

CYNTIA DE OLIVEIRA MARQUES

**OTIMIZAÇÃO DE METODOLOGIA VOLTAMÉTRICA
PARA DETERMINAÇÃO DE ALUMÍNIO EM ÁGUAS**

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
2017

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

T

M357o
2017

Marques, Cyntia de Oliveira, 1991-

Otimização de metodologia voltamétrica para determinação
de alumínio em águas / Cyntia de Oliveira Marques. – Viçosa,
MG, 2017.

xiv, 94f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndice.

Orientador: Efraim Lázaro Reis.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Alumínio - Aspectos ambientais. 2. Voltametria. 3. Água
- Poluição. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de
Química. Programa de Pós-graduação em Agroquímica.
II. Título.

CDD 22 ed. 628.52

CYNTIA DE OLIVEIRA MARQUES

OTIMIZAÇÃO DE METODOLOGIA VOLTAMÉTRICA PARA DETERMINAÇÃO DE ALUMÍNIO EM ÁGUAS

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: 03 de março de 2017.

César Reis
(Coorientador)

Paulo Henrique Fidêncio

Antônio Augusto Neves

Efraim Lázaro Reis
(Orientador)

“Não há saber mais ou saber menos: Há saberes diferentes.”

Paulo Freire

“Tenho pensamentos que, se pudesse revelá-los e fazê-los viver, acrescentariam nova luminosidade às estrelas, nova beleza ao mundo e maior amor ao coração dos homens.”

Fernando Pessoa

Ao meu namorado Rayam,
que sempre acreditou em
mim,

Dedico

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, por tudo que sou, por me guiar e dar sabedoria para realizar este trabalho, e por todas as coisas boas em minha vida.

Aos meus pais, Cida e Ilário, aos meus irmãos, Flávio e Lorena, aos meus cunhados e toda minha família pelo amor e apoio.

Ao meu namorado Rayam que sempre esteve presente nessa trajetória, me incentivando, compreendendo e principalmente pelo amor e paciência.

Ao meu orientador Efraim Lázaro Reis, pela amizade, pelos ensinamentos, sugestões, discussões e paciência no decorrer deste trabalho.

Ao Prof. César Reis e à professora Renata por aceitarem serem co-orientadores deste trabalho, pelas sugestões, discussões e amizade.

À banca examinadora, por ter aceitado o convite para avaliar este trabalho.

A todos os amigos do LINQ, Edmundo, Marcinha, Paloma, Patrícia e Rodrigo (e Rafaela mesmo pelo pouco tempo de convívio) pela amizade, companheirismo e incentivo ao longo destes meses.

Às amigas da república “Alo Grau”, Amandinha, Daiene e Jilma, pela amizade de sempre.

Aos amigos da UFV, especialmente Malu e Wesley por sempre me ouvirem e pelas palavras de motivação e por todas contribuições neste trabalho.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química pelas oportunidades concedidas e apoio durante este trabalho.

Ao CNPQ, pela concessão da bolsa de estudos.

Enfim, agradeço imensamente a todos aqueles que embora não foram citados nominalmente, contribuíram direta ou indiretamente para que este trabalho fosse concluído.

BIOGRAFIA

CYNTIA DE OLIVEIRA MARQUES, filha de Maria Aparecida Oliveira Marques e Ilário de Oliveira Marques, nasceu em 24 de fevereiro de 1991, em Piranga, MG.

Em março de 2010 iniciou o Curso de Licenciatura em Química na Universidade Federal de Viçosa, concluindo-o em agosto de 2014. De junho de 2011 a fevereiro de 2014, foi bolsista do PIBID. De março a julho de 2014 foi monitora do cursinho popular DCE da UFV e de agosto a dezembro do mesmo ano atuou em escolas públicas, ministrando aulas de Química para estudantes do Ensino Médio.

Em março de 2015, iniciou o Curso de Mestrado em Agroquímica na Universidade Federal de Viçosa, defendendo a dissertação em 03 de março de 2017.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIACÕES	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xii
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
<i>1. INTRODUÇÃO</i>	<i>1</i>
<i>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</i>	<i>3</i>
2.1. Alumínio	3
2.1.1. Alumínio em Água	5
2.1.2. Métodos para Determinação de Alumínio	5
2.3. O complexante vermelho de alizarina S	7
2.4. Técnicas voltamétricas	9
2.4.1. Voltametria Cíclica	12
2.4.2. Voltametria de Pulso Diferencial	15
2.4.3. Voltametria de redissolução	17
2.4.4. Voltametria de redissolução adsortiva	18
2.5. Quimiometria	20
2.5.2. Planejamentos experimentais	21
2.5.3. Planejamento fatorial	23
2.5.4. Metodologia para Superfície de Resposta	24
<i>3. MATERIAL E MÉTODOS</i>	<i>26</i>
3.1. Instrumentação	26
3.1.1. Equipamento para Medidas Voltamétricas	26
3.1.2. Espectroscopia de absorção atômica (EAA)	28
3.2. Reagentes e Soluções	29
3.2.1. Limpeza dos materiais	29
3.3. Materiais	29
3.4. Preparo das soluções	29
3.5. Análise voltamétrica de alumínio	30

3.6. Planejamentos experimentais	31
3.7. Preparo das amostras	32
3.8. Figuras de mérito	32
3.8.1. Linearidade	33
3.8.2. Limites de Detecção e Quantificação	34
3.8.3. Repetitividade	34
3.8.4. Precisão intermediária	35
4. <i>RESULTADOS E DISCUSSÃO</i>	37
4.1. Comportamento voltamétrico do Alumínio	37
4.1.1. Influência da velocidade de varredura de potencial	42
4.1.2. Influência das varreduras sucessivas de potencial	43
4.2. Otimização da resposta voltamétrica	44
4.2.1. Estudo dos Parâmetros Voltamétricos	44
4.2.2. Planejamento Fatorial – Triagem dos Fatores	48
4.2.3. Metodologia para a Superfície de Resposta	52
4.3. Validação da metodologia	58
4.3.1. Linearidade	58
4.3.2. Limites de detecção e quantificação	60
4.3.3. Repetitividade	61
4.3.4. Precisão intermediária	61
4.4. Estudo de interferentes para a análise de Al em águas	61
4.5. Aplicabilidade da técnica otimizada em amostras de água	65
5. <i>CONCLUSÕES</i>	72
6. <i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	74
7. <i>APÊNDICE</i>	83

LISTA DE ABREVIACOES

AdSV – Voltametria adsortiva de redissolução

Al – Alumínio

ASV – Voltametria de redissolução anódica

CCD – Planejamento Composto Central

CSV – Voltametria de redissolução catódica

DASA – Vermelho de alizarina S

EAA – Espectrometria de absorção atômica

ETA – Estação de tratamento de água da UFV

GF-EAA – Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite

HMDE – Eletrodo de mercúrio de gota pendente

ICP-OES – Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente

OMS – Organização Mundial da Saúde

RSM – Metodologia de superfície de resposta

SAAE – Serviço autnomo de água e esgoto de Viçosa

VC – Voltametria Cíclica

VDP – Voltametria de Pulso Diferencial

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química do vermelho de alizarina S.....	7
Figura 2. Estrutura do DASA em função da variação de pH (SANTOS JÚNIOR, 2001).	8
Figura 3. Estrutura proposta para o complexo DASA-Al.	9
Figura 4. Configuração de um sistema envolvendo três eletrodos	10
Figura 5. Sinal de excitação típico para voltametria cíclica.....	13
Figura 6. Voltamograma cíclico de 6,0 mM de $K_3Fe(CN)_6$ em 1 M de KNO_3	14
Figura 7. Sinais de excitação para voltametria de pulso diferencial.....	15
Figura 8. Modelo de um voltamograma de pulso diferencial.....	16
Figura 9. Representação esquemática da técnica de pulso diferencial	17
Figura 10. (A) Cella voltamétrica (B) Analisador voltamétrico da Metrohm modelo 797 VA Computrace.....	26
Figura 11. Detalhes da célula voltamétrica com seus respectivos eletrodos.....	27
Figura 12. A) Voltamogramas cíclicos do comportamento voltamétrico do DASA ($43,1 \mu\text{mol L}^{-1}$) na ausência e na presença de alumínio ($51,27 \mu\text{g L}^{-1}$), em pH 9,20 e velocidade de varredura 25 mVs^{-1} . B) Região de interesse ampliada: Solução de DASA em meio de NH_4Cl , pH 9,20 em linha pontilhada azul. Solução de DASA em meio de Ca^{2+} e $KBrO_3$ em linha pontilhada preta. Solução de DASA em meio de Ca^{2+} , $KBrO_3$ e Al^{3+} em linha vermelha.	39
Figura 13. Possível reação de redução do DASA.....	39
Figura 14. Proposta da reação de complexação do DASA com o Al.	40
Figura 15. Proposta da reação de redução do complexo DASA-Al.	41
Figura 16. (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para DASA $43,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ e alumínio $51,27 \mu\text{g L}^{-1}$ sobre eletrodo de mercúrio em diferentes velocidades de varredura; (B) Dependência da raiz quadrada da velocidade de varredura no sinal da corrente na varredura catódica, em potencial $-1,07 \text{ V}$	43
Figura 17. (A) Voltamogramas cíclicos sucessivos obtidos para DASA $43,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ e alumínio $51,27 \mu\text{g L}^{-1}$ sobre eletrodo de mercúrio com velocidade de varredura 25 mV s^{-1} ; (B) Voltamograma cíclico do primeiro, segundo e décimo ciclo.....	44
Figura 18. Estudo do parâmetro amplitude de pulso (AP) para a DPV, com os parâmetros VS, VST e TP fixados em 0,005 volt, 0,2 s e 0,01 s, respectivamente.	45

Figura 19. Estudo do parâmetro tempo do incremento de voltagem (VST) para a DPV, com os parâmetros VS, AP e TP fixados em 0,005 volt, 0,05 volt e 0,01 s, respectivamente.....	46
Figura 20. Estudo do parâmetro incremento de voltagem (VS) para a DPV, com os parâmetros AP, TP e VST fixados em 0,05 volt, 0,01 s e 0,2 s, respectivamente. ...	47
Figura 21. Estudo do parâmetro tempo de pulso (TP) para a DPV, com os parâmetros AP, VS e VST fixados em 0,05 volt, 0,005 volt e 0,2 s, respectivamente.	48
Figura 22. Gráfico de Pareto com o efeito estimado (valor absoluto) das variáveis testadas no planejamento fatorial completo 2 ⁵	52
Figura 23. Pontos experimentais para o planejamento composto central.	53
Figura 24. Distribuição dos resíduos: (A) Respostas observadas vs valores previstos no experimento. (B) Respostas observadas vs Resíduos;.....	56
Figura 25. Superfície de resposta mostrando a resposta de corrente em função dos valores decodificados de amplitude de pulso e tempo de pulso.....	56
Figura 26. Curvas de nível da resposta de corrente do complexo DASA–Al.....	57
Figura 27. A) Voltamograma referente ao estudo do comportamento da corrente para avaliação da faixa de trabalho; B) Curva analítica linear para a determinação do complexo DASA-Al por DPV, na faixa de 0,82 µg L ⁻¹ a 3,67 µg L ⁻¹	59
Figura 28. A) Voltamograma referente ao estudo do comportamento da corrente para avaliação da faixa de trabalho; B) Curva analítica linear para a determinação do complexo DASA-Al por DPV, na faixa de 4,08 µg L ⁻¹ a 48,98 µg L ⁻¹	60
Figura 29. Efeito da concentração de Cu na determinação de Al com DASA. [Al ³⁺] 20,4 µg L ⁻¹ + alizarina 43,1 µmol L ⁻¹ + tampão NH ₄ Cl 1,0 mol L ⁻¹ , pH = 9,20; potencial de acumulação: -0,800V; velocidade de varredura: 25 mV s ⁻¹	62
Figura 30. Efeito da concentração de Cd na determinação de Al com DASA. [Al ³⁺] 20,4 µg L ⁻¹ + alizarina 43,1 µmol L ⁻¹ + tampão NH ₄ Cl 1,0 mol L ⁻¹ , pH = 9,20; potencial de acumulação: -0,800V; velocidade de varredura: 25 mV s ⁻¹	62
Figura 31. Efeito da concentração de Fe na determinação de Al com DASA. [Al ³⁺] 20,4 µg L ⁻¹ + alizarina 43,1 µmol L ⁻¹ + tampão NH ₄ Cl 1,0 mol L ⁻¹ , pH = 9,20; potencial de acumulação: -0,800V; velocidade de varredura: 25 mV s ⁻¹	63
Figura 32. Efeito da concentração de A) Mn e B) Pb na determinação de Al com DASA. [Al ³⁺] 20,4 µg L ⁻¹ + alizarina 43,1 µmol L ⁻¹ + tampão NH ₄ Cl 1,0 mol L ⁻¹ , pH = 9,20; potencial de acumulação: -0,800V; velocidade de varredura: 25 mV s ⁻¹	64
Figura 33. A) Efeito da concentração de Zn na determinação de Al com DASA; B) Voltamograma do complexo DASA-Al com adições de Zn em até 30 vezes a	

concentração de alumínio. $[Al^{3+}]$ $20,4 \mu g L^{-1}$ + alizarina $43,1 \mu mol L^{-1}$ + tampão NH_4Cl $1,0 mol L^{-1}$, $pH = 9,20$; potencial de acumulação: $-0,800V$; velocidade de varredura: $25 mV s^{-1}$	65
Figura 34. Voltamogramas obtidos da amostra de água no ponto (1) da ETA. Alizarina $43,1 \mu mol L^{-1}$ + tampão NH_4Cl $1,0 mol L^{-1}$, $pH = 9,20$; potencial de acumulação: $-0,800V$; velocidade de varredura: $25 mV s^{-1}$	66
Figura 35. Voltamogramas obtidos da amostra de água no ponto (2) da ETA. Alizarina $43,1 \mu mol L^{-1}$ + tampão NH_4Cl $1,0 mol L^{-1}$, $pH = 9,20$; potencial de acumulação: $-0,800V$; velocidade de varredura: $25 mV s^{-1}$	67
Figura 36. Voltamogramas obtidos da fortificação da amostra de água no ponto (3) da ETA. Alizarina $41 \mu mol L^{-1}$ + tampão NH_4Cl $1,0 mol L^{-1}$, $pH = 9,20$; potencial de acumulação: $-0,800V$; velocidade de varredura: $25 mV s^{-1}$	67
Figura 37. Voltamogramas obtidos da amostra de água no ponto (1) do SAAE. Alizarina $43,1 \mu mol L^{-1}$ + tampão NH_4Cl $1,0 mol L^{-1}$, $pH = 9,20$; potencial de acumulação: $-0,800V$; velocidade de varredura: $25 mV s^{-1}$	68
Figura 38. Voltamogramas obtidos da amostra de água no ponto (2) do SAAE. Alizarina $43,1 \mu mol L^{-1}$ + tampão NH_4Cl $1,0 mol L^{-1}$, $pH = 9,20$; potencial de acumulação: $-0,800 V$; velocidade de varredura: $25 mV s^{-1}$	69
Figura 39. Voltamogramas obtidos da fortificação da amostra de água no ponto (3) do SAAE. Alizarina $43,1 mol L^{-1}$ + tampão NH_4Cl $1,0 mol L^{-1}$, $pH = 9,20$; potencial de acumulação: $-0,800V$; velocidade de varredura: $25 mV s^{-1}$	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Fatores e níveis escolhidos para o planejamento fatorial completo 2^5	49
Tabela 2. Planejamento fatorial completo 2^5 e respectivas respostas para a DPV.....	50
Tabela 3. Efeitos e erros para do planejamento fatorial completo 2^5 para a DPV.	51
Tabela 4. Fatores e níveis escolhidos para o planejamento CCD para a DPV.....	53
Tabela 5. Matriz do planejamento composto central com valores codificados e as respostas do sinal voltamétrico do complexo DASA-Al, com $k = 2$ e $\alpha = 1,414$ para a DPV.	54
Tabela 6. Coeficientes e erro puro para o modelo da superfície de resposta.	54
Tabela 7. ANOVA do planejamento CCD, para a DPV	55
Tabela 8. Parâmetros otimizados para a análise de alumínio por voltametria de redissoluçãoadsortiva com pulso diferencial.	58
Tabela 9. Resultados das determinações efetuadas por EAA e pelo método voltamétrico para o alumínio nas amostras.	70

RESUMO

MARQUES, Cyntia de Oliveira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, março de 2017. **Otimização de metodologia voltamétrica para determinação de alumínio em águas.** Orientador: Efraim Lázaro Reis. Coorientadores: César Reis e Renata Pereira Lopes Moreira.

