

FILIPPE CARNEIRO SOUZA

**OTIMIZAÇÃO DE METODOLOGIA DE DETERMINAÇÃO DE FLUORETO  
EM ÁGUA POTÁVEL EMPREGANDO VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL  
ADSORTIVA COM REDISSOLUÇÃO CATÓDICA**

Dissertação 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  
2019

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

T

S729o  
2019 Souza, Filipe Carneiro, 1990-  
Otimização de metodologia de determinação de fluoreto em água potável empregando voltametria de pulso diferencial adsorptiva com redissolução catódica / Filipe Carneiro Souza. - Viçosa, MG, 2019. xi, 44f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Efraim Lázaro Reis.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.  
Referências bibliográficas: f.42-44.

1. Voltametria. 2. Fluoretos. 3. Lantânio. 4. Pigmentos.  
I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química.  
Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. II. Título.

CDD 22 ed. 543.4

FILIPE CARNEIRO SOUZA

**OTIMIZAÇÃO DE METODOLOGIA DE DETERMINAÇÃO DE FLUORETO  
EM ÁGUA EMPREGANDO VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL  
ADSORTIVA COM REDISSOLUÇÃO CATÓDICA**

Dissertação 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: 19 de julho de 2019

---

César Reis  
(Coorientador)

---

Maria Isabel Cristina Batista Mayrink

---

Efraim Lázaro Reis  
(Orientador)

*“A ciência é, portanto, uma perversão de si mesma,  
a menos que tenha como fim último melhorar a humanidade.”*

Nicola Tesla

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus.

Aos meus pais, Claudio e Arlinda, pela formação da pessoa que sou hoje. Pelos exemplos, incentivos, lutas e sacrifícios.

Ao meu irmão, Mateus, que sempre estará presente comigo, em meu coração e minha memória.

A todos os meus familiares, pelo apoio, às vezes mesmo sem palavras, que sei que cada um me deu.

Aos meus amigos, que fiz em Sete Lagoas, Viçosa ou em qualquer outro lugar, pelos momentos de descontração e alegria que me proporcionaram e me permitiram seguir em frente.

Ao meu orientador, Prof. Efraim Reis, por todos os conselhos, orientações, amizade e principalmente paciência durante essa jornada.

Ao Prof. César, pela ajuda na orientação, sugestões e amizade.

A CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE ABREVIACÕES</b> .....	vi
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	vii
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	ix
<b>RESUMO</b> .....	x
<b>ABSTRACT</b> .....	xi
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1. Objetivos .....	2
1.1.1. Objetivos específicos .....	2
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	3
2.5. Voltametria .....	3
2.5.1. Eletrodo Seletivo a Íon .....	8
2.5.2. Polarografia .....	9
2.4. Vermelho de Alisarina S .....	11
2.3. Lantânio .....	12
2.1. Flúor .....	13
2.2. Interferentes .....	14
2.6. Quimiometria .....	15
2.6.1. Planejamento Fatorial .....	17
2.6.2. Metodologia para Superfície de Respostas ..	17
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	19
3.1. Instrumentação .....	19
3.1.1. Equipamento para medidas voltamétricas ...	19
3.1.2. Medidas de pH .....	19
3.2. Reagentes e Soluções .....	20
3.3. Análises Voltamétricas .....	21
3.4. Planejamentos Experimentais .....	21
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	25
4.2. Estudos Preliminares .....	29
4.2.1. Incremento de Voltagem (VS) .....	30
4.2.2. Frequência (FR) .....	31
4.2.3. Amplitude (AM) .....	31
4.2.4. Tamanho da Gota (TG) .....	32
4.4. Experimento de Triagem .....	33
4.5. Metodologia de Superfície de Respostas .....	34
4.3. Estudo de Interferentes .....	37

4.1. Aplicação em Amostras Reais .....	39
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	41
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	42

## LISTA DE ABREVIações

IC – Cromatografia de Íons

CG – Cromatografia a Gás

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Resolução

ISE – Eletrodo Seletivo a Íon

ICP-OES – Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado

AAS – Espectroscopia de Absorção Atômica

MAS – Espectroscopia de Absorção Molecular

VAS – Vermelho de Alisarina S

La – Lantânio

TR – Terras Raras

$E_{1/2}$  – Potencial de Meia Onda

MLR – Método dos Mínimos Quadrados

CLS – Método Clássico dos Mínimos Quadrados

PCR – Principal Component Regression

PLS – Partial Least Squares

RSM – Metodologia de Superfície de Resposta

CCD – Central Composite Design

HMDE – Eletrodo de Mercúrio de Gota Pendente

VAS-La – Complexo formado pelo Vermelho de Alisarina S e Lantânio

VS – Incremento de Pulso

AM – Amplitude do Pulso

FR – Frequência

TG – Tamanho da Gota

CV – Voltametria Cíclica

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática da voltametria com varredura linear: a) Variação do potencial em função do tempo; b) Variação da corrente em função do tempo (ALEIXO, 2003).....	5
Figura 2. Aplicação do potencial para voltametria cíclica: A) potencial com varredura linear; B) potencial do tipo escada; C) voltamograma obtido para um sistema reversível (ALEIXO, 2003) .....	6
Figura 3. Sinais de excitação para a técnica de voltametria de pulso diferencial (ALEIXO, 2003).....	7
Figura 4. Representação esquemática da voltametria de onda quadrada (ALEIXO, 2003).....	8
Figura 5. Polarogramas de corrente contínua típicos: A) polarograma de uma solução $0,5 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ de $\text{Cd}^{2+}$ em $\text{HCl } 1,0 \text{ molL}^{-1}$ . B) polarograma de uma solução de $\text{HCl } 1,0 \text{ molL}^{-1}$ (PACHECO et. al., 2013).....	11
Figura 6. Estrutura molecular do corante Vermelho de Alisarina S .....	12
Figura 7. (A) planejamento composto central para dois fatores ( $k=2$ e $\alpha=\sqrt{2}$ ). (B) planejamento composto central para três fatores ( $k=3$ e $\alpha=\sqrt{3}$ ) (TEÓFILO et. al., 2006). .....	19
Figura 8. Potenciostado Computrace utilizado na geração dos voltamogramas: A) vista completa do sistema montado; B) detalhe da célula voltamétrica com descrição dos elementos.....	21
Figura 9. Voltamogramas cíclicos para o VAS puro e para o complexo VAS-La .....	27
Figura 10. Possível reação de redução do VAS (SOMMER & UMDLAND, 1980) ....	28
Figura 11. Dependência da raiz quadrada da velocidade de varredura com a corrente anódica do complexo VAS-La.....	29
Figura 12. Possível estrutura para o complexo de La com VAS .....	29
Figura 13. Varredura catódica do complexo VAS-La de -0,15 a -0,7 V: A) voltamograma completo; B) detalhe para o pico formado pelo complexo VAS-La....	30
Figura 14. Regressão linear obtida para a quantificação de fluoreto adicionado em solução.....	31
Figura 15. Respostas para as variações do VS no experimento preliminar .....	32

Figura 16. Respostas para as variações de FR no experimento preliminar .....	33
Figura 17. Variações das respostas em função da AM nos experimentos preliminares .....	34
Figura 18. Variações do parâmetro TG no experimento preliminar .....	35
Figura 19. Voltamogramas obtidos para as análises de cada interferente em relação ao complexo VAS-La e ao fluoreto: A) nitrato de ferro (III); B) sulfato de ferro (III); C) nitrato de ferro (III); D) sulfato de ferro (III).....	40
Figura 20. Gráfico de Pareto com efeito estimado (valor absoluto) das variáveis testadas no planejamento de Plackett-Burman .....	36
Figura 21. Planejamentos compostos centrais: $k = 2$ e $n = 1,682$ (●) planejamento fatorial, (■) pontos axiais e (○) ponto central (TEÓFILO & FERREIRA, 2006) .....	37
Figura 22. Superfície de resposta mostrando a corrente resultante em função dos parâmetros AM e FR .....	38

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Constantes de Estabilidade para diferentes complexos com Fluor (ALVES, 1986) .....	16
Tabela 2. Variáveis e respectivos níveis analisados no planejamento tipo Plackett-Burman.....	23
Tabela 3. Matriz do planejamento Plackett-Burman para definição das variáveis significativas para o voltamograma .....	24
Tabela 4. Variáveis e planejamento composto central .....	25
Tabela 5. Relação entre as quantidades reais e calculadas pela regressão para quantificação de fluoreto em amostras .....	40

## RESUMO

SOUZA, Filipe Carneiro, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2019. **Otimização de metodologia de determinação de fluoreto em água empregando voltametria de pulso diferencial adsortiva com redissolução catódica.** Orientador: Efraim Lázaro Reis. Coorientador: César Reis.

O flúor possui um papel fundamental na manutenção da saúde dentária, pois este elemento é um composto fundamental na formação do mineral fluorapatita que compõe o esmalte dentário. Por outro lado, a ingestão excessiva ao flúor pode ter como consequência a fluorese dental. Uma vez que a água é a principal fonte de fluoreto para os humanos, o conhecimento dos níveis de flúor na água potável é um conhecimento importante. Neste trabalho foi otimizada a metodologia de voltametria adsortiva com redissolução catódica para quantificação de fluoreto em amostras aquosas. A metodologia é baseada na reação competitiva do íon fluoreto e alisarina pelo lantânio (III), em que se medirá a acumulação adsortiva do complexo lantânio (III) e vermelho de alisarina S (VAS) utilizando um eletrodo HMDE. Após a reação de complexação entre o  $\text{La}^{3+}$  e o VAS, um pico voltamétrico é obtido correspondente à oxidação do grupamento antraquinônico em  $-0,556 \text{ V}$  (vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) empregando o eletrólito de suporte composto por ácido acético  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  que também atuou como solução tamponante ( $\text{pK}_a = 4,76$ ). Fatores instrumentais (tamanho da gota, frequência, incremento de voltagem e amplitude de pulso) foram estudados utilizando o planejamento exploratório de Plackett-Burman para triagem dos fatores relevantes e, em seguida, para otimização dos níveis dos fatores um planejamento composto central (CCD) foi realizado. As melhores respostas voltamétricas foram obtidas, quando utilizados o incremento de voltagem em  $9 \text{ mV}$ , amplitude de pulso de  $20 \text{ mV}$ , frequência de  $30 \text{ Hz}$  e tamanho da gota de  $0,7 \text{ mm}^2$ . A velocidade de varredura para o sistema foi dependente da frequência e da amplitude de pulso, sendo então definida como  $0,6 \text{ V s}^{-1}$ . Com os parâmetros otimizados, o sinal voltamétrico do complexo mostrou-se linearmente dependente da concentração de fluoreto adicionada. O erro relativo foi calculado para uma leitura experimental, utilizando parâmetros pré-definidos, sendo obtida uma corrente  $I(\mu\text{A}) = 4,9813 \pm 0,396$  e comparada com a corrente teórica  $I(\mu\text{A}) = 5,24$ , obtida pela aplicação do método. Utilizando estes fatores o erro relativo da metodologia foi de  $4,93\%$ .

## ABSTRACT

SOUZA, Filipe Carneiro, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, July, 2019. **Optimization of fluoride determination methodology in water samples using differential adsorptive pulse using cathodic stripping voltammetry.** Advisor: Efraim Lázaro Reis. Co-Advisor: César Reis.

Fluoride plays a fundamental role in the maintenance of dental health, as this element is a fundamental compound in the formation of fluorapatite mineral that composes the dental enamel. On the other hand, excessive fluoride intake may result in dental fluorosis. Whereas water is the main source of fluoride intake for humans, knowledge of fluoride concentration on drinking water is an important topic. In this work the cathodic stripping voltammetry for determination of fluoride in aqueous samples was optimized. This method is based on the competitive reaction of the fluoride and alizarin for the lanthanum (III) ion, in which the concentration of the complex lanthanum (III) and red alizarin S (VAS-La) will be measured using an HMDE electrode. After the complexation reaction between  $\text{La}^{3+}$  and VAS, a voltammetric peak is obtained corresponding to the oxidation of the anthraquinone group at  $-0.556 \text{ V}$  (vs.  $\text{Ag} / \text{AgCl}$ ) using the support electrolyte acetic acid/sodium acetate  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ , also acting as a buffer solution ( $\text{pK}_a = 4.76$ ). Instrumental factors were studied using the Plackett-Burman exploratory planning to screen relevant factors, and then to optimize factor levels performing a central composite planning (CCD). The best voltammetric responses were obtained when using the voltage increment in  $9 \text{ mV}$ , pulse amplitude of  $20 \text{ mV}$ , frequency of  $30 \text{ Hz}$  and drop size of  $0.7 \text{ mm}^2$ . The sweep rate for the system was dependent on frequency and pulse amplitude, being then defined as  $0.6 \text{ V s}^{-1}$ . With the optimized parameters, the voltammetric signal of the complex was linearly dependent of the addition of fluoride on solution. The relative error calculated for the experimental reading was  $4.93\%$ .

# 1. INTRODUÇÃO

O papel do fluoreto como um importante elemento traço para o corpo humano tem sido alvo de muitos estudos, de modo que diversos métodos para a determinação de fluoreto têm sido relatados. Eletrodos seletivos para a determinação de fluoreto têm sido utilizados para este tipo de determinação, entretanto a sensibilidade destes métodos não era muito alta na época de seu desenvolvimento, chegando apenas na faixa de  $5,0 \times 10^{-6}$  -  $2,0 \times 10^{-5}$  mol/L, necessitando assim de novas técnicas que permitissem uma melhor detecção (QUANGHAN et. al, 1999; ZITTEL & FLORENCE, 1968; WANG & GABARIC, 1994).

Existe a preocupação de monitorar as águas de abastecimento público e verificar se as mesmas se encontram em condições de potabilidade de forma que não forneçam nenhum risco à saúde da população (MORAES et al, 2009; GUANGHAN et al., 1999). A portaria nº36/GM do Ministério da Saúde (Brasil, 1990) estabelece os parâmetros mínimos aceitáveis, sendo estes alcançados por várias técnicas e tratamentos, sendo a mais tradicional a que inclui basicamente as etapas de coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção e fluoretação. A lei federal 6050, com seu decreto regulamentar nº 76.872 e a Portaria número 635/Bsb, estabelecem as normas para a fluoretação da água de abastecimento público.

Uma das primeiras determinações de fluoreto utilizando a polarografia foi apresentada por Li & Shang em 1986. Neste trabalho, foram necessárias duas horas para o equilíbrio da solução antes da varredura de potencial (GUANGHAN et al., 1999).

A determinação de fluoreto em amostras de água é normalmente realizada utilizando métodos cromatográficos, como a cromatografia de íons (IC), a cromatografia a gás (GC) e a cromatografia líquida de alta resolução (HPLC) ou então utilizando métodos eletroquímicos, como eletrodos de íon seletivo (ISE), polarografia e voltametria. Em se tratando de espectroscopia, as técnicas de espectroscopia de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) ou a clássica espectroscopia de absorção atômica (AAS) não são utilizadas para a determinação de fluoreto devido ao alto potencial de ionização (17,42 eV), e por

suas linhas de ressonância se encontrarem abaixo de 100 nm. Uma alternativa aplicável a espectroscopia para a determinação de flúor é utilizar espectroscopia de absorção molecular (MAS) utilizando uma fonte contínua de alta resolução para absorção atômica (HR-CS AAS) (KRAWCZYK-CODA & STANISZ; 2017).

