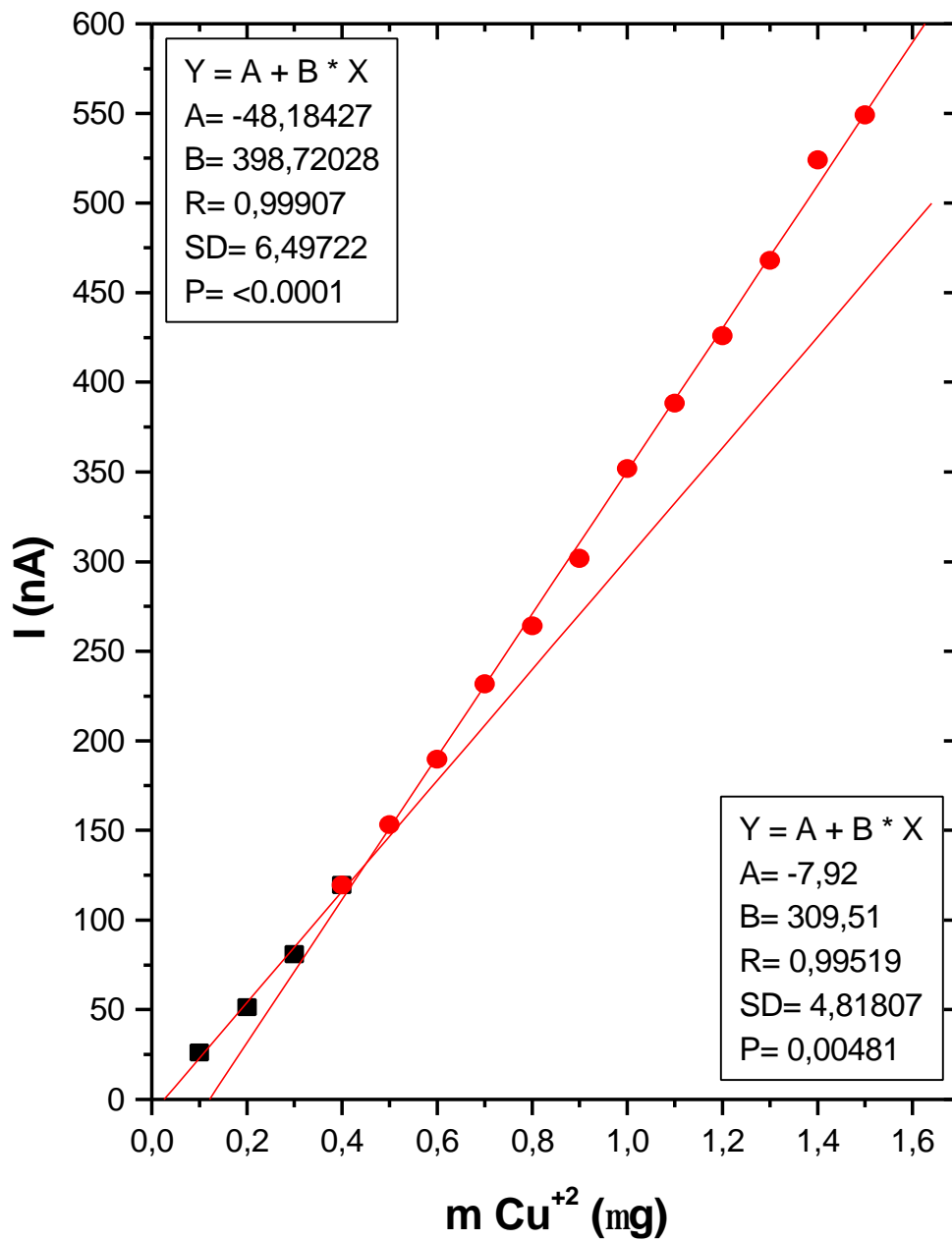


Figura 54- Curva de titulação da amostra FI.

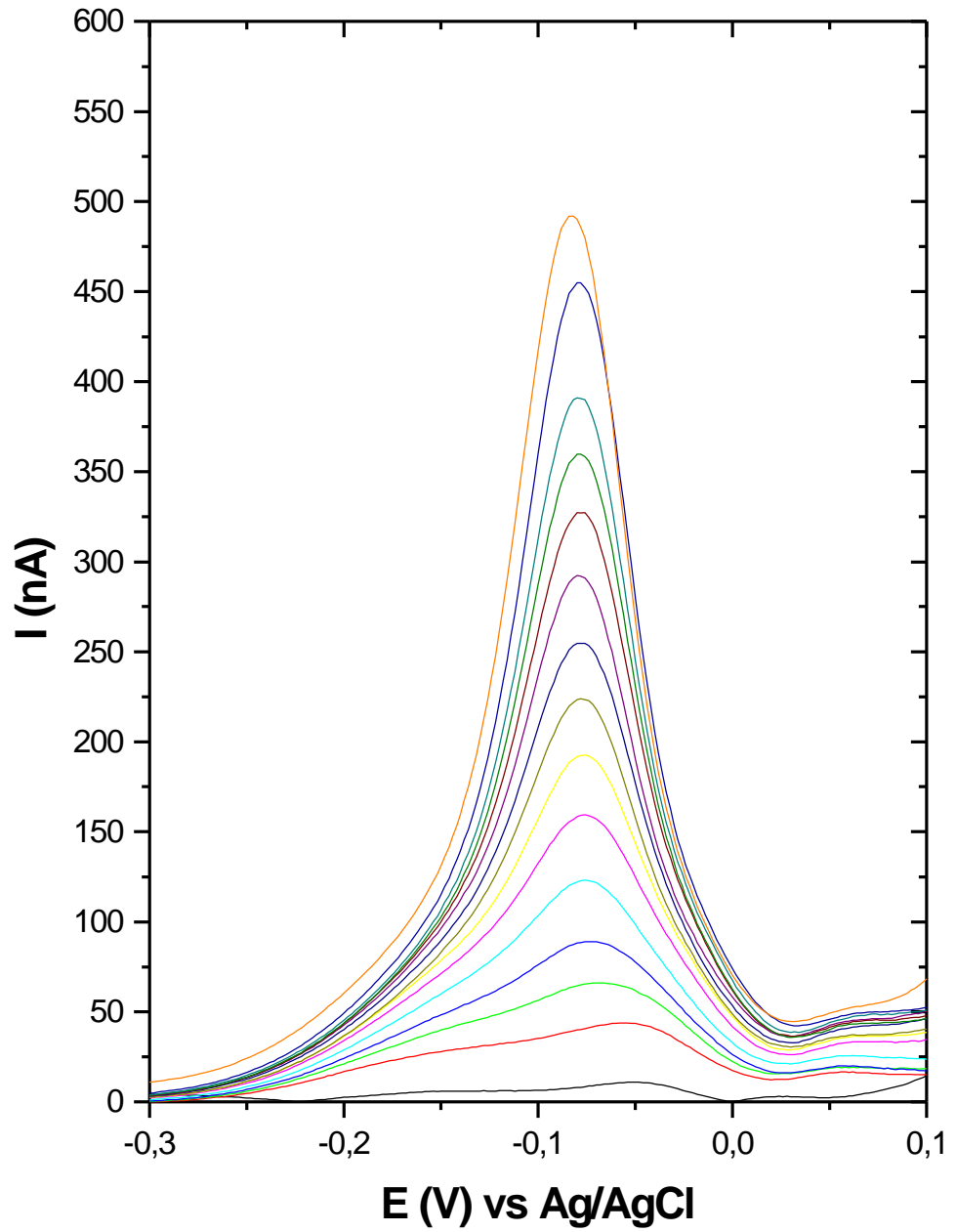


Figura 55- Voltamogramas obtidos na titulação voltamétrica da amostra FII, conforme tabelas 2 e 3.

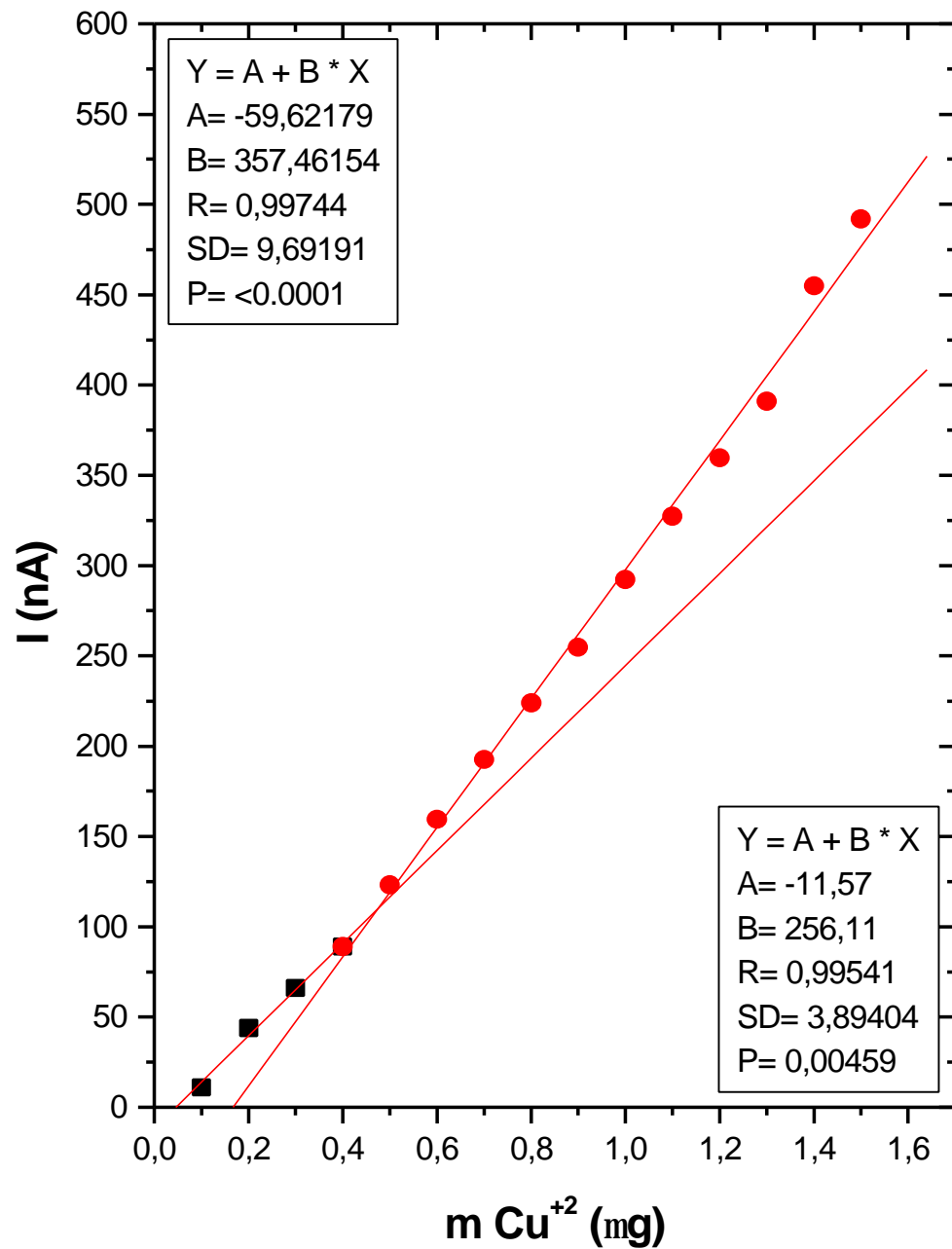


Figura 56- Curva de titulação da amostra FII.

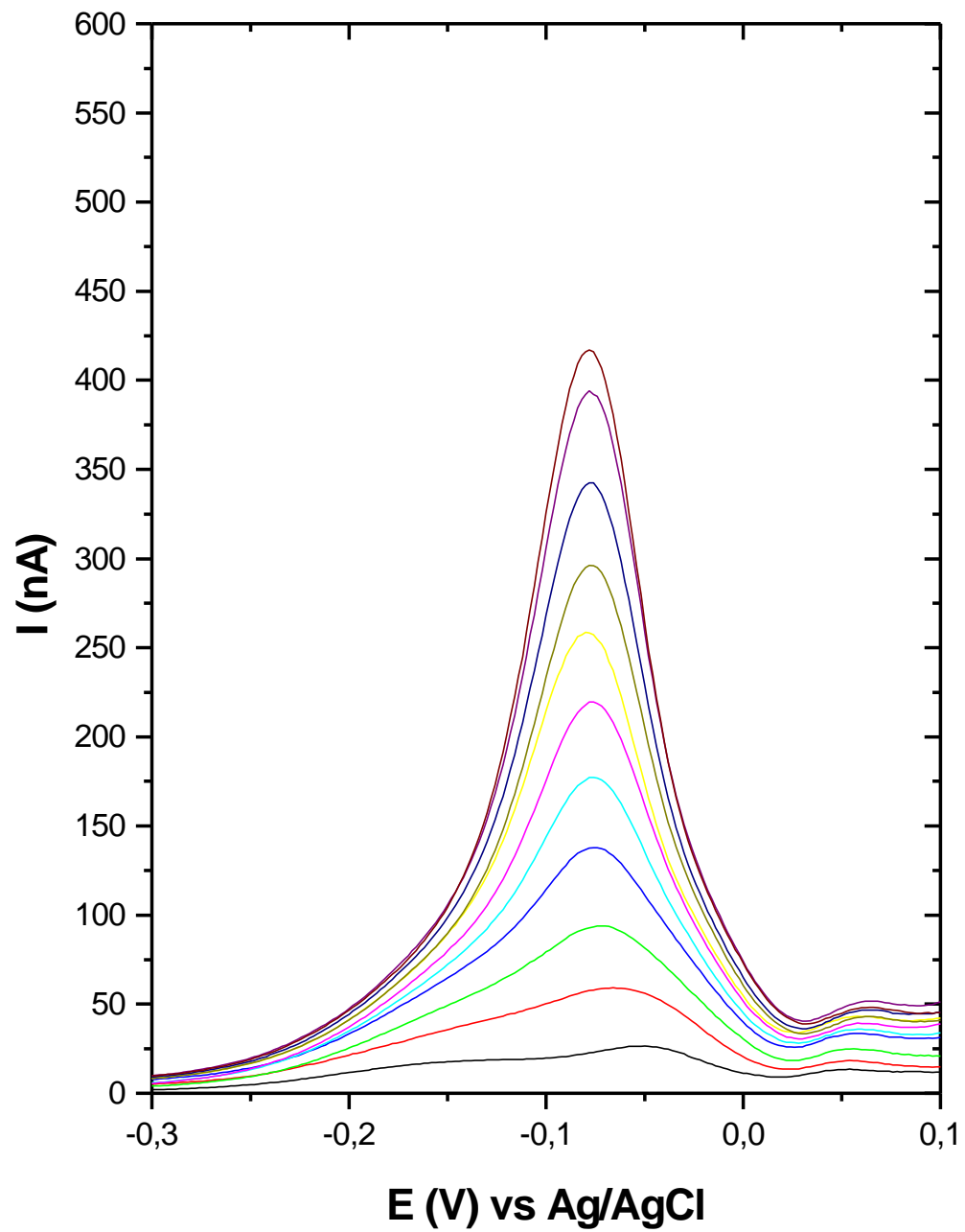


Figura 57- Voltamogramas obtidos na titulação voltamétrica da amostra ArI, conforme tabelas 2 e 3.