O alumínio é um elemento amplamente encontrado no meio ambiente. A toxicidade deste elemento para o organismo humano e a sua forte distribuição no ecossistema, como água e solo é uma preocupação constante para a saúde pública, o que justifica o interesse no desenvolvimento de métodos simples, rápidos e de baixo custo para sua determinação. Uma técnica que apresenta estes requisitos é a voltametria. Contudo, o alumínio não pode ser facilmente determinado por voltametria convencional porque existe a dificuldade em reduzi-lo no eletrodo em solução aquosa. Entretanto, é possível após a reação de complexação entre o alumínio e algum agente complexante. Este trabalho teve como finalidade otimizar por meio de planejamentos experimentais, a análise de alumínio por voltametria de redissolução adsortiva catódica e pulso diferencial empregando eletrodo de mercúrio de gota pendente. O método voltamétrico baseou-se na determinação de alumínio através do uso do complexante vermelho de alisaria S a partir do fenômeno de adsorção e redissolução do complexo formado na superfície do eletrodo. Um pico voltamétrico catódico foi obtido correspondente à redução do grupamento antraquinônico em -1,07 V (vs Ag/AgCl) empregando como eletrólito de suporte o cloreto de amônia 1 mol L⁻¹. Foi executado o planejamento fatorial completo 2⁵ para a triagem dos fatores importantes e, em seguida, realizou um planejamento composto central (CCD) para otimização dos níveis dos fatores, com o objetivo de escolher uma melhor resposta. As melhores respostas voltamétricas foram obtidas quando utilizados tempo de pulso de 15 ms e amplitude de pulso de 50 mV. Os parâmetros potencial de deposição, tempo de deposição, incremento de voltagem e tempo de incremento de voltagem foram fixados em -800 mV s⁻¹, 0 s, 5 mV e 0,2 s, respectivamente. Com os parâmetros otimizados, o sinal voltamétrico do complexo mostrou-se linearmente dependente da concentração de alumínio em uma faixa de 0,82 a 3,67 µg L⁻¹. Os limites de detecção e de quantificação foram 0,25 e 0,82 µg L⁻¹, respectivamente. Os ensaios de precisão apresentaram desvio padrão relativo abaixo de 5%. Por fim, o método foi aplicado em amostras reais de água de duas estações de tratamento de água de Viçosa para a determinação de Al, as quais apresentaram teores de alumínio abaixo do limite de detecção. Estas amostras foram comparadas com um método de referência, EAA, apresentando resultados semelhantes.

ABSTRACT

MARQUES, Cyntia de Oliveira, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, March, 2017. **Optimization of voltametric methodology for the determination of aluminum in waters.** Adviser: Efraim Lázaro Reis. Co-advisers: Renata Pereira Lopes Moreira and César Reis.

Aluminum is an element widely found in the environment. The toxicity of this element to the human organism and its strong distribution in the ecosystem, such as water and soil, is a constant concern for public health, which justifies the interest in the development of simple, fast and low cost methods for its determination. One technique that presents these requirements is voltammetry. However, aluminum cannot easily be determined by conventional voltammetry because there is difficulty in reducing it in the electrode in aqueous solution. However, it is possible after the complexation reaction between aluminum and some complexing agent. The objective of this work was to optimize the analysis of aluminum by adsorption cathodic sputtering and differential pulse voltammetry using pendant mercury drop electrode. The voltammetric method was based on the determination of aluminum through the use of the red straightening complex S from the adsorption and redissolution phenomenon of the complex formed on the surface of the electrode. A cathodic voltammetric peak corresponding to the reduction of the anthraquinone group at $-1,07\text{ V}$ (vs. Ag / AgCl) was obtained using 1 mol L^{-1} ammonium chloride as carrier electrolyte. The complete factorial planning was performed for the sorting of the important factors and then a central composite planning (CCD) was performed to optimize the factorial levels, in order to choose a better response. The best voltammetric responses were obtained when 15 ms pulse time and 50 mV pulse amplitude were used. The parameters of potential deposition, deposition time, voltage increase and voltage increase time were set at -800 mV s^{-1} , 0 s, 5 mV and 0.2 s, respectively. With optimized parameters, the voltammetric signal of the complex was linearly dependent on the concentration of aluminum in the range of 0.82 to $3.67\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$. The limits of detection and quantification were 0.25 and $0.82\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, respectively. Precision tests showed a relative standard deviation below 5%. Finally, the method was applied in real samples of water from two Viçosa water treatment plants for the determination of Al, which presented levels of aluminum below the limit of detection. These samples were compared with a reference method, EAA, with similar results.

1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A análise elementar a nível traço tornou-se uma área de grande preocupação e de alta prioridade em pesquisas ambientais e de proteção. O alumínio (Al) é um elemento de considerável importância biológica, ambiental e industrial no qual os humanos são frequentemente expostos. Este pode ser amplamente encontrado no ar, em águas de baixos valores de pH, plantas e, conseqüentemente, no alimento (BELTAGI; GHONEIM, 2009).

O alumínio existe na natureza extensivamente e é um dos elementos mais abundantes na crosta terrestre, perdendo somente para o oxigênio e silício (TAYLOR, 1964). Este elemento não aparece na natureza de forma pura, sendo sempre associado a outros elementos formando óxidos, fosfatos, sulfatos, etc.

Estas formas que ocorrem naturalmente são estáveis e não desempenham um papel relevante ao animal ou em humanos (SONI *et al.*, 2001). Entretanto, a ingestão excessiva de alumínio pode influenciar negativamente no organismo humano atrapalhando no metabolismo de cálcio e fosfato e assim, prejudicando o sistema ósseo, podendo levar ao raquitismo (RAJWANSHI *et al.*, 1997). Além disso, a intoxicação por este metal parece estar relacionada com uma variedade de distúrbios neurológicos e comportamentais, como por exemplo, a doença de Alzheimer e outras doenças neurodegenerativas (HAN *et al.*, 2013).

A toxicidade deste elemento para o organismo humano e a sua forte distribuição no ecossistema, como água e solo é uma preocupação constante para a saúde pública, o que justifica o interesse no desenvolvimento de métodos simples, rápidos e de baixo custo para sua determinação. Mesmo em quantidades muito baixas, a sua presença pode ser prejudicial ao tratamento de doenças renais crônicas por meio da hemodiálise (SILVA PEREIRA; DOS REIS, 2002). A maior parte do alumínio absorvido pelo ser humano é proveniente dos alimentos e da água (SANTOS *et al.*, 2014).

Existem vários métodos analíticos para a determinação de alumínio em amostras biológicas e ambientais, tais como espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-AES), espectrometria de absorção atômica de forno de grafite (GF-AAS), espectrofotometria, fluorimetria e voltametria (DOWNARD *et al.*, 1991). Alguns destes métodos não são adequados para a análise de amostras reais envolvendo matriz complexa ou para a análise de diferentes amostras. Sendo assim, é necessário o desenvolvimento de novos métodos que permitam o aumento da sensibilidade e seletividade dos métodos de detecção e que elimine o passo do tratamento

da amostra, sendo então menos laboriosas (SAFAVI; ABDOLLAHI; MIRZAJANI, 2006).

Alternativamente, as técnicas eletroanalíticas como a voltametria oferecem vantagens importantes em comparação com as técnicas espectrométricas, tais como alta sensibilidade, baixo limite de detecção, relativa simplicidade e baixos custos de equipamentos (SANTOS *et al.*, 2014). Entretanto, a determinação voltamétrica direta do alumínio não é possível devido o seu potencial de redução ser muito negativo e muito próximo do potencial de redução do íon hidrogênio e de alguns metais alcalinos e alcalinos terrosos, tais como sódio, bário e potássio. No entanto, para ultrapassar esta interferência, o alumínio pode ser determinado de forma indireta por voltametria de redissolução adsortiva catódica na presença de agentes de complexação (DE CARVALHO *et al.*, 2005), tais como violeta de solocromo RS, 1,2-dihidroxi-antraquinona-3-sulfonato de sódio (DASA), cupferron (SANTOS *et al.*, 2014).

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi otimizar por meio de planejamentos experimentais, a análise de alumínio por voltametria de redissolução adsortiva catódica e pulso diferencial utilizando o eletrodo de mercúrio de gota pendente (HMDE).

O método voltamétrico baseia-se na determinação de alumínio através do uso do complexante vermelho de alisaria S a partir do fenômeno de adsorção e redissolução do complexo formado na superfície do eletrodo.

2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Alumínio

O alumínio ocorre ubiqüamente no ambiente, sob a forma de sais e óxidos (ARANCIBIA; MUÑOZ, 2007). Na temperatura ambiente é sólido e é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre, cerca de 8,1% em peso. Ele ocorre em várias formas, na maioria das rochas e dos solos e também está presente em pedras preciosas, como topázio e granada (TAYLOR, 1964; SANG; LIANG; DU, 2008).

Por um longo tempo pensou-se que o alumínio era um metal inerte não interferente, pois as formas de ocorrência natural de Al^{3+} geralmente são estáveis e não interferem nos processos biológicos (GOLDBERG; DAVIS; HEM, 1996). No entanto, sob condições ácidas, o metal é tornado biodisponível, contaminando rios, lagos, peixes, aves e, no fim da cadeia alimentar, os seres humanos (KHAN et al., 2011).

As concentrações mais elevadas de alumínio encontram-se em áreas de água de drenagem sujeitos a chuva ácida, onde a acidez da rocha facilita a mobilização de alumínio a partir do solo (o qual pode ocorrer por processos naturais ou de atividades antropogênicas) (KRAMER; HEATH, 2014). A acidez provoca uma dissolução e, uma vez na solução, o alumínio apresenta-se solvatado, coordenado por seis moléculas de água em uma configuração octaédrica $Al(H_2O)_6^{3+}$, estrutura esta que costuma ser representada simplificada por Al^{3+} (GOLDBERG; DAVIS; HEM, 1996).

Devido à sua elevada densidade de carga, o íon Al^{3+} atrai fortemente os elétrons dos átomos de oxigênio da água, e dependendo do pH da solução, pode levar à ruptura da ligação O-H de uma molécula de água com a liberação do próton para a solução. Geralmente esse processo não se limita à liberação de apenas um próton (OPYDO, 1997; MACHADO, 1997).

O alumínio também está presente sob a forma de partículas de poeira no ar, silicatos de alumínio que contribuem em grande medida para o conteúdo destes no solo.

No corpo humano, os elementos traço podem ser divididos em essenciais e não essenciais. Os essenciais são fundamentais para o desenvolvimento e a manutenção da vida, devido sua participação em vários processos bioquímicos. Os elementos não essenciais são aqueles que não participam do metabolismo humano e podem gerar sérios danos à saúde. Dessa forma, o alumínio é considerado um elemento não essencial, e está presente no organismo humano (GARCIA; GIODA; DO NASCIMENTO, 1996).

A sua exposição se dá principalmente via oral e pode ser de diversas formas. O alumínio é comumente usado em antitranspirantes, remédios de indigestão como

antiácidos (os quais contem em sua formulação hidróxido de alumínio), cosméticos e em embalagem de bebidas industriais, o que é uma preocupação para os fabricantes, pois o alumínio pode causar sabor desagradável às bebidas.

O alumínio pode estar presente também na água potável devido ao uso de sulfato de alumínio como agente floculante no processo de purificação da água, a fim de remover as partículas em suspensão, reduzindo, assim, a dose de cloro necessária para garantir a qualidade microbiológica satisfatória. Além disso, o alumínio pode ser adicionado involuntariamente aos alimentos, como durante o cozimento, embalagem ou manuseamento do alimento (SUPIAN *et al.*, 2013).

A ingestão excessiva de alumínio pode influenciar negativamente no organismo humano perturbando o metabolismo do cálcio e do fosfato e, assim, danificando o sistema ósseo (FRANCISCO *et al.*, 2010).

O alumínio é excretado principalmente através das fezes e da urina, mas também tem sido descrito como rotas de excreção como a pele, cabelos, unhas, sêmen e suor. Mais de 95% de alumínio é eficientemente eliminado através dos rins, mas não é eliminando completamente, o que não elimina o risco de acumulações do metal em outras áreas do corpo (KRAMER; HEATH, 2014).

Este é considerado o principal agente causador da encefalopatia de diálise, também conhecida como demência por diálise (DE CARVALHO *et al.*, 2005). Esta síndrome ocorre em pacientes com insuficiência renal submetidos a tratamento de diálise crônica e é causada pela acumulação de alumínio administrado por via intravenosa a partir do fluido de diálise (que é derivado da água da torneira tratada com alumínio) (TOMLJENOVIC; SHAW, 2011a).

Além disso, a ingestão de alumínio tem sido associada a uma série de complicações neurodegenerativas e doenças, como Alzheimer (POLIZZI *et al.*, 2002), doença de Parkinson (HIRSCH *et al.*, 1991), autismo (TOMLJENOVIC; SHAW, 2011b) e epilepsia (OPYDO, 1997). Além disso, observaram-se alguns efeitos do alumínio sobre as funções do sistema nervoso, manifestados principalmente por distúrbios neurocomportamentais, comprometimento cognitivo e alterações nas funções bioelétricas do cérebro (BURATTI *et al.*, 2006; TOMLJENOVIC; SHAW, 2011a).

2.1.1. Alumínio em Água

Nas águas superficiais e nas águas subterrâneas, as concentrações de alumínio variam substancialmente, ocorrendo de forma natural, de acordo com fatores físico-químicos e geológicos ou por adição devido aos processos de tratamento de água.

Em tratamentos das águas naturais, destinadas à produção de água para consumo humano, o alumínio é originário de três fontes. Pode vir do alumínio dissolvido naturalmente na água, ou através do tratamento da água nas estações de tratamento como coagulantes à base em alumínio ou pela presença de alumínio no sistema de distribuição (NAMIEŚNIK; RABAJCZYK, 2010).

Dentre os coagulantes utilizados para o tratamento das águas de abastecimento, o sulfato de alumínio é o mais utilizado no Brasil, o qual representa uma fonte adicional de contaminação, uma vez que traços de alumínio existentes na água não são totalmente eliminados pelos processos convencionais (purificação, destilação e troca-iônica) comumente utilizados em laboratórios. Este é considerado um coagulante barato, fácil de manejar, de transportar, além de ser encontrado em diversas regiões do país (GOURIER-FRÉRY; FRÉRY, 2004; THOMAS *et al.*, 2005; ARANCIBIA; MUÑOZ, 2007).

As concentrações de alumínio dissolvido em águas com pH próximo de 7 geralmente estão entre 0,001 e 0,05 mg L⁻¹, mas aumentam para 0,5 - 1mg L⁻¹ em águas mais ácidas ou ricas em matéria orgânica, podendo chegar a valores acima de 90 mg L⁻¹ em águas extremamente acidificadas afetadas por drenagem ácida de mineração. Estes níveis do metal podem variar conforme as concentrações encontradas na fonte de água e se coagulantes à base de alumínio foram usados no tratamento da água (Cetesb-SP). De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS) é estabelecido uma concentração máxima de 0,2 mg L⁻¹ de alumínio total na água potável (GARCIA; GIODA; DO NASCIMENTO, 1996).

2.1.2. Métodos para Determinação de Alumínio

Nos últimos anos, muito interesse tem sido levantado pela toxicidade e efeito biológico que o alumínio pode causar e com isso métodos sensíveis, seletivos e precisos são necessários para o monitoramento deste elemento no meio ambiente.