## **1.1. Objetivos**

Executar planejamentos experimentais para a análise de fluoreto por voltametria de redissolução catódica e pulso diferencial, utilizando estes métodos para construir e otimizar uma superfície de resposta com a finalidade de se obter um melhor sinal, e desta forma, aumentar a sensibilidade da metodologia para níveis de concentração mais baixos desta espécie aniônica.

### **1.1.1. Objetivos específicos**

Mensurar a quantidade de fluoreto presente em uma amostra em função da decomposição do complexo formado entre o Vermelho de Alisarina S (VAS) e o cátion  $\text{La}^{3+}$ , em função do deslocamento do equilíbrio tendendo para a formação do sal pouco solúvel  $\text{LaF}_3$ . Para isso, a concentração do complexo inicial VAS-La será monitorada por voltametria, sendo sua diminuição diretamente relacionada à presença de fluoreto em solução.

Otimizar as condições operacionais do procedimento, sendo os parâmetros incremento de voltagem, amplitude, frequência e tamanho da gota monitorados e tratados estatisticamente a fim de se obter a melhor resposta para a análise.

Utilizar uma metodologia para obter uma superfície de resposta utilizando um planejamento composto central (CCD), a fim de se determinar um resultado ótimo máximo como resposta do método.

Construir o gráfico de Pareto para analisar a influência de cada uma das variáveis na resposta final, bem como as suas interações.

Aplicação deste método para determinação de fluoreto em amostras utilizadas em técnica de hidroponia em plantas conforme trabalho desenvolvido no Departamento de Engenharia Agrícola da UFV.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Voltametria**

A voltametria compreende um grupo de métodos eletroanalíticos nos quais a informação sobre o analito é obtida através de medidas de corrente em função do potencial aplicado e em condições que estimulam a polarização de um eletrodo indicador ou de trabalho. Assim, nessa técnica, as informações sobre o analito são obtidas por meio da medição da magnitude da corrente elétrica que surge entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar ao se aplicar uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. Geralmente, para aumentar a polarização, os eletrodos de trabalho na voltametria são microeletrodos com áreas superficiais máximas de alguns poucos milímetros quadrados e, em algumas aplicações, de poucos micrometros quadrados ou menos (ALEIXO, 2003; PACHECO, et al., 2013).

A voltametria se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície (FERNANDES et al., 2014). As celas eletroquímicas utilizadas em voltametria podem ser compostas por dois, três ou mesmo quatro eletrodos. Um sensor (eletrodo) funciona como um dispositivo capaz de fornecer informações sobre a espécie de interesse, através da medida de alguma propriedade física ou química, o que permite o seu monitoramento (ALEIXO, 2003).

Os eletrodos de trabalho, inicialmente representados pelo mercúrio na polarografia, evoluíram substancialmente, passando por eletrodos metálicos puros e ligas, materiais compósitos e pastas. Atualmente diferentes materiais nanoestruturados são empregados visando melhorias em sensibilidade, seletividade, estabilidade, entre outros. Conforme a aplicação pretendida, há ainda a possibilidade de modificações químicas transitórias ou permanentes por

eletrodeposição, adsorção por interações iônicas, e/ou covalentes, entre outros menos (ALEIXO, 2003; PACHECO, et al., 2013).

A eletroquímica obteve um crescimento expressivo nas últimas três décadas como consequência de uma combinação de instrumentação eletrônica moderna e o desenvolvimento de novas teorias. Este crescimento ocorreu em grande parte pela popularização do potenciostato, equipamento capaz de medir (estudar) eventos que ocorrem em um único eletrodo, o eletrodo de trabalho (FERNANDES et al., 2014). Nos potenciostatos mais modernos quase não há circuitos analógicos para a geração de sinais, sendo substituídos por circuitos digitais controlados por softwares, o que gera um ganho operacional imenso.

Os principais tipos de voltametria descritos por PACHECO et al. (2013) são:

*Voltametria de Varredura Linear:* nesta técnica o potencial aplicado ao eletrodo varia linearmente com o tempo. Os voltamogramas específicos podem ser visualizados na Figura 1. Esta técnica permite velocidades de varreduras relativamente altas, na faixa de  $1000 \text{ mVs}^{-1}$ , mas neste caso, torna-se uma técnica não tão sensível. A corrente é medida de forma direta em função do potencial aplicado, dessa forma a corrente total possui tanto contribuições da corrente faradaica quanto da corrente capacitiva, o que prejudica a aplicação desta técnica em estudos quantitativos.

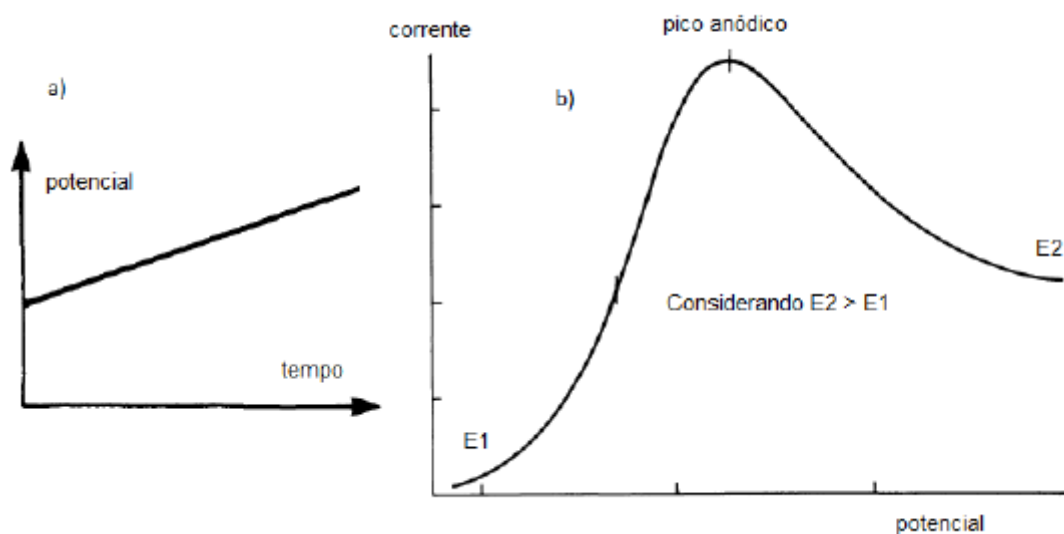


Figura 1: Representação esquemática da voltametria com varredura linear: a) Variação do potencial em função do tempo; b) Variação da corrente em função do tempo (ALEIXO, 2003)

**Voltametria Cíclica:** é a técnica mais comumente usada para adquirir informações qualitativas sobre os processos eletroquímicos. A eficiência desta técnica resulta da sua característica de rapidamente fornecer informações sobre a termodinâmica dos processos redox, da cinética das reações de transferência de elétrons e sobre reações químicas acopladas a processos adsorptivos. Num estudo voltamétrico, inicia-se a aplicação do potencial num valor onde nenhuma redução ocorre, seguindo para regiões mais negativas, até que ocorra a redução de algum elemento formando um pico de corrente proporcional a concentração deste. Quando o potencial atinge outro valor onde nenhuma redução ocorre, o potencial é varrido no sentido inverso até o valor inicial. No caso de uma reação reversível, os produtos gerados no sentido direto serão oxidados, gerando um pico simétrico ao pico da redução. Um exemplo de aplicação deste tipo de voltametria pode ser observado na Figura 2.

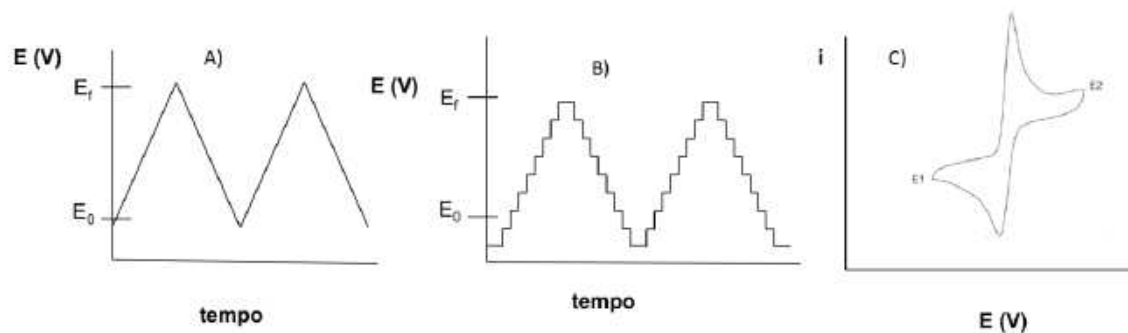


Figura 2: Aplicação do potencial para voltametria cíclica: A) potencial com varredura linear; B) potencial do tipo escada; C) voltamograma obtido para um sistema reversível (ALEIXO, 2003)

Inicialmente desenvolvidas durante o uso da polarografia, onde os pulsos aplicados ao equipamento deveriam estar sincronizados ao desprendimento das gotas de mercúrio, as técnicas de pulso tinham o objetivo principal de reduzir a contribuição capacitiva. Após a aplicação dos pulsos de potencial, a corrente capacitiva se extingue mais rapidamente que a componente da corrente faradaica, sendo o sinal analítico mensurado ao final da aplicação. As técnicas de pulso mais comumente usadas:

*Voltametria de Pulso Diferencial:* nesta técnica, pulsos de amplitude fixos são sobrepostos a uma rampa de potencial crescente e aplicados ao eletrodo de trabalho. A Figura 3 mostra o resultado dessa combinação.

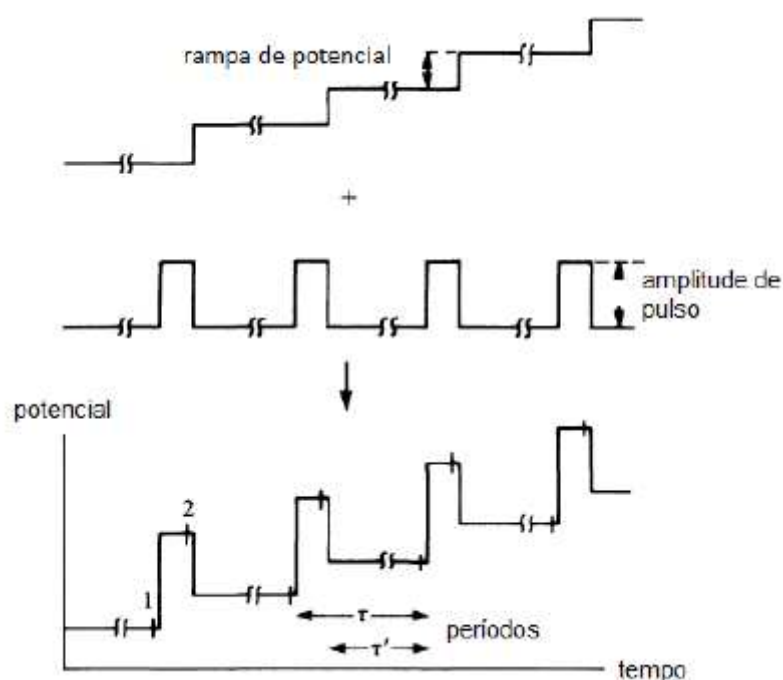


Figura 3: Sinais de excitação para a técnica de voltametria de pulso diferencial (ALEIXO, 2003)

A corrente é medida duas vezes, uma vez antes da aplicação do pulso (1) e outra ao final do pulso (2) como mostrado na Figura 3. A primeira corrente é instrumentalmente subtraída da segunda, e a diferença entre as correntes é plotada versus o potencial aplicado.

*Voltametria de onda Quadrada:* nesta voltametria uma onda quadrada simétrica de amplitude  $\Delta E_p$  sobreposta a uma rampa de potencial em forma de escada caracterizada pela amplitude  $\Delta E_s$ , largura  $a$  e período  $\zeta$  é aplicada ao eletrodo de trabalho, como mostra a Figura 4. A corrente é amostrada duas vezes, uma ao final do pulso direto, quando a direção do pulso é igual a direção da varredura, e outra ao final do pulso reverso.

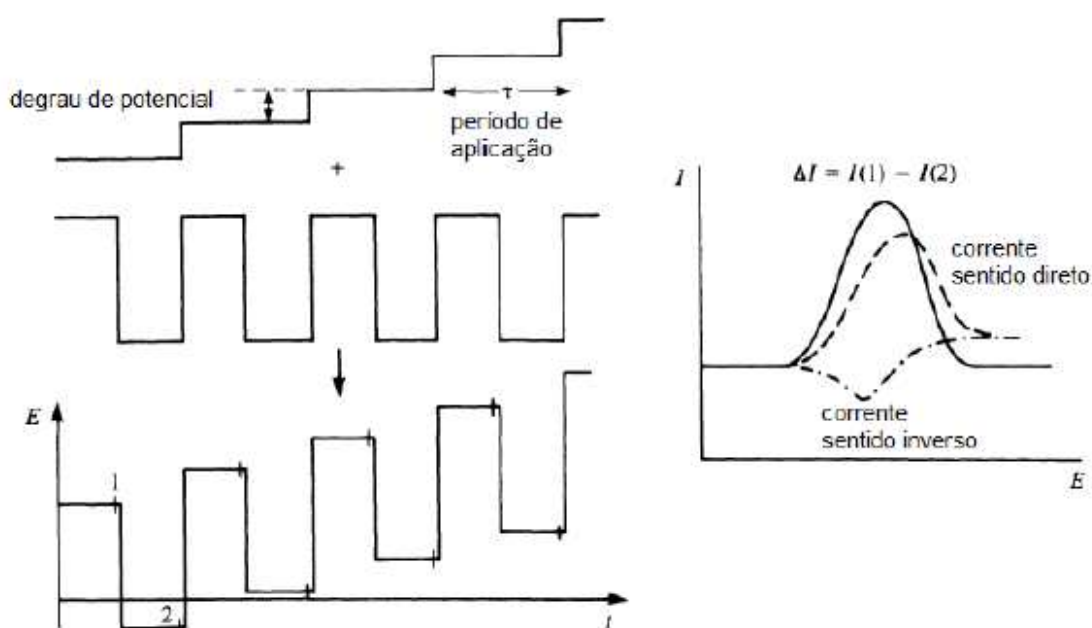


Figura 4: Representação esquemática da voltametria de onda quadrada (ALEIXO, 2003).

Assim como na voltametria de pulso diferencial, esta dupla amostragem da corrente garante uma minimização da contribuição da corrente capacitiva sobre a corrente total medida.