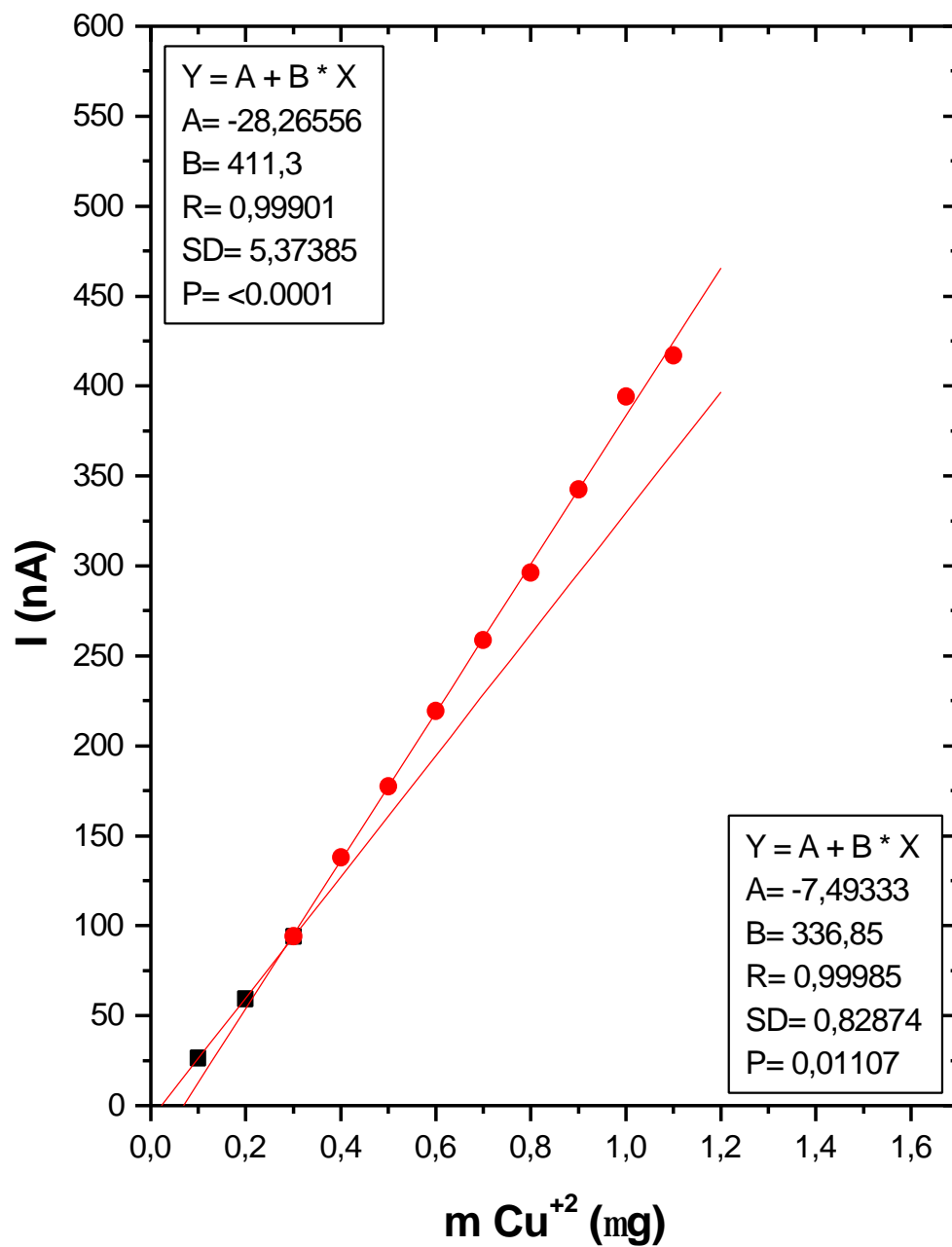


Figura 58- Curva de titulação da amostra ArI.

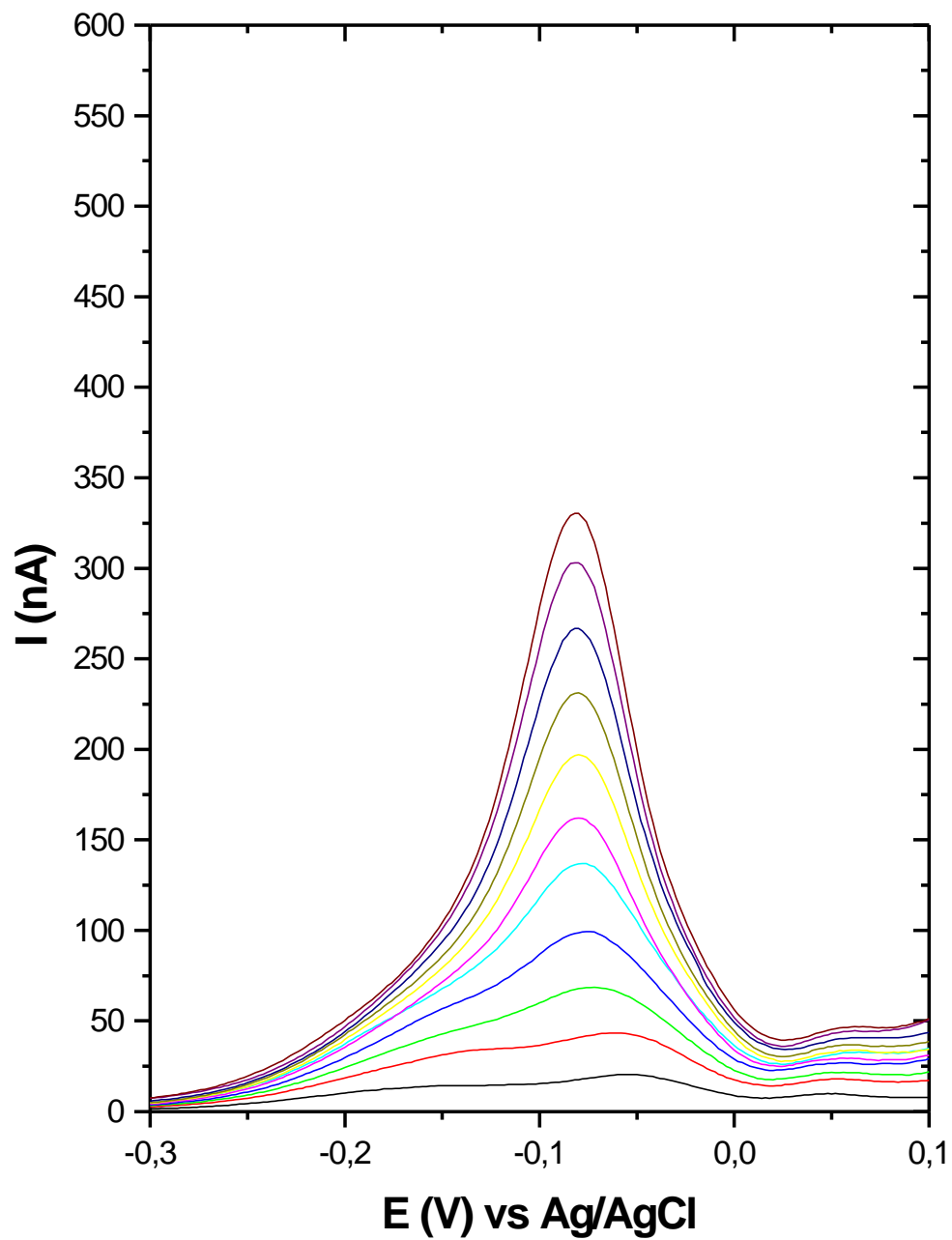


Figura 59- Voltamogramas obtidos na titulação voltamétrica da amostra ArII, conforme tabelas 2 e 3.

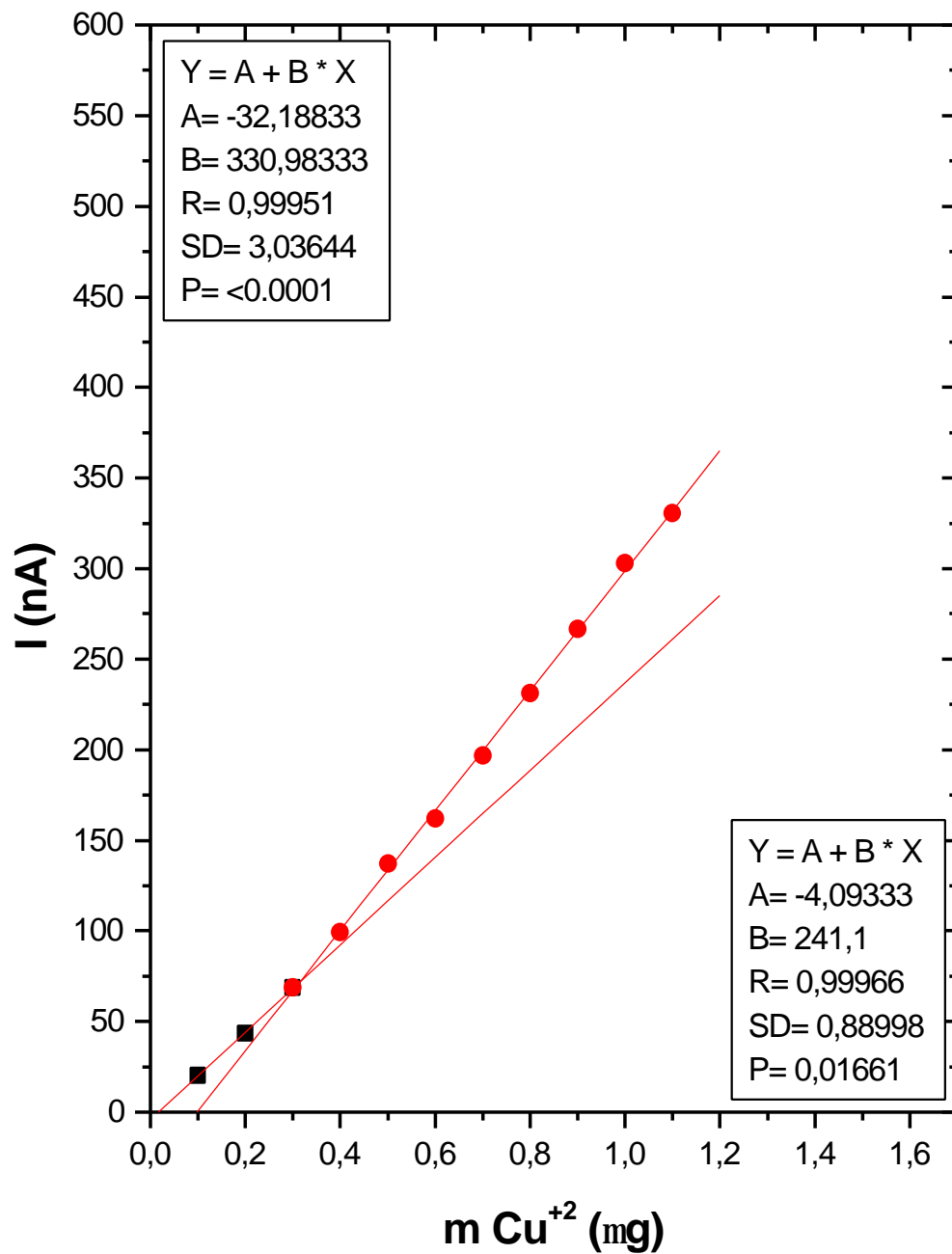


Figura 60- Curva de titulação da amostra ArII.