Existem diversos métodos analíticos que são empregados para determinar o íon Al³⁺, tanto em amostras biológicas quanto em amostras ambientais. Tais métodos como ICP-OES (SOMBRA *et al.*, 2003) e GF-EAA (NARIN; TUZEN; SOYLAK, 2004).

Ambos os métodos são populares, mas apresentam várias desvantagens, pois geralmente é impossível determinar traços de alumínio em amostras biológicas e ambientais diretamente devido a interferência da matriz circundante ou a concentração do analito estar abaixo do limite de detecção do instrumento. Além disso, o equipamento necessário para estes métodos são dispendiosos e apresentam custos de aquisição e operação muito elevados, sendo inacessíveis para a maioria dos laboratórios de rotina.

Outros métodos geralmente utilizados para a determinação de íons Al^{3+} são espectrofluorimetria (ZHU *et al.*, 2004) e espectroscopia de absorção atômica (SANG; LIANG; DU, 2008). Os métodos fluorimétricos são muito sensíveis, mas geralmente carecem de seletividade (AL-KINDY; SULIMAN; SALAMA, 2003; KHAN *et al.*, 2011).

Outra técnica interessante são as técnicas eletroanalíticas. Estas possuem importantes vantagens que incluem velocidade, alta seletividade e sensibilidade, baixo limite de detecção, simplicidade relativa e baixo custo de equipamento, sendo assim uma técnica mais barata em comparação com outras técnicas.

Para a determinação de alumínio, uma técnica muito apropriada dentre os métodos eletroanalíticos, a voltametria de redissolução é a mais sensível, pois apresenta o passo de pré-concentração na superfície do eletrodo antes de registrar o voltamograma. Esta técnica consiste na adição de um ligante específico para o analito, que irá formar um complexo de adsorção com o alumínio. O íon metálico com seu complexo é adsorvido na superfície do eletrodo de trabalho a um potencial fixo. A redução dos grupos funcionais eletroativos do complexo metal-ligante permite a determinação da concentração do metal (DE CARVALHO *et al.*, 2005; MAGNIER *et al.*, 2014).

Para a complexação do Al^{3+} em águas, uma variedade de ligantes podem ser usados, por exemplo, cupferron (BURATTI *et al.*, 2006; QIONG *et al.*, 2006), DASA (VAN DEN BERG; MURPHY; RILEY, 1986; OPYDO, 1997; DE CARVALHO *et al.*, 2005; CAMPOS *et al.*, 2014), vermelho de pirogalol (ARANCIBIA; MUÑOZ, 2007), calmagite (STRYJEWSKA; RUBEL, 1992), violeta de solocromo RS (WANG *et al.*, 2001; LOCATELLI, 2003). Dentre estes complexantes, o DASA apresenta a vantagem de não necessitar aquecimento da amostra após a adição do reagente (VAN DEN BERG; MURPHY; RILEY, 1986).

2.3. O complexante vermelho de alizarina S

O 1,2-dihidroxi-antraquinona-3-sulfonato de sódio, conhecido também como vermelho de alizarina S (DASA) é um corante do tipo antraquinona muito utilizado na indústria têxtil, em curtumes para dar cor vermelha aos couros, em histoquímica e em análise quantitativas cuja cor é função do pH (ZUCCA *et al.*, 2008). Além do grupamento antraquinona, o DASA apresenta dois grupos fenólicos ligados ao mesmo anel onde se encontra o grupo sulfônico, o que lhe confere alta solubilidade em água (Figura 1).

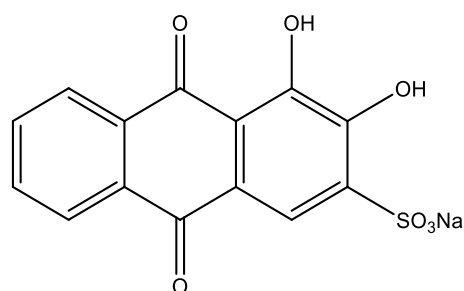


Figura 1. Estrutura química do vermelho de alizarina S

O DASA é solúvel em água e etanol, mas em alguns solventes orgânicos, como o éter, este é insolúvel. Encontra-se disponível comercialmente sob a forma de um pó cristalino monossódico de coloração amarelo-alaranjado. O vermelho de alizarina S é um ácido diprótico com valores de pK_{a1} (β -OH) = 5,39 e pK_{a2} (α -OH) = 10,72, a 25 °C (CHENG; UENO; IMAMURA, 1982).

Este composto forma complexos com metais ou ácidos devido ao grupamento hidroxila nas posições 1 e 2. O grupo sulfônico não funciona como parte reativa da molécula, como já mencionado antes ele apenas aumenta a solubilidade do composto. De acordo com o pH em que o meio se encontra, o DASA pode apresentar duas formas ionizadas como mostra a Figura 2 (SANTOS JÚNIOR, 2001).

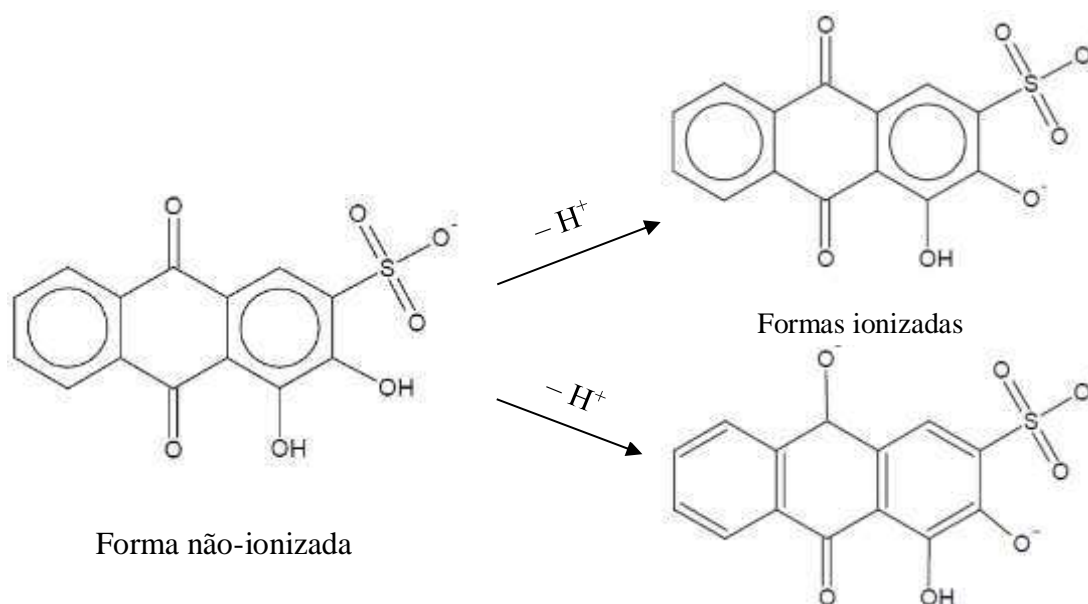


Figura 2. Estrutura do DASA em função da variação de pH (SANTOS JÚNIOR, 2001).

O vermelho de alizarina S vem sendo amplamente empregado em vários procedimentos analíticos e metodologias de pesquisa para a determinação de vários compostos orgânicos e inorgânicos. A sua propriedade complexante têm sido responsável pela extensa aplicabilidade na determinação de metais associados a diversas técnicas analíticas, tais como, espectrofotometria, cromatografia, polarografia e voltametria. Outra importante aplicação é como indicador ácido-base.

Este corante é seletivo para o alumínio, sendo empregado pela primeira vez em 1986, para determinação de alumínio em águas através da técnica voltamétrica de redissolução catódica. Berg (1986) e colegas de trabalho descreveram as principais vantagens da utilização do DASA como agente de complexação para a determinação voltamétrica de alumínio, tais como baixo limite de detecção e rápida reação cinética, o que evita a necessidade de aquecer a amostra após a adição do reagente. A Figura 3 apresenta uma proposta da estrutura do complexo de alumínio com o vermelho de alizarina S (DE CARVALHO *et al.*, 2005).

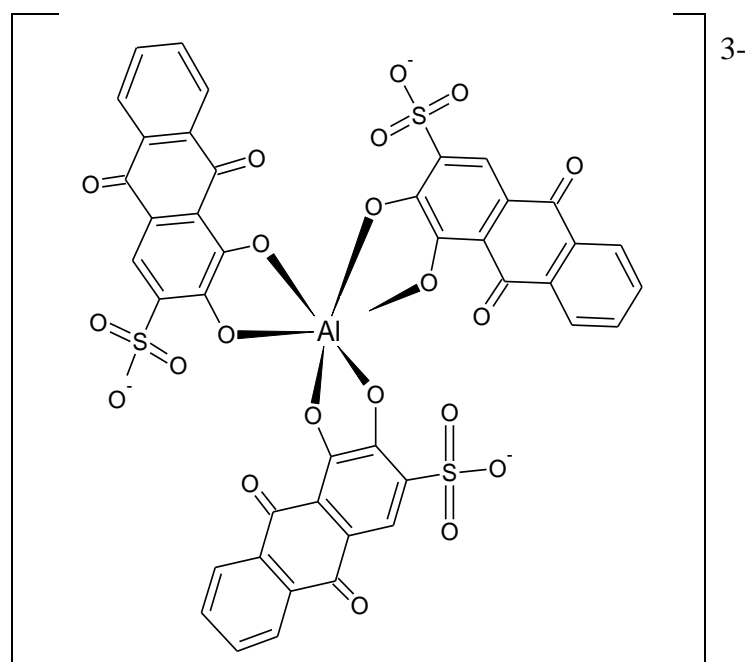


Figura 3. Estrutura proposta para o complexo DASA-Al.

2.4. Técnicas voltamétricas

Nas últimas décadas foi possível observar um crescimento substancial no desenvolvimento das técnicas eletroanalíticas, o que de fato tem permitido que a eletroquímica seja empregada como uma ferramenta poderosa para estudar processos tecnológicos em uma variedade de campos de pesquisa, como biotecnologia, eletrônica, ciência dos materiais e principalmente em química analítica. Dentre os diversos métodos eletroquímicos disponíveis, a voltametria se destaca pela sua versatilidade e eficácia, sobretudo para o estudo de sistemas redox, além da grande utilidade em eletroanálise (QUEIROZ *et al.*, 2001).

Historicamente, os primeiros estudos voltamétricos foram realizados por Heyrovsky e Kuceras em 1922 usando um eletrodo gotejante de mercúrio como eletrodo de trabalho e como eletrodo de referência um eletrodo de calomelano saturado. Assim, a primeira técnica voltamétrica desenvolvida foi a polarografia (ALEIXO, 2003).

A voltametria é um método eletroanalítico que estuda a relação entre a corrente e o potencial durante a eletrólise de uma espécie química de interesse. Esta pode ser utilizada para analisar qualquer espécie química eletroativa, isto é, que possam ser oxidadas ou reduzidas. Durante a eletrólise, realizada em uma cela eletroquímica são construídas curvas corrente-potencial, que permitem a obtenção de informações qualitativas e quantitativas dessa espécie (ALEIXO, 2003; RATH, 2003; SKOOG *et al.*, 2006; WANG, 2006; PACHECO *et al.*, 2013).

À medida que o potencial do eletrodo torna-se mais negativo, sua superfície se torna mais redutora. E quando o potencial torna-se mais positivo, torna-se mais fortemente a oxidação. Portanto, a reação redox é controlada através do controle do potencial do eletrodo.

A corrente, por outro lado, é simplesmente uma medida do fluxo de elétrons. Uma corrente é devido à transferência de elétrons que ocorre quando uma oxidação ou a redução ocorre na superfície do eletrodo. Este tipo de corrente é denominado faradaica. Em voltametria, a corrente faradaica é proporcional à concentração. A corrente devido a uma redução (de corrente catódica) é, por convenção, atribuída um sinal positivo. A corrente devido a uma oxidação (corrente anódica) é atribuída um sinal negativo (SILVA, 1998; AMTEK, 2010).

Uma célula eletroquímica consiste de pelo menos dois eletrodos, sendo um deles um microeletrodo (o eletrodo de trabalho) e o outro um eletrodo de superfície relativamente grande (usualmente um eletrodo de referência). O eletrodo auxiliar, geralmente de platina, permite o transporte de corrente entre a fonte de sinal e o eletrodo de trabalho. A Figura 4 mostra a configuração de um sistema envolvendo três eletrodos:

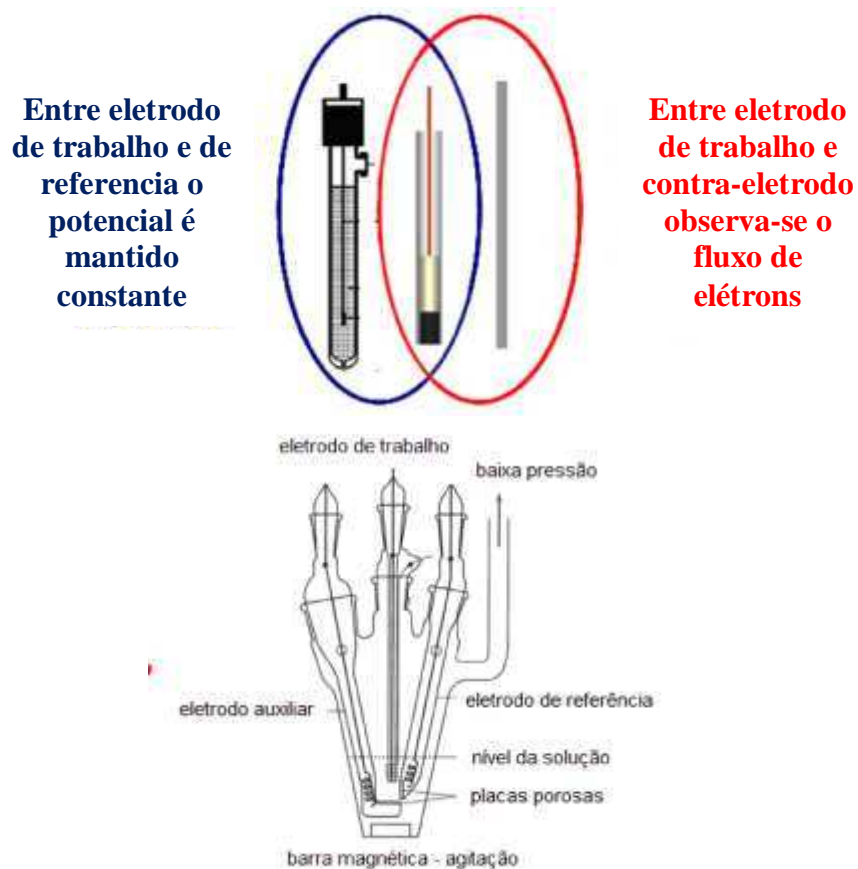


Figura 4. Configuração de um sistema envolvendo três eletrodos (Fonte: PACHECO *et al.*, 2013).

Entre esses eletrodos é aplicado uma diferença de potencial em forma de varredura, isto é, variando a uma velocidade constante em função do tempo. A aplicação da diferença de potencial promove a ocorrência de reações de oxirredução (reações faradáticas) na superfície do eletrodo de trabalho, levando à geração de uma corrente elétrica. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente, obtendo uma curva denominada voltamograma (ALEIXO, 2003). A forma com que o potencial é aplicado, e por consequência a forma com que o sinal analítico (corrente) é obtido, irá determinar o tipo de método voltamétrico (SKOOG *et al.*, 2006). O fator determinante para escolha do método voltamétrico a ser utilizado deve-se considerar o tipo e a qualidade de informação quantitativo-qualitativa que se objetiva obter e do processo que envolve a interação entre o analito e o eletrodo de trabalho (PACHECO *et al.*, 2013).

Em voltametria, a faixa de trabalho é dependente das características do eletrodo de trabalho e também do meio em que ele está imerso, sendo limitada geralmente por dois processos eletródicos. Em potenciais mais positivos, esta faixa está representada pela ocorrência de correntes relativamente elevadas, devido à oxidação da água para formar moléculas de oxigênio. Já em potenciais mais negativos, correntes expressivamente elevadas são geradas em função da redução da água para formar hidrogênio (TONIETTO; GRASSI, 2012).