**Voltametria de Redissolução:** O desenvolvimento das técnicas polarográficas/voltamétricas de pulso diferencial e onda quadrada permitiram chegar a determinações analíticas da ordem de  $10^{-7}$  a  $10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>. Entretanto, na moderna análise de traços é necessário chegar-se a limites abaixo de  $10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>, o que não se consegue apenas utilizando-se medidas polarográficas/voltamétricas usuais. Essas medidas, também chamadas de medidas voltamétricas/polarográficas diretas, são afetadas pela chamada corrente de fundo, que é a corrente residual já discutida quando tratou-se da polarografia DC. Essa corrente, também comentada anteriormente ao tratar-se do desenvolvimento das técnicas de pulso e de onda quadrada, apresenta os dois componentes, o faradaico e o capacitivo. O faradaico, devido a impurezas e oxigênio dissolvido pode ser minimizado pelo uso de reagentes puros e desoxigenando-se a solução. O capacitivo é minimizado pela forma de amostragem da corrente. A questão aqui é que essa amostragem de fato

não zera a corrente capacitiva, apenas a minimiza. Assim, quando a concentração atinge valores da ordem de  $10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> cai-se em um problema semelhante aquele que havia na polarografia clássica: a corrente faradaica torna-se muito baixa e fica encoberta pela corrente de fundo, chegando-se ao limite da técnica.

Uma possibilidade para resolver esse problema é a utilização de processos de pré-concentração da substância a ser determinada, de maneira que a corrente faradaica possa aumentar, suplantando a de fundo. Na análise voltamétrica a pré-concentração apresenta a vantagem de poder ser feita no próprio eletrodo de trabalho, sendo, sob este aspecto, bastante fácil e conveniente a sua utilização.

Esta técnica, apesar de ser muito sensível e conveniente para a análise de traços, é praticamente restrita a metais que apresentam solubilidade no mercúrio, sendo aplicável à cerca de 30 elementos. Ela pode também ser aplicada a alguns compostos iônicos e a algumas substâncias orgânicas, que formam compostos pouco solúveis com o mercúrio e ficam depositados junto à superfície do eletrodo. Nestes últimos dois casos a voltametria de redissolução é normalmente usada com varreduras catódicas, ou seja, no modo de voltametria de redissolução catódica (CSV, do inglês, "*Cathodic Stripping Voltammetry*"), uma vez que as espécies acumuladas no eletrodo sofrerão redução.

### **2.1.1. Eletrodos Seletivo a Íon (ISE)**

Eletrodos de íon seletivo podem ser definidos como sensores eletroquímicos que monitoram atividade iônica em solução (ALVES, 1986). O eletrodo de fluoreto foi introduzido por Frant e Ross em 1966 e é constituído de um cristal único de LaF<sub>3</sub> dopado com európio, através do qual se estabelece uma diferença de potencial entre soluções de fluoreto com diferentes atividades (ALVES, 1986; FERNANDES et al., 2001).

As análises potenciométricas de fluoreto utilizando eletrodo seletivo devem ser conduzidas em  $4,0 < \text{pH} < 8,0$  (ALVES, 1986; FRANT & ROSS, 1968). Abaixo do pH 4,0 forma-se a espécie HF, enquanto em pH superiores a 8,0 os íons hidroxila substituem o fluoreto na membrana eletroativa devido a semelhança entre os raios

iônicos de ambas as espécies e a baixa solubilidade do  $\text{La}(\text{OH})_3$  ( $\text{pK}_{\text{sp}} = 18,9$ ) (KOLTHOFF et al., 1969).

A sensibilidade deste eletrodo para detecção de fluoretos pode ser utilizada até mesmo em soluções contendo complexos do mesmo, como é o caso do trabalho de MIYAZAWA & PAVAN (1992) que quantificou íons  $\text{Al}^{3+}$  pela resposta em função da formação do complexo  $\text{AlF}_3$  em solução, mas como demonstrado do XU et. al. (2004) a sensibilidade destes eletrodos não é satisfatória para concentrações abaixo de  $1,0 \text{ mgL}^{-1}$ , devido ao risco de respostas errôneas do equipamento. Nestes casos seria preferível utilizar-se de métodos colorimétricos, com limites de detecção na faixa de  $0,020 \text{ mgL}^{-1}$ , ao invés do eletrodo seletivo de fluoreto, e ainda assim é essencial a separação do fluoreto de outros íons interferentes para realização da análise (XU et al., 2004).

### **2.1.2. Polarografia**

Os primeiros estudos voltamétricos foram realizados por Heyrovsky e Kuceras em 1922, utilizando um eletrodo gotejante de mercúrio como eletrodo de trabalho e um eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência. Portanto, a primeira técnica voltamétrica desenvolvida foi a polarografia, sendo aplicada ao estudo de processos envolvendo íons metálicos em soluções (ALEIXO, 2003; PACHECO et al., 2013).

A Figura 5 mostra um polarograma típico, no caso de uma solução de  $\text{Cd}^{2+}$  em  $\text{HCl } 1,0 \text{ molL}^{-1}$ .

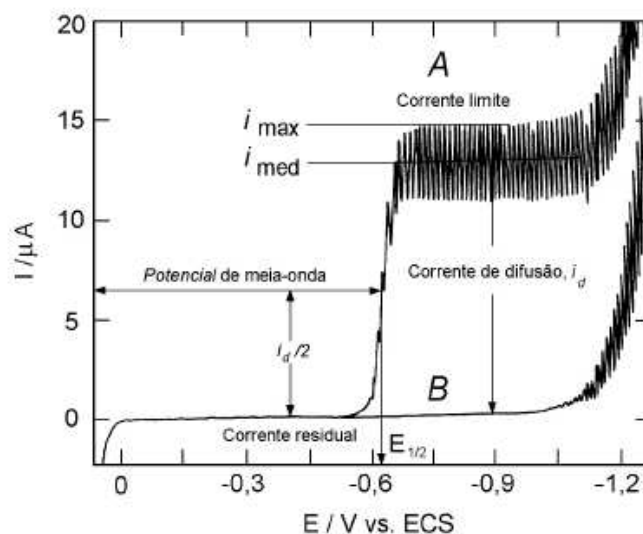


Figura 5: Polarogramas de corrente contínua típicos: A) polarograma de uma solução  $0,5 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  em  $\text{HCl } 1,0 \text{ molL}^{-1}$ . B) polarograma de uma solução de  $\text{HCl } 1,0 \text{ molL}^{-1}$  (PACHECO et. al., 2013)

Como observado na Figura 5, o início do polarograma se dá em uma região de potencial positivo, onde surge uma corrente anódica em função da oxidação do mercúrio do próprio eletrodo de trabalho, tornando essa região imprópria para o uso desta técnica. A corrente residual gerada é consequência da redução/oxidação de impurezas presentes no eletrólito de suporte ( $\text{HCl } 1,0 \text{ molL}^{-1}$ ). No potencial de  $-0,6\text{V}$  observa-se um aumento brusco da corrente em função da redução dos cátions de cádmio  $\text{Cd}^{2+}$  junto ao eletrodo. Entre os potenciais de  $-0,7$  e  $-1,1\text{V}$  a corrente atinge um valor máximo, chamado então de corrente limite, sendo esta independente do potencial aplicado. Neste intervalo de potencial o  $\text{Cd}^{2+}$  é reduzido tão rapidamente quanto chega junto ao eletrodo, por um processo de difusão de íons desde o interior da solução até a superfície do eletrodo. Nesta condição, a corrente formada é chamada de Corrente de Difusão, e é obtida pela diferença entre a corrente residual e a corrente limite, e é representada por  $i_d$ . em potenciais inferiores a  $-1,1\text{V}$  começa a ocorrer a redução dos íons  $\text{H}^+$  em solução formando gás hidrogênio, e esta corrente se sobrepõe à corrente gerada pelo analito. O potencial no polarograma correspondente à meia altura da onda polarográfica (no ponto onde  $i = i_{d/2}$ ), cujo valor está ao redor de  $-0,6 \text{ V}$  conforme pode ser visto no exemplo da Figura 5, é

chamado de potencial de meia-onda, representado por  $E_{1/2}$ . O potencial de meia onda é característico da substância eletroativa e reflete a facilidade de redução ou oxidação da substância em um dado eletrólito. O valor de  $E_{1/2}$ , desse modo, serve para identificar a espécie eletroativa, ou seja, para fazer a análise qualitativa de espécies presentes em uma dada amostra (PACHECO et. al, 2013).

## 2.2. Vermelho de Alisarina S

O 1,2-dihidroxi-antraquinona-3-sulfonato de sódio ou alisarinosulfonato de sódio, também chamado de corante Vermelho de Alisarina S (VAS), é um corante empregado na indústria de cortumes e na indústria têxtil (MOREIRA, 2011; CUNHA, 2010). Este corante é constituído por um grupamento antraquinônico, dois grupamentos fenólico e um grupamento sulfônico, o que lhe confere alta solubilidade em água, além de uma coloração variável em função do pH em que se encontra (MOREIRA, 2011), como pode ser visualizado na Figura 6.

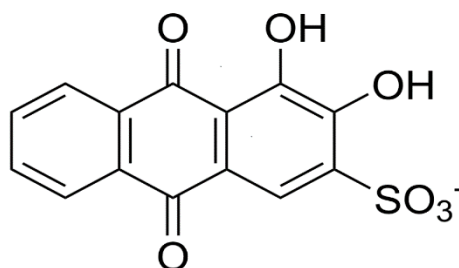


Figura 6: Estrutura molecular do corante Vermelho de Alisarina S

O VAS vem sendo amplamente empregado com propósitos analíticos para determinação de vários compostos orgânicos e inorgânicos. Uma de suas principais características é a sua coloração variar em função do pH e, que se encontra (MOREIRA, 2011). O método colorimétrico utilizando estes reagentes foi proposto por SANCHIS (1934), mas nesse caso formava-se um complexo organometálico de zircônio com o VAS, que em meio ácido é descolorido pela adição de fluoreto ao sistema (ALVES, 1986; PARISSAKIS & KONTOYANNAKOS, 1963)

O VAS forma com o íon lantânio um complexo estável de coloração amarela. Alumínio e ferro são considerados sérios interferentes (KATSUÓKA, 1996).

### 2.3. Lantânio

Em 1839, Monsander extraiu e separou um novo composto a partir de nitrato de Cério impuro, reconhecendo que este era um novo elemento químico e dando o nome de “terra de Lantana” (HAMMOND, 2000). Os principais minérios onde este metal é encontrado são a Monazita e a Bastnasita, contendo 25 e 38% de lantânio respectivamente. Este metal é branco prateado em sua forma reduzida, maleável, dúctil e macio o bastante para ser cortado por uma faca (HAMMOND, 2000). Os lantanídeos, juntamente com o escândio e o ítrio, formam o conjunto de elementos conhecidos como “Terras Raras” (TR). Apesar do nome, os elementos desta série não são tão raros assim, sendo que com exceção do promécio que é sintético, todos possuem abundância maior que a do iodo (BARCELOS, 2014; SANTOS, 2016). Considerando o grupo das TR, o lantânio é um dos metais mais reativos, oxidando rapidamente quando em contato com o ar, reage prontamente com a água e com inúmeros outros elementos (HAMMOND, 2000)

As características químicas dos elementos TR ou “Série dos Lantanídeos” se assemelham muito às dos alcalino terrosos em muitos aspectos, e todos os lantanídeos o lantânio é considerado como o que possui as características mais similares (WEISS, 1974). Segundo Abraão (1994), as pequenas diferenças existentes entre os elementos TR são consequência do pequeno, mas significativo, decréscimo do tamanho iônico com o aumento do número atômico (contração lantanídea – preenchimento dos orbitais 4f). A maioria destes compostos se apresenta na forma de cátions estáveis 3+, sendo apenas o Cério (IV) e o Európio (II) que apresentam alguma importância relevante (ABRAÃO, 1994).

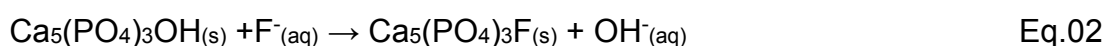
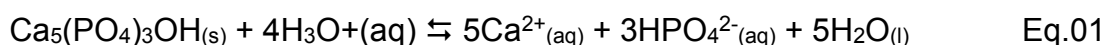
Ao longo dos anos vêm crescendo as pesquisas envolvendo complexos com íons lantanídeos. Nesse aspecto, pode-se ressaltar que estes complexos podem apresentar várias propriedades interessantes (SANTOS, 2016), pois são compostos altamente estáveis, o que facilita o estudo de suas propriedades físicas e químicas por meio de diversas técnicas analíticas (CARVALHO, 2016).

## 2.4. Flúor

O elemento flúor, cuja presença no ambiente ocorre principalmente na forma de fluoreto, constitui aproximadamente 0,06-0,09% da crosta terrestre, sendo encontrado principalmente na forma do minério fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) (KRAWAZYK-CODA & STANISZ, 2017; ALVES, 1986). O flúor é o mais eletronegativo e reativo de todos os elementos e muitos compostos de flúor são insolúveis, o que acarreta em seu acúmulo em tecidos e órgãos de animais e plantas. Assim, a quantidade exata de fluoreto no ar, em tecidos animais e vegetais, solo, água potável, alimentos e bebidas é de fundamental importância (ALVES, 1986).

A concentração média de fluoreto em solos está na faixa de 0,2-0,3 g/Kg, porém os valores individuais variam amplamente, sendo que um extenso programa de amostragem de solo pode apresentar valores variando desde 0,02 até 7,4 g/Kg. Essa grande variação de fluoreto no solo depende de diversos fatores, como a formação geológica, uso de fertilizantes fosfatados, uso de pesticidas ou água de irrigação contendo fluoreto ou deposição de gases ou partículas, devido a sua proximidade com vulcões em atividade ou indústrias que manipulam compostos de flúor (ALVES, 1986). O fluoreto está presente tanto na água superficial quanto na subterrânea, onde sua concentração varia de  $<1 - 25 \text{ mgL}^{-1}$ , dependendo de fatores geológicos, físicos e químicos da área onde se localiza. Na água potável superficial as concentrações de fluoreto são menores, variando entre 0,01 e  $0,3 \text{ mgL}^{-1}$ , e na água do mar a concentração média é de  $1,3 \text{ mgL}^{-1}$ . Sobre a sua presença na atmosfera, os vulcões são os principais responsáveis por essa emissão, mas as atividades industriais humanas também contribuem (ALVES, 1986), como nas indústrias de produção de aço que utilizam a fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), produção de alumínio utilizando criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) é utilizada no processo eletrolítico, produção de fertilizantes fosfatados, ácido fosfórico e fósforo elementar a partir principalmente da fluorapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ).