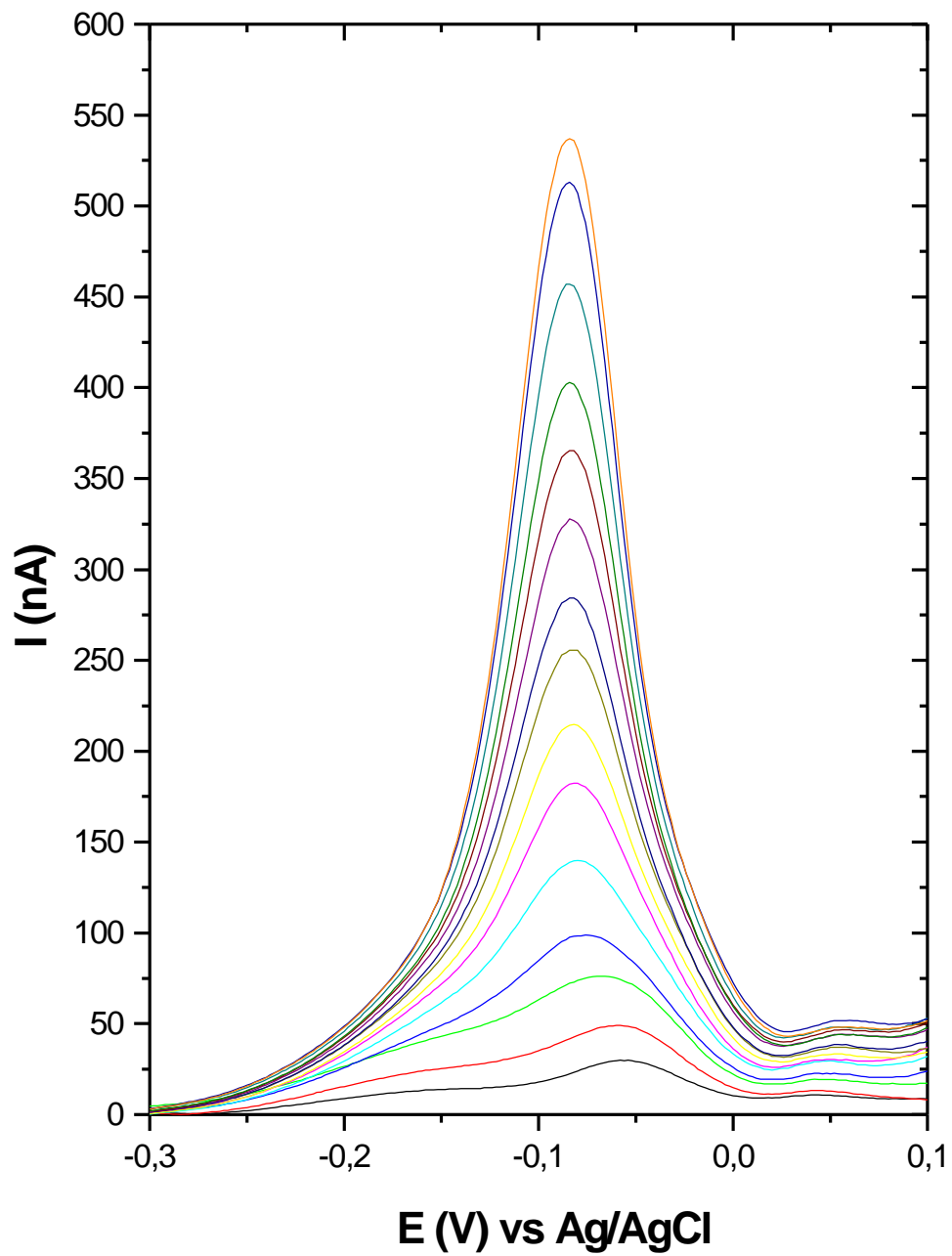


Figura 61- Voltamogramas obtidos na titulação voltamétrica da amostra QI, conforme tabelas 2 e 3.

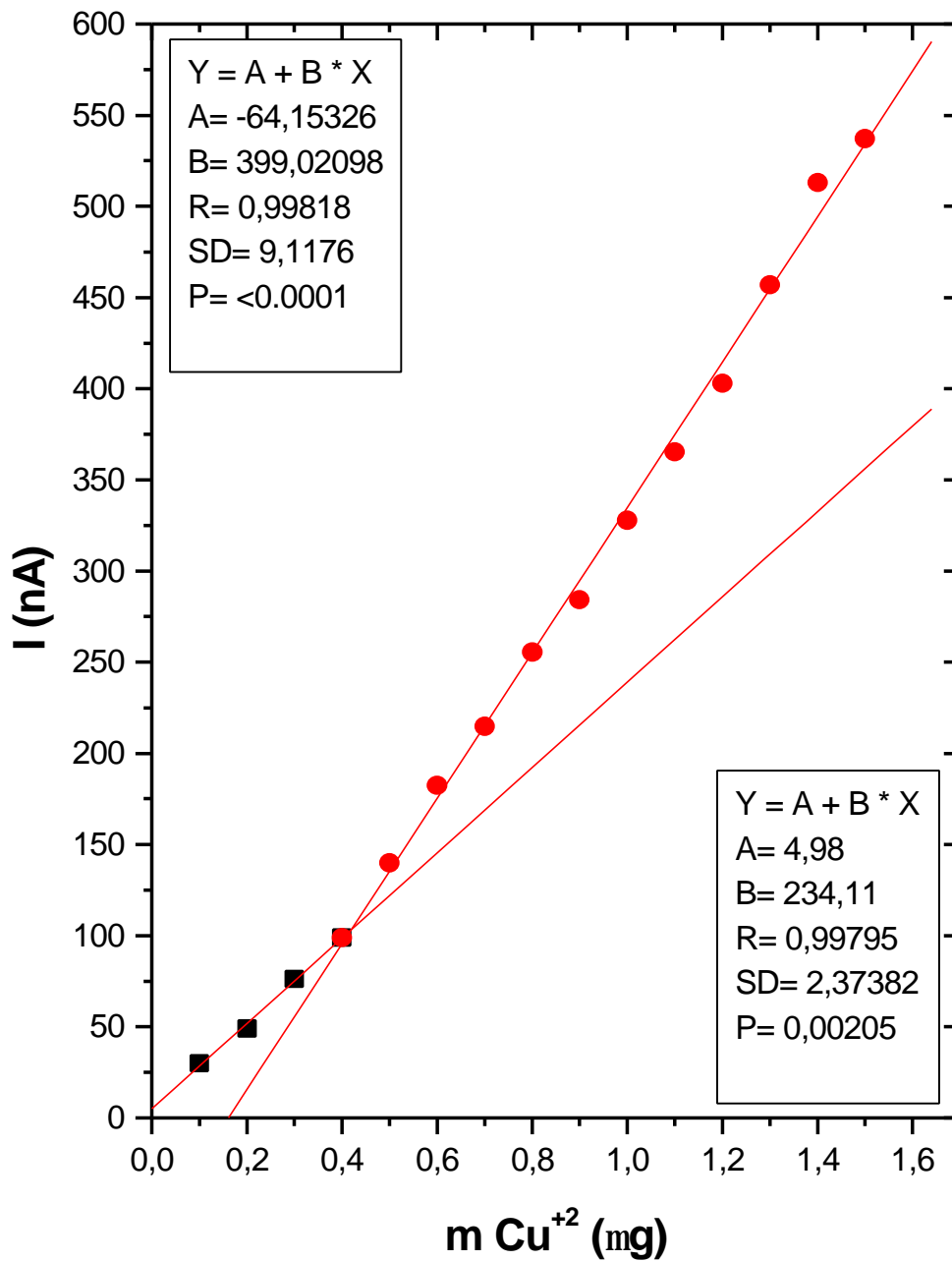


Figura 62- Curva de titulação da amostra QI.

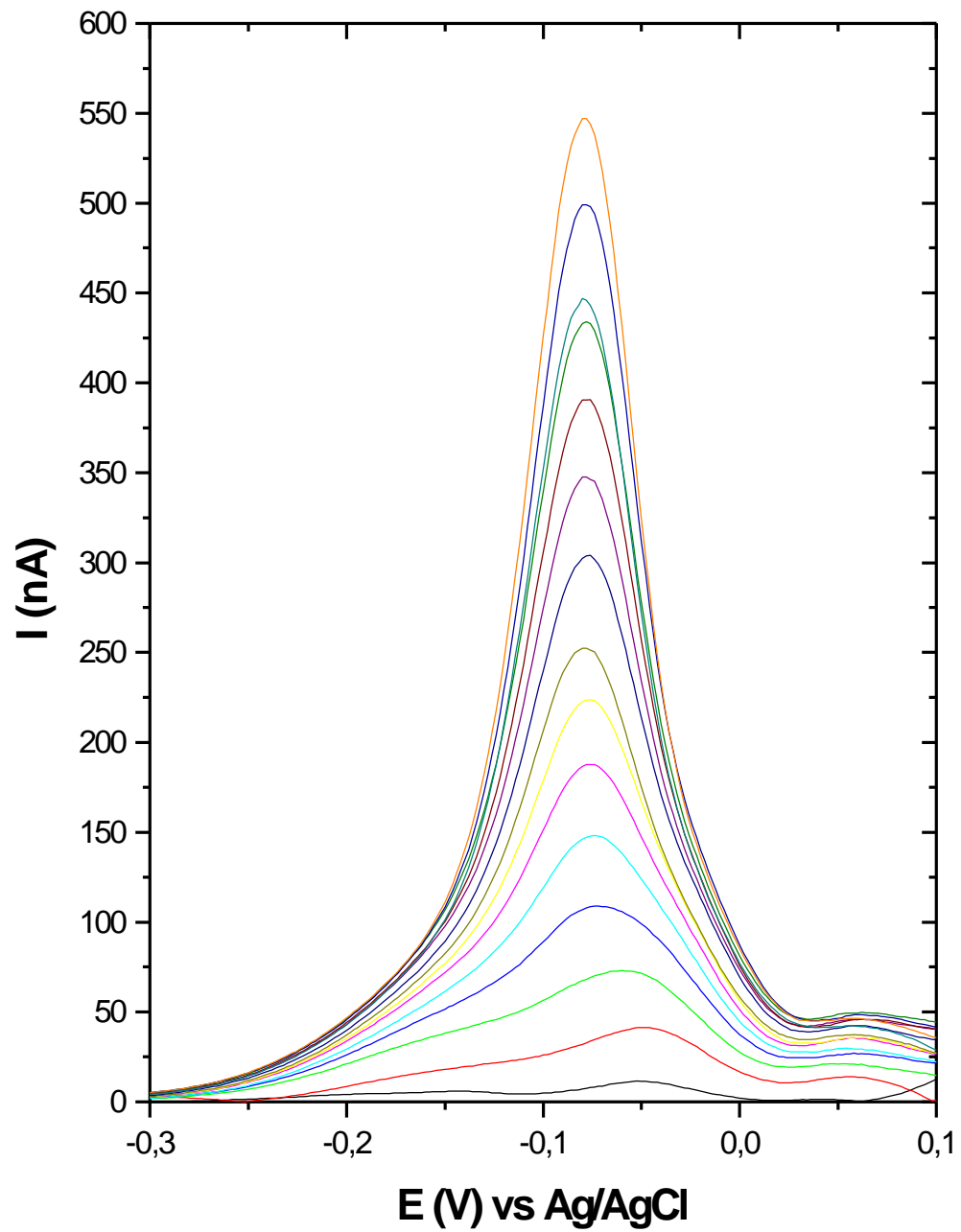


Figura 63- Voltamogramas obtidos na titulação voltamétrica da amostra QII, conforme tabelas 2 e 3.