Os eletrodos encontram-se em uma célula voltamétrica imersos em uma solução denominada eletrólito de suporte. Esta solução é uma solução condutora inerte na faixa de potencial de trabalho e com concentração bem elevada, cerca de 100 vezes em relação à concentração do analito, que possui finalidade de minimizar a corrente de migração (BARD; FAULKNER, 2001).

Existem diferentes tipos de eletrodos de trabalho, os quais variam desde o material empregado na sua construção, até sua morfologia e dimensão. Um eletrodo bastante utilizado em voltametria é o eletrodo de mercúrio, o qual pode ser empregado como eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE, do inglês *Hanging Mercury Drop Electrode*) ou como gota estática de mercúrio (SMDE, do inglês *Static Mercury Drop Electrode*), na qual a gota permanece imóvel na ponta do capilar e o voltamograma é registrado nessa única gota. Pode ser usado também na forma de filme de mercúrio (MTFE, do inglês *Mercury Thin Film Electrode*), sendo que, o filme é depositado eletroquimicamente em superfícies sólidas, como platina e carbono vítreo (ALEIXO, 2003).

A corrente limite, controlada por difusão (i_d), é proporcional à concentração da espécie eletroativa e pode ser representada pela equação de Ilkovic (Equação 1) (HARRIS, 2008).

$$i_d = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C \quad (1)$$

Onde:

n: número de elétrons envolvidos;

C: concentração da espécie eletroativa na solução (mmol L^{-1});

D: coeficiente de difusão (m^2s^{-1});

m: taxa de escoamento do mercúrio (mg s^{-1});

t: tempo de gota (s).

Além da difusão, existem outros dois processos de transferência de massa entre a solução e a superfície do eletrodo. Um desses processos é a migração de partículas carregadas em um campo elétrico. O outro é a convecção, um processo mecânico, que ocorre devido à movimentação da solução (usando-se um agitador magnético e uma barra magnética, por exemplo). O processo de migração em um campo elétrico é minimizado pela adição de um eletrólito inerte (eletrólito de suporte) à solução em uma concentração pelo menos 100 vezes maior do que a substância eletroativa. O processo de convecção é eliminado mantendo-se a solução em repouso, sem agitação. Assim, apenas o processo de difusão será responsável pelo transporte de massa, e a corrente medida, i_d , pode ser efetivamente expressa como corrente de difusão (BARD; FAULKNER, 2001).

2.4.1. Voltametria Cíclica

Um caso particular da voltametria, a voltametria cíclica (VC) é a técnica voltamétrica mais utilizada para obter informações qualitativas, sendo geralmente a primeira análise realizada em um estudo eletroquímico, apresentando como critério de diagnosticar processos que acontecem na interface eletrodo solução. Essa técnica permite identificar processos de oxidação, redução e de adsorção/dessorção, e determinar também se eles acontecem em uma ou várias etapas ou ainda se o processo é reversível e/ou irreversível utilizando como variáveis a velocidade de varredura (v) e os potenciais de pico (E_p). Entretanto, essa técnica não é utilizada frequentemente para análises quantitativas devido a sua baixa sensibilidade, uma vez que não se tem boa discriminação entre corrente capacitiva e faradáica (BARD; FAULKNER, 2001; SKOOG *et al.*, 2006).

De acordo com Kissinger e Heineman (1983), a voltametria cíclica consiste na ciclagem do potencial de um eletrodo (imerso em uma solução em repouso) e na medida da corrente resultante. O potencial desse eletrodo (eletrodo de trabalho, *working electrode*- WE) é controlado com a utilização de um eletrodo de referência (*reference electrode* - RE), por exemplo, o eletrodo de calomelano saturado (*saturated calomel electrode* - SCE) ou eletrodo de prata|cloreto de prata (Ag|AgCl). O potencial controlado que é aplicado entre os referidos eletrodos pode ser considerado um sinal de excitação, o qual, na voltametria cíclica, é uma varredura do potencial com forma de onda triangular, conforme mostrado na Figura 5.

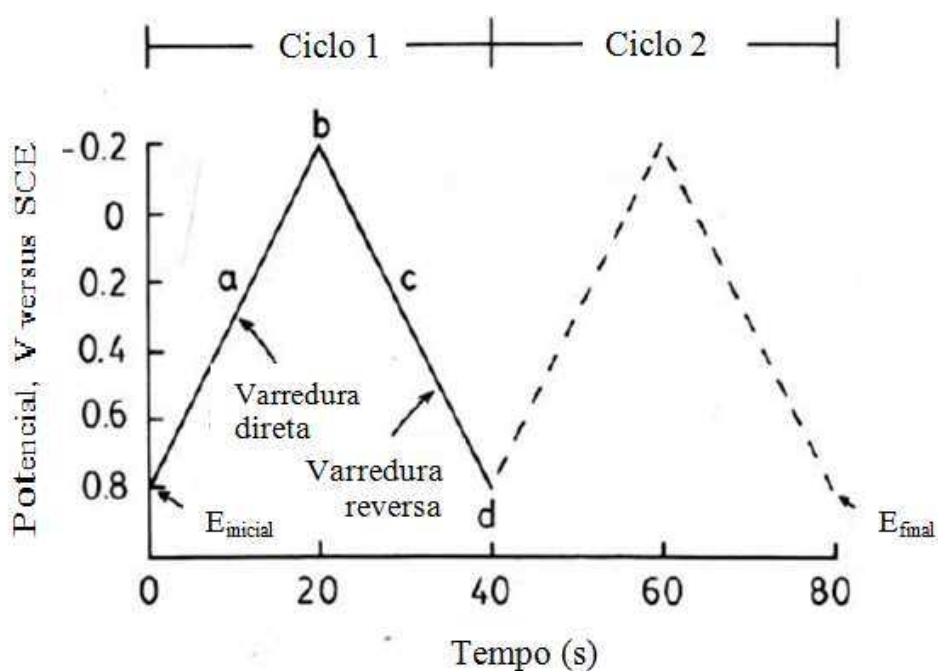


Figura 5. Sinal de excitação típico para voltametria cíclica.
Fonte: (KISSINGER e HEINEMAN, 1983)

A varredura é realizada no sentido pré-selecionado (catódico ou anódico) e posteriormente no sentido inverso, a uma velocidade pré-estabelecida. O potencial aplicado atua como força motriz para gerar uma corrente (i) faradáica pela oxidação e, ou redução do analito, a qual é mensurada e plotada *versus* o potencial, fornecendo um voltamograma cíclico (BARD e FAULKENER, 2001; SKOOG *et al.*, 2006). A Figura 6 apresenta um exemplo de voltamograma típico obtido por voltametria.

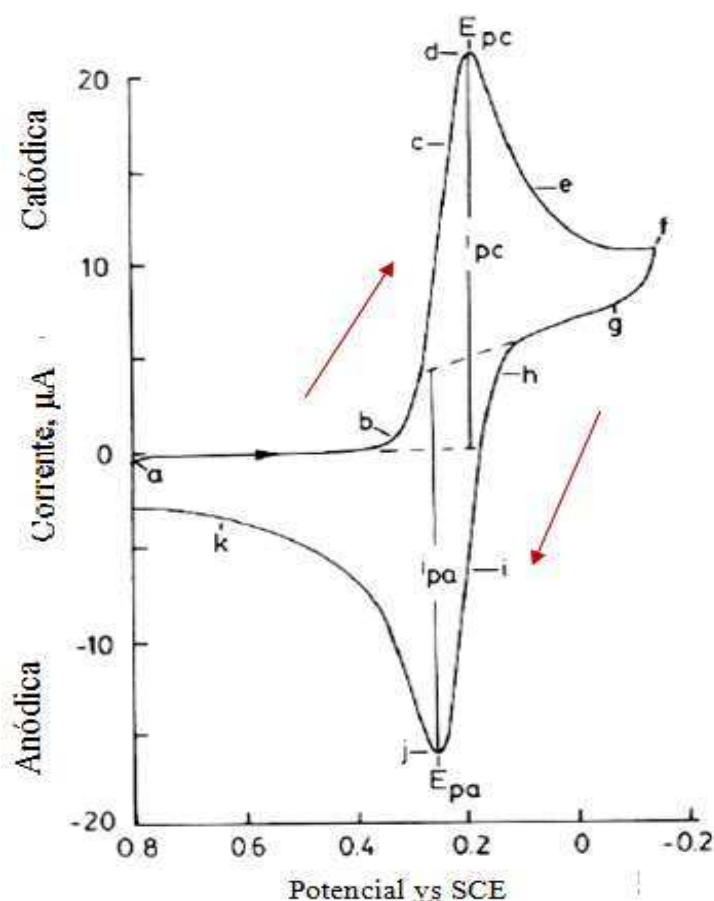


Figura 6. Voltamograma cíclico de 6,0 mM de $K_3Fe(CN)_6$ em 1 M de KNO_3 .
Fonte: KISSINGER e HEINEMAN, 1983.

As informações mais importantes fornecidas pela voltametria cíclica são: corrente de pico anódico (I_{pa}), corrente de pico catódico (I_{pc}), potencial de pico anódico (E_{pa}) (relativo ao processo de oxidação) e potencial de pico catódico (E_{pc}) (relativo ao processo de redução), como mostrado na Figura 6.

Um par redox em que ambas as espécies trocam rapidamente elétrons com o eletrodo de trabalho é denominado um par eletroquimicamente reversível. O potencial padrão de redução (E°) para um par reversível está centrado entre E_{pa} e E_{pc} , conforme a equação 2:

$$E^\circ = E_{pa} + E_{pc} \quad (2)$$

O número de elétrons envolvidos na semi-reação para um par de reação reversível pode ser determinada a partir da diferença entre os potenciais de pico, ΔE_p , de acordo com a equação 3:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \cong \frac{0,059}{n} \quad (3)$$

2.4.2. Voltametria de Pulso Diferencial

A voltametria de pulso é baseada em medidas de potencial sobre corrente. Essa técnica é destinada a reduzir os limites de detecção das medidas voltamétricas, devido ao fato de aumentar a relação entre as correntes faradáica e capacitiva (SKOOG *et al.*, 2006; WANG, 2006).

Nesta técnica são aplicados pequenos pulsos de amplitude definida sobre o eletrodo de trabalho. A corrente é medida duas vezes, uma antes da aplicação do pulso e outra ao final. A primeira corrente é subtraída da segunda e a essa corrente resultante é plotada *versus* o potencial aplicado (PACHECO *et al.*, 2013). A primeira é a contribuição da corrente capacitiva e a segunda é a contribuição da corrente faradáica (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).

A Figura 7 mostra os sinais de excitação para a voltametria de pulso diferencial com os pulsos de amplitude fixos sobrepostos a uma rampa de potencial crescente que é aplicado ao eletrodo de trabalho.

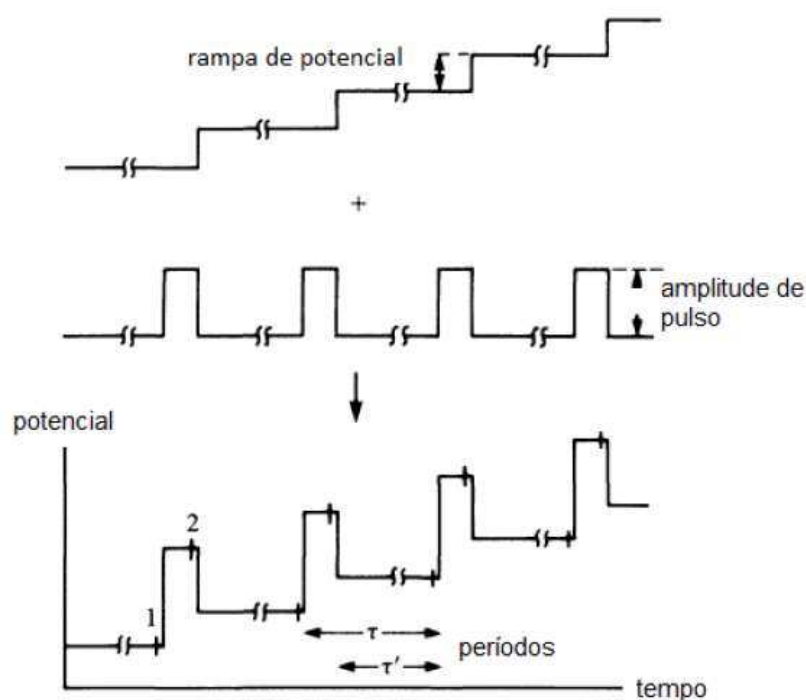


Figura 7. Sinais de excitação para voltametria de pulso diferencial
Fonte: PACHECO *et al.*, 2013.

Segundo Pacheco *et al.* (2013), o voltamograma resultante consiste em picos de corrente de forma gaussiana, cuja área do pico é diretamente proporcional à concentração do analito, de acordo com a equação 5:

$$i_p = \frac{n F A D^{1/2} C}{\sqrt{\pi t_m}} \left(\frac{1 - \delta}{1 + \delta} \right) \quad (4)$$

Onde:

i_p = corrente do pico / μA .

n = número de elétrons envolvido na reação redox.

F = constante de Faraday / Coulomb.

A = área do eletrodo / cm^2 .

t_m = tempo entre a segunda e a primeira leitura de corrente / s.

D = coeficiente de difusão / cm^2s^{-1} .

C = concentração do analito / mmol L^{-1} .

$\delta = \exp(nF\Delta E / 2RT)$.

ΔE = amplitude do pulso / V.

Na Figura 8, pode-se observar o modelo gráfico do voltamograma de pulso diferencial.

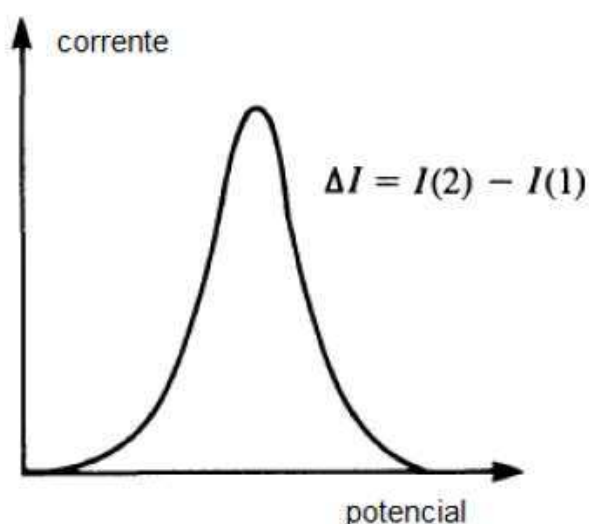


Figura 8. Modelo de um voltamograma de pulso diferencial.

Fonte: PACHECO *et al.*, 2013.

Com relação à escolha da amplitude do pulso a ser aplicado, deve ser considerada a reação em estudo e a sensibilidade exigida. Amplitudes elevadas geram correntes capacitivas residuais que podem impossibilitar a detecção da corrente faradáica. Para amplitudes de pulsos pequenas, a largura a meia altura do pico de corrente ($w_{1/2}$), é inversamente proporcional ao número de elétrons transferidos (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).

A finalidade de se fazer duas leituras da corrente e trabalhar com a diferença entre elas é a correção da corrente capacitiva (Figura 9). À medida que se aplica o pulso, ocorre

um acréscimo na contribuição das correntes capacitiva e faradáica, mas a corrente capacitiva diminui exponencialmente, enquanto que a corrente faradáica diminui quase linearmente. Dessa forma, a escolha de um tempo adequado para fazer a segunda leitura é possível obter uma medida de corrente total onde a contribuição da corrente capacitiva pode ser desprezada (WANG, 2006).