A ingestão de água e alimentos contendo flúor são definidos como as fontes primárias de incorporação do mesmo no organismo. No caso da ingestão de flúor pela água, sua presença é considerada benéfica quando numa concentração de 0,7 mgL<sup>-1</sup>, segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), e pode ser prejudicial se exceder 1,5mgL<sup>-1</sup> (KRAWAZYK-CODA & STANISZ, 2017). Concentrações numa faixa entre 1,5 e 4,0 mgL<sup>-1</sup> podem causar fluorose dentária, e valores acima destes níveis podem chegar a causar fluorose esquelética. O fluoreto pode substituir o íon hidróxido da hidroxiapatita (Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH), que é o principal mineral constituinte do esmalte dos dentes, e formar a fluorapatita (Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F) (Eq.02). Esta substituição torna a estrutura óssea mais dura, mas conseqüentemente também a torna mais quebradiça (KRAWAZYK-CODA & STANISZ, 2017), mas esta reação torna a parte mineralizada do dente menos solúvel, tornando-a mais resistente a ação de bactérias como a *Streptococcus mutans*, que é o principal microrganismos responsável por iniciar a cárie (MORAES et al., 2009)



A fluorose é uma doença crônica que ocorre devido ao excesso da ingestão de flúor. Esta doença é caracterizada pelo aparecimento de linhas ou manchas esbranquiçadas nos dentes, o que ocorre mediante o consumo de água com níveis de fluoreto acima de 2,0 molL<sup>-1</sup> por longos períodos (MORAES et al., 2009). Além da fluorose, outros efeitos nocivos à saúde incluem fratura dos ossos, efeitos nos sistemas renal, reprodutivo, gastrointestinais, efeitos de genotoxicidade e carcinogênicos.

O efeito benéfico do fluoreto na redução de cáries tem sido amplamente comprovado por diversos estudos. Além da alteração da estrutura morfológica, tornando o esmalte do dente menos solúvel, este elemento também é responsável pelo retardamento do crescimento da placa bacteriana (ALVES, 1986). Também existem estudos sobre o possível efeito do fluoreto no tratamento de osteoporose, devido ao fato de observa-se baixos índices da doença em localidades onde existem altos níveis desses íons na água potável.

## 2.5. Interferentes

Um fator importante no desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de íon fluoreto é a estabilidade das espécies formadas com  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$  e  $\text{Zr}^{4+}$ . A alta constante de estabilidade destes complexos faz com que estes cátions possam ser utilizados como reagentes analíticos para determinação de fluoreto, como pode ser visto na Tabela 1. Por outro lado, estes compostos podem causar sérios problemas de interferência, caso estes íons estejam presentes nas amostras a serem analisadas (ALVES, 1986)

*Tabela 1: Constantes de Instabilidade para diferentes complexos com Fluor (ALVES, 1986)*

Íon Metálico	Espécie formada	Constante de Instabilidade
$\text{La}^{3+}$	$\text{LaF}^{2+}$	$1,7 \times 10^{-3}$
	$\text{AlF}_2^+$	$7,4 \times 10^{-7}$
$\text{Al}^{3+}$	$\text{AlF}_2^+$	$9,5 \times 10^{-6}$
	$\text{AlF}_3$	$1,4 \times 10^{-4}$
	$\text{AlF}_4^-$	$1,8 \times 10^{-3}$
	$\text{AlF}_5^{2-}$	$2,4 \times 10^{-2}$
	$\text{AlF}_6^{3-}$	$3,4 \times 10^{-1}$
	$\text{FeF}^{2+}$	$5,2 \times 10^{-6}$
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{FeF}_2^+$	$9,5 \times 10^{-5}$
	$\text{FeF}_3$	$1,7 \times 10^{-3}$
	$\text{ThF}^{3+}$	$2,2 \times 10^{-8}$
$\text{Th}^{4+}$	$\text{ThF}_2^{2+}$	$1,5 \times 10^{-6}$
	$\text{ThF}_3^+$	$3,1 \times 10^{-5}$
	$\text{ZrF}^{3+}$	$1,6 \times 10^{-9}$
$\text{Zr}^{4+}$	$\text{ZrF}_2^{2+}$	$4,8 \times 10^{-8}$
	$\text{ZrF}_3^+$	$1,5 \times 10^{-6}$

Outra fonte de interferentes é a presença de ânions como o  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ , pois competem com o fluoreto pelo reagente analítico.

## 2.6. Quimiometria

O uso de computadores para analisar dados químicos cresceu drasticamente desde o início da década de 80, devido aos avanços de “hardware” e “software” alcançados. Neste âmbito, a aquisição de dados, principalmente na área da química analítica, atingiu um ponto bastante sofisticado com o interfaceamento de computadores produzindo uma enorme quantidade de informação, muitas vezes complexa e variada. Uma característica interessante da instrumentação moderna é a capacidade de aquisição de dados de inúmeras variáveis medidas em uma única amostra. De posse de tal quantidade de dados, a necessidade de novas ferramentas novas e mais sofisticadas para trata-los e extrair informação relevante cresceu muito rapidamente, dando início a quimiometria, que é uma área especificamente destinada a análise de dados químicos de natureza variada (FERREIRA et. al., 1999).

Com grande frequência, o objetivo de uma análise química é determinar a concentração de um determinado analito em uma amostra. Um instrumento de laboratório não produz diretamente a concentração como resposta, mas sim algum parâmetro que está diretamente relacionado a esta concentração. Para isso é necessária uma calibração prévia, sendo esta o procedimento para encontrar um algoritmo matemático que produza propriedades de interesse em função dos dados registrados pelo instrumento. O processo geral de calibração consiste de duas etapas: a modelagem, que estabelece uma relação matemática entre X e Y no conjunto de calibração; e a validação, que otimiza a relação num sentido de uma melhor descrição dos analitos de interesse. Uma vez concluída a calibração, o instrumento físico e o modelo matemático trabalham juntos formando um sistema apto a ser utilizado para previsão em outras amostras (FERREIRA et al., 1999).

Os métodos tradicionais de calibração CLS (método clássico de mínimos quadrados) e MLR (regressão linear múltipla), têm suas vantagens e desvantagens quando aplicadas a sistemas químicos. Ambos utilizam toda a informação contida numa matriz de dados X para modelar a informação espectral, incluindo informações irrelevantes que fazem parte do ruído). O CLS tem como principal problema a necessidade de se conhecer as concentrações de cada espécie

espectroscopicamente ativa no conjunto de informação, o que numa situação real é impossível. Já o método do MLR sofre do problema de colinearidade: o número de amostras deve exceder o número de variáveis, que por sua vez devem fornecer predominantemente informação única. O interessante, então, seria a utilização de algum método que como o CLS use o espectro inteiro para análise, e como o MLR requiera somente a concentração do analito de interesse no conjunto de calibração. Dois métodos que preenchem estes pré requisitos são o PCR (Principal Component Regression) e o PLS (Partial Least Squares), que são recomendáveis para lidar com ruídos experimentais, colinearidade e não linearidades (FERREIRA et al., 1999).

### **2.6.1. Planejamento Experimental**

O planejamento experimental é uma técnica que vem sendo muito utilizada nos mais diversos ramos da ciência, onde primeiro são estabelecidos uma série de ensaios experimentais, e com isso determina-se mudanças nas variáveis de entrada de um processo, de modo que se possa observar e identificar os fatores que modificam a resposta (FERREIRA et al., 1999). Assim, é possível determinar quais variáveis possuem maior influência para que determinado resultado seja alcançado, diminuindo assim diversas problemáticas quanto a execução da análise.

Planejamentos experimentais são eficientes quando fornecem uma quantidade suficiente de informações com menos esforço. Após selecionar as variáveis possíveis de serem estudadas e que provavelmente interferem no sistema é preciso avaliar a metodologia experimental (tempo, custo, etc.). As variáveis que não foram selecionadas devem ser fixadas durante todo o experimento (TEÓFILO et al., 2006).

### **2.6.2. Metodologia para Superfície de Resposta**

Em uma análise é necessário determinar os valores dos parâmetros experimentais em que a resposta atinge o seu valor ótimo. Este valor ótimo pode ser máximo ou mínimo em função dos parâmetros. Uma das metodologias empregadas para obtenção destes valores é a Metodologia de Superfície de Resposta (Response Surface Methodology - RSM) (KALAVATHY et al., 2009).

A RSM é um conjunto de métodos matemáticos e estatísticos que são bastante utilizados para modelamento e análise de problemas. Esta metodologia envolve a utilização de experimentos com medidas adequadas e confiáveis da resposta de interesse, a obtenção de um modelo matemático adequado e ainda os efeitos das variáveis e suas interações sobre os parâmetros (ASLAN, 2008).

Os planejamentos fatoriais completos, além de fracionário e outras formas mais complexas como o composto central entre outros, são muito utilizados para obtenção de superfície de resposta. Estes planejamentos podem ser utilizados não apenas para obtenção da superfície de resposta, mas também torna possível a determinação dos fatores experimentais que são os mais importantes na investigação e que afetam os resultados (FERREIRA et al., 2007).

Se o teste estatístico aponta que o modelo linear não satisfaz as condições de operação do sistema, porque existe uma curvatura na superfície de resposta, então o planejamento composto central (*Central Composite Design - CCD*) é apropriado para ajustar o modelo polinomial completo de segunda ordem (TEÓFILO et al., 2006).

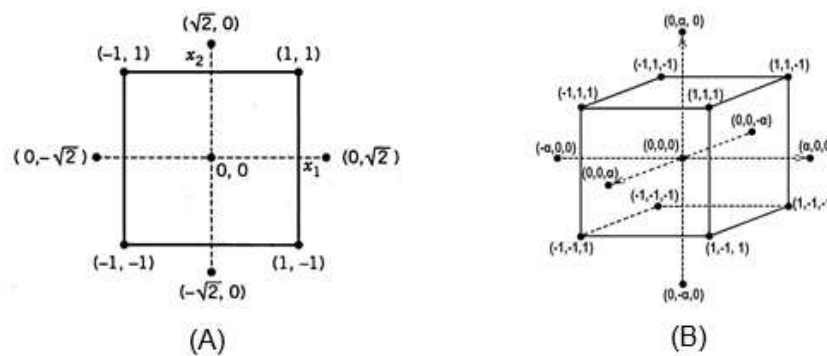


Figura 7: (A) planejamento composto central para dois fatores ( $k=2$  e  $\alpha=\sqrt{2}$  ). (B) planejamento composto central para três fatores ( $k=3$  e  $\alpha=\sqrt{3}$  ) (TEÓFILO et. al., 2006).

## **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **3.1. Instrumentação**

#### **3.1.1. Equipamento para medidas voltamétricas**

Neste trabalho utilizou-se um analisador voltamétrico modelo 797 VA Computrace da Metrohm®, estando este conectado a um computador via USB e gerenciando os dados obtidos pelo software 797 Computrace versão 1.2., cuja montagem completa pode ser observada na Figura 8 (A). Foi utilizado como eletrodo de trabalho um eletrodo de mercúrio no modo de Eletrodo de Mercúrio de Gota Pendente (HMDE – Hanging Mercury Drop Electrode), um eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L<sup>-1</sup>) e um fio de platina como eletrodo auxiliar, como detalhado na Figura 8 (B).

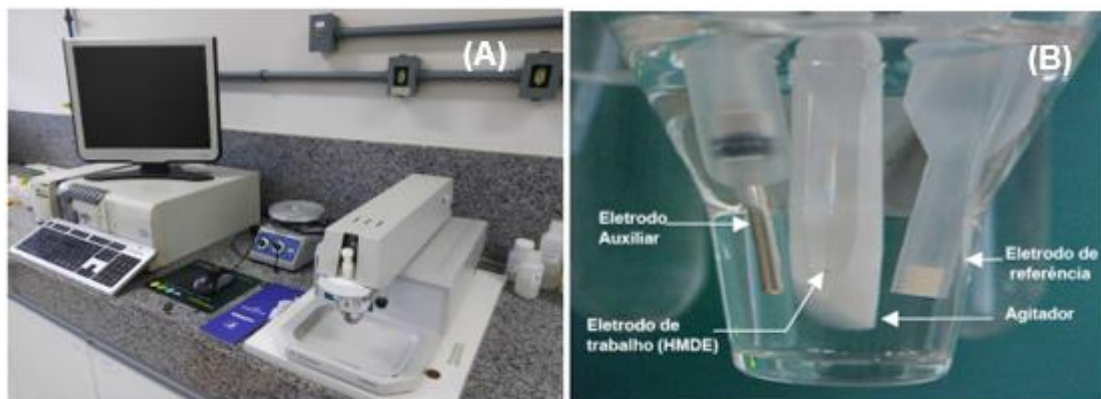


Figura 8 Potenciostado Computrace utilizado na geração dos voltamogramas: A) vista completa do sistema montado; B) detalhe da célula voltamétrica com descrição dos elementos

Todos os dados gerados pelo software da Computrace foram tratados utilizando o programa Origin Pro 8.0, e também pelo Statistica 7.0.

### 3.1.2. Medidas de pH

Para a medida do pH das soluções foi utilizado um pHmetro Orion-Jundilab, modelo 720 A com eletrodo de vidro, combinado com eletrodo de referência de Ag/AgCl.

## 3.2. Reagentes e Soluções

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e a água utilizada para o preparo das soluções foi destilada e posteriormente deionizada (Milli-Q). Todas as soluções foram armazenadas em frascos de polietileno.

As vidrarias e frascos de polietileno foram lavados e, em seguida imersos em solução de  $\text{HNO}_3$  (Quimex) 10% (v/v) por 24 horas e enxaguados com água deionizada em abundância.

O mercúrio empregado como eletrodo de trabalho foi purificado por lavagens sucessivas, no mínimo por três vezes, com  $\text{HNO}_3$   $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  e finalmente seco em papel de filtro, por filtração, com um micro furo no centro do papel em um funil.

*Solução estoque de VAS  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ :* A solução estoque foi preparada pela dissolução de 1,8024 g de vermelho de alizarina S (Vetec) em água e o volume

completado para 500 mL em balão volumétrico. A solução de trabalho na concentração de  $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  foi obtida por diluição apropriada da solução estoque em água, sendo esta etapa repetida sempre que necessária uma reposição desta solução.

*Solução estoque de  $\text{La}^{3+}$   $7,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ :* Esta solução foi preparada pela digestão de 293,20 mg de óxido de lantânio ( $\text{La}_2\text{O}_3$  – Êxodo Científica) utilizando ácido clorídrico concentrado. A massa de  $\text{La}_2\text{O}_3$  foi adicionada a um béquer e o ácido foi gotejado, sob agitação, até que a solução se tornou incolor sem indícios de turbidez. Em seguida, essa solução foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 500 mL e o volume completado com água deionizada. Posteriormente, a solução preparada foi armazenada em frasco de polietileno opaco.

*Solução tampão de Ácido Acético/Acetato de Sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ :* o tampão acetato foi preparado pela dissolução de 2,86 mL de ácido acético concentrado ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  - Vetec), juntamente com 6,804 g de acetato de sódio ( $\text{CH}_3\text{COONa}$  - Vetec) em um béquer com água, e seguidamente transferido para um balão volumétrico de 50 mL, sendo o volume completado com água. Este procedimento foi repetido sempre que necessário repor o estoque de solução.

*Solução estoque de fluoreto  $2,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ :* foram dissolvidos 419,6 mg de fluoreto de sódio ( $\text{NaF}$  - Vetec) em um béquer com água, sendo este volume transferido para um balão volumétrico de 100 mL e o volume completado com água.

*Solução de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$   $0,012 \text{ mol L}^{-1}$ :* A solução de nitrato de ferro (III) foi preparada pela dissolução de 121,2 mg do respectivo sal em um béquer com água, e seguidamente transferido para um balão de 25 mL, sendo o volume completado.