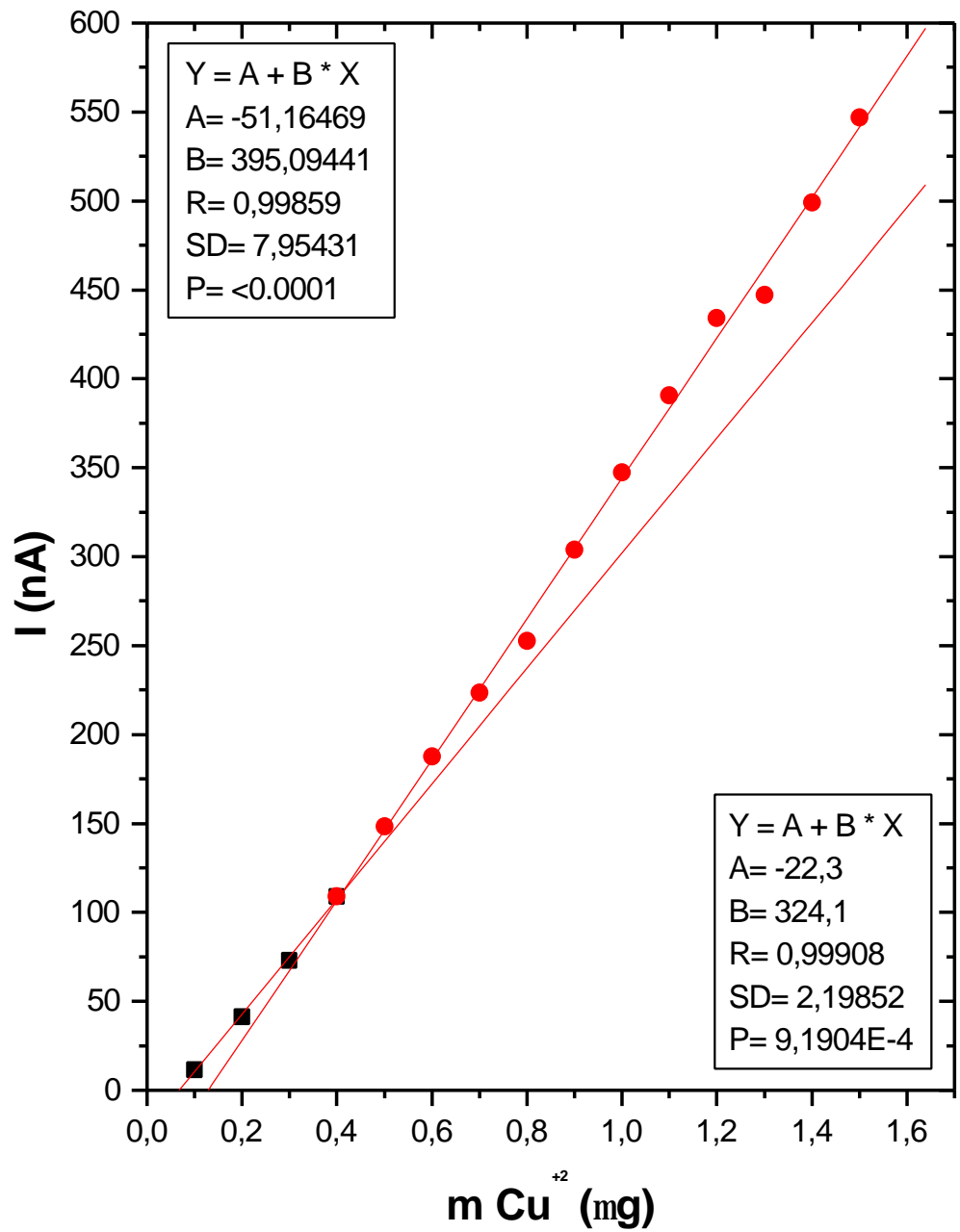


Figura 64- Curva de titulação da amostra QII.

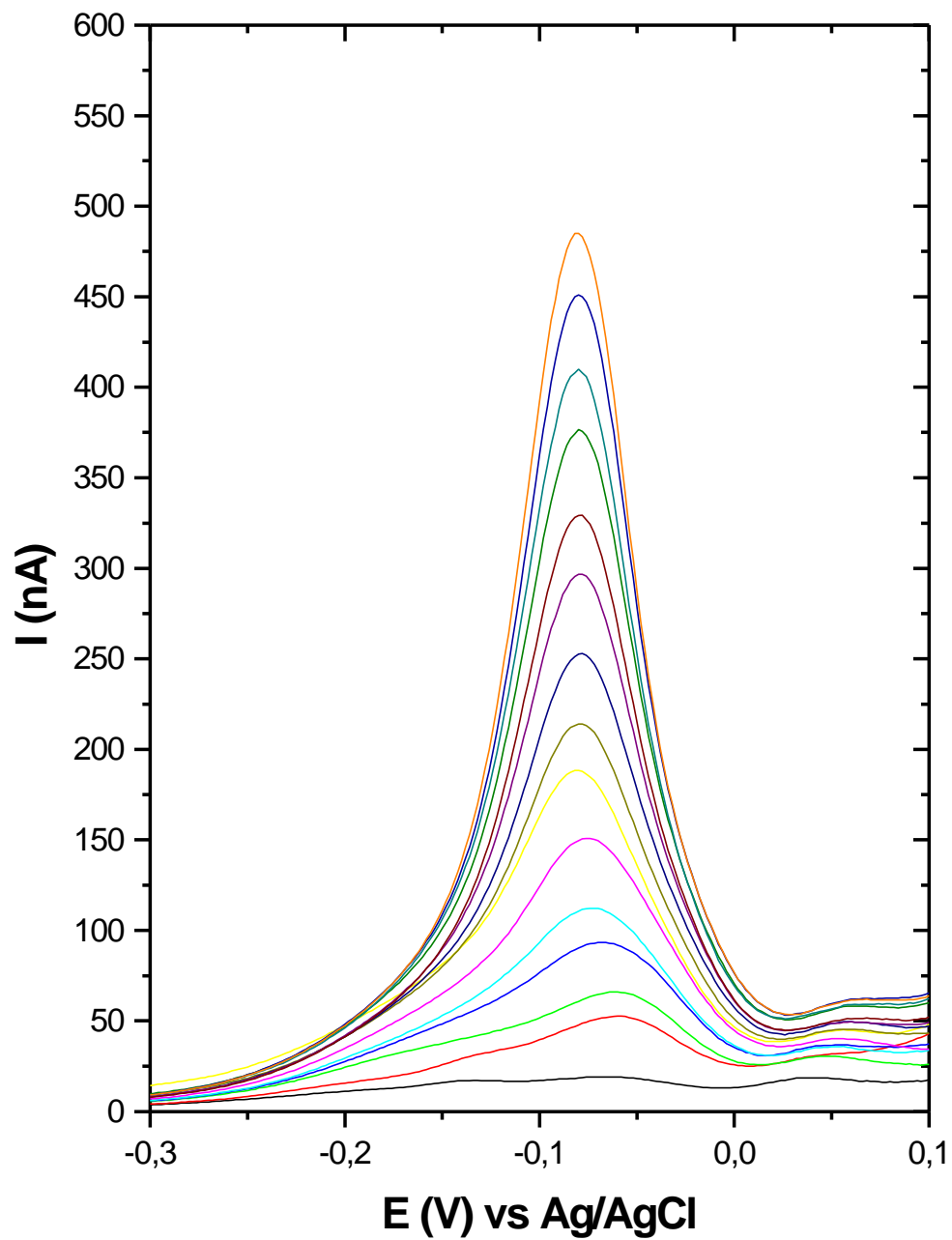


Figura 65- Voltamogramas obtidos na titulação voltamétrica da amostra 4PI, conforme tabelas 2 e 3.

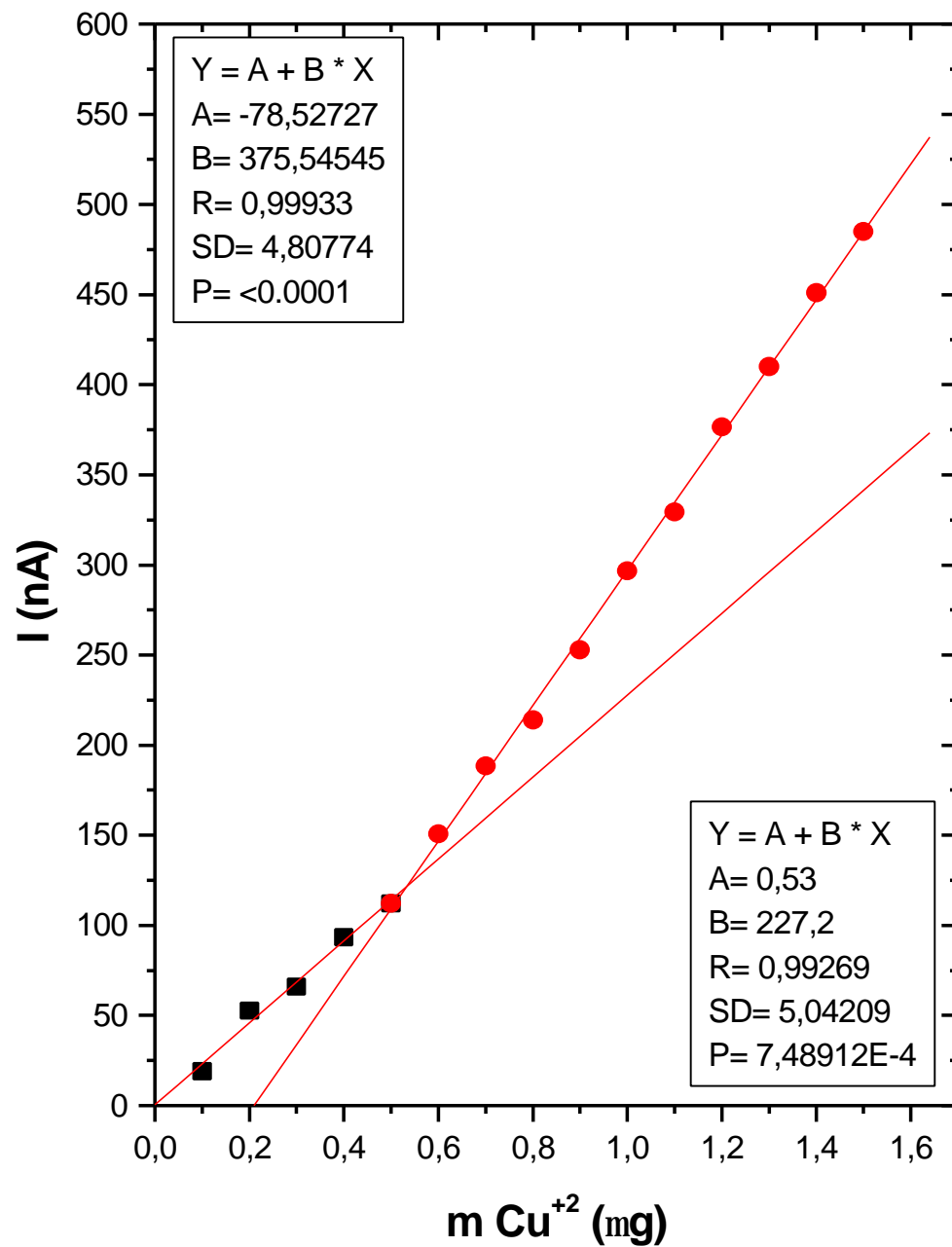


Figura 66- Curva de titulação da amostra 4PI.

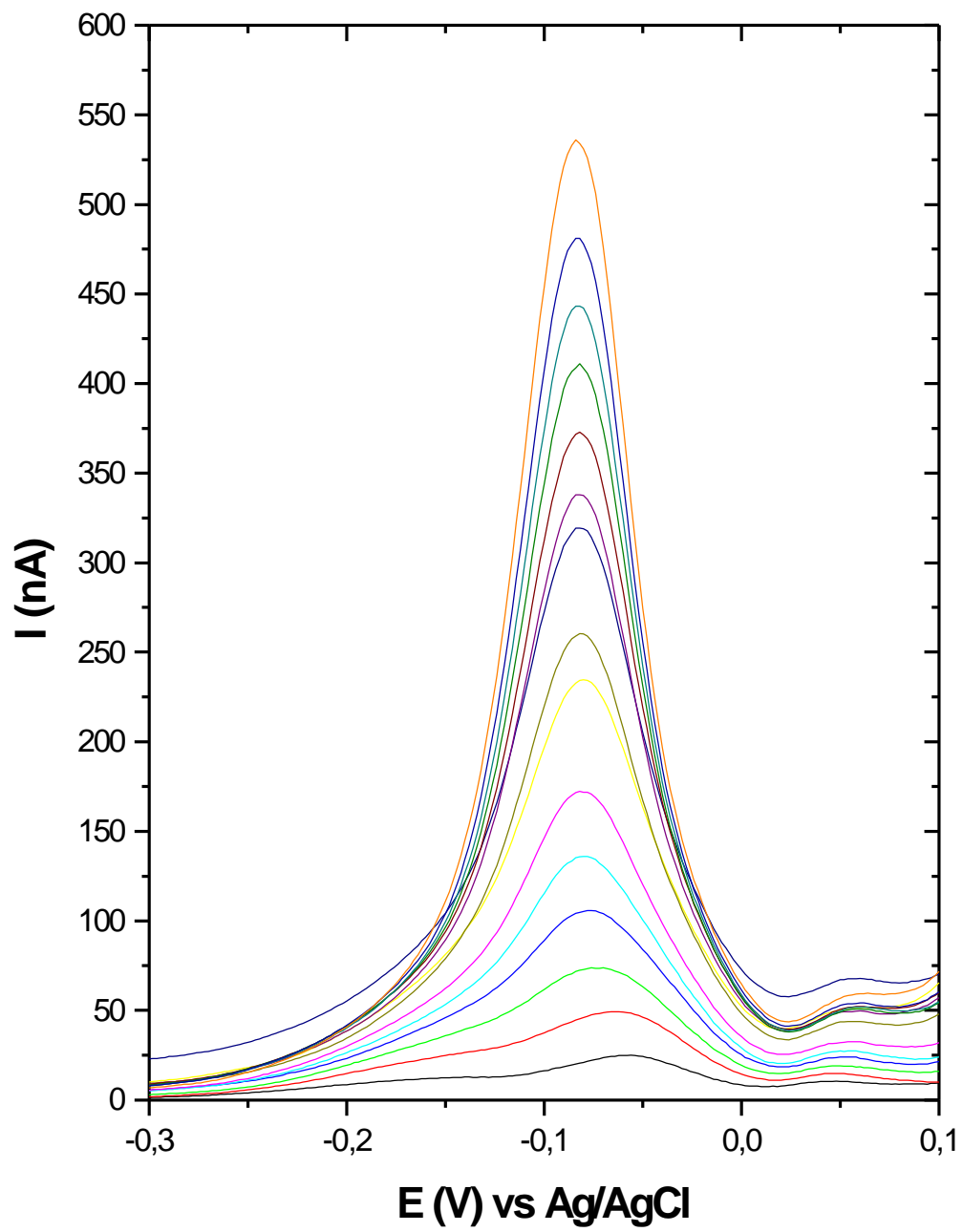


Figura 67- Voltamogramas obtidos na titulação voltamétrica da amostra 4PII, conforme tabelas 2 e 3.