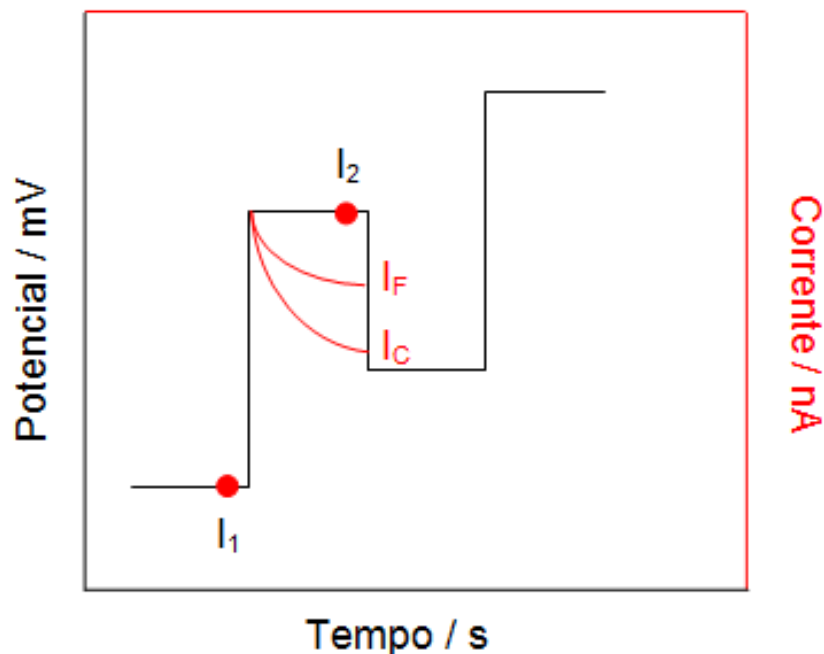


Figura 9. Representação esquemática da técnica de pulso diferencial

2.4.3. Voltametria de redissolução

Com a necessidade de monitoramento a nível de traços em uma variedade de matrizes houve um interesse crescente para aperfeiçoamento das técnicas voltamétricas. As técnicas de pulso diferencial e de onda quadrada tornaram-se mais sensíveis quando aliadas aos métodos de redissolução.

As técnicas de redissolução apresentam uma facilidade relativa quando comparadas à outras técnicas analíticas e são um sucesso para uma variedade de aplicações. Como a preparação da amostra é mínima, esta técnica permite identificar e quantificar componentes na ordem de 10^{-5} a 10^{-9} mol L⁻¹, com excelente sensibilidade e seletividade. As análises por redissolução tem sido de grande interesse, uma vez que é a técnica eletroanalítica mais sensível disponível atualmente, entretanto esta necessita de um elevado grau de cuidado no que diz respeito à técnica de laboratório e manipulação da amostra.

A voltametria de redissolução é uma técnica na qual apresenta dois passos. O primeiro passo consiste na deposição eletrolítica de uma espécie química na superfície de

eletrodo, a um potencial constante. Esta etapa de pré-concentração pode envolver tanto um processo anódico ou catódico. O segundo passo, após esta etapa de pré-concentração, é feita uma varredura de potencial no qual o analito é redissolvido (do inglês, *stripping*) para a solução (PACHECO *et al.*, 2013).

A voltametria de redissolução anódica (do inglês, *Anodic Stripping Voltammetry-ASV*), é uma técnica muito utilizada na determinação de metais pesados, uma vez que vários deles podem ser depositados na superfície do eletrodo de mercúrio através da eletrólise de soluções de seus íons.

Na ASV, a etapa de pré-concentração consiste de uma eletrodeposição a um potencial constante e controlado da espécie eletroativa sobre um eletrodo estacionário. Esta etapa é seguida por uma etapa de repouso e uma de determinação, na qual esta última consiste na redissolução de volta à solução da espécie anteriormente eletrodepositada.

A técnica voltametria de redissolução catódica (do inglês, *Cathodic Stripping Voltammetry – CSV*), é utilizada para determinar um grande número de compostos orgânicos e inorgânicos. Nesta voltametria, aplica-se um potencial relativamente positivo ao eletrodo de trabalho na presença do analito, e este irá reagir com o eletrodo, formando um sal insolúvel sobre o eletrodo.

A voltametria de redissolução é dependente do equilíbrio hidrodinâmico, equilíbrio este que controla a quantidade de analito transportado durante a etapa de deposição. A agitação da solução conduz não somente ao transporte por difusão, mas também por convecção, o que proporciona maior sensibilidade à técnica voltamétrica de redissolução (ALEIXO, 2003).

Em análises de matrizes onde a concentração do analito é muito baixa ou ainda inerte é necessária a pré-concentração antes de sua determinação. Desta forma a voltametria de redissolução adsortiva é uma ferramenta interessante para compostos orgânicos ou inorgânicos que individualmente não podem acumular no eletrodo. Um agente complexante é introduzido à solução e por meio da formação de um complexo este é acumulado no eletrodo e em seguida determinado. Esta técnica é adequada para análise de alumínio por ser uma espécie inativa voltametricamente na faixa de potencial normalmente explorada (WANG; FARIAS; MAHMOUD, 1985).

2.4.4. Voltametria de redissolução adsortiva

Uma forma de se conseguir a deposição do analito sobre o eletrodo de trabalho e um consequente ganho no limite de detecção da técnica, mesmo quando o analito não

reage eletroliticamente com o material do eletrodo é possível então utilizando a voltametria de redissolução adsortiva. As limitações que são apresentadas pelas técnicas ASV e CSV podem ser sanadas a partir desta técnica voltamétrica, sendo possível assim ampliar o uso da voltametria em análise de traços (ALEIXO, 2003; WANG, 2006; PACHECO *et al.*, 2013).

A voltametria adsortiva de redissolução (do inglês, *Adsorptive Stripping Voltammetry- AdSV*), é uma técnica baseada na capacidade que alguns compostos orgânicos e inorgânicos possuem de adsorverem na superfície do material eletrodico. Nesta técnica, a pré-concentração é feita pela adsorção da espécie eletroativa na superfície do eletrodo. Para metais, isto é feito através de seus íons complexos em que adiciona-se à solução contendo o íon metálico um agente complexante adequado e o complexo formado (metal-ligante) é que será acumulado junto à superfície do eletrodo. Sendo assim, a pré-concentração não depende da solubilidade do metal no mercúrio, como no caso da voltametria de redissolução convencional, e metais pouco solúveis (no mercúrio) poderão ser determinados. Neste caso, como a acumulação não é baseada em processos faradaicos, o analito se mantém ligado ao eletrodo por ligações covalentes, troca iônica e outras interações eletrostáticas.

Lembrando que a quantidade de analito acumulada na superfície do eletrodo é dependente de vários fatores, como solvente, material do eletrodo, força iônica, pH, transporte de massa, potencial ou temperatura (PACHECO *et al.*, 2013). Essa técnica é aplicável a um número ilimitado de substâncias orgânicas, bastando apenas que elas tenham propriedades superfície-ativa para poderem ser adsorvidas na superfície do eletrodo de trabalho, e que sejam eletroativas. Quanto a detectabilidade, o limite de detecção nesta técnica pode chegar a valores ao redor de 100 vezes menor do que os observados na voltametria de redissolução convencional.

É aconselhável averiguar, experimentalmente, o efeito do potencial de pré-concentração sobre a corrente de pico a fim de obter elevadas correntes (ALEIXO, 2003). O tempo de pré-concentração é selecionado de acordo com a concentração da espécie de interesse. Quanto maior o tempo de pré-concentração maior a quantidade de analito disponível no eletrodo durante a etapa de redissolução. Entretanto, elevar o tempo de pré-concentração pode resultar em interferências devido à formação de compostos intermetálicos ou saturação da superfície da gota de mercúrio.

Durante a etapa de pré-concentração e deposição a concentração do analito no eletrodo assume distribuição parabólica com maior concentração em direção à solução. Para permitir a formação de uma concentração uniforme da espécie de interesse sobre o

eletrodo, um período de repouso é empregado entre a etapa de deposição e a medida (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).

2.5. Quimiometria

Com a evolução da tecnologia nos últimos anos tem permitido significativamente o interfaceamento de computadores aos instrumentos de medidas. Geralmente, um grande volume de informações são geradas nas análises químicas, surgindo assim a necessidade de criar métodos como alternativa para análise de dados que produzam resultados de forma rápida, eficiente e criteriosa. Sendo assim, uma ferramenta muito utilizada é a Quimiometria, sendo esta uma área especificamente destinada à análise de dados químicos de natureza multivariada (FERREIRA *et al.*, 1999).

Os primeiros trabalhos sobre a Quimiometria surgiram na década de 70, ferramenta esta que resulta da união entre química e estatística. A Quimiometria abrange a aplicação de métodos matemáticos, estatísticos e computacionais para averiguar, interpretar, classificar e fazer previsão a partir de dados de interesse químico. Com a evolução dos computadores ocorrida a partir da década de 90, esta ferramenta passou a ser divulgada nos laboratórios de pesquisa e na indústria, aumentando-se as publicações na área. Atualmente, esta se tornou tão importante que é considerada como uma disciplina da Química em diversos cursos de graduação e de pós-graduação de universidades brasileiras (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2006).

Ferramentas quimiométricas têm sido frequentemente aplicadas a problemas com otimização de métodos analíticos. Entre as suas vantagens está a redução do número de ensaios necessários, resultando em menor consumo de reagentes e um trabalho de laboratório consideravelmente menor. Assim, eles são mais rápidos de implementar e mais rentável do que as abordagens tradicionais univariadas. Estes métodos tornam possível o estudo simultâneo de vários fatores de controle e o desenvolvimento de modelos matemáticos, que permitem a avaliação da relevância e significância estatística dos fatores que estão sendo estudados. Eles também facilitam a avaliação dos efeitos das interações entre fatores (TARLEY *et al.*, 2009).

A Quimiometria está dividida em três áreas fundamentais: planejamento e otimização de experimentos, reconhecimento de padrões e a calibração multivariada. A área de planejamento de experimentos avaliam os efeitos de variáveis sobre respostas analíticas e determinam quais delas são mais significativas. A técnica de reconhecimento de padrões analisa-se um grande volume de dados de um conjunto de amostras para a

detecção daquelas que apresentam maiores similaridades para posterior agrupamento, mirando determinar tendências. Por último, a calibração multivariada permite estimar a concentração de uma determinada espécie relacionando um conjunto de padrões e as variáveis físico-químicas de interesse (PEREIRA *et al.*, 2014).

Existem diversos tipos de softwares que realizam cálculos de planejamentos experimentais, tais como Unscrambler, Statistica, Statgraphics, Design Expert, Minitab, Modde, Matlab, dentre outros. Entretanto, a maioria destes programas não são gratuitos e muitas vezes acionam resultados complicados de serem entendidos por um pesquisador inexperiente. Uma boa alternativa são as planilhas eletrônicas, as quais são relativamente fáceis de utilizar, bastante conhecidas, práticas no sentido da entrada de dados e equações, além de proporcionarem excelente visualização dos resultados, assim como fácil transferência de dados, gráficos e tabelas. Sendo, portanto, ferramentas poderosas para implementar e realizar diferentes tipos de cálculos de planejamentos experimentais (TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

2.5.2. Planejamentos experimentais

Em diversas áreas de pesquisa têm-se sempre o interesse em saber quais variáveis são importantes em algum estudo que se esteja realizando. Com o auxílio de planejamentos experimentais, também designado delineamento experimental, estes podem determinar a influência de diversas variáveis nos resultados de um dado sistema ou processo, o qual representa um conjunto de ensaios estabelecido com critérios científicos e estatísticos. De acordo com o propósito dos ensaios os planejamentos permitem determinar quais variáveis são mais influentes nos resultados, atribuir valores às variáveis influentes de modo a otimizar os resultados, atribuir valores às variáveis influentes de modo a minimizar a variabilidade dos resultados e atribuir valores às variáveis influentes de modo a minimizar a influência de variáveis incontrolláveis (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001; MONTGOMERY, 2012)

Com o planejamento experimental, alguns benefícios de sua utilização se destacam, como a redução do número de ensaios sem prejuízo da qualidade da informação, o estudo simultâneo de diversas variáveis separando seus efeitos, a determinação da confiabilidade dos resultados, a realização da pesquisa em etapas, num processo iterativo de acréscimo de novos ensaios, a seleção das variáveis que influem num processo com número reduzido de ensaios, a representação do processo estudado

através de expressões matemáticas e por fim, a elaboração de conclusões a partir de resultados qualitativos (TARLEY *et al.*, 2009).

O planejamento experimental é uma ferramenta essencial no desenvolvimento de novos processos e no aprimoramento de processos em utilização. Um planejamento adequado consiste em projetar um experimento de forma que ele seja capaz de fornecer exatamente o tipo de informação que procuramos (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001; BUTTON, 2016). Com o planejamento experimental é possível determinar quais fatores têm efeitos relevantes no sinal analítico e, também, como o efeito de um fator varia com os níveis dos outros fatores. Este tipo de planejamento permite também, medir as interações entre diferentes fatores. Essas interações constituem componente principal de muitos métodos de otimização.

Sem o uso de planejamentos experimentais, importantes interações de fatores não são detectadas e a otimização pode levar mais tempo para ser alcançada. Segundo Teófilo (2006), planejamentos experimentais são eficientes quando fornecem uma quantidade suficiente de informações com menos esforço. Após selecionar as variáveis possíveis de serem estudadas e que possivelmente interferem no sistema é preciso assim, avaliar a metodologia experimental. Aquelas variáveis que não foram selecionadas devem, portanto, ser fixadas durante todo o experimento.

Em primeira instância, tem-se pouca informação, sem saber quais são as variáveis mais importantes para o sistema que esteja estudando. O conhecimento talvez seja apenas de uma pequena experiência prática ou a alguma informação bibliográfica. Sendo assim, a primeira coisa a fazer é realizar uma triagem e descartar as variáveis não significativas, para não perder mais tempo e dinheiro com elas no laboratório. Neste estudo, as interações entre as variáveis (interações principais) e de segunda ordem, obtidas pelos planejamentos fatoriais completos ou fracionários, são de grande importância para compreender o comportamento do sistema estudado (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001; TEÓFILO; FERREIRA, 2006).

Designs completos e fracionários são os modelos de primeira ordem mais populares devido à sua simplicidade e custo relativamente baixo. Eles são muito úteis para estudos preliminares ou em passos de otimização iniciais, enquanto modelos fracionários são quase obrigatórios quando o problema envolve um grande número de fatores. Ambos permitem a interação livre com os dados, a capacidade de fazer comparações, procurar semelhanças, diferenças, tendências, etc. Eles também podem ser usados para determinar superfícies de resposta simples que são lineares com respeito a todos os fatores investigados (TARLEY *et al.*, 2009).

2.5.3. Planejamento fatorial

O planejamento fatorial é uma das técnicas mais conhecidas, na qual esta técnica envolve k fatores (ou variáveis) e cada um deles presente em diferentes níveis. Este tipo de planejamento tem sido aplicado em muitas pesquisas básicas e tecnológicas, onde as variáveis de interesse que realmente apresentam influências significativas na resposta são avaliadas ao mesmo tempo.

Para realizar um planejamento fatorial, escolhem-se as variáveis a serem estudadas e efetuam-se experimentos em diferentes níveis desses fatores. Em seguida, são realizados experimentos para todas as combinações possíveis dos níveis selecionados. Um dos aspectos favoráveis deste tipo de planejamento é a realização de poucos experimentos. Torna-se óbvio que com um número reduzido de níveis não é possível explorar de maneira completa uma grande região no espaço das variáveis (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001; NEVES; SCHVARTZMAN; JORDÃO, 2002).

O planejamento fatorial pode ser representado por b^K , em que K é o número de variáveis e b é o número de níveis escolhidos. Os planejamentos 2^k são os mais comuns, em que cada fator k está presente em apenas dois níveis, onde são feitas $2 \times 2 \times \dots \times 2$ (k vezes) = 2^k observações da variável resposta (NEVES; SCHVARTZMAN; JORDÃO, 2002). Neste tipo de planejamento é comum codificá-los usando os sinais (+) e (-). Estes sinais são atribuídos aos níveis superiores ou inferiores, sendo feita de forma arbitrária, não interferindo na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados (TEÓFILO; FERREIRA, 2006). Neste caso, deve-se realizar experimentos em todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores, que são obtidos pelo produto dos sinais originais das variáveis envolvidas (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001). Assim, é possível construir as colunas de sinais para todas as interações e, portanto, elaborar a matriz de coeficientes de contraste.