*Solução de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$   $0,012 \text{ mol L}^{-1}$ :* A solução de sulfato de ferro (III) foi preparada pela dissolução de 119,6 mg do respectivo sal em um béquer com água, e seguidamente transferido para um balão de 25 mL, sendo o volume completado.

*Solução de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$   $0,012 \text{ mol L}^{-1}$ :* A solução de nitrato de alumínio (III) foi preparada pela dissolução de 112,5 mg do respectivo sal em um béquer com água, e seguidamente transferido para um balão de 25 mL, sendo o volume completado.

*Solução de  $Al_2(SO_4)_3$   $0,012 \text{ mol L}^{-1}$ :* A solução de sulfato de alumínio (III) foi preparada pela dissolução de 189,1 mg do respectivo sal em um béquer com água, e seguidamente transferido para um balão de 25 mL, sendo o volume completado.

### 3.3. Análises Voltamétricas

O procedimento base realizado para as análises voltamétricas do complexo VAS-La foi caracterizado pela adição de 10,0 mL de solução tampão ácido acético/acetato de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , na função tanto de manter o pH do experimento constante em 4,76 quando para aumentar a força iônica da solução; 2,0 mL de solução de alisarina  $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  ( $3,0 \text{ } \mu\text{mol}$ ) e 100  $\mu\text{L}$  de solução de  $La^{3+}$   $7,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  ( $0,72 \text{ } \mu\text{mol}$ ). A solução foi então transferida para a célula voltamétrica do polarógrafo, onde em seguida foi purgada utilizando gás nitrogênio puro durante 200 segundos, sob agitação constante, para a remoção do oxigênio dissolvido na solução. Nos procedimentos onde eram necessárias adições de amostra ou padrão a operação de purga adicional foi de 40 segundos. Neste trabalho foram utilizadas as técnicas de voltametria cíclica e voltametria de redissolução catódica.

### 3.4. Planejamentos Experimentais

Tendo em consideração que a técnica de voltametria possui diversas variáveis, foi executado um planejamento fatorial completo a fim de se definir quais destas variáveis têm efeito significativo na resposta voltamétrica. O software disponibiliza 4 variáveis independentes no caso de uma análise por voltametria de onda quadrada que foi aplicado, sendo elas incremento de voltagem (Voltage Step – VS), amplitude do pulso (AM), frequência (FR) e tamanho da gota de mercúrio (TG), o que resultou inicialmente em 16 experimentos que tiveram os resultados analisados pelo software Statistica 7.0. As variáveis e os níveis definidos de cada parâmetro são mostrados na Tabela 2.

*Tabela 2: Variáveis e respectivos níveis analisados no planejamento tipo Plackett-Burman.*

Variáveis	Níveis		
	-	0	+
VS (mV)	6	9	12

AM (mV)	10	20	30
FR (Hz)	10	30	50
TG	5	7	9

Os valores definidos para os níveis (+) e (-) foram obtidos a partir de testes preliminares executados no laboratório, em função das limitações instrumentais do polarógrafo.

De posse destas definições foi realizado o planejamento utilizando as variáveis codificadas. Os dados foram inseridos como mostrado na Tabela 3.

*Tabela 3: Matriz do Planejamento Fatorial Completo para definição das variáveis significativas para o voltamograma*

Experimento	Variáveis			
	VS	AM	FR	TG
01	+	+	+	+
02	-	+	+	+
03	+	-	+	+
04	-	-	+	+
05	+	+	-	+
06	-	+	-	+

07	+	-	-	+
08	-	-	-	+
09	+	+	+	-
10	-	+	+	-
11	+	-	+	-
12	-	-	+	-
13	+	+	-	-
14	-	+	-	-
15	+	-	-	-
16	-	-	-	-

Após a análise dos dados utilizando o planejamento completo foi realizado outro planejamento, mantendo as variáveis menos significativas em um valor constante e reavaliando as variáveis significativas do planejamento anterior, fazendo juntamente a esta análise um planejamento composto central tomando-se 5 pontos centrais. Na Tabela 4 é apresentada a faixa de valores utilizada no planejamento composto central.

*Tabela 4: Variáveis e planejamento composto central*

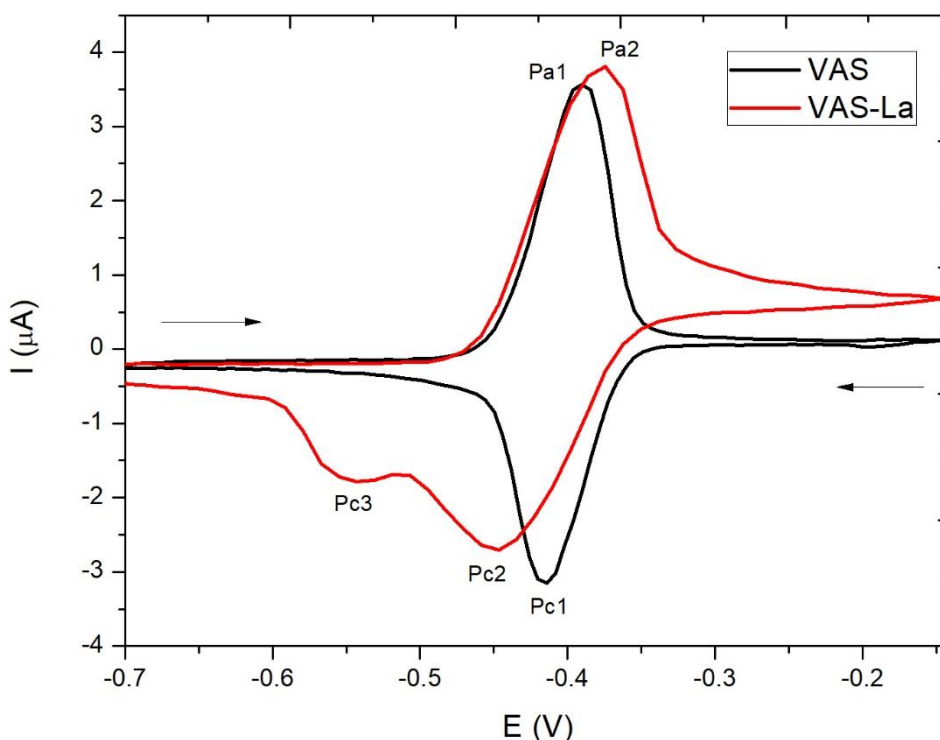
Ensaio	Ordem de execução	AM	FR	VS	TG
01	5	-1	-1	+1	0
02	3	+1	-1	+1	0
03	8	-1	+1	+1	0
04	10	+1	+1	+1	0
05	1	$-\sqrt{2}$	0	+1	0
06	6	0	$-\sqrt{2}$	+1	0
07	9	$+\sqrt{2}$	0	+1	0

08	4	0	$+\sqrt{2}$	+1	0
09	11	0	0	+1	0
10	2	0	0	+1	0
11	12	0	0	+1	0
12	7	0	0	+1	0

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

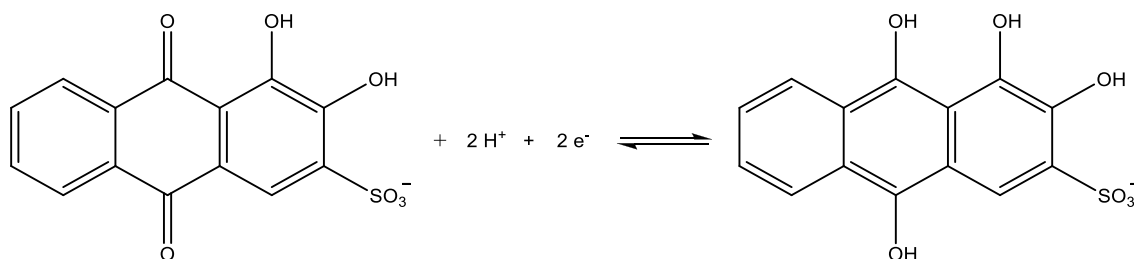
Primeiramente foram realizados experimentos preliminares por voltametria cíclica (CV) com o intuito de investigar o comportamento eletroquímico do ligante VAS e do complexo formado VAS-La utilizando o HMDE, como pode ser visto na Figura 9, na faixa de -0,7 até -0,15 V. No voltamograma é possível observar que na varredura anódica para o VAS puro surge o pico  $P_{a1}$  (-0,390 V) referente à sua oxidação e o referente a sua redução pode ser associado ao pico  $P_{c1}$  (-0,414 V). Após a adição do lantânio ao sistema observa-se que na varredura anódica há um

deslocamento do potencial de oxidação do pico do VAS, relacionado ao pico  $P_{a2}$  (-0,374 V), e também é deslocado o pico da sua redução no ponto  $P_{c2}$  (-0,447 V). No sentido catódico, após a adição do La, também se observa o surgimento de um novo pico  $P_{c3}$  (-0,543 V), que é associado a formação do complexo VAS-La. Como este pico aparece em apenas um sentido da varredura cíclica conclui-se que a formação deste complexo não é reversível.



*Figura 9: Voltamogramas cíclicos para o VAS puro e para o complexo VAS-La*

O CV obtido para o VAS puro está de acordo com o trabalho apresentado por HENG LI et al. (2005), onde foi utilizado o VAS como agente complexante e técnica de voltametria adsortiva de redissolução com eletrodo de pasta de carbono. Neste trabalho foi suposta que os picos, no sentido direto e no sentido inverso, são provenientes da redução e da oxidação dos grupos antraquinona da molécula como mostrado na Figura 10.



*Figura 10: possível reação de redução do VAS (SOMMER & UMDLAND, 1980)*

O comportamento adsortivo do complexo VAS–La foi investigado pelos voltamogramas cíclicos repetitivos na mesma gota de mercúrio utilizando 2,0 mL de VAS 1,5 mmol L<sup>-1</sup> e 100 μL de La<sup>3+</sup> 7,2 mmol L<sup>-1</sup> em uma faixa de potencial de -0,7 a -0,15 V em diferentes velocidades de varredura. Observou-se neste experimento um aumento gradativo das correntes de pico em função do número de ciclos. Este comportamento eletroquímico do complexo VAS–La é proveniente de um processo adsortivo, pois com um maior número de ciclos têm-se a adsorção de maiores quantidades de analito e assim o sinal de resposta é crescente.

A oxidação do complexo VAS–La, no HMDE, é bastante rápida com velocidades suficientemente altas, o qual é confirmado pela relação linear entre a corrente de pico anódico e a raiz quadrada da velocidade de varredura de potencial como visto na Figura 11, esperado para um processo controlado por transporte de massa difusional.

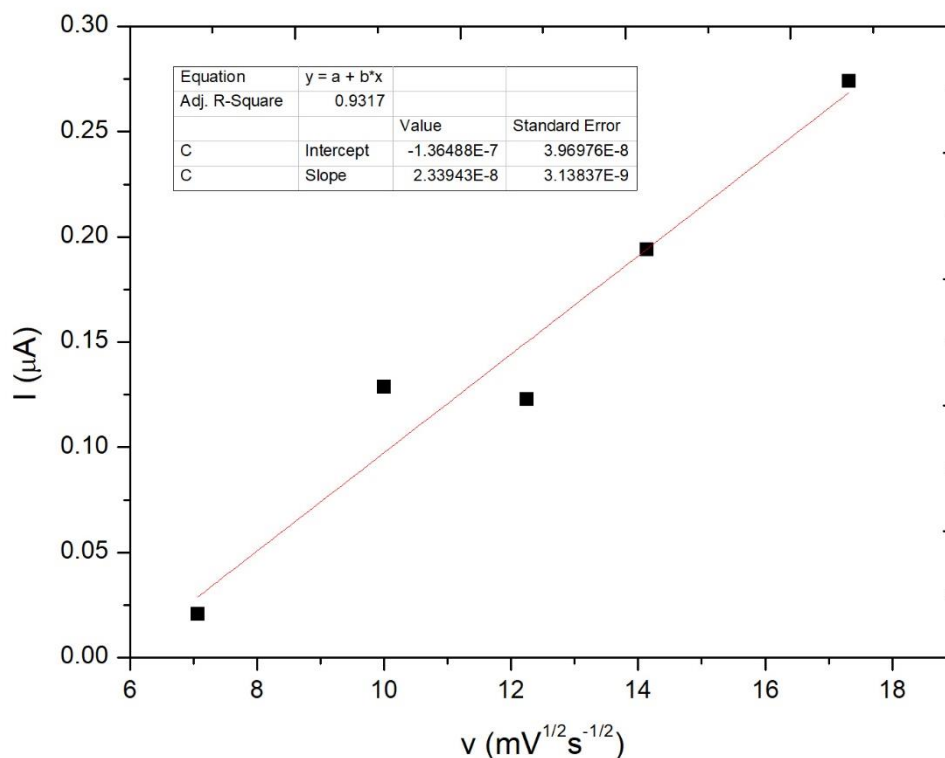


Figura 11: Dependência da raiz quadrada da velocidade de varredura com a corrente catódica do complexo VAS-La

A relação molar entre o La e o VAS é de 1:2, segundo KAWASHIMA et al. (1961), de modo que o complexo formado tem a fórmula  $[\text{La}(\text{VAS})_2]^{3-}$ , e a possível estrutura para este complexo é mostrada na Figura 12.

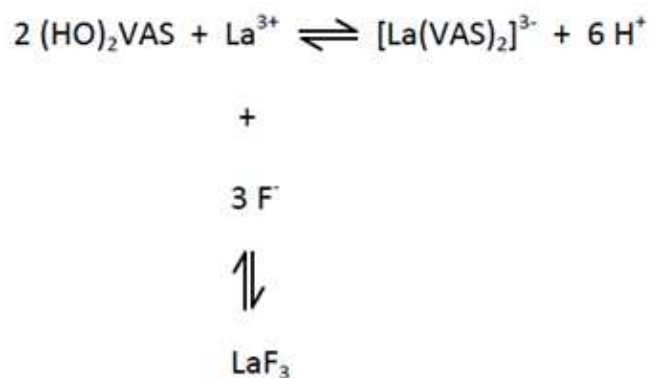


Figura 12: possível reação entre VAS e La para formar o complexo, e equilíbrio do complexo com fluoreto em solução

Como o VAS é um ácido diprótico, com valores de  $pK_{a1} (\beta\text{-OH}) = 5,39$  e  $pK_{a2} (\alpha\text{-OH}) = 10,72$  (CUNHA, 2010), o experimento foi planejado em um sistema com um pH próximo a 5 para promover a ionização da primeira hidroxila e facilitar a formação do complexo.

Afim de se determinar a quantidade de fluoreto em uma solução, este trabalho propõe a utilização do complexo VAS-La, que é eletroquimicamente ativo podendo ser caracterizado por técnicas voltamétricas, considerando o fato das diferentes constantes de formação para os complexos de  $\text{La}^{3+}$  favorecerem a formação do complexo  $\text{LaF}_3$  sobre o VAS-La (KOSTOVA et al., 1999; MANOLOV et al., 1999).