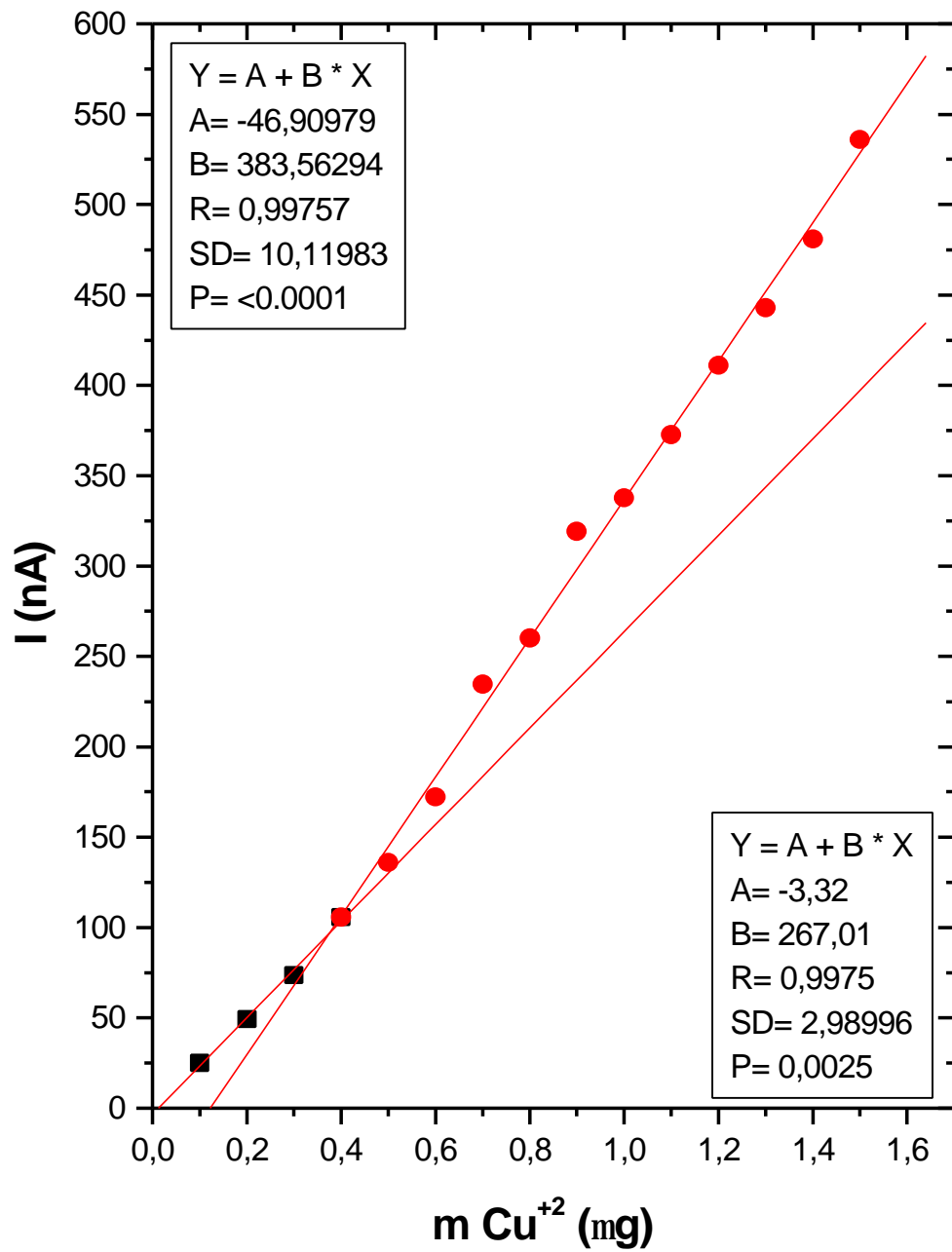


Figura 68- Curva de titulação da amostra 4PII.

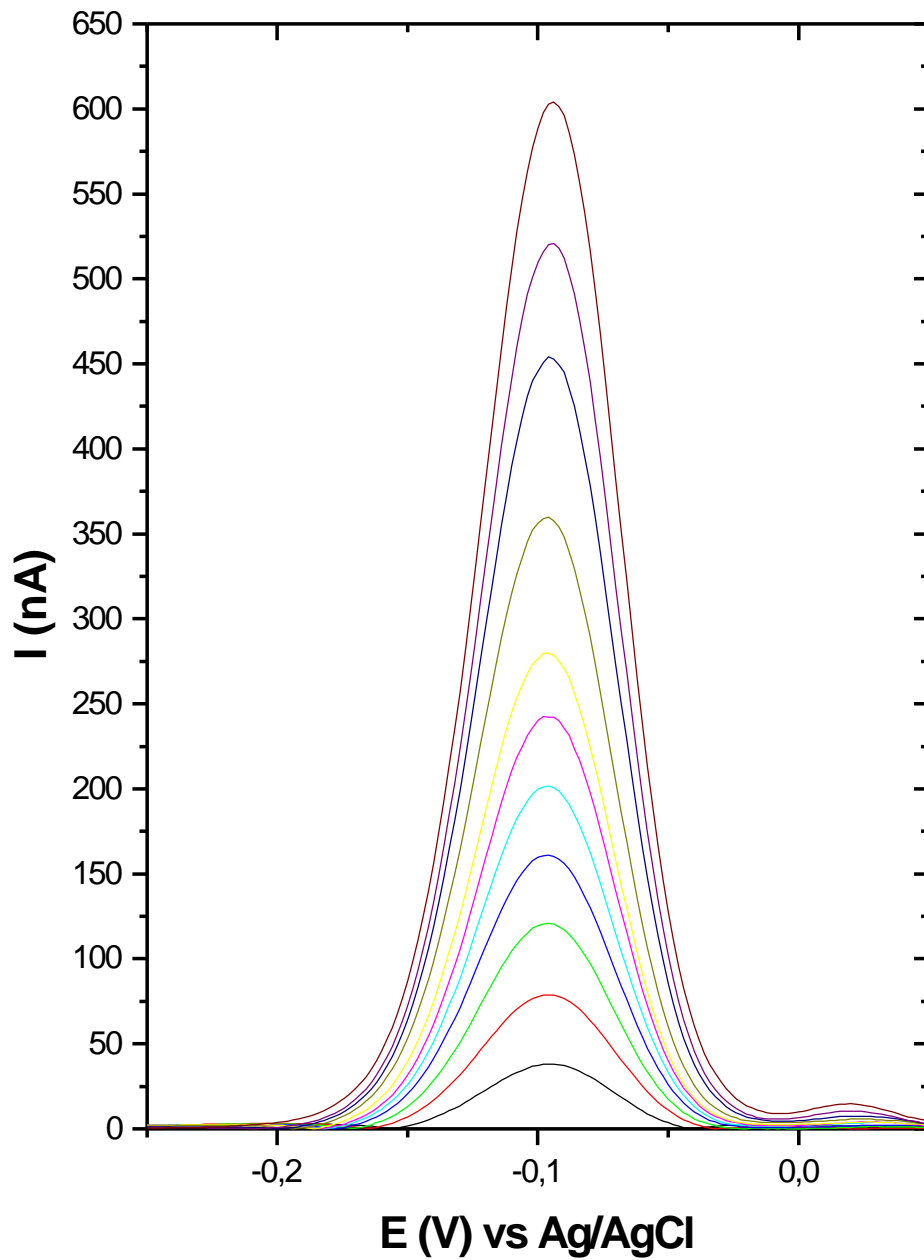


Figura 69- Voltamogramas obtidos em adições sucessivas de uma solução de cobre 10 mg L⁻¹, conforme tabelas 2 e 3.

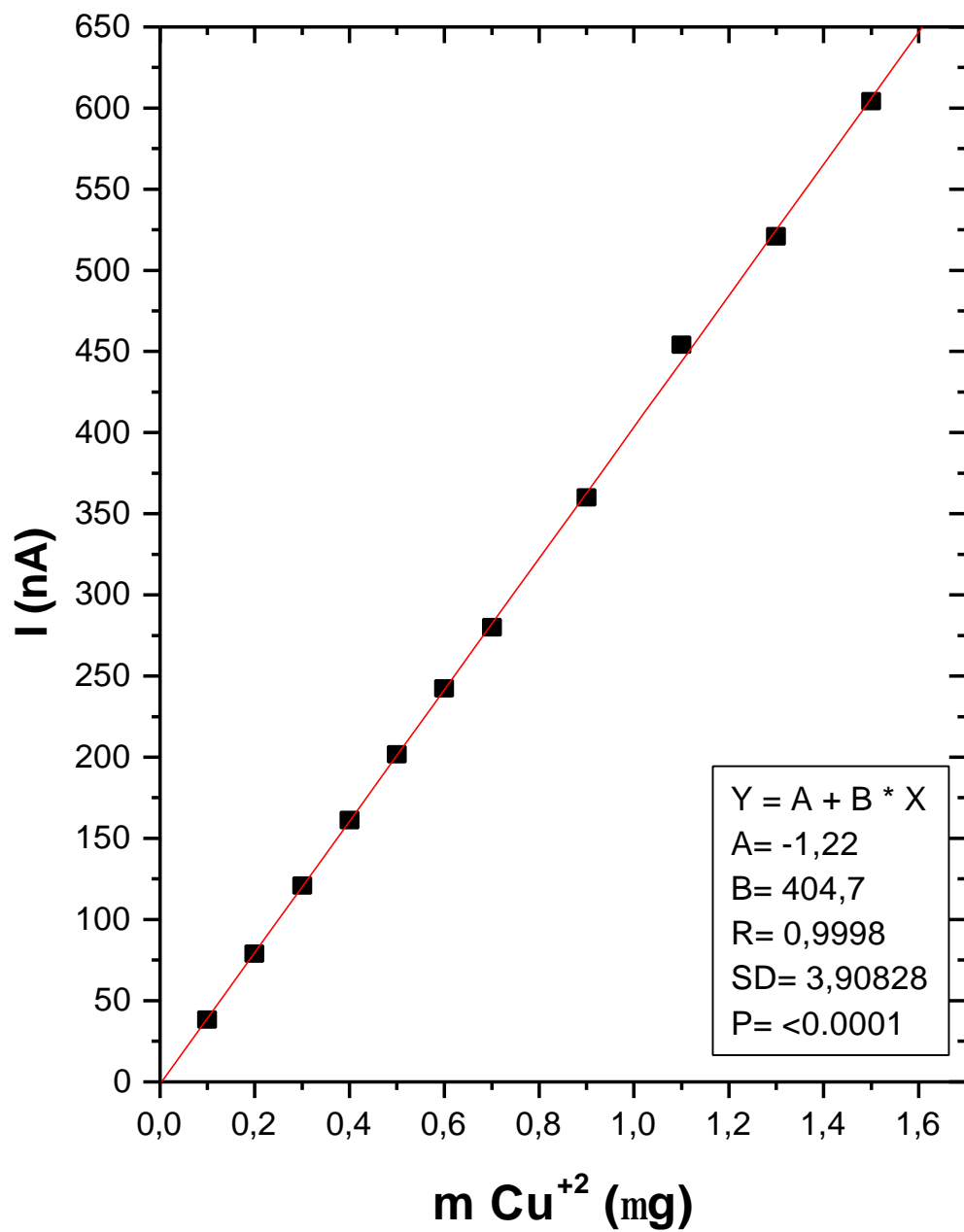


Figura 70- Curva para adições crescentes de 10 μ L de uma solução de cobre 10 mg L⁻¹.

5. RESUMO E CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo a determinação da capacidade de complexação da matéria orgânica presente em águas do Ribeirão São Bartolomeu, município de Viçosa - MG. As amostras foram coletadas ao longo do curso do ribeirão, e posteriormente, foram determinados os valores de DQO e de cobre, pH, temperatura, condutividade, teor de oxigênio dissolvido, capacidade de complexação, constante de estabilidade condicional e concentração de ligantes.

As substâncias húmicas são capazes de formar complexos com metais pesados, podendo com isso, ser utilizadas em processos de controle ambiental. A complexação de metais pesados torna estas espécies químicas menos tóxicas do que as formas não complexadas.

No início do trabalho, foram feitas várias titulações voltamétricas para se estudar quais as melhores condições e parâmetros a serem usados nas investigações sobre a formação de complexos entre metais e a matéria orgânica existente em águas naturais. Foram determinados fatores, como volumes e concentrações de amostras e titulantes a serem usados. As adições durante uma titulação devem ser tais que, ao final da titulação, haja um excesso de titulante, mas no início, devem ser adicionadas quantidades pequenas do íon metálico para melhor visualização do processo de complexação. Um outro fator é que as titulações consomem um tempo grande e por isso um número maior de adições não deve ser usado.

A necessidade do uso de solução tampão para manter o pH em um valor desejado, bem como para o controle da força iônica do meio, também foi verificada. Os tempos de equilíbrio e de deposição têm grande influência nos parâmetros de complexação, devendo ser utilizados tempos suficientes para uma completa complexação dos sítios de ligação das macromoléculas e para uma posterior deposição de todo o metal livre em solução. Tempos maiores, porém, não são permitidos por favorecerem processos de labilidade química ou de sorção da matéria orgânica na superfície do eletrodo, bem como por aumentarem o tempo de análise.