Os dados podem ser utilizando softwares estatísticos como MINITAB®, EXCEL® e o STATISTICA®, que proporcionam a utilização de técnicas de planejamento e análise de experimentos (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001). Ao terminar os experimentos de triagem, seleciona-se os fatores significativos e executa uma metodologia para a otimização do experimento. No caso, otimizar significa encontrar os valores das variáveis que irão produzir a melhor resposta.

2.5.4. Metodologia para Superfície de Resposta

A metodologia de superfície de resposta, (do inglês, *Response Surface Methodology* - RSM), uma ferramenta eficiente, possui larga utilização e pode ser empregada em diversas análises de experimentos e processos, quando se deseja analisar quais as variáveis exercem maior influência sobre a resposta de interesse e com isso determinar qual a melhor condição para ajuste dos parâmetros. Essa metodologia pode ser definida como um método estatístico e matemático, úteis para desenvolver e otimizar uma resposta de interesse, baseada na variação simultânea de vários fatores (variáveis independentes), previamente selecionados por sua influência nas propriedades do processo de medição (variáveis dependentes ou respostas) (BEZERRA *et al.*, 2008; MONTGOMERY, 2012).

A RSM reduz o número de ensaios experimentais necessários para avaliar vários parâmetros e suas interações. É menos laborioso e menos demorado do que as outras abordagens (SINHA; SAHA; DATTA, 2012). Os modelos mais utilizados para determinar superfícies de resposta são os fatoriais completos e fracionários, e outras formas mais complexas como o Compostos Central (CCD - Central Composite Design), Box-Behnken e Doehler. Estes planejamentos são importantes não apenas para obtenção da superfície de resposta, mas são normalmente utilizados para investigar quais os fatores experimentais são os mais importantes e que não afetam de forma significativa os resultados experimentais (FERREIRA *et al.*, 2007).

Baseada na construção de modelos matemáticos empíricos, a metodologia de superfície de resposta, emprega funções polinomiais lineares ou quadráticas para descrever o sistema estudado e, portanto, dão condições de explorar (modelar e deslocar) o sistema até sua otimização (TEÓFILO; FERREIRA, 2006). A superfície de resposta demonstra em um gráfico o comportamento da resposta em função de fatores tomados dois a dois, permitindo analisar os fatores que afetam o sistema.

A equação 5 representa a função matemática que descreve a superfície de resposta (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001):

$$\eta = f(x_1, x_2, \dots, x_k) + \varepsilon \quad (5)$$

onde, x_1, x_2, \dots, x_k são os fatores experimentais e ε é o resíduo ou erro experimental.

Os polinômios lineares geralmente são a primeira função que é utilizada para se aproximar o conjunto de resultado. Este averigua se a variação da resposta em função dos fatores é bem modelada por uma superfície plana. Em geral, o modelo polinomial linear pode ser representado da seguinte forma (equação 6):

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (6)$$

sendo que, $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$, representam os coeficientes do polinômio; x_1, x_2, \dots, x_k são os fatores experimentais e ε é o erro experimental.

O modelo de segunda ordem é amplamente usado na metodologia para superfície de resposta por várias razões. Os planejamentos centrais múltiplos (CCD - Central Composite Design) são muito convenientes para ajustar o modelo polinomial completo de segunda ordem. Neste, a função a ser aproximada no conjunto de resultados é um polinômio de ordem maior como um modelo quadrático (Equação 7):

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_i \sum_j \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (7)$$

sendo que $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$ representam os coeficientes do polinômio de 2º grau; x_1, x_2, \dots, x_k são os fatores experimentais e ε é o erro experimental.

Este tipo de planejamento é mais elaborado que as análises de um planejamento fatorial. Pode ser considerado pela sua eficiência, pois suas análises permitem detectar alguma impropriedade do modelo que está sendo testado (falta de ajuste), além de proporcionar o teste para a variância da estabilidade e o modelo de segunda ordem completo pode ser ajustado com o número de graus de liberdade fornecido pela combinação de tratamentos do CCD.

3

MATERIAL E MÉTODOS

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Instrumentação

3.1.1. Equipamento para Medidas Voltamétricas

As determinações voltamétricas foram executadas em um analisador voltamétrico da Metrohm® modelo 797 VA Computrace (Figura 10), operando com o eletrodo de trabalho de mercúrio no modo gota pendente (HMDE). Assim, toda a varredura de potencial foi realizada em uma gota estacionária, em geral com o passo de pré-concentração. O sistema foi mantido fechado para a remoção do oxigênio presente na amostra.

(A)



(B)



Figura 10. (A) Cella voltamétrica (B) Analisador voltamétrico da Metrohm modelo 797 VA Computrace

O eletrodo de referência utilizado foi o prata/cloreto de prata (Ag/AgCl , preenchido com 3 mol L^{-1} de KCl) e como eletrodo auxiliar de platina, conforme apresentado na Figura 11.

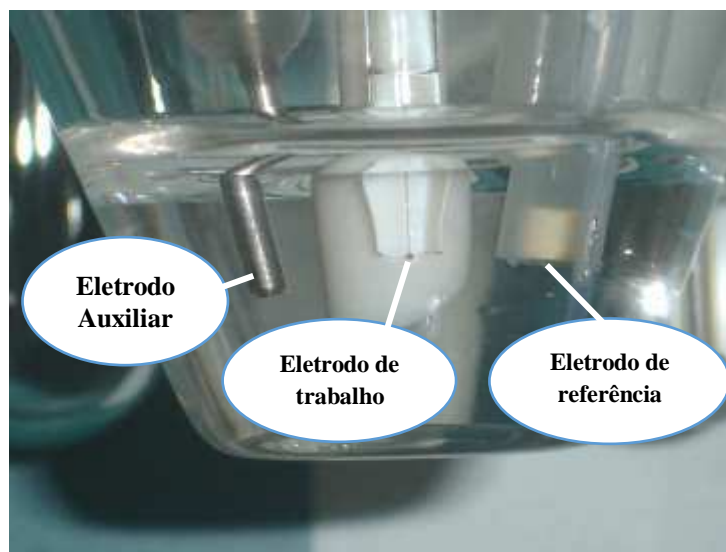


Figura 11. Detalhes da célula voltamétrica com seus respectivos eletrodos.

O sistema “PC-controlled 797 VA Computrace” da Metrohm é controlado pelo software 797 VA Computrace versão 1.2 para análises voltamétricas. Este requer para o seu funcionamento um computador Pentium III acima de 1GHz, um sistema operacional Windows® 2000 ou Windows® XP Professional, com espaço livre no disco rígido de 20 MB para arquivos do programa e recomenda-se 100 MB de espaço para arquivos de dados, memória RAM de 256 MB, resolução gráfica 1024×768 ou mais e uma conexão USB para o interfaceamento.

A manipulação dos dados, o armazenamento e a saída para visualização dos resultados são controlados pelo “software” VA Computrace 1.2 (METRODATA, 2005). Este pode ser usado em dois modos de operações diferentes:

- Modo Exploratório: utilizado para análises qualitativas. É adequado para práticas orientadas de voltametria no treinamento de operação do instrumento. Este modo permite ao usuário aplicar dez diferentes técnicas voltamétricas de medidas e comparar seus resultados.

- Modo de Determinação: é usado para análises quantitativas de substâncias orgânicas e inorgânicas. A calibração pode ser feita via adição de padrão ou curvas de calibração. A avaliação do sinal e o cálculo das concentrações são automáticos. Ao final da medida, um relatório pode ser gerado e impresso. A maioria dos métodos importantes para determinação de metais ou outras substâncias podem ser acessados diretamente.

Todas as informações numéricas e gráficas podem ser visualizadas. Os voltamogramas, curvas de calibração e os resultados numéricos podem ser transferidos

para outras aplicações do Windows via Windows Clipboard. Também é possível importar e exportar os dados em formato ASCII (Apêndice). Para análise dos resultados, os dados foram processados através dos programas Origin Pro 8.0[®] e Statistica 13.0[®].

3.1.2. Espectroscopia de absorção atômica (EAA)

Para comparação, a determinação das concentrações do metal em estudo foi realizada em um espectrômetro de absorção atômica, Agilent, modelo SpectrAA-240FS, pelo método de chama.

As configurações do instrumento foram:

- Comprimento de onda: 309,3 nm;
- Largura da fenda: 0,5 nm;
- Corrente da lâmpada: 10,0 mA;
- Correção de fundo: BC Off.

As configurações de medida foram:

- Modo de Calibração: Concentração;
- Modo de Medida: Integrante;
- Suavização: 7 pontos;
- Replicatas do padrão: 3;
- Replicatas da amostra: 3;
- Tempo de medida: 3,0 s

As configurações da chama foram:

- Tipo da Chama: N₂O/Acetileno;
- Fluxo de N₂O: 11,00 L/min,
- Fluxo de Acetileno: 6,95 L/min
- Altura do queimador: 0.0 mm

3.2. Reagentes e Soluções

3.2.1. Limpeza dos materiais

Antes de dar início ao trabalho experimental a fim de garantir a ausência de quaisquer resíduos que pudessem interferir nas medidas, todo o material utilizado passou por um procedimento de limpeza. Todas as vidrarias e frascos de polietileno foram lavados com detergente e, em seguida imersos em solução de HNO₃ (Vetec) 10% (v/v) por 24 horas e enxaguados com água deionizada em abundância.

O uso do HNO₃ foi utilizado com objetivo de evitar a contaminação da solução ao entrar em contato com a vidraria por meio da troca de íons metálicos, possivelmente adsorvidos em sua superfície, que poderiam ser liberados para a solução por íons H⁺. A célula voltamétrica também foi lavada com solução de HNO₃ e em seguida com água deionizada ao final de cada análise para reduzir os riscos de contaminação. As adições de solução padrão foram realizadas com micropipetas volumétricas automáticas cujas ponteiros de plástico eram descartadas após cada análise.

3.3. Materiais

Todos os produtos e reagentes químicos utilizados foram de grau analítico sem nenhuma purificação adicional. A água ultrapura utilizada para o preparo de todas as soluções foi deionizada pelo sistema Milli-Q (Millipore, Inc Millipore, Bedford, MA, EUA)[®]. O hidróxido de sódio, o padrão de alumínio, o vermelho de alizarina S e o cloreto de amônio foram adquiridos da Vetec[®]. O padrão de cálcio e o bromato de potássio foram adquiridos da Merck[®] e Nuclear[®], respectivamente. Para as medidas de pH das soluções foi utilizado um pHmetro Hanna Instruments, modelo 8519, com eletrodo de vidro combinado com eletrodo de referência de Ag/AgCl. O gás nitrogênio utilizado na célula voltamétrica para a desoxigenação das soluções foi da White Martins, com teor de pureza de 99,996%. O mercúrio utilizado em todo o trabalho foi proveniente da Merck[®]. A balança eletrônica utilizada foi balança Bioprecisa, FA2104N.

3.4. Preparo das soluções

A solução estoque de alumínio 1000 mg L⁻¹ foi preparada pela dissolução de 12,3490 g de Al₂(SO₄)₃ em água deionizada, e o volume completado para 1000 mL em

balão volumétrico. As soluções padrão em concentrações de 0,1 a 100 mg L⁻¹ foram obtidas por diluições sucessivas da solução estoque em água.

A solução de Ca²⁺ 1 g L⁻¹ foi preparada pela diluição de 1,3845 g do sal CaCl₂ em água deionizada e o volume completado para 500 mL em balão volumétrico. A solução padrão em concentrações de 1 mg L⁻¹ foi obtida por diluição da solução estoque em água.

A solução estoque de vermelho de alizarina S 5,26 x 10⁻³ mol L⁻¹ foi preparada pela dissolução de 0,9493 g do reagente em água deionizada e o volume completado para 500 mL em balão volumétrico.

A solução de bromato de potássio 0,1 mol L⁻¹ foi preparada pela dissolução de 8,3501 g de KBrO₃ em água deionizada e o volume completado para 500 mL em balão volumétrico.

A solução de cloreto de amônio 1 mol L⁻¹, utilizada como eletrólito de suporte, foi preparada pela dissolução de 26,7459 g de NH₄Cl em água deionizada e o volume completado para 500 mL em balão volumétrico.

Para o ajuste de pH utilizou-se uma solução de NaOH 30% ou por diluição desta.

3.5. Análise voltamétrica de alumínio

Inicialmente, o comportamento eletroquímico do complexo formado entre Al e vermelho de alizarina S foi avaliado por voltametria cíclica. Para isso, primeiramente, foi feito o estudo de alguns reagentes com finalidade de avaliar a influência destes. A primeira análise consistiu na adição de 1,00 mL de NH₄Cl como eletrólito de suporte e 10,00 mL de água deionizada, ajustou-se o pH da solução para pH= 9,2. Esta solução foi então transferida para a célula voltamétrica, sendo agitada, removendo-se o oxigênio dissolvido mediante a passagem de nitrogênio ultrapuro por 300 s, obtendo-se o voltamograma do eletrólito de suporte (ensaio em branco). Após registro do branco, adicionou 100 µL de DASA (5,26 x 10⁻³ mol L⁻¹), com um tempo de purga 60 s e o voltamograma foi adquirido. Nas sucessivas adições da amostra ou padrão, manteve-se o tempo de purga por 60 s. Para cada adição foi realizada três varreduras e a média destas foi utilizada.

Na segunda análise, realizou-se o mesmo procedimento, porém adicionaram-se à solução 100 µL de Ca²⁺ (1mg L⁻¹), 1,00 mL de KBrO₃ (0,1 mol L⁻¹) juntamente com o eletrólito suporte e a água.

E por fim, uma terceira análise foi realizada. Adicionaram-se à célula voltamétrica os mesmos reagentes da segunda análise, porém após registrar o

voltamograma do DASA, adicionaram-se 50 μL de Al ($12,56 \text{ mg L}^{-1}$) para obtenção do voltamograma do complexo DASA–Al.

As condições voltamétricas empregadas na voltametria cíclica foram varredura de potencial direta de 0,0 a -1,2 V, potencial de deposição de -0,8 V, tempo de equilíbrio de 5 s, incremento de voltagem 5 mV e velocidade de varredura 25 mV s^{-1} .

Para a otimização dos parâmetros voltamétricos utilizados para a análise do Al por voltametria de pulso diferencial com redissolução catódica adsortiva, a análise consistiu em adicionar 100 μL de Ca^{2+} (1 mg L^{-1}), 1,00 mL de KBrO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), 1,00 mL de NH_4Cl como eletrólito de suporte e 10,00 mL de água deionizada na célula voltamétrica, sempre ajustando gota a gota o pH da solução para $\text{pH} = 9,2$ com NaOH (30%). Purgou-se por 300 s e registrou-se o branco. Após o registro do branco, adicionaram 100 μL de DASA ($5,26 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), com um tempo de purga 60 s e o voltamograma foi adquirido. E por último, adicionaram-se 50 μL de Al ($5,0 \text{ mg L}^{-1}$) para obtenção do voltamograma do complexo DASA–Al.

O instrumento foi programado para realizar quatro varreduras em cada experimento, sendo a média das correntes de pico máxima no potencial de determinação do alumínio anotadas para o estudo dos níveis dos fatores a serem empregados no planejamento.

As condições voltamétricas empregadas na voltametria de pulso diferencial com redissolução catódica adsortiva foram a varredura de potencial de -0,9 a -1,2 V e tempo de equilíbrio de 5 s. Os parâmetros avaliados foram incremento de voltagem (3 a 10 mV), amplitude de pulso (20 a 50 mV), tempo de pulso (10 a 25 ms), tempo de incremento de voltagem (0,2 a 0,5 s), potencial de deposição (-0,8 a -1,1V) e tempo de deposição (0 a 30 s).

3.6. Planejamentos experimentais

Com o intuito de definir quais variáveis afetam significativamente a resposta voltamétrica foi realizado um planejamento fatorial completo 2^5 . Cinco variáveis foram avaliadas, totalizando 32 ensaios. O *software* Statistica 13.0 foi utilizado para gerar o planejamento experimental e executar a análise dos resultados.