Deste modo, ao ser adicionada uma quantidade de flúor no sistema o pico  $\text{Pc}_3$ , referente ao complexo VAS-La na Figura 9, a resposta deste pico deverá diminuir proporcionalmente a quantidade de flúor adicionada. Este fato foi comprovado realizando este experimento como proposto, adicionando quantidades fixadas em 5  $\mu\text{L}$  de solução de  $\text{F}^-$   $7,2 \text{ mmolL}^{-1}$  (36 nmol cada), em uma solução contendo 2,0 mL de VAS  $1,5 \text{ mmolL}^{-1}$  (3,0  $\mu\text{mol}$ ), 100  $\mu\text{L}$  de  $\text{La}^{3+}$   $7,2 \text{ mmolL}^{-1}$  (0,72  $\mu\text{mol}$ ) com 10,0 mL de tampão acetato  $0,1 \text{ molL}^{-1}$ . Na

Figura 13 podemos observar o voltamograma obtido para tal experimento, sendo a parte (A) referente a toda a extensão de potencial varrido e a parte (B) a ampliação do pico  $\text{Pc}_3$  referente ao complexo VAS-La após cada adição de fluoreto.

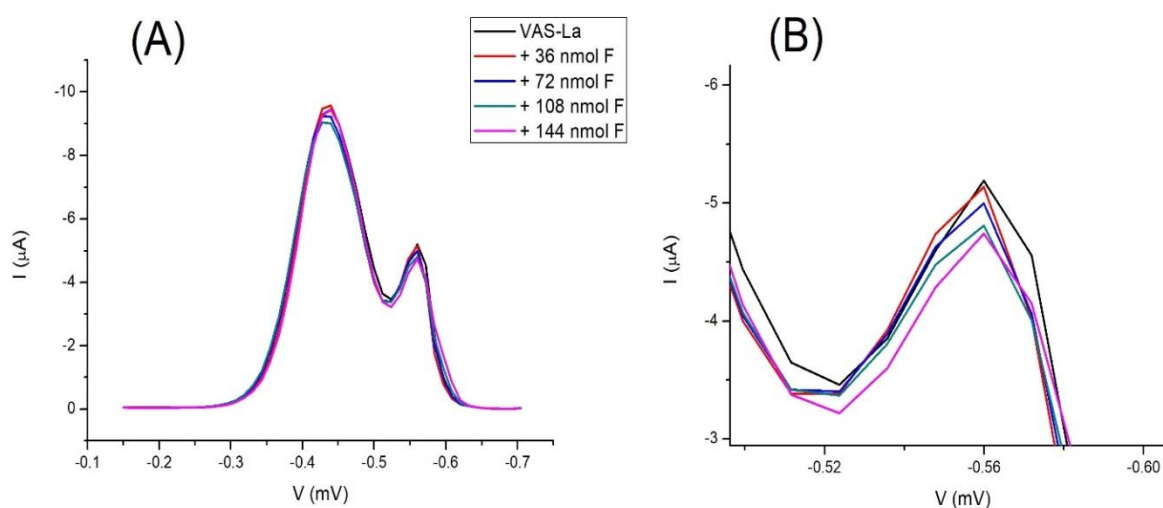


Figura 13: varredura catódica do complexo VAS-La de -0,15 a -0,7 V: A) voltamograma completo; B) detalhe para o pico formado pelo complexo VAS-La

Analisando as correntes obtidas no potencial de -0,556 V na

Figura 13 (B) foi obtida uma regressão linear para quantificação do fluoreto adicionado em função da resposta de corrente obtida para o pico, como mostra a Figura 14.

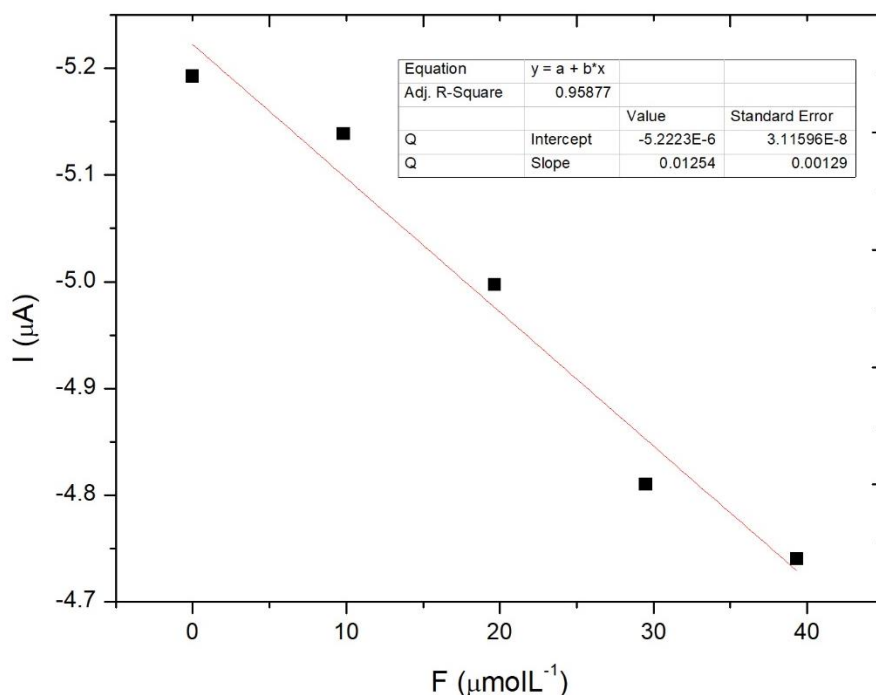


Figura 14: Regressão linear obtida para a quantificação de fluoreto adicionado em solução

Esta regressão mostra que a resposta do sistema é linear às adições de fluoreto ( $R^2 = 0,95877$ ), evidenciando que a metodologia foi bem otimizada.

#### 4.1. Estudos Preliminares

O objetivo destes ensaios foi verificar a influência na resposta voltamétrica das variáveis específicas para este processo, sendo elas tamanho da gota, frequência, amplitude e incremento de voltagem. A triagem destes parâmetros foi realizada de maneira univariada.

Em testes preliminares feitos no laboratório, estipulou-se os valores de  $V_S = 6$  mV,  $AM = 20$  mV,  $FR = 50$  Hz e  $TG = 0,7$  mm<sup>2</sup> como sendo valores fixos em cada

análise. Esses parâmetros foram utilizados como base para os experimentos seguintes, onde cada um foi variado individualmente mantendo os outros constantes nos valores pré-estipulados.

#### 4.1.1. Incremento de Voltagem (VS)

A variável incremento de voltagem foi estudada variando-se seus valores entre 3, 6, 9, 12 e 15 mV em cada experimento. Os voltamogramas obtidos podem ser visualizados na Figura 15.

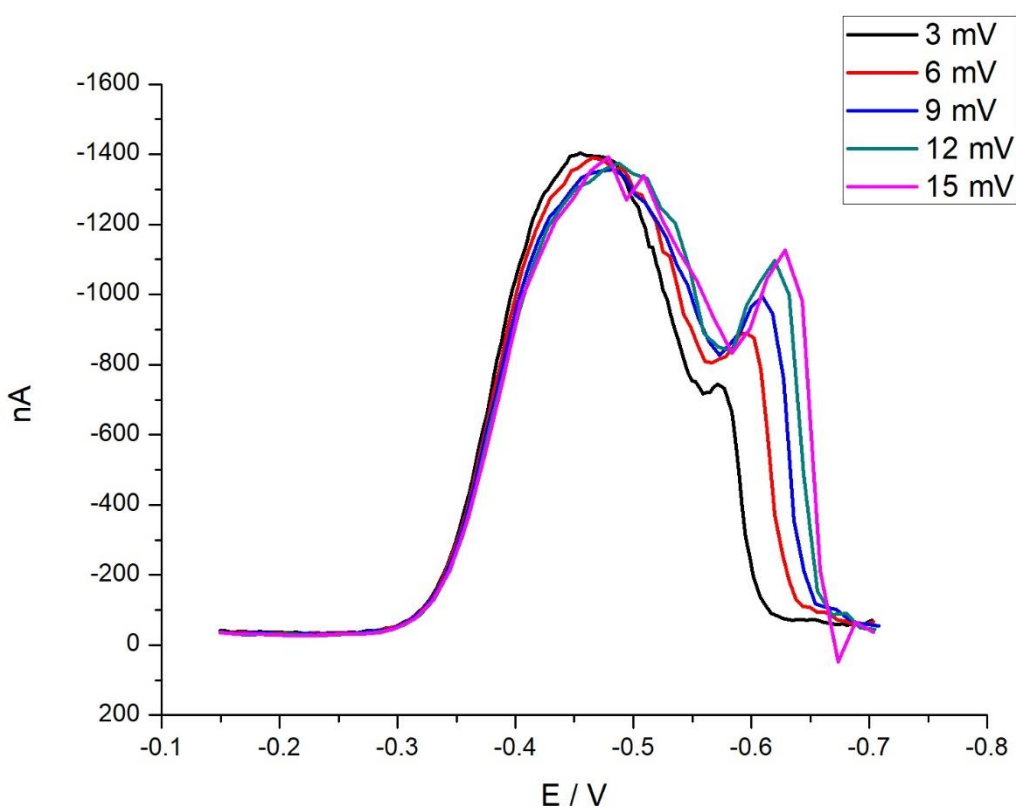


Figura 15: respostas para as variações do VS no experimento preliminar

Como pode ser observado na Figura 15, a resposta para o pico do complexo aumenta proporcionalmente com o aumento do VS, mas a partir do valor de 15 mV a resposta começa a aparecer com muito ruído. Por este motivo, foi considerado o valor de 12 mV como o ótimo para realizar este trabalho.

### 4.1.2. Freqüência (FR)

Os valores de frequência estudados foram 10, 30, 50 70 e 90 Hz. Como pode ser observado na Figura 16, o aumento da frequência no experimento acarreta num aumento do sinal, mas a partir de 50 Hz os resultados mostram muito ruído, sendo então escolhido o valor de 30 Hz como o padronizado.

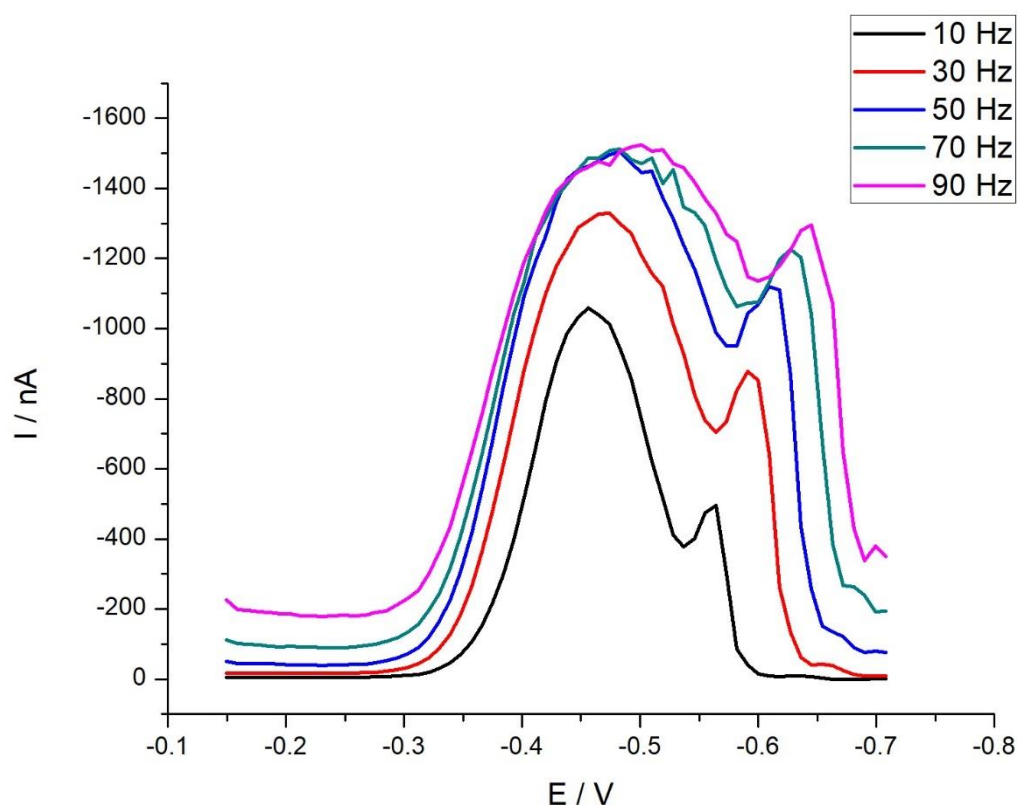


Figura 16: respostas para as variações de FR no experimento preliminar

### 4.1.3. Amplitude (AM)

A amplitude foi avaliada nos valores de 10, 20, 30, 40 e 50 mV, sendo as respostas obtidas mostradas na Figura 17. Como o valor de 20 mV apresentou a melhor resolução entre o pico característico da Alisarina em relação ao pico do complexo formado este foi o valor adotado.

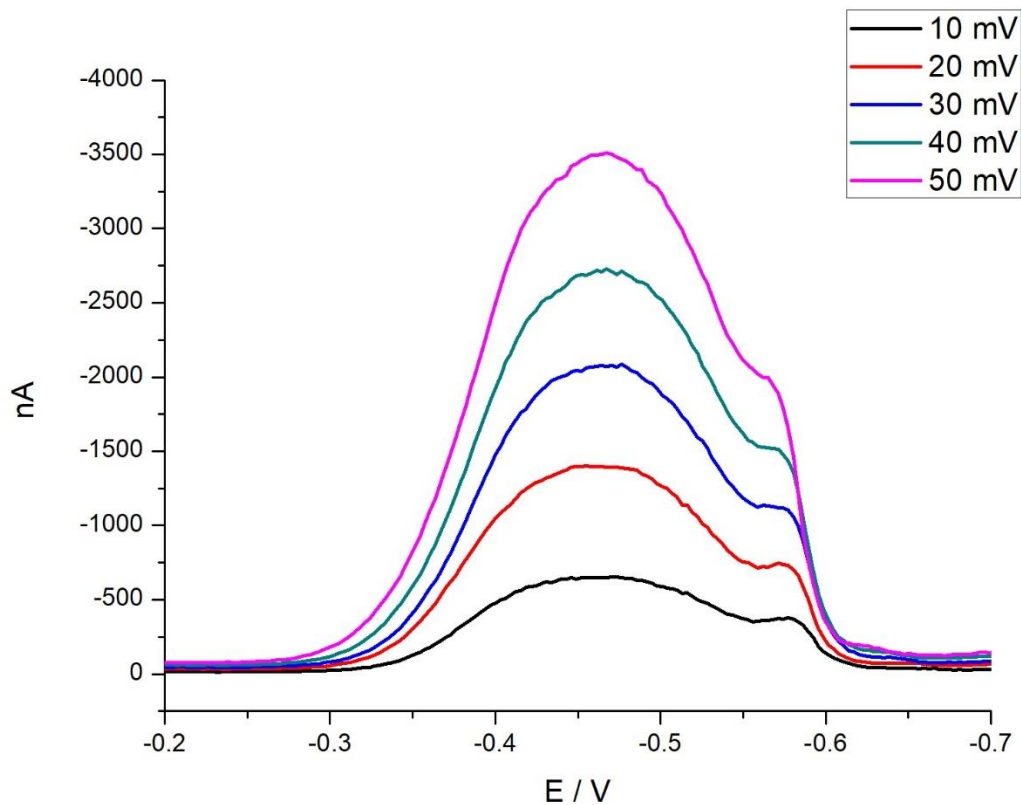


Figura 17: variações das respostas em função da AM nos experimentos preliminares

#### 4.1.4. Tamanho da Gota (TG)

O hardware do polarógrafo utilizado fornece valores predefinidos para o tamanho da gota de mercúrio utilizada na técnica de HMDE, sendo sempre um número inteiro. Os valores estudados neste trabalho foram 0,1, 0,3 , 0,5, 0,7 e 0,9 mm<sup>2</sup>. A Figura 18 mostra os resultados obtidos em cada configuração, sendo que nestas condições o tamanho 0,7 mm<sup>2</sup> apresentou m

elhor resolução com menor ruído de sinal, e por esse motivo foi escolhido como o valor otimizado.