As amostras foram inicialmente submetidas a um processo de filtração para evitar erros devido à adsorção de Langmuir. Estas amostras apresentaram valores típicos

de pH, temperatura e condutividade, para águas naturais. As quantidades de íons Cu(II), inicialmente presentes nas amostras, eram bem pequenas.

As capacidades de complexação, constantes de estabilidade condicionais e concentração de ligantes foram determinadas através de titulações, usando íons Cu(II) como titulante. Este metal apresenta a mais alta constante de estabilidade em complexos com matéria orgânica. Geralmente, a capacidade de complexação pode ser determinada com precisão mais alta que a constante de estabilidade. A constante de estabilidade do complexo metal-matéria orgânica é condicional e depende de determinados parâmetros da amostra como valores de pH fixo, força iônica, composição do íon principal e concentração de metais competidores, não sendo, portanto, verdadeiras constantes termodinâmicas, e por isso somente são aplicáveis nas condições utilizadas na titulação. A concentração de ligante também é uma medida condicional.

As determinações das capacidades de complexação, das constantes de estabilidade e das concentrações de ligantes das águas do Ribeirão São Bartolomeu apresentaram valores normalmente encontrados para águas doces.

A técnica escolhida foi a voltametria de redissolução anódica no modo de pulso diferencial, por ser uma técnica sensível que permite a determinação quantitativa das várias espécies presentes, apresentando alta sensibilidade, boa precisão e possibilidade de determinação simultânea de dois ou mais metais em solução. A voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial apresenta, porém, problemas devido à dissociação cinética de complexos lábeis dentro da camada de difusão perto do eletrodo de mercúrio durante as titulações, gerando resultados com uma superestimação das concentrações de íons metálicos livres. Esta superestimação dependerá do coeficiente de dissociação do complexo, da concentração de ligante, da taxa constante de transferência, bem como do tempo de deposição. Uma das desvantagens que a técnica de DPASV apresenta é a de determinar a concentração tanto de espécies metálicas livres, como das provenientes da dissociação do complexo.

Nas titulações voltamétricas, foi utilizado o aparelho voltamétrico PAR da EG&G, modelo 384B, que é hoje um aparelho considerado, sob o ponto de vista da parte computacional interna, obsoleto; porém, associado a um microcomputador permitiu análises rápidas e eficientes. Com o uso de um microcomputador o processo de obtenção dos voltamogramas é mais rápido, oferecendo condições de obter o máximo de informação possível de um voltamograma para uma análise.

Visando um melhor desempenho do polarógrafo, foi desenvolvido um algoritmo para gerenciamento e aquisição de dados, utilizando a linguagem VisualBasic 5.0. Este novo programa possibilitou a migração de todo o processo computacional para as plataformas Windows 9x, 32-bit, que apresentam facilidades de uso e melhor confiabilidade em relação ao ambiente de 16-bit, do D.O.S. Este software possibilitou tornar a linguagem utilizada em uma mais próxima do usuário.

O sistema de análise desenvolvido, ainda, oferece uma grande desvantagem que é o fato de não podermos adquirir os polarogramas em tempo real, o que poderia diminuir bastante o tempo de trabalho. Outra desvantagem está no fato do aparelho utilizar um sistema de formatação dos disquetes de 5 ¼” em um padrão já em desuso e dificilmente encontrável, o que torna impossível a sua reprodução em caso de danos.

6. PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Além das determinações voltamétricas que foram realizadas neste trabalho, é de interesse que se façam novas pesquisas sobre a capacidade de complexação de amostras naturais, como verificação da capacidade de complexação da fração húmica da matéria orgânica, sendo necessário, para isso, o uso de métodos de extração.

Também devem ser realizadas investigações sobre os diferentes parâmetros que interferem nos valores das constantes de estabilidade dos complexos formados, como os aspectos referentes à labilidade eletroquímica e à sorção de compostos orgânicos na superfície do eletrodo, bem como todos os fatores que influenciam nestes processos.

A técnica utilizada para verificação das constantes faz uso do método de regressão linear que não é de todo apropriado. Outras técnicas de ajuste poderiam ser consideradas.

A técnica de voltametria de redissolução catódica, que pode eventualmente ser utilizada, é essencialmente uma técnica de equilíbrio, e por isso, não está frequentemente sujeita a problemas de dissociação cinética, encontrada em estudos por voltametria de redissolução anódica.

Neste trabalho, foi utilizado o metal cobre, entretanto outros metais podem ser usados para verificação das capacidades de complexação com a matéria orgânica existente em ambientes aquáticos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACEBAL, S. R. A. **Otimização do método de voltametria de redissolução anódica para determinação de Pb em água do mar e aplicação deste método à análise de algumas amostras da Baía de Guanabara.** Rio de Janeiro: PUC-RJ, 1980. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 1980.
- ALBRECHT, B., WIEGAND, W. e BROWN, D. **QuickBASIC guia do usuário Versão 4.5.** São Paulo: MAKRON Books do Brasil Editora Ltda, 1991. 225 p.
- ALLEN, H. E., HANSEN, D. J. The importance of chemical speciation to water quality criteria. **Water Environ. Res.**, 68(1), 42-54, 1996.
- ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils.** New York, John Wiley e Sons, 1993. 339p.
- ALVES, W. L. **Compostagem e vermicompostagem no tratamento de lixo urbano.** Jaboticabal: Unesp, p. 47, 1980.
- ANDRADE, W. O. **Estudo das potencialidades das turfas de Jacarepaguá como material concentrador de íons metálicos e algumas de suas características geoquímicas.** Rio de Janeiro: PUC-RJ, 1986. 141 p. Tese (Doutorado em Química) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 1986.
- APTE, S. C., GARDNER, M. J., RAVENSCROFT J. E. An evaluation of voltammetric titration procedures for the determination of trace metal complexation in natural waters by use of computer simulation. **Anal. Chim. Acta**, 212, 1-21, 1988.
- BAUER, H. H. **Electronics: modern ideas concerning electrode reactions.** Stuttgart: Thieme, 1972.

- BENITES, V. M. **Caracterização química e espectroscópica da matéria orgânica e suas relações com a gênese de solos da Serra do Brigadeiro, Zona da Mata Mineira**. Viçosa: UFV, 1998. 139p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, 1998.
- BERDAGUE, C. S, GOMES, E. C. Percepção ambiental: a cidade x seu rio. In: X Simpósio de Iniciação Científica da UFV, 2000, Viçosa. **Anais...** Universidade Federal de Viçosa, 2000.
- BERG, C. M. G. Potentials and potentialities of cathodic stripping voltammetry of trace elements in natural waters. **Anal. Chim. Acta**, v. 250, n. 1, p. 265, 1991.
- BETTERIDGE, D., MACKISON, R., MOTTERSHEAD, C. M., TAYLOR, A. F., WADE, A. P. Development of expert system for the selection of sample point for moisture analysis. **Analytical Chemistry**, (60): 1534-1539, 1988.
- BEVERIDGE, A., PICKERING, W. F. **Water Air Soil Poll.**, 14, 171, 1980.
- BOND, A. M., **Modern polarographic methods in analytical chemistry**. New York: Marcel Dekker Inc., 1980. 528 p.
- BRUNS, R. e FAIGLE, J. F. G. Quimiometria. **Química Nova**, v. 8, n. 2, p. 84-99, 1985.
- BUFFLE, J. **Complexation reactions in aquatic systems: an analytical approach**. Chichester: Ellis Horwood Ltda., 1990.
- BUFFLE, J., TESSIER, A., HAERDI, W., In: C. J. M. Kramer, J. C. Duinker (Eds.), **Complexation of trace metals in natural waters**. Martinus Nijhoff, The Hague, p. 310, 1984.
- BUGARIN, M. G., MOTA, A. M., GONÇALVES, M. L. S. **Anal. Chim. Acta**, 294, p. 271, 1994.

- BUTLER, B. I., SCHOONEN, M. A. A., RICKARD, D. T. Removal of dissolved oxygen from water: A comparison of four common techniques. **Talanta**, 41(2): 211-215, 1994.
- CABANILLAS, A. G., DIAZ, T. G., MANSILL, E. A., LOPEZ, F. S. Resolution of ternary mixtures of nitrofurantoin, furazolidone e squares analysis to the differential pulse polarographic signals. **Talanta**, 41 (11): 1821-1832, 1994.
- CAMPBELL, P. G. C., BISSON, M., GAGNÉ, R., TESSLER, A. Critical evaluation of the copper (II) solubilization method for the determination of the complexation capacity of natural waters. **Analytical Chemistry**, vol. 49, n. 14, 1977.
- CARTER, R. J., HOXEY A., VERHEYEN, T. V. Complexation capacity of sediment humic acids as a function of extraction technique. **The science of the total environment**, 125, p. 25- 31, 1992.
- COKER, E. G., MATTHEWS, P. J. Metals in sewage sludge and their potential effects in agriculture. **Wat. Sci. Technol**, v. 15, n. 1, p. 209-225, 1983.
- COSTA, E. D. **Adsorção e competição de alguns metais por ácidos húmicos extraídos de latossolo húmico da Região de Araponga, Minas Gerais**. Viçosa, MG: UFV, 1991. 70 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, 1991.
- CRAIG, J. C. **Microsoft Visual Basic versão 3**. MAKRON Books do Brasil Editora Ltda., São Paulo, 1994. 520p.
- DAVEY, E. W., MORGAN, M. J., ERICKSON, S. J. **Limnol. Oceanogr.**, 18, 993-997 (1973).
- DICK, D. P., BURBA, P. e HERZOG, H. Influence of extractant and soil type on molecular characteristics of humic substances from two brazilian soils. **J. Bras. Chem. Soc.**, v.10, p.140-145, 1999.

- DONAT J. R., LAO K. A., BRULAND K. W. Speciation of dissolved copper and nickel in south San Francisco bay: a multi-method approach. **Anal. Chim. Acta**, 284, 547-571, 1994.
- DRODZ, J. Physico-chemical properties of humic acids isolated from different soils (273-278). IN: SENESI, N. e MIANO, T. M. Humic substances in the global environment e implications on human health. **Elsevier Science**, Amsterdam, 1994. 1368p.
- EG&PARC, **Model 384B - Polarographic Analyser Instruction Manual**, Princeton, 1988.
- EG&G PARC, Deaeration ... Why and How, **Application Note D-2**. 1980.
- ESTEBAN, M. e CASANSSAS, E. Stripping electroanalytical techniques in environmental analysis. **Analytical Chemistry**, 13(3): 110-117, 1994.
- EWING, G. W. **Métodos instrumentais de análise química**. Editora Edgard Blücher, São Paulo, p. 231-263, 1972.
- FELBECK, G. T. Structural chemistry of soil humic substances. **Advances in Agronomy**, 17: 327-386, 1965.
- FENNEMA, B. D. J. R., FORSTER, R. J., VOZ, J. G., HUGHES, G., DIAMOND, D. Obtaining and processing data from laboratory instruments. **Analytical Chemistry**, 12(1): 1-3, 1993.
- FERNANDES, M. M. **Caracterização de solos e uso atual empregando aerofotos não-convencionais nas sub-bacias Marengo, Palmital e Sifibar - Rio Turvo Sujo, MG**. Viçosa, MG: UFV, 1996. 107 p. Dissertação (Mestrado em Solos e nutrição de plantas) - Universidade Federal de Viçosa, 1996.

- FIGURA, P., McDUFFLE, B. Use of chelex resin for determination of labile trace metal fractions in aqueous ligand media and comparison of the method with anodic stripping voltammetry. **Analytical Chemistry**, v. 51, n. 1, January, 1979.
- FORSTNER, U., WITTMANN, G. T. W. **Metal pollution in the aquatic environment**. 2nd., Ed. Berlin, Springer-Verlag, 1981. 488p.
- FRANCO, I. A. L. **Extração e caracterização de uma nova fração húmica da matéria orgânica e do solo**. Viçosa, MG: UFV, 1991. 60 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, 1991.
- FREIXO, A. A., CUNHA, T. J. F., MACHADO, P. L. e CONCEIÇÃO, M. Estudo comparativo de extratores químicos de substâncias húmicas em um latossolo roxo sob floresta tropical. IN: 2º Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas, São Carlos, 1997. **Anais**. São Carlos CNPDIA, 1997.
- FUKUSHIMA, M., TANAKA, S. e NAKAMURA, H., ITO, S. Acid-base characterization of molecular weight fractionated humic acid. **Talanta**, v.43, p. 383-390, 1996.
- GARCIA, C., HERNANDEZ, T., COSTA, F. The influence of composting and naturation process on the heavy metal extractability from some organic wastes. **Biol. Wast.**, 31: 291-301, 1990.
- GUY, R. D., CHAKRABARTI, C. L. Studies of metal-organic interactions in model systems pertaining to natural waters. **Can. J. Chem.**, 54: 2600-2611, 1976.
- GUIMARÃES, C. R. **Avaliação das características físico-químicas de ácidos húmicos em diferentes etapas da vermicompostagem, através de técnicas quimiométricas de reconhecimento de padrões**. Viçosa, MG: UFV, 2000. 165 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, 2000.