As variáveis independentes estudadas foram: amplitude do pulso (AP), tempo de pulso (TP), tempo de incremento de voltagem (VST), potencial de deposição (PD) e tempo de deposição (TD).

Posteriormente à análise dos resultados do planejamento fatorial completo, realizou-se o planejamento composto central, com 5 pontos centrais, com as variáveis independentes selecionadas: amplitude de pulso e tempo de pulso.

A análise de variância (ANOVA) foi empregada com o objetivo de comparar as variáveis avaliadas e investigar a existência de diferenças significativas entre estas, dentro da região experimental estudada.

3.7. Preparo das amostras

As amostras de água foram coletadas de duas estações de tratamento de água de Viçosa: Estação de Tratamento de Água da UFV (ETA) e Serviço Autônomo de Água e Esgoto de Viçosa (SAAE). Estas amostras foram coletadas em três pontos diferentes das estações, primeiramente captou-se a água bruta, vinda do manancial (1), a segunda amostra foi coletada na etapa de floculação, após adição de sulfato de alumínio (2) e a terceira, foi coletada do reservatório de água tratada, pronta para consumo (3).

Para a determinação da amostra do ponto 1, de ambas estações de tratamento, foi necessário realizar um tratamento com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio, visto que a matéria orgânica é um interferente. O HNO_3 combinado com o H_2O_2 , são um dos agentes oxidantes mais utilizados na digestão de amostras orgânicas, o qual libera os elementos na forma de nitratos solúveis.

O procedimento seguiu-se da seguinte forma: adicionou-se 10 mL da amostra, 2 mL de HNO_3 (68%) e 2 mL de H_2O_2 em um béquer e levou-se para uma chapa de aquecimento, deixando até reduzir o volume pela metade. Após redução do volume, esta foi transferida para um balão de 25 mL e seu volume completado com água deionizada. Estas foram realizadas em triplicata para ambas as estações de tratamento.

As amostras do ponto 2 não necessitaram tratamento específico e foram lidas de acordo com o item 3.5. As amostras do ponto três, tanto da ETA quanto da SAAE, não foram detectadas alumínio, logo para quantificá-la adicionou-se 50 μL do padrão do alumínio de concentração igual a 0,6 mg L^{-1} .

3.8. Figuras de mérito

O bom desempenho e qualidade de qualquer técnica analítica depende de dois parâmetros, a confiabilidade estatística dos cálculos envolvidos no seu processamento e a qualidade das medidas instrumentais. É necessário assegurar a aplicabilidade e o alcance

de um método quando proposto ou desenvolvido, durante as operações de rotina, estabelecendo os limites destes parâmetros por meio da estimativa das figuras de mérito. Para garantir que este método analítico gere informações confiáveis e interpretáveis sobre a amostra, ele deve sofrer uma avaliação conhecida como validação (RIBEIRO; FERREIRA, 2008; VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2009).

As figuras de mérito são, portanto, os indicadores quantitativos do bom desempenho das técnicas, e são descritas na literatura como: seletividade, ajuste da curva analítica e determinação da sua faixa de linearidade, sensibilidade do método, limites de detecção e quantificação, precisão, exatidão e robustez (VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2009).

Neste trabalho, as figuras de mérito, tais como, linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, repetitividade e precisão intermediária foram avaliadas para validação da técnica eletroquímica utilizada para determinação de alumínio.

3.8.1. Linearidade

A linearidade corresponde à capacidade do método em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em exame, dentro de uma determinada faixa de aplicação (RIBANI *et al.*, 2004). Normalmente a linearidade pode ser definida pela observação de parâmetros como o coeficiente de regressão “b”, o intercepto “a” e o coeficiente de correlação “R” (VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2009).

Dentro de um intervalo de concentração, verificou-se a linearidade das respostas do método por voltametria de pulso diferencial otimizado em relação a concentração do alumínio.

A partir dos parâmetros otimizados, o teste foi realizado de maneira aleatória e independentemente. Após as leituras do branco e do DASA, foi adicionado 50 µL de solução de trabalho de alumínio em uma faixa de concentração entre 0,82 µg mL⁻¹ a 61,22 µg mL⁻¹ para obtenção da corrente no potencial referente ao complexo DASA–Al em cada medida.

3.8.2. Limites de Detecção e Quantificação

O limite de detecção (LD) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental. Este pode ser obtido de três maneiras diferentes: método visual, método relação sinal-ruído, método baseado em parâmetros da curva analítica (VALDERRAMA; BRAGA; POPPI, 2009).

Como o LD, o limite de quantificação (LQ) é a mais baixa concentração que pode ser quantificada, sendo que a precisão e exatidão das determinações também devem ser registradas, durante as operações de rotina do laboratório, em condições usuais (RIBANI *et al.*, 2004).

Com os parâmetros otimizados foi efetuada a varredura do branco seguida pela varredura do agente complexante DASA. O valor da corrente no potencial de meia onda referente ao complexo DASA–Alumínio foi então obtido. Este procedimento foi realizado dez vezes de maneira independente. Pelas repetições, o desvio padrão foi calculado e os valores dos limites de detecção e quantificação foram calculados de acordo com as Equações 8 e 9, respectivamente.

$$\mathbf{LD = 3 \times \frac{s}{b}} \quad (8)$$

$$\mathbf{LQ = 10 \times \frac{s}{b}} \quad (9)$$

sendo “s” o desvio padrão das leituras do branco e “b” é a inclinação da curva analítica.

3.8.3. Repetitividade

A repetitividade representa a concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo método, efetuadas sob as mesmas condições de medida, como o mesmo procedimento, mesmo analista, mesmo instrumento usado sob as mesmas condições, mesmo local e repetições em um curto intervalo de tempo. A repetitividade envolve várias medições da mesma amostra, em diferentes preparações e é, algumas vezes, denominada precisão e pode ser expressa através da estimativa do desvio padrão relativo (RSD) (RIBANI *et al.*, 2004).

Desta forma, através da repetitividade foi possível analisar a precisão deste método. A avaliação da dispersão dos resultados entre dez medidas independentes foram realizadas na amostra de água deionizada fortificada com 20,4 µg L⁻¹ de alumínio em um mesmo dia.

3.8.4. Precisão intermediária

A precisão intermediária define a precisão dentro de um mesmo laboratório para medidas obtidas por diferentes analistas, ou em diferentes dias, ou por equipamentos diferentes, ou uma combinação destes fatores (RIBEIRO; FERREIRA, 2008).

O parâmetro precisão intermediária foi estimado em três níveis de concentração, $5 \mu\text{g L}^{-1}$, $10 \mu\text{g L}^{-1}$ e $20 \mu\text{g L}^{-1}$, na célula voltamétrica, sempre em triplicata.

4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Comportamento voltamétrico do Alumínio

Primeiramente, foi feito o estudo voltamétrico do comportamento eletroquímico do alumínio utilizando o vermelho de alizarina S como ligante de complexação a partir da técnica de voltametria cíclica (Figura 12). O alumínio apresenta potencial de redução de alta negatividade e próximo aos potenciais de redução dos íons Na e K, além de sofrer influência de sinal de fundo devido ao hidrogênio (DOWNARD *et al.*, 1991), portanto justifica-se o uso de um complexante na determinação voltamétrica. Dessa forma, devido à rapidez de complexação e não ser necessário aquecimento foi escolhido como complexante o DASA (CAMPOS *et al.*, 2014).

Um caso particular da voltametria, a voltametria cíclica é amplamente utilizada com a finalidade de diagnosticar os processos que ocorrem na interface eletrodo-solução. A partir das variáveis velocidade de varredura e os potenciais de pico (E_p), é possível identificar processos de oxidação, redução e de adsorção/dessorção, e também se este processo é reversível e/ou irreversível (PACHECO *et al.*, 2013). Essa técnica consiste em medir a corrente faradáica que flui por um sistema quando se aplica uma rampa de potencial. Esta corrente flui em cada tempo, a qual é a medida direta da velocidade da reação na superfície do eletrodo, que depende da chegada ou saída de material na superfície (transporte de massa) e a velocidade de transferência de carga (ALEIXO, 2003).

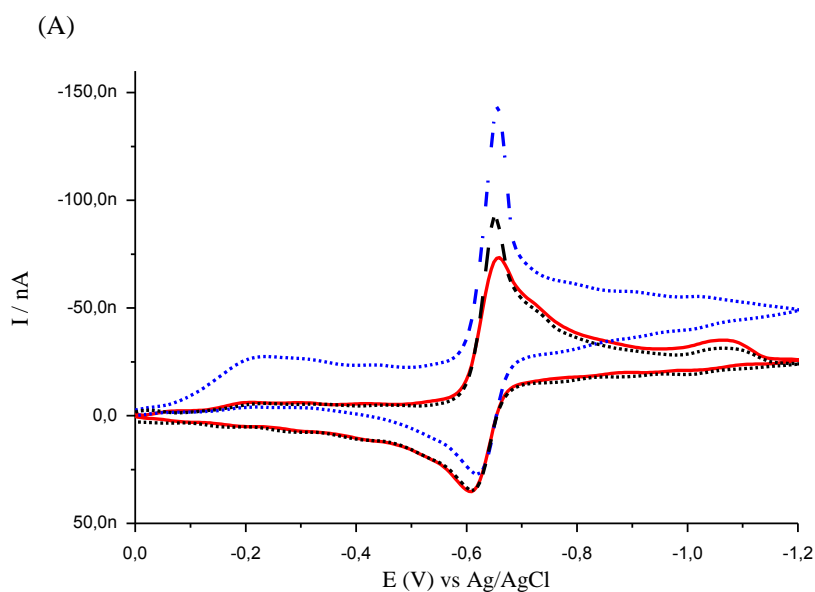
Os voltamogramas cíclicos, na faixa de potencial de 0 a -1,2 V sem tempo de acumulação, com velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} estão representados na Figura 12. Estes voltamogramas ilustram o comportamento voltamétrico do DASA na presença e na ausência de alumínio.

Nota-se que durante a varredura catódica o sinal de redução do ligante na ausência de alumínio ocorre em -0,65 V e um pico correspondente à sua oxidação apresentou um leve deslocamento, aparecendo em -0,62 V. Um segundo pico irreversível o qual concorda com os valores apresentados por Berg e colaboradores (1986), aparece em 1,02V (VAN DEN BERG; MURPHY; RILEY, 1986).

Após a adição de 50 μL de alumínio ($51 \mu\text{g L}^{-1}$), verifica-se um pico de redução irreversível do DASA em potencial -1,07 V, devido a adsorção do complexo DASA-Al no eletrodo. Estes resultados sugerem que há interação entre o alumínio e o ligante

DASA. A adição de Ca^{2+} e KBrO_3 foi realizada para minimizar possíveis interferências do sinal referente ao complexo. Observa-se com essas adições um deslocamento do segundo pico de redução do DASA para potenciais mais anódicos, permitindo assim uma melhor separação dos picos do complexo DASA-Al e DASA. Este deslocamento se deve à formação de um complexo do íon cálcio com o DASA em potencial -0,88 V, em que o Ca^{2+} forma um complexo com o excesso de DASA fazendo com que este seja deslocado para potenciais mais anódicos, reduzindo assim a interferência no sinal de DASA-Al (METROHM, 2009).

Assim, ao introduzir Al ao meio reacional, é possível notar picos separados de redução do complexo Al-DASA (-1,07 V) do Ca-DASA (-0,88 V), lembrando que o DASA livre na ausência de cálcio apresentava potencial de -0,95 V. A adição de KBrO_3 é sugerido para que este seja um reoxidante do DASA no sistema. Sendo assim, justifica-se o uso do Ca^{2+} e do KBrO_3 , que agem no sentido de separar o pico do DASA em excesso do complexo DASA-Al. A Figura 12 (B) apresenta a ampliação da região de interesse do estudo na qual observa-se o surgimento de um pico discreto referente ao complexo DASA.



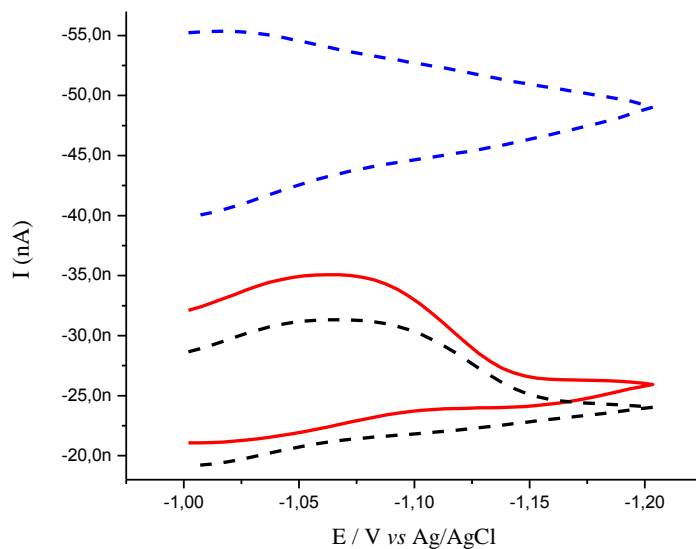


Figura 12. A) Voltamogramas cíclicos do comportamento voltamétrico do DASA ($43,1 \mu\text{mol L}^{-1}$) na ausência e na presença de alumínio ($51,27 \mu\text{g L}^{-1}$), em pH 9,20 e velocidade de varredura 25 mVs^{-1} . **B)** Região de interesse ampliada: Solução de DASA em meio de NH_4Cl , pH 9,20 em linha pontilhada azul. Solução de DASA em meio de Ca^{2+} e KBrO_3 em linha pontilhada preta. Solução de DASA em meio de Ca^{2+} , KBrO_3 e Al^{3+} em linha vermelha.

Na ausência de alumínio, a redução do ligante livre é proveniente da redução do grupamento antraquinonila a dihidroantraquinonila, como representado na Figura 13.

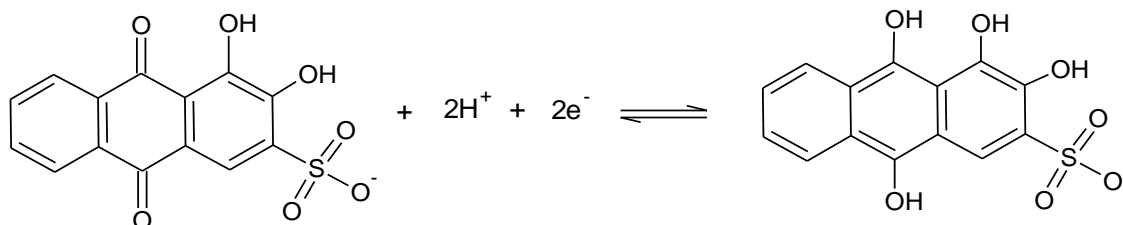


Figura 13. Possível reação de redução do DASA

De acordo com a estrutura proposta pela Figura 13, uma proposta para a reação de complexação do DASA com o Al pode ser explicada na Figura 14.