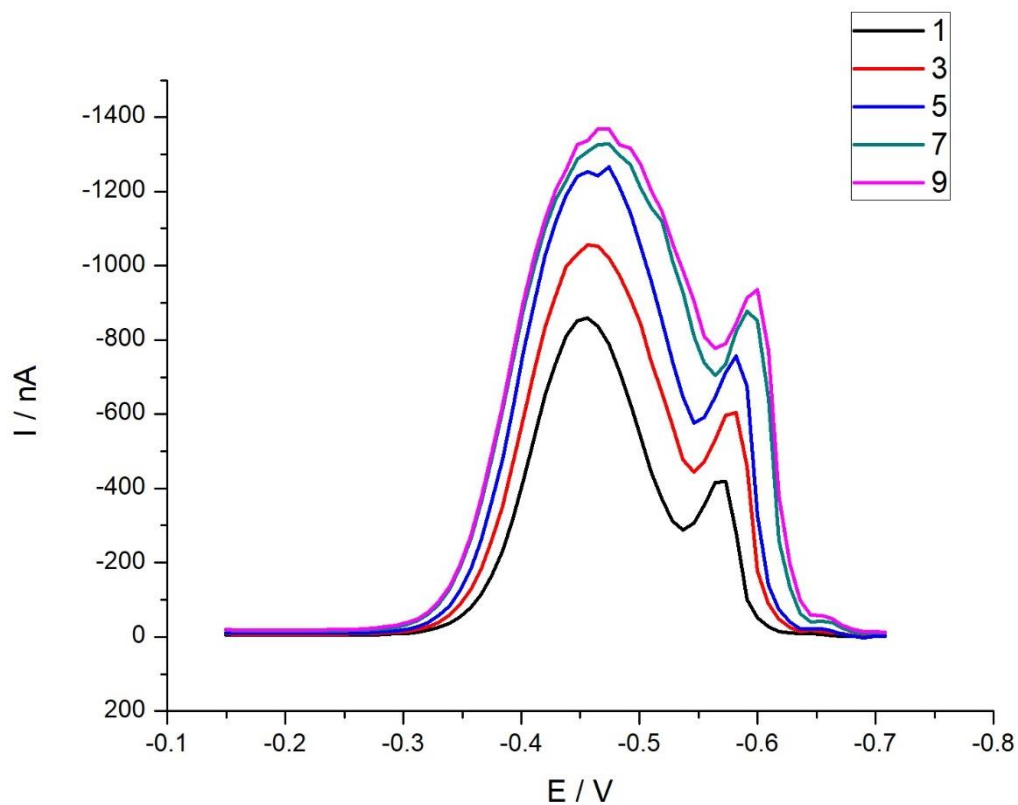


Figura 18: variações do parâmetro TG no experimento preliminar

## 4.2. Experimentos de Triagem

Sabe-se que a alteração dos parâmetros experimentais interferirá na resposta eletroanalítica dada pelo equipamento. Sendo assim, através do planejamento Fatorial Completo foi realizado um *screening* com o objetivo de identificar quais fatores são importantes para a construção do planejamento experimental. Na Figura 19 pode ser observado o gráfico de Pareto obtido com as informações geradas pela Tabela 4.

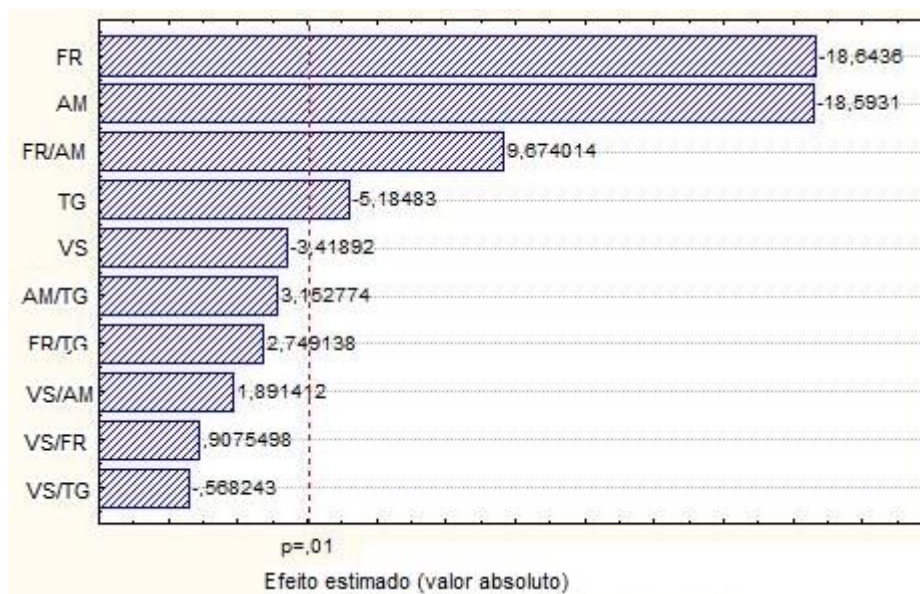


Figura 19: gráfico de Pareto com efeito estimado (valor absoluto) das variáveis testadas no planejamento fatorial completo

Com este gráfico podemos notar que a nível de 99% de confiança que as variáveis frequência e amplitude foram estatisticamente significativas, visto que seus resultados de efeito estimado no gráfico de Pareto, assim como de suas interações, foram muito além do nível de significância definido e afetaram na mesma proporção a intensidade da corrente do complexo VAS-La. A variável tamanho da gota, apesar de ter sido relevante no teste foi mantida como não significante pelo fato de sua posição sobre a reta no gráfico de efeito de probabilidade normal gerada pelo Statistica, o que indica que este efeito seria insignificante (erro); e também para simplificar os cálculos futuros, sendo que a perda de informação causada por essa definição foi considerada trivial.

### 4.3. Metodologia de Superfície de Resposta

Após a triagem dos fatores, através do planejamento fatorial, foi conduzido o planejamento de Superfície de Resposta empregando o planejamento composto central (Central Composite Design – CCD) para as variáveis independentes selecionadas, sendo elas frequência e amplitude de pulso, de acordo com o planejamento.

Os níveis do planejamento composto central foram definidos conforme mostrados na Tabela 4. Os valores codificados axiais  $\alpha$ , foram obtidos através da equação:

$$\alpha = \sqrt[4]{2^k}$$

sendo que  $k = 2$  (número de variáveis). A Figura 20 esboça os pontos experimentais no sistema de coordenadas definidas pelos eixos  $Z_i$ .

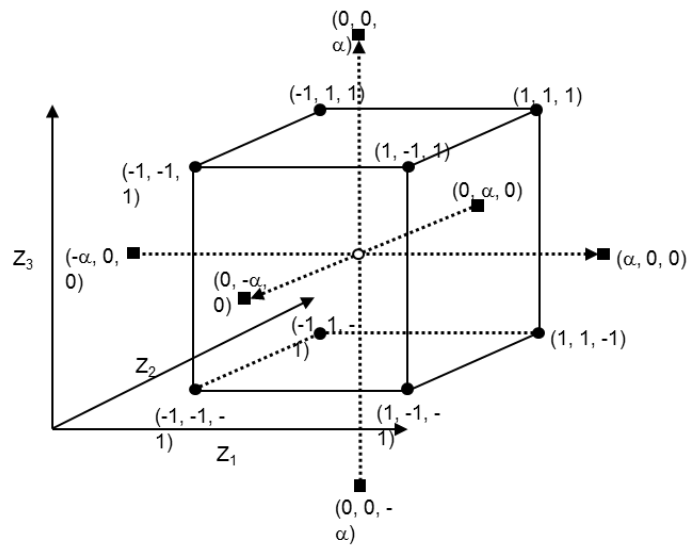


Figura 20: Planejamentos compostos centrais:  $k = 2$  e  $\alpha = \alpha 1,682$  (●) planejamento fatorial, (■) pontos axiais e (○) ponto central (TEÓFILO & FERREIRA, 2006)

A elaboração do planejamento experimental, os valores dos pontos axiais, do ponto central e o nível do planejamento fatorial  $2^2$ , foram codificados segundo a equação:

$$Z_i = \frac{x_i - \bar{x}}{\frac{\Delta x}{2}}$$

onde  $Z_i$  é o valor codificado procurado para o nível do planejamento CCD,  $x_i$  o valor experimental do nível,  $\bar{x}$  é o valor médio entre os níveis alto (+1) e baixo (-1) e  $\Delta x$  é a diferença entre os níveis +1 e -1.

Ainda com os dados da Tabela 4, e utilizando o software Statistica, foi gerada uma superfície de resposta em função das variáveis significativas, em seus valores codificados, definidas anteriormente. A superfície obtida pode ser observada na Figura 21.

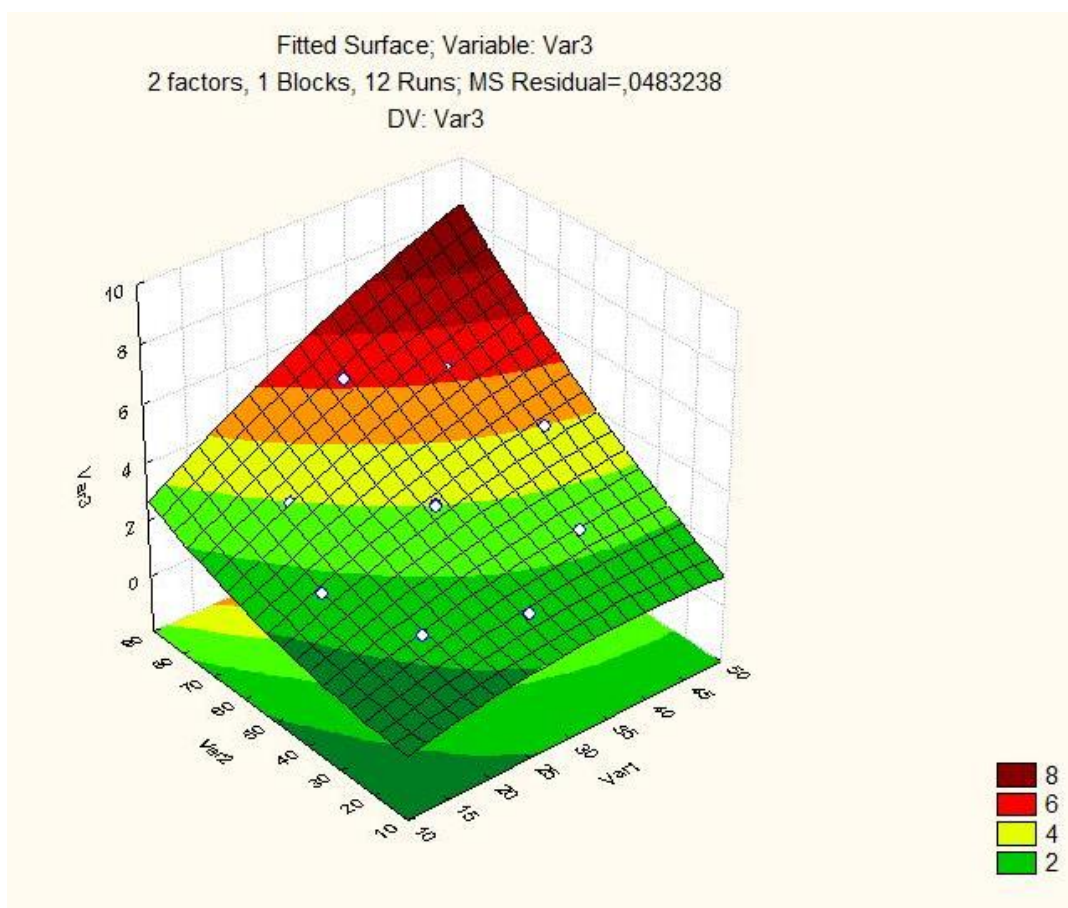


Figura 21: superfície de resposta mostrando a corrente resultante em função dos parâmetros AM e FR

A equação gerada para esta superfície foi:

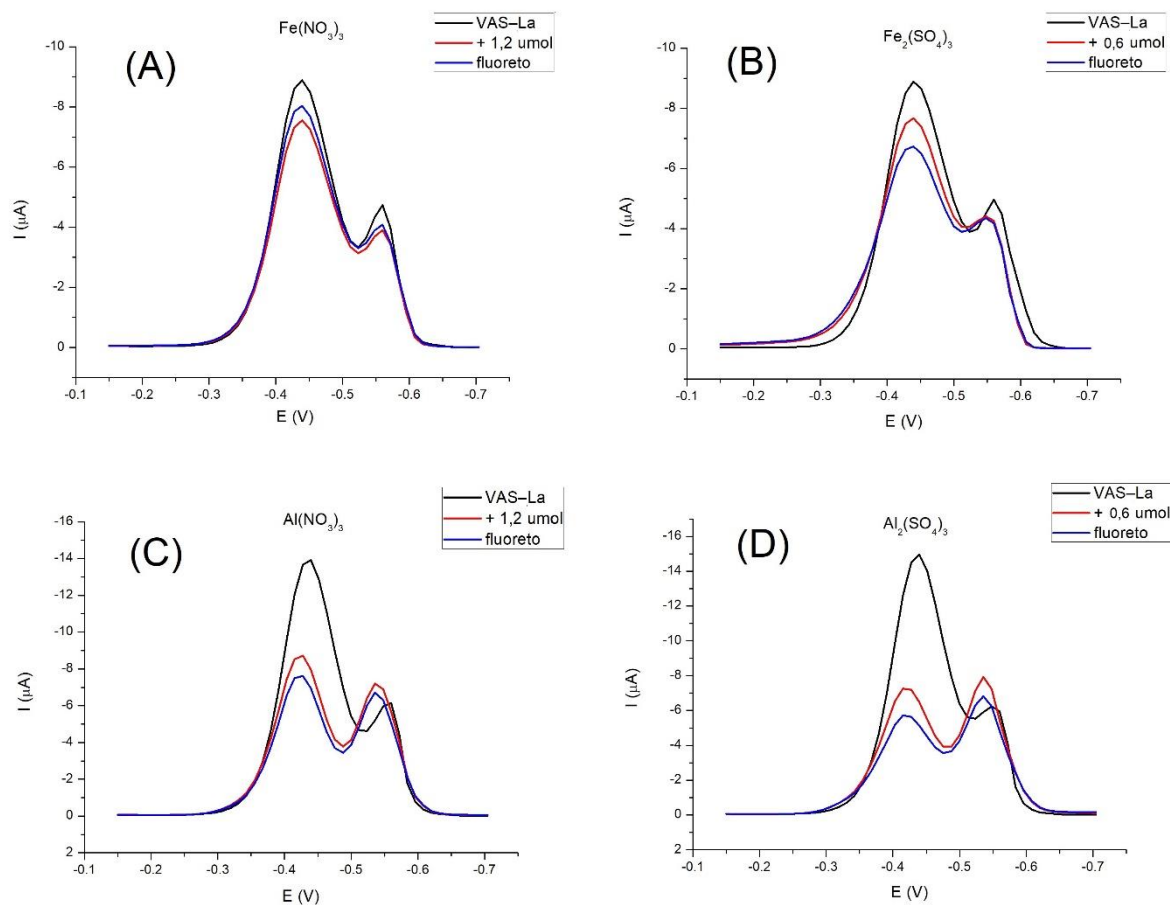
$$I(\mu A) = -0,3614 + 0,07092 \text{ AM} - 0,001108 \text{ AM}^2 - 0,01879 \text{ FR} + 0,0003328 \text{ FR}^2 + 0,001556 \text{ AM} * \text{FR}$$

Considerando que o ponto AM = 47 mV e FR = 60 Hz se encontra na área de máximo da superfície, estes valores foram aplicados na equação sendo obtido o resultado de  $I(\mu A) = 4,981$ . Utilizando a equação de quantificação de fluoreto, a máxima corrente atingida por este sistema é de  $5,24 \mu A$ , o que gera um erro relativo de 4,93% o que mostra que todo o planejamento executado é válido e aplicável.