- GONÇALVES, M. L. S. Voltammetric methods for distinguishing between dissolved and particulate metal ion concentrations in the presence of hydrous oxides. A case study on lead(II). **Environ. Sci. Technol.**, 19, p. 141-146, 1985.
- HARO, C., BERBEL, F., DÍAZ-CRUZ, J., ARIÑO, C., ESTEBAN, M. Voltammetric metal speciation in mixtures of inert and labile macromolecular complexes at any ligand-to-metal ratio: differential pulse polarographic study of the Zn(II)-nitrilotriacetate-polymethacrylate system. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 462, p. 157-173, 1999.
- HART, B. T. Trace metal complexing capacity of natural waters: a review. **Environ. Technol. Lett.**, 2, p. 95-110, 1981.
- HANCK, H. W., DILLARD, J. W. Determination of the complexation capacity of natural waters by Co(III) complexation. **Analyt. Chem.**, 49, p. 404-409, 1977.
- HATCHER, P. G. Geochemistry of humin. IN: AIKEN et al., **Humic Substances in Soil, Sediment and Water: geochemistry, isolation and characterization**. New York. John Wiley & Sons, 1985. 692p.
- HAYES, M. H. B., MACCARTHY, P. e MALCOLM, R. L. The search for structure: setting the scene. In: HAYES, M.H.B. et al. (Ed) **Humic substances II: In search of structure**. Chichester: John Wiley, 1989. 764p.
- HERING, J. G., MOREL, F. M. M. Humic acid complexation of calcium and copper. **Environ. Sci & Technol**, 22: 1234 - 1237, 1988.
- HEYROVSKY, M., VAVRICKA, S. Electroreduction of molecular oxygen in one 4-electron step on mercury. **J. Electroanal. Chem.**, v. 353, p. 335-340, 1993.
- HIRAIDE, M. Heavy metals complexed with humic substances in fresh water. **Analytical Sciences**, v. 8, August, 1992.

- HOYLE, W. C., THORPE, T. M. XCVII. Pulse Polarography: A series of Student Experiments. **Journal of Chemical Education**, v. 55, p. A 229, May, 1978.
- JARDIM, W. F. Metais pesados um dano irreparável. **R. Bras. Tecnol.**, 14(2): 41-5, 1983.
- JORDÃO, C. P., COSTA, E. D., BRUNE, W., GOULART A. T. **Quím. Nova**, 16, 517, 1993.
- JORDÃO, C. P., PEREIRA, J. L., GOUVEIA, L. C., PEREIRA, J. C. Contaminação de sedimentos fluviais por metais pesados nas proximidades de uma indústria metalúrgica de Minas Gerais. **Geoch. Bras.**, 7(1): 9-15, 1990.
- JORDÃO, C. P. **Chemical availability of heavy metals in aquatic environmental**. Bristol, 1983. 226 p. Tese (Doutorado) - University of Bristol, 1983.
- JORDÃO, C. P. Interação de Cd, Cu, Pb e Zn com ácidos húmicos extraídos de turfa. **Revista Ceres**, 37(209): 72-84, 1990.
- JIN, L., GOGAN, N. J. Copper complexing capacities of freshwaters by adsorptive cathodic stripping voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, 412, p. 77-88, 2000.
- KELLER, H. R. et al. Simulations of analytical processes using visual basic. **Analytical Chemistry**, 11(4): 131-133, 1992.
- KLÖCKING, R. **Humic substances in the global environment and implications on human health**. Ed: Senesi, N., Miano, T. M. **Elsevier Science B. V.**, p. 1242-1257, 1994.
- LAMIN, S. S. M. **Caracterização de vermicomposto de esterco bovino e estudo da adsorção competitiva de cádmio, cobre, chumbo e zinco**. Viçosa, MG: UFV, 1995. 121 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, 1995.

- LAMIN, S. S., JORDÃO, C. P., PEREIRA, J. L. Caracterização química e físico-química de vermicomposto de esterco bovino e avaliação da adsorção competitiva por cádmio e chumbo. **Química Nova**, v.19, n. 5, 1996.
- LANDGRAF, M. D., ALVES, M. R., SILVA, S. C., REZENDE, M. O. O. Caracterização de ácidos húmicos de vermicomposto de esterco bovino compostado durante 3 e 6 meses. **Química Nova**, v. 22, n. 4, 1999.
- LANDGRAF, M. D., SILVA, S. C., REZENDE, M. O. O. Mechanism of metribuzin herbicide sorption by humic acid samples from peat and vermicompost. **Analytica Chimica Acta**, v. 368, p. 155-164, 1998.
- LUBAL, P., FETSCH, D., IROKÝ, D., LUBALOVÁ, M., ENKÝR, J. e HAVEL, J. Potentiometric and spectroscopic study of uranyl complexation with humic acids, **Talanta**, v. 51, p. 977- 991, 2000.
- LUBAL, P., SIROKY, D., FETSCH, D. e HAVEL, J., The acidobasic and complexation properties of humic acids study of complexation of Czech humic acids with metal ions, **Talanta**, v. 47, p. 401-412, 1998.
- MacCARTHY, P., MALCOM, R. L. CLAPP, C. E. e BLOOM, P. R. An introduction to soil humic substances. IN: Humic substances in soil e crop sciences: selected readings. **Am. Soc. Agron.**, Chicago, 1990. 281p.
- MANTOURA, R. F. C., DICKSON, A., RILEY J. P. The complexation of metals with humic materials in natural waters. **Estuar. Coast. Mar. Sci.**, 6: 387-408, 1978.
- MAYRINK, M. I. C. B. **Avaliação voltamétrica de metais pesados através de calibração multivariada**. Viçosa, MG: UFV, 1999. 133 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, 1999.
- MEITES, I. "Polarographic Techniques", 2^a Ed., Interscience Publishers, New York, 1965.

- MILLER L. A., BRULAND K. W. Competitive equilibration techniques for determining transition metal speciation in natural waters: evaluation using model data. **Anal. Chim. Acta**, 343, p. 161-181, 1997.
- MORRISON, G. M. P., FLORENCE T. M. Comparison of physico-chemical speciation procedures with metal toxicity to *Chlorella Pyrenoidosa*. Copper complexation capacity. **Electroanalysis**, 1, p. 107-112, 1989.
- MOTA, A. M., BUFFLE, J., KOUNAVES, S. P., GONÇALVES, M. L., **ANAL. Chim. Acta**, 172, 13, 1985.
- NEVADO, J. J. B., FLORES, R. Use of a data treatment software for the resolution of overlapping differential pulse polarographic peaks. **Analytical Chemistry**, 342: 273-275, 1992
- NICOLA, S. H. A. **Determinação de cobre, chumbo, cádmio e zinco por voltametria de redissolução anódica - pulso diferencial: estudo de uma metodologia visando a aplicação em amostra de solo**. São Paulo: USP, 1992. 84 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo, 1992.
- NUNES, E. **Microsoft VisualBasic versão 4.0**. MAKRON Books do Brasil Editora Ltda., São Paulo, 1996.
- NÜRNBERG, H. W. Applications and potentialities of voltammetry in environmental chemistry of ecotoxic metals. In: **Electrochemistry in research and Development** (Edited by Kalvoda R. and Parsons R.), p. 121- 150. Plenum Press, N. Y., 1985.
- OHARA, A. K. **Elaboração de procedimento para determinação de urânio por voltametria adsortiva com redissolução catódica**. Rio de Janeiro: PUC-RJ, 1990. Dissertação (Mestrado em Química) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 1990.

- O'HAVER, T. C. An introduction to signal processing in chemical measurement. **Journal of Chemical Education**, 68 (6): 147-150, 1991.
- OSTERYOUNG, J. Pulse voltammetry. **Journal of Chemical Education**, 60(4): 296-298, 1983.
- PANELI, M. G., VOUGARAPOULOS, A. Applications of adsorptive stripping voltammetry in the determination of trace and ultratrace metals. **Electroanalysis**, 5, p. 355, 1993.
- PARDO, R., BARRADO, E., VEGA, M., DEBAN, L., TASCÓN, M. L. Voltammetric complexation capacity of waters of the Pisuerga River. **Wat. Res.**, v. 28, n. 10, p. 2139-2146, 1994.
- PEREIRA, J. C. **Avaliação da contaminação do meio ambiente por metais pesados na região do vale do aço (MG)**. Viçosa, MG: UFV, 1995. 117 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, 1995.
- PESAVENTO M., ALBERTI, G. Determination of the complexing properties of drinking waters toward copper (II) and aluminium (III) by ligand titration. **Wat. Res.**, v. 34, n. 18, p. 4482-4492, 2000.
- PINHEIRO, J. P., MOTA, A. M., SIMÕES GONÇALVES, M. L., Van LEEUWEN H. P. The pH effect in the diffusion coefficient of humic matter: influence in speciation studies using voltammetric techniques. **Physicochemical and Engineering Aspects**, 137, p. 165-170, 1998.
- PINHEIRO, J. P., MOTA, A. M., SIMÕES GONÇALVES, M. L. Complexation study of humic acids with cadmium (II) and lead (II). **Analytica Chimica Acta**, 284, p. 525-537, 1994.

- PIZETA, I., BRANICA, M. Simulation and fitting of anodic stripping voltammetry data for determination of the metal complexing capacity. **Analytica Chimica Acta**, 351, p. 73-82, 1997.
- PIZETA, I., BRANICA, M. Computer automation of polarographic analyzer par 384b and development of specific implementation software. **J. Electroanal. Chem.**, 250: 293-299, 1988.
- PRESA, M. J. R., CATOGGIO, J. A., POSADAS, D., TUCCERI, R. I. Determination of the complexation capacity. Electrochemical lability in the absence of excess of ligand. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 432, p. 229-235, 1997.
- QIANG, T., XIAO-QUAN, S., ZHEMING, N., **Fresenius J. Anal. Chem.**, 347, 330, 1993.
- RUISÁNCHEZ, I., LARRECHI, M. S., RIUS, F. X. Computer-Aided voltammetric method development employing a knowledge-based expert system. **Analytical Chemistry**, 11(4): 135-142, 1992.
- RUZIC, I. Theoretical aspect of the direct titration of natural waters and its information yield for trace metal speciation. **Anal. Chim. Acta**, 140p., 99-113, 1982.
- SCARANO, G., BRAMANTI, E. Voltammetric behavior of marine hydrophobic copper complexes: effect of adsorption processes at a mercury electrode. **Anal Chim Acta**, 277: 137-144, 1993.
- SCHNITZER, M., KODAMA, H., RIPMEESTER J. A. Determination of the aromaticity of humic substances by x-ray diffraction analysis. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v. 55, p. 745-750, 1991.
- SCHNITZER, M., SCHULTEN, H. R. The analysis of soil organic matter by pyrolysis-fiedl ionization mass spectrometry. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, Madison, v.56, p.1811-1817, 1992.

- SCHNITZER, M. Soil organic matter. Amsterdam, **Elsevier Sci**, 319 p., 1986.
- SCHULTEN, H. R. The three-dimensional structure of humic substances and soil organic matter studied by computational analytical chemistry. **Fresenius J. Anal. Chem**, v. 351, p. 62-73, 1995.
- SCHULTEN, H. R, SCHNITZER, M. Chemical model structures for soil organic matter and soils. **Soil Science**, v. 162, p. 115-130, 1997.
- SHUMAN, M. S., WOODWARD, G. P., **Jr. Anal. Chem.**, 45, p. 2032-2035, 1973.
- SHUMAN, M. S., WOODWARD, G. P. Stability constants of copper-organic chelates in aquatic samples. **Environ. Sci. Technol.**, 11: 809-813, 1977.
- SIQUEIRA, J. O. **Biotecnologia do solo. Fundamentos e perspectivas**. Brasília, MEC, ABEAS/Lavras, ESAL, FAEDE, 1988. 235p.
- SMIES, M. Biological aspects of trace element speciation in the aquatic environment. In: **Trace Element Speciation in Surface Waters** (Edited by Leppard G. G.), p. 177-194. Plenum Press, N. Y., 1983.
- STANGELAND, L. J., ANJO, D. M. An MS-DOS microcomputer controlled titration system. **Journal of Chemical Education**, Tempe, v. 69, n. 4, p. 296-304, april, 1992.
- STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1982. 443p.
- STUMM, W., MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry; an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters**. New York, John Wiley & Sons, 1981. 233 p.
- SOARES, J. P., TAKIYAMA L. R., GRASSI, M. T. Determinação da capacidade de complexação do cobre pelas águas do Rio Itapecuru - São Luiz, MA - nos períodos chuvosos e seco. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE

- QUÍMICA, 23, 2000, Poços de Caldas. **Anais...** v. 3. Sociedade Brasileira de Química, 2000.
- TAN, K. H. **“Principles of Soil Chemistry”**. Marcel Dekker Inc.: New York, 1992.
- TAO, S., CHEN, J. S., TANG, F. **Environ. Technol. Lett.**, 8, p. 433-440, 1987.
- TAVARES, T. M., CARVALHO, F. M. Avaliação da exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano. **Química Nova**, v. 15, n. 2, p. 147-153, 1992.
- TUROCZY, N. J., SHERWOOD, J. E. Modification of the Van den Berg/Ruzic method for the investigation of complexation parameters of natural waters. **Analytica Chimica Acta**, 354, p. 15-21, 1997.
- VAN DEN BERG, C. M. G., DONAT J. Determination and data evaluation of copper complexation by organic ligands in sea water using cathodic stripping voltammetry at various detection windows. **Anal Chim Acta**, 257: 281-291, 1992.
- VILLANI, F. T. **“Estudo e avaliação de métodos químicos para determinar o grau de maturação dos compostos orgânicos do lixo urbano domiciliar”**. Viçosa, MG: UFV, 1994. 157 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, 1994.
- VOGEL, A. I. **Análise Química Quantitativa**. Quinta edição. Editora Guanabara Koogan S. A., 1992.
- VARNEY, M. S., TURNER, D. R., WHITFIELD, M., MANTOURA, R. F. C., 1984. KRAMER, C. J. M., DUINKER J. C. (Ed.). **Complexation of trace metals in natural waters**. Martinus Nijhoff, The Hague, 1984.
- WANG, J. **Stripping analysis principles, instrumentation and applications**. Flórida, USA, 160p. 1985.

WITTER, A. E., MABURY, S. A., JONES, A. D. Copper (II) complexation in northern California rice field waters: an investigation using differential pulse anodic and cathodic stripping voltammetry. **The Science of the Total Environment**, 212, p. 21-37, 1998.

APÊNDICES

APÊNDICE A

Métodos eletroanalíticos

Os métodos eletroanalíticos podem ser definidos como aqueles em que as respostas elétricas do sistema químico da amostra são medidas. Os métodos envolvem: eletrólito, sistema químico capaz de conduzir corrente; circuito externo, usado para aplicar e para medir sinais elétricos (correntes, voltagens); e os eletrodos, condutores que servem para contato entre o sistema medido e o eletrólito (BAUER, 1972). Eletrodos são classificados em ânodos e cátodos. No ânodo ocorrem as reações de oxidação e no cátodo as de redução.

Processos faradâicos e não-faradâicos

Dois tipos de processos ocorrem em medidas eletroanalíticas. Um deles é onde ocorre a transferência de carga através da superfície da solução do eletrólito. Nestes processos ocorrem oxidações ou reduções, eles são governados pelas leis de Faraday e são chamados processos faradâicos.

Outro tipo é aqueles em que as condições do eletrodo podem estar em uma região de potencial onde reações de transferência de cargas não ocorrem porque elas são termodinamicamente ou cineticamente desfavorecidas. Entretanto, alguns processos de adsorção podem ocorrer e a estrutura da superfície da solução do eletrodo pode mudar, causando cargas transitórias na corrente ou no potencial. Estes processos são chamados não-faradâicos.

Processos de transferência de massa da solução para o eletrodo

Em geral, espécies químicas são transportadas em solução por um ou mais processos, conceitualmente distintos, como: migração, convecção ou difusão.

Migração elétrica é o movimento de substâncias carregadas em um gradiente elétrico; como resultado uma força é exercida sobre as partículas carregadas por um campo elétrico. Isto pode ser visto como resultado da atração elétrica de, por exemplo,

um íon carregado positivamente para uma superfície de eletrodo carregado negativamente ou, alternativamente, repulsão de um eletrodo carregado positivamente. Em quase todos os métodos eletroquímicos de análises, efeitos de migração não apresentam nenhum propósito útil e esta pode ser evitada pelo uso de eletrólito suporte que, transportando a maior parte da corrente evita que os íons da amostra se movam devido a este fenômeno.

Convecção significa, essencialmente, o transporte de massa do material eletroativo para o eletrodo pelo movimento físico total (fluido) ou fluxo hidrodinâmico da solução. Geralmente, fluxos ou fluidos acontecem por causa da convecção natural (causada pelos gradientes de densidade) ou forças de convecção (normalmente causadas por redissolução de algum tipo). A convecção pode ser evitada pela não agitação da solução em análise.

Transferência de massa por difusão é o transporte natural ou movimento de uma substância sobre a influência de um gradiente químico potencial, quer dizer, devido a um gradiente de concentração; substâncias movem de regiões de altas concentrações para regiões de baixas concentrações, minimizando ou eliminando diferenças de concentrações. Dos três processos, o de difusão é o único desejável. O efeito da difusão sobre a reação no eletrodo é que após certo tempo há um gradiente de concentração ao redor do eletrodo. E assim, a difusão é a única responsável pela aproximação dos íons à superfície do eletrodo, sendo também o modo de transporte de massa mais estudado.

O coeficiente de difusão “D” é constante para uma dada substância sobre específicas condições (temperatura, natureza do eletrólito e concentração), desde que um gradiente de concentração seja estabelecido assim que qualquer eletrólise aconteça.

Considere um eletrodo de área fixa imerso em uma solução que contém espécies eletroativas e um eletrólito suporte. Inicialmente, a composição da solução é uniforme. Quando um potencial para causar uma reação faradáica é aplicado, essas partículas das espécies eletroativas na imediata proximidade do eletrodo sofrem reação. Então, a taxa de reação e, conseqüentemente, a magnitude da corrente dependem da taxa, a qual as espécies eletroativas difundem-se à superfície do eletrodo. O gradiente de concentração é o primeiro passo e a camada de difusão da solução (δ) está pequena; com o tempo, as densidades de camada de difusão aumentam. Como resultado, uma grande corrente segue quando o primeiro potencial é aplicado e a magnitude da corrente diminui com o tempo. Soluções da equação de difusão conduzem a relação:

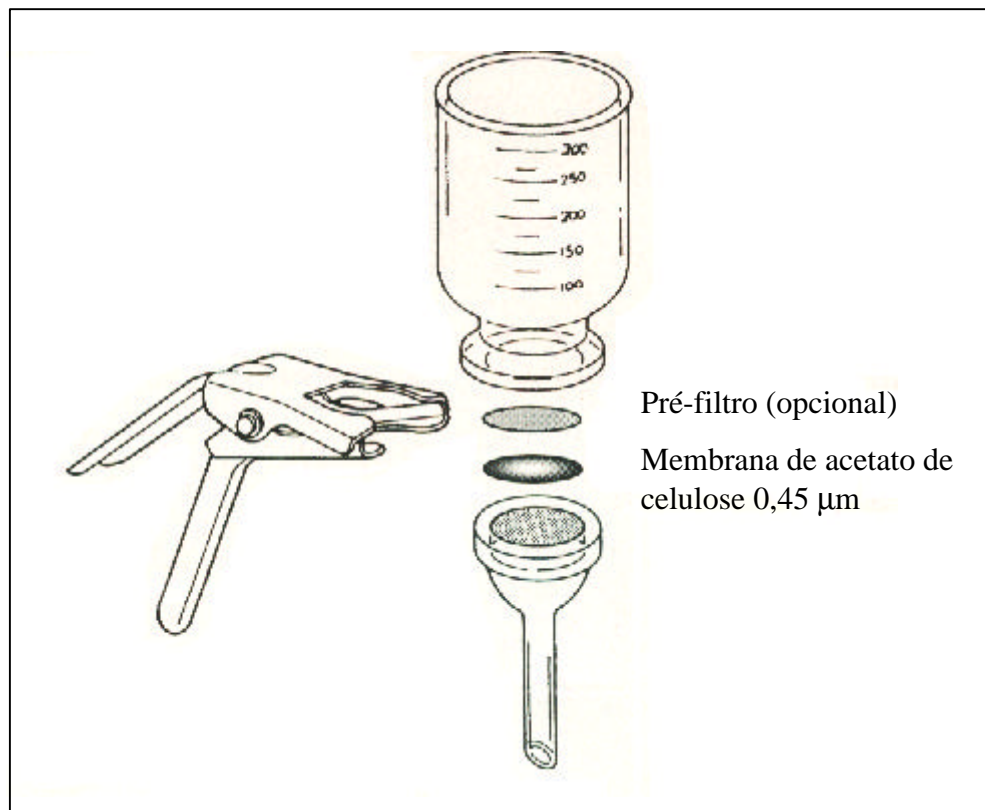
$$i(t) = \frac{nFAD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}}$$

Em que $i(t)$ é a corrente com tempo t , n é o número de elétrons envolvidos no processo eletroquímico, A é a área do eletrodo, c é a concentração das espécies eletroativas, t é o tempo e F é a constante de Faraday.

Além das correntes devido aos fenômenos de difusão, convecção e migração, tem-se as correntes: residual (corrente capacitiva); de adsorção e cinéticas (processos que antecedem a troca de elétrons na superfície do eletrodo pela espécie a ser determinada). Para que as técnicas voltamétricas constituam métodos quantitativos, é necessário a eliminação de cada uma destas correntes de interferência ou deve ser feita uma correção.

APÊNDICE B

**Equipamento para filtração SARTORIUS, modelo D-3400,
com membrana de acetato de celulose 0,45 μm .**



APÊNDICE C

Programa em VisualBasic para gerenciamento e aquisição de dados do polarógrafo M384B

Attribute VB_Name = "MdlPolar"

Option Explicit

Public TempoI As Long

Public Tec As Variant

Public Param(0 To 9) As Variant

Public Config(0 To 15) As Variant

Public Volt() As Variant

Public VerifArq As String

Public Tipo As Integer

Public NPad As Variant

Public Grava As Variant

Public Pos As Integer

Public Amp() As Variant

Public Ler1 As Variant

Public Ler2 As Variant

Public LocalArq As String

Public Graph() As Variant

Public Abrir As Boolean

Public RetDir As String

Public Pasta As String

Public LenBuf As Variant

Public Ler As Variant

Public Dados As Variant

Public Cabeça As Variant

Public ProgPasta As String

```
Public I As Variant
Public J As Variant
Public K As Variant
Public L As Variant
Public M As Variant
Public LocalDat As String
Public LocalDatS As String
Public LocalDatL
Public CodBox As Integer
```

```
Public Sub Sair()
    CodBox = MsgBox("Você tem certeza que deseja sair do programa?", 36,
"Automação do Polarógrafo 384B")
    If CodBox = 6 Then
        End
    End If
End Sub
```

```
Public Function Analise()
    TempoI = Timer
    Do While Timer < TempoI + 0.7
        DoEvents
    Loop

    Select Case Tipo
        Case 1
            FrmPrincipal.MSComm1.Output = "d"
            DoEvents
            Call Analise2
        Case 2
            K = K + 1
            FrmPrincipal.MSComm1.Output = "e"
            DoEvents
```

```

        CodBox = MsgBox("Inserir padrão " & K, 64, "Automação do Polarógrafo
384B")
        Call Analise2
        TempoI = Timer

        Do While Timer < TempoI + 10
            DoEvents
        Loop
        Case 3
            FrmPrincipal.MSComm1.Output = "f"
            DoEvents
            Call Analise2
        End Select
    End Function

```

```

Public Function Analise2()
    FrmGhost.TxtGhost.Text = ""
    FrmGhost.Show

    TempoI = Timer
    Do While Timer < TempoI + 0.7
        DoEvents
    Loop

    FrmPrincipal.MSComm1.Output = "F"
    DoEvents

    FrmPrincipal.MSComm1.Output = "AT" & Chr$(13)
    FrmPrincipal.MSComm1.InBufferCount = 0
    FrmPrincipal.MSComm1.InputLen = 0
    Do While FrmPrincipal.MSComm1.InBufferCount = 0
        DoEvents
    Loop

```

```

Cabeça = FrmPrincipal.MSComm1.Input
DoEvents
FrmGhost.TxtGhost.Text = Cabeça
    FrmPrincipal.MSComm1.InBufferCount = 0
LenBuf = 0
DoEvents
Do
    TempoI = Timer
    LenBuf = FrmPrincipal.MSComm1.InBufferCount
    DoEvents
    Do While Timer < TempoI + 1
        DoEvents
    Loop
Loop Until LenBuf <> 0 And LenBuf = FrmPrincipal.MSComm1.InBufferCount

Dados = FrmPrincipal.MSComm1.Input
DoEvents
FrmGhost.TxtGhost.Text = Dados
Call Arquivo
End Function

Public Function Arquivo()
    I = 0
    Do
        I = I + 1
        ReDim Preserve Volt(1 To I)
        ReDim Preserve Amp(1 To I)
        Volt(I) = Mid(Dados, 21 * (I - 1) + 1, 6)
        Amp(I) = Mid(Dados, 21 * (I - 1) + 10, 7)
    Loop While (21 * (I - 1) + 30) < Len(Dados)
    FrmResult.MSFlexGrid1.Rows = I + 1
    FrmResult.MSFlexGrid1.Row = 0
    FrmResult.MSFlexGrid1.Col = 0

```

```

FrmResult.MSFlexGrid1.Text = "Potencial (V)"
FrmResult.MSFlexGrid1.Col = 1
FrmResult.MSFlexGrid1.Text = "Corrente (nA)"

For J = 1 To I
    FrmResult.MSFlexGrid1.Row = J
    FrmResult.MSFlexGrid1.Col = 0
    FrmResult.MSFlexGrid1.Text = Volt(J)
    FrmResult.MSFlexGrid1.Col = 1
    FrmResult.MSFlexGrid1.Text = Amp(J)
Next J

FrmResult.MSChart1.chartType = VtChChartType2dXY
FrmResult.MSChart1.ColumnCount = 1
FrmResult.MSChart1.Column = 1
ReDim Graph(1 To I, 1 To 2) As Variant
DoEvents

For L = 1 To I
    For M = 1 To 2
        If M = 1 Then
            Graph(L, M) = Val(Volt(L))
        Else
            Graph(L, M) = Val(Amp(L))
        End If
    Next M
Next L
DoEvents

FrmResult.MSChart1.ChartData = Graph
FrmResult.MSChart1.Plot.UniformAxis = False
DoEvents

If Tipo = 2 Then

```

```
    Open (Mid(LocalArq, 1, Len(LocalArq) - 4) & K & ".par") For Output As #1
Else
    Open LocalArq For Output As #1
End If

For J = 1 To I
    Print #1, Volt(J); Chr(vbKeyTab); Amp(J)
Next J
Close #1

For J = 0 To 1
    FrmResult.MSFlexGrid1.ColWidth(J) = 1500
    FrmResult.MSFlexGrid1.ColAlignment(J) = 4
Next J

FrmResult.Show
Unload FrmGhost
End Function
```