#### **4.4. Estudo de Interferentes**

Segundo ALVES (1986), os principais interferentes para um estudo utilizando o VAS são o ferro, o alumínio, o zinco e o telúrio pois os cátions destes metais apresentam constante de formação considerável com o complexante. Considerando que numa estação de tratamento de água ocorre remoção de contaminantes, como cátions metálicos, foi considerado nesse estudo a presença dos metais ferro e alumínio nas soluções. O ferro pode ser proveniente de alguma parte mecânica do processo de transporte do fluido, e o alumínio pode se tornar contaminante quando o processo de tratamento de floculação deixar algum resíduo remanescente.

Os ensaios de interferência foram conduzidos da seguinte maneira: primeiramente foi realizado um voltamograma do complexo VAS-La em tampão de ácido acético/acetato de sódio, seguido de uma adição da solução do interferente depois de uma adição de fluoreto, sendo feita uma leitura após cada adição, a fim de se observar a propagação da interferência com relação a formação do complexo e prever como poderiam alterar os resultados experimentais. Os compostos utilizados nos ensaios foram o nitrato de ferro (III), nitrato de alumínio (III), sulfato de ferro (III) e sulfato de alumínio (III). O  $\text{NO}_x +3$  foi escolhido por se assemelhar mais com o lantânio, e os ânions sulfato e nitrato por poderem formar complexos e para verificar sua ação na força iônica da solução. Todas as soluções foram preparadas com a mesma concentração ( $0,012 \text{ molL}^{-1}$ ), então, para fins de estequiometria, foram utilizadas em cada adição  $100 \mu\text{L}$  das soluções de nitrato e  $50 \mu\text{L}$  das soluções de sulfato.



**Figura 22:** voltamogramas obtidos para as análises de cada interferente em relação ao complexo VAS-La e ao fluoreto: A) nitrato de ferro (III); B) sulfato de ferro (III); C) nitrato de ferro (III); D) sulfato de ferro (III)

A Figura 22 mostra os voltamogramas referentes a análise de cada interferente. Na parte (A) observa-se que após a adição do nitrato de ferro (III) ocorrem diminuições nos picos do VAS e do complexo VAS-La, evidenciando que há interferência tanto no sinal da alisarina quanto no sinal do complexo. Após a adição de fluoreto a este sistema o pico da alisarina cresce enquanto o do complexo se mantém praticamente constante, levando a conclusão de que houve liberação de alisarina do complexo mas não do complexo de estudo e sim do formado com o interferente. Na área (B) da figura, após a adição do sulfato de ferro (III) ocorre um leve deslocamento apenas no pico do complexo, que também diminui. Isto pode ser consequência da formação de um novo componente no sistema. Quando adicionado

alumínio ao sistema ocorre uma grande variação no voltamograma, como pode ser visto nas partes (C) e (D). Nestes dois testes a adição do interferente reduz drasticamente o pico da alisarina, mas aumenta o pico dos complexos, e após a adição de fluoreto ambos diminuem de intensidade. A análise desta característica requer um estudo detalhado destes elementos, o que foge ao escopo deste trabalho.

#### **4.5. Aplicação em Amostras Reais**

A metodologia desenvolvida neste trabalho foi aplicada em amostras reais de água. Um total de 05 amostras foram obtidas, de diferentes localidades e com diferentes teores de flúor. Na Tabela 5 estão listadas as amostras, a quantidade de fluoreto esperada em cada uma, assim como a resposta obtida pela equação da regressão linear aqui apresentada. Foram dados os seguintes códigos para as amostras analisadas:

Amostra 01: obtida na Estação de Tratamento de Água da UFV – sem a adição de flúor no processo.

Amostra 02: coletada na estação do SAAE da cidade de Viçosa – antes do processo de fluoretação.

Amostra 03: coletada na estação do SAAE da cidade de Viçosa – após o tratamento com flúor.

Amostra 06: obtida de pesquisa em desenvolvimento no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola e Ambiental na UFV.

Amostra 07: obtida de pesquisa em desenvolvimento no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola e Ambiental na UFV.

*Tabela 5: Relação entre as quantidades reais e calculadas pela regressão para quantificação de fluoreto em amostras*

Código	[ F <sup>-</sup> ] / mol L <sup>-1</sup>	Corrente / Ampere		Erro Relativo (%)
		Estimada	Experimental	
Amostra 01	0,000	-5,2223E-06	-5,2413E-06	-0,36
Amostra 02	0,000	-5,2223E-06	-5,2831E-06	-1,17
Amostra 03	4,470E-09	-5,2177E-06	-5,2065E-06	0,22
Amostra 06	3,19E-08	-5,1895E-06	-5,199E-06	-0,18
Amostra 07	1,34E-08	-5,2085E-06	-5,159E-06	0,95

Segundo as respostas obtidas, apresentadas na Tabela 5, o método desenvolvido é aplicável em amostras reais. O erro relativo para cada amostra foi baixo, mostrando que a proposta de se obter um procedimento rotineiro para análise de fluoreto foi alcançada.

## 5. CONCLUSÕES

O método proposto, utilizando a voltametria de redissolução com eletrodo HMDE para analisar o complexo formado por vermelho de alizarina S e lantânio, é válido para a quantificação de fluoreto em amostras aquosas, apresentando alta sensibilidade com um operacional relativamente simples e rápido.

A etapa de otimização da metodologia demonstrou grande importância na eficácia do estudo da determinação de fluoreto, utilizando como eletrólito de suporte o tampão ácido acético/acetato de sódio e o complexo formado pelo cátion lantânio e o vermelho de alizarina S, ficando explícito que a alteração dos fatores instrumentais do equipamento afeta a resposta obtida.

O planejamento fatorial é uma ferramenta importante e indispensável para a verificação de como cada parâmetro estudado influencia a sensibilidade da resposta.

A análise estatística, utilizando gráfico de Pareto, foi eficiente para definir quais as variáveis significativas no processo, assim como suas respectivas interações, definindo quais poderiam ser melhor abordadas para realizar a otimização.

Para a melhoria e evolução da técnica utilizada neste trabalho sugere-se a avaliação de eletrodos sólidos e outros agentes complexantes, bem como o estudo mais detalhado dos interferentes apresentados e a aplicação do método otimizado em amostras diversificadas.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRÃO, A., Química e tecnologia das terras-raras. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994. 212 p.
- ALEIXO, L., M.; Voltametria: Conceitos e Técnicas; Chemkeys, 2003
- ALVES, J. C.; Determinação de Íons Fluoreto em Águas por Titulação Condutimétrica em Nitrato de Lantânio (III). Dissertação de mestrado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 1986
- ASLAN, N. Application of response surface methodology and central composite rotatable design for modeling and optimization of a multi-gravity separator for chromite concentration. Powder Technology, 2008, 185, 80-86.
- BARCELOS, G. S.; Imobilização de Lantânio por Precipitação com Ferro e Alumínio; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa, 2014.
- CARVALHO, G. B.; Síntese, Caracterização e Investigação da Fotoluminescência de Complexos de Pirazinacarboxiamida com Íons Lantânio e Lantanídeos; Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, 2016
- CUNHA, R. C; Otimização da Metodologia de Determinação de Boro Empregando Voltametria de Pulso Diferencial; Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa, 2010.
- FERNANDES, J. C. B.; KUBOTA, L. T.; NETO, G. O.; Eletrodos Íon-Seletivo: Histórico, Mecanismo de Resposta, Seletividade e Revisão dos Conceitos; Química Nova, 2001, 24 (1), 120-130
- FERNANDES, K. H. A. A.; SANTOS, G. P. T. S.; COLLE, V. D.; SOUZA-GARCIA, J.; ANGELUCCI, C. A.; Considerações Técnicas Quanto ao uso da Voltametria de Varredura Escalonada em Processos Adsorptivos; Química Nova, 2014, v. XY, n. 00, p. 1-5
- FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O.; Quimiometria I: Calibração multivariada, um tutorial. Química Nova, 1999, n. 22(5)
- FERREIRA, S.L.C.; BRUNS, R.E.; SILVA, E.G.P.; SANTOS, W.N.L.; QUINTELLA, C.M.; DAVID, J.M.; ANDRADE, J.B.; BREITKREITZ, M.C.; JARDIM, I.C.S.F.; NETO, B.B. Statistical designs and response surface techniques for the optimization of chromatographic systems. Journal of Chromatography A, 2007, 1158, 2-14.

FRANT, M. S.; ROSS, W. J.; *Analytical Chemistry*, 40, 1169, 1968

GUANGHAN, L.; QIONGLING, W.; XIAOGANG, W.; TONG, Z.; XIN, Y.; Polarographic Determination of Trace Fluoride in Foods; *Food Chemistry* 66, 1999, 519-523

HAMMOND, C. R.; *The Elements, in Handbook of Chemistry and Physics* (81st ed.). CRC press; 2000.

HENG LI, Y.; ZHAO, Q.L.; HUANG, M.H. Adsorptive anodic stripping voltammetry of zirconium(IV)-alizarin red S complex at a carbon paste electrode. *Microchimica Acta*, 2007, 157, 245-249.

KALAVATHY M., H.; REGUPATHI, I.; PILLAI, M.G.; MIRANDA, L.R. Modelling, analysis and optimization of adsorption parameters for H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activated rubber wood sawdust using response surface methodology (RSM). *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2009, 70, 35-45.

KATSUÓKA, L.; Agente Complexantes no Controle Analítico de Traços de Fluoreto por Eletrodo de Íon Seletivo; Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – Autarquia associada à Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 1996

KRAWCZYK-CODA, M.; STANISZ, E.; Determination of Fluoride in Herbs and Water Samples by Molecular Absorption Spectrophotometry after Preconcentration on Nano TiO<sub>2</sub> using ultrasound-assisted dispersive micro solid phase extraction; *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 409, 2017, 6439-6449

KAWASHIMA, T.; OGAWA, H.; HAMAGUCHI, H. Spectrophotometric Study of the Complex of Lanthanum and Alizarin Red S; *Talanta*, 1961, 8, 552-557

KOLTHOFF, I.M.; SANDELL, E. B.; MEEHAN, E. J.; *Quantitative Chemical Analysis*; 4<sup>th</sup>ed, p.1157, The MacMillan, London, 1969

KOSTOVA, I.; MANOLOV, I.; KONSTANTINOV, S.; KARAVANOVA, M.; Synthesis, physicochemical characterisation and cytotoxic screening of new complexes of cerium, lanthanum and neodymium with Warfarin and Coumachlor sodium salts. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 1999, 34(1), 63–68.

MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; Determinação de Alumínio em Soluções Puras Contendo Ácidos Orgânicos e em Solução com Eletrodo Seletivo de Fluoreto. *Química Nova*, 15(4), 1992

LI, N.; SHANG, X.; Studies on the Polarographic Adsorptive Complex Wave of Lanthanum Alizarin Complexone Fluoride System. *Fenxi Shiyanshi*, 5(8), 1986, 12-14.

MANOLOV, I.; KOSTOVA, I.; KONSTANTINOV, S.; KARAIVANOVA, M.; Synthesis, physicochemical characterization and cytotoxic screening of new complexes of cerium, lanthanum and neodymium with Nifflcoumar sodium salt. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 1999, 34(10),853–858.

MORAES, J. E.; QUINÁIA, S. P.; TAKATA, N. H.; FURSTENBERGUER, C. B.; Determinação do Índice de Fluoreto nas Águas de Abastecimento Públicos em Municípios da Região do Centro-Sul do Paraná. *Ambiência*, 5(2), 2009, 233-246

MOREIRA, E. M.; Tratamento Eletroquímico e Eletroquímico Irradiado do Corante Vermelho de Alisarina S; Dissertação de Mestrado, universidade se São Paulo (USP), São Carlos, 2011.

PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q.; Voltametrias: uma Breve Revisão sobre Conceitos. *Ver. Virtual Quim.*, 2013, 5(4), p. 516-537

PARISSAKIS, G.; KONTOYANNAKOS, J.; Structure of the Zirconium-Alizarin S complex in Relation to pH Changes; *Analytica Chimica Acta*, Amsterdam, 1963, v. 29, p. 220-226

SANCHIS, J.M.; *Ind. Eng. Chem., Anal.*; 1934, Ed 6,135

SANTOS, V. F. C.; Complexos de Lantânio e Európio: Síntese Rápida, Luminescência e Líquidos Iônicos. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Recife, 2016

SOMMER, H. -D.; UMLAND, F.; Pulspolarographische Bestimmung von Mettalionem unter Ausnutzung der Ligandenkatalyse: Gallium in Gegenwart vos Alizarin S. *Fresenius Z Anal. Chem.*, 1980, 301, 203-206

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C.; Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais. Um tutorial. *Química Nova*, 2006, v. 29 (2), p. 338-350.

WANG, J. *Analytical Electrochemistry*. USA: VHC Publichers Inc., 1994

WEISS, G. B.; Cellular Pharmacology of Lanthanum; *Annual Reviews of Pharmacology and Toxicology*; 1974, 14, 343-354

XU, X, R.; LI, H. B.; GU, J. D.; PAENG, K. J.; Determination of Fluoride in Water by Reversed-Phase High Performance Liquid Chromatography Using F-La<sup>3+</sup>Alizarin Complexone Ternary Complex; *Chromatographia*, 59, 2004, 745-747.

ZITTEL, H. E.; FLORENCE, T. M.; A voltammetric method for fluoride. *Analytica Chimica Acta.*, 1968, 40, 27-32.