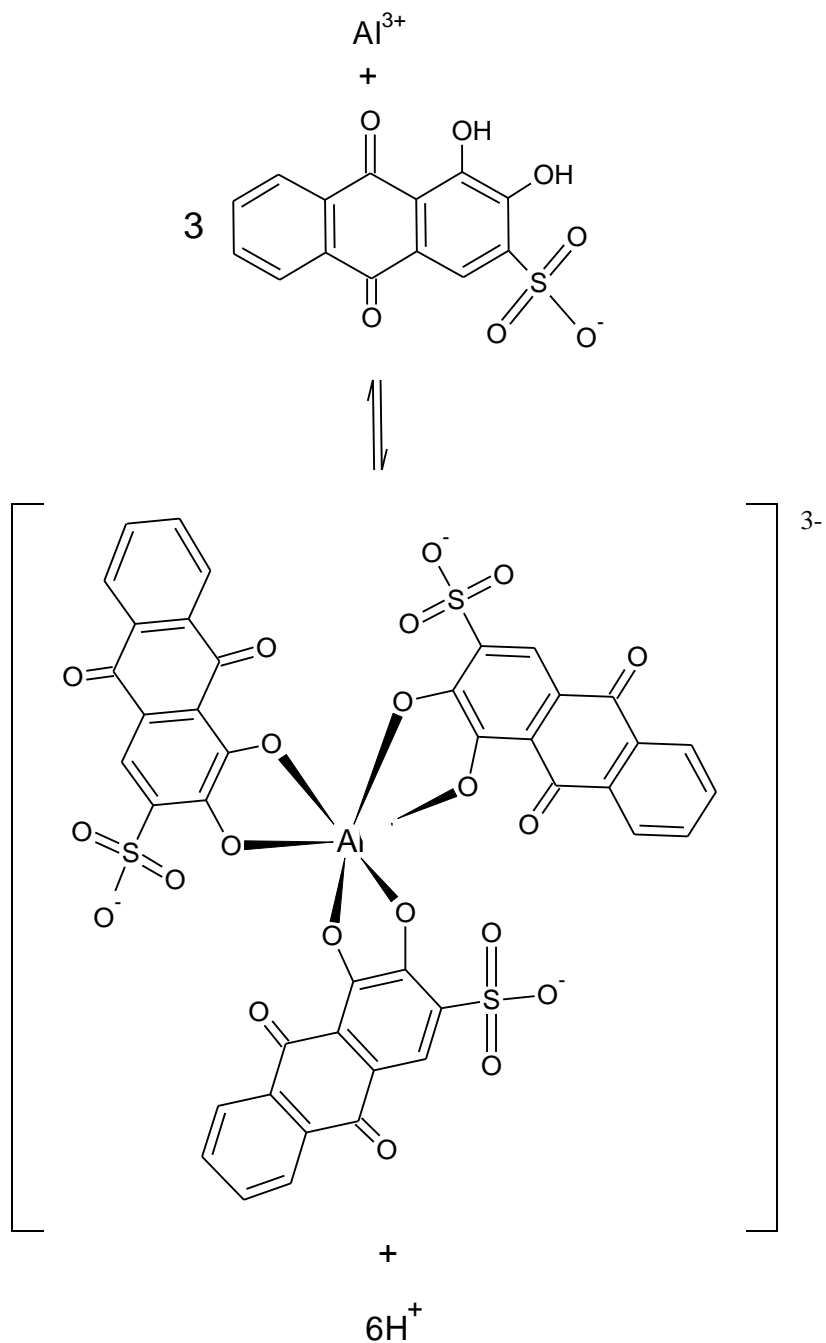


Figura 14. Proposta da reação de complexação do DASA com o Al.

Sendo assim, uma proposta da reação do complexo DASA-Al que ocorre na superfície do eletrodo, pode ser demonstrada pela Figura 15.

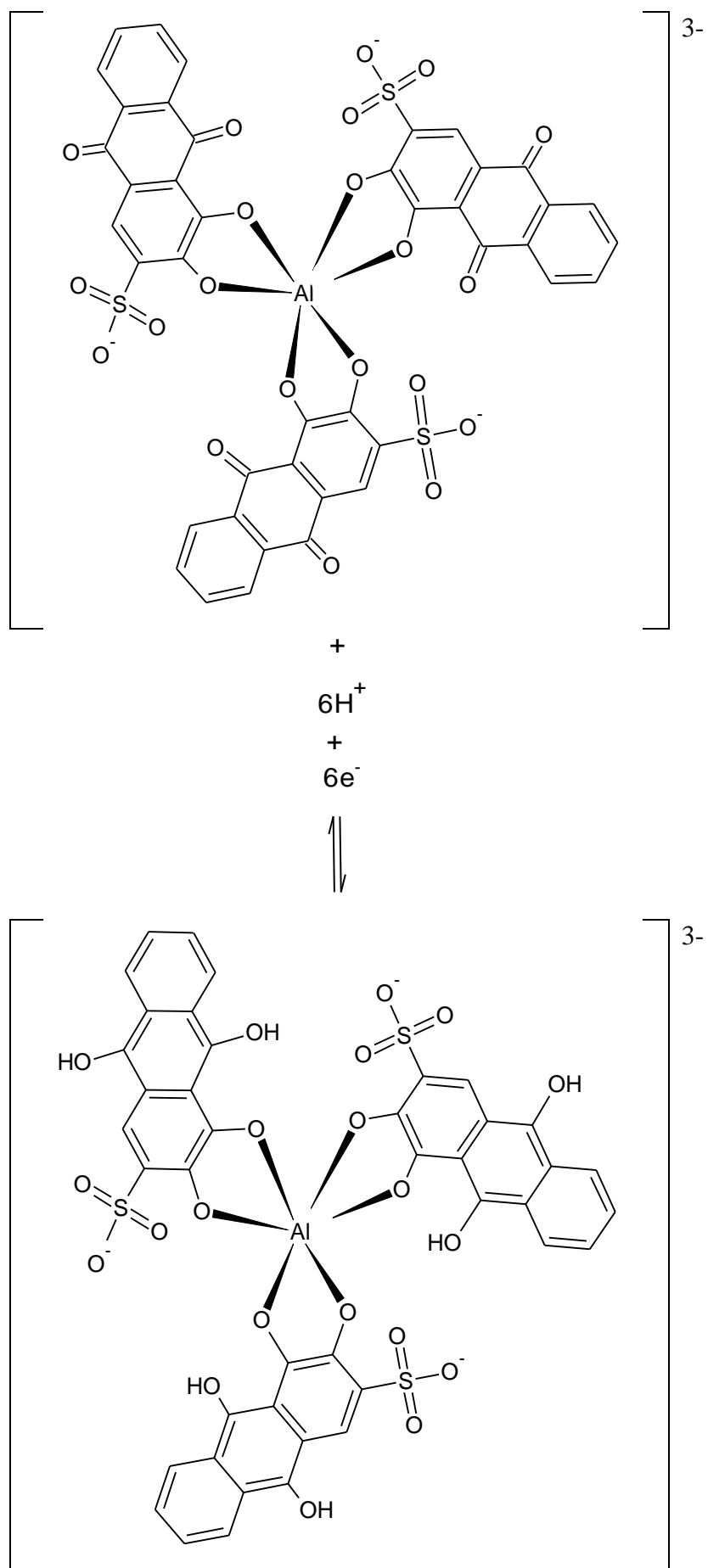


Figura 15. Proposta da reação de redução do complexo DASA-Al.

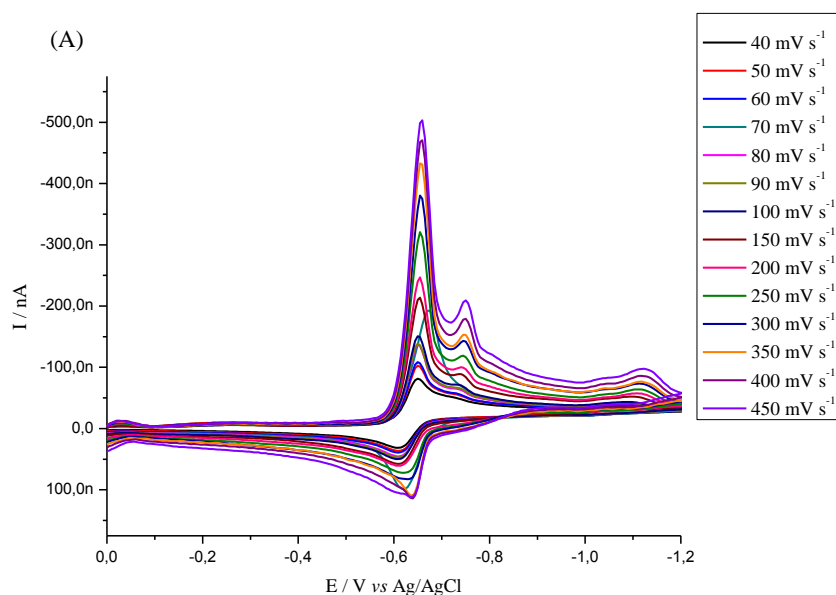
4.1.1. Influência da velocidade de varredura de potencial

O estudo da variação da velocidade de varredura de potencial do DASA-Al em meio de NH_4Cl , permitiu uma análise do comportamento redox deste composto, tornando-se um parâmetro experimental extremamente útil no entendimento dos processos envolvidos no seu mecanismo de redução. Observa-se na Figura 16 um aumento gradativo das correntes de pico em função do número de ciclos. Este comportamento eletroquímico do complexo DASA-Al é proveniente de um processo adsortivo.

Verifica-se para o DASA-Al uma relação linear entre a intensidade da corrente de pico (i_p) e a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) conforme mostra a Figura 16, para o intervalo de 40 até 450 mV s^{-1} . Este comportamento sugere um controle difusional do transporte de massa, de acordo com a equação de Randles e Sevcik (equação 10), a 25°C (BARD; FAULKNER, 2001):

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (10)$$

Onde i_p é a corrente de pico (Amperes), n é o número de elétrons envolvido na semi-reação, A é a área do eletrodo (cm^2), D é o coeficiente de difusão (cm^2/s), c é a concentração (mol/cm^3) e v é a velocidade de varredura (V/s).



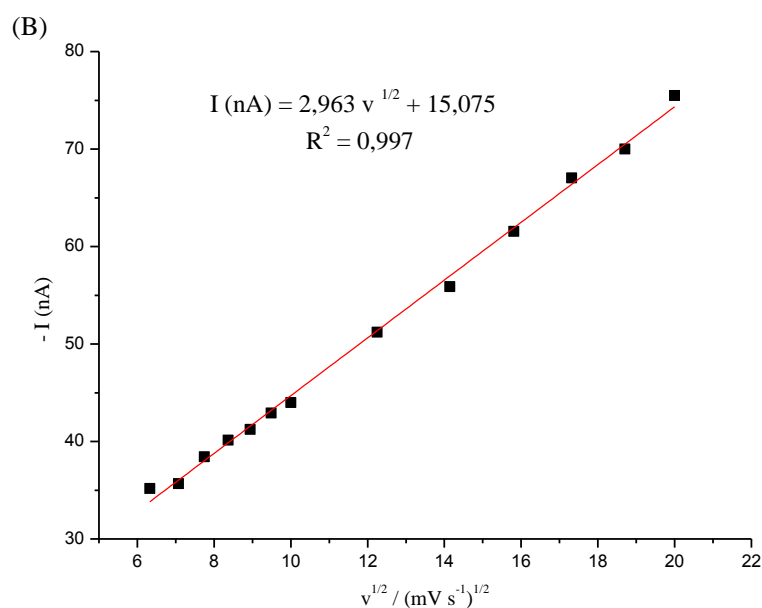


Figura 16. (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para DASA $43,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ e alumínio $51,27 \mu\text{g L}^{-1}$ sobre eletrodo de mercúrio em diferentes velocidades de varredura; (B) Dependência da raiz quadrada da velocidade de varredura no sinal da corrente na varredura catódica, em potencial $-1,07 \text{ V}$.

4.1.2. Influência das varreduras sucessivas de potencial

Foi feito o estudo da influência de varreduras sucessivas de potencial que teve como finalidade fornecer informações mecânicas importantes acerca da redução do complexo DASA-Al e da influência de intermediários gerados eletroquimicamente. Os voltamogramas cíclicos obtidos para o complexo DASA-Al, com 10 varreduras sucessivas de potencial correspondentes ao pico catódico, são apresentados nas curvas da Figura 17, a uma velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} .

Pode-se observar que nas varreduras sucessivas, a intensidade de corrente de pico referente a redução do complexo diminui do primeiro para o segundo ciclo, e assim sucessivamente. Este comportamento é um indicativo de um processo adsortivo, no qual diminui-se a concentração do complexo junto à superfície do metal, diminuindo a corrente do pico.

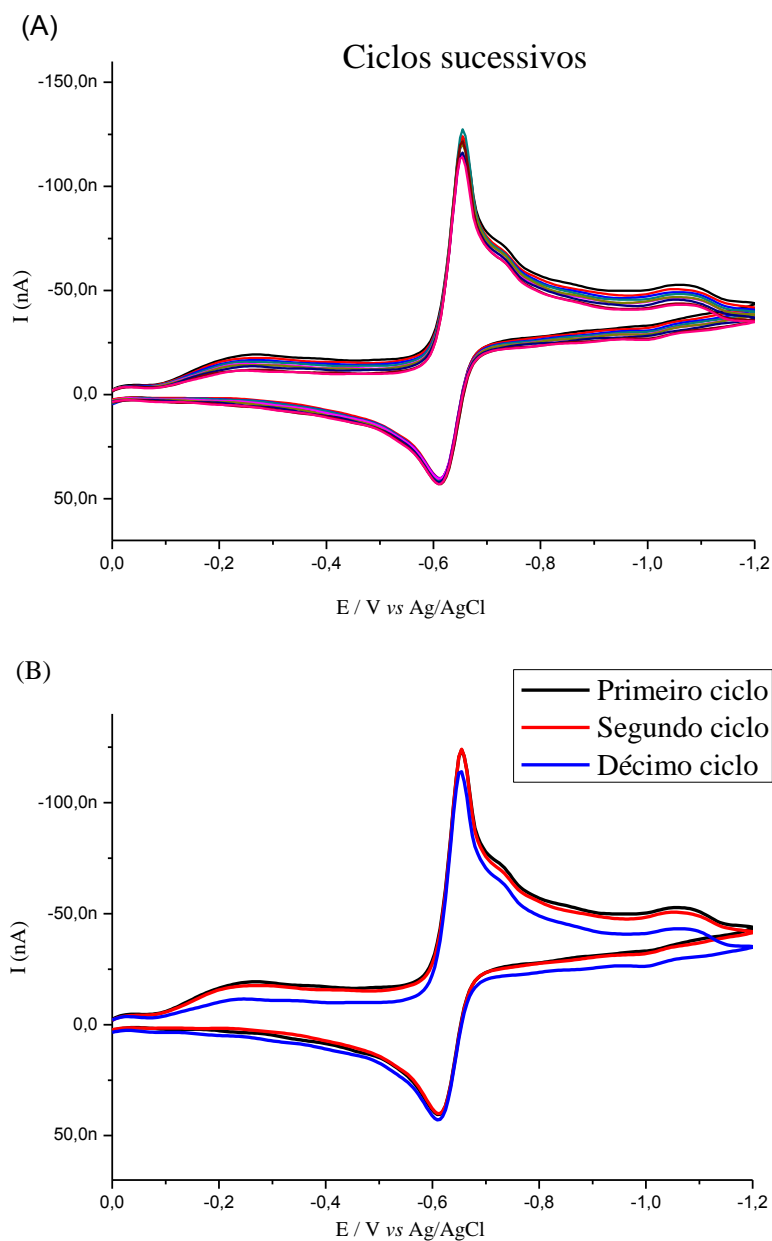


Figura 17. (A) Voltamogramas cíclicos sucessivos obtidos para DASA $43,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ e alumínio $51,27 \mu\text{g L}^{-1}$ sobre eletrodo de mercúrio com velocidade de varredura 25 mV s^{-1} ; (B) Voltamograma cíclico do primeiro, segundo e décimo ciclo.

4.2. Otimização da resposta voltamétrica

4.2.1. Estudo dos Parâmetros Voltamétricos

Estudos preliminares foram realizados com os parâmetros voltamétricos para a varredura de pulso diferencial. Foram escolhidos os parâmetros Amplitude do Pulso (AP), Tempo do Incremento de Voltagem (VST), Incremento de Voltagem (VS) e Tempo de Pulso (TP). O estudo foi realizado fixando um valor pré-estabelecido para os fatores não

observados e variando-se os valores para o fator em estudo. A área da gota foi fixada em tamanho 7, que de acordo com o aparelho corresponde à uma área de $0,7 \text{ mm}^2$.

O gráfico da Figura 18 apresenta a variação da amplitude de pulso. Pode-se observar que a amplitude mostrou ser responsável até certo valor para o aumento da corrente. No entanto, para valores acima de 0,1 volt houve deslocamento no potencial de meia onda para valores mais positivos, fugindo da região de interesse. Sendo assim, os níveis escolhidos para a amplitude de pulso foram 0,02 V e 0,05 V.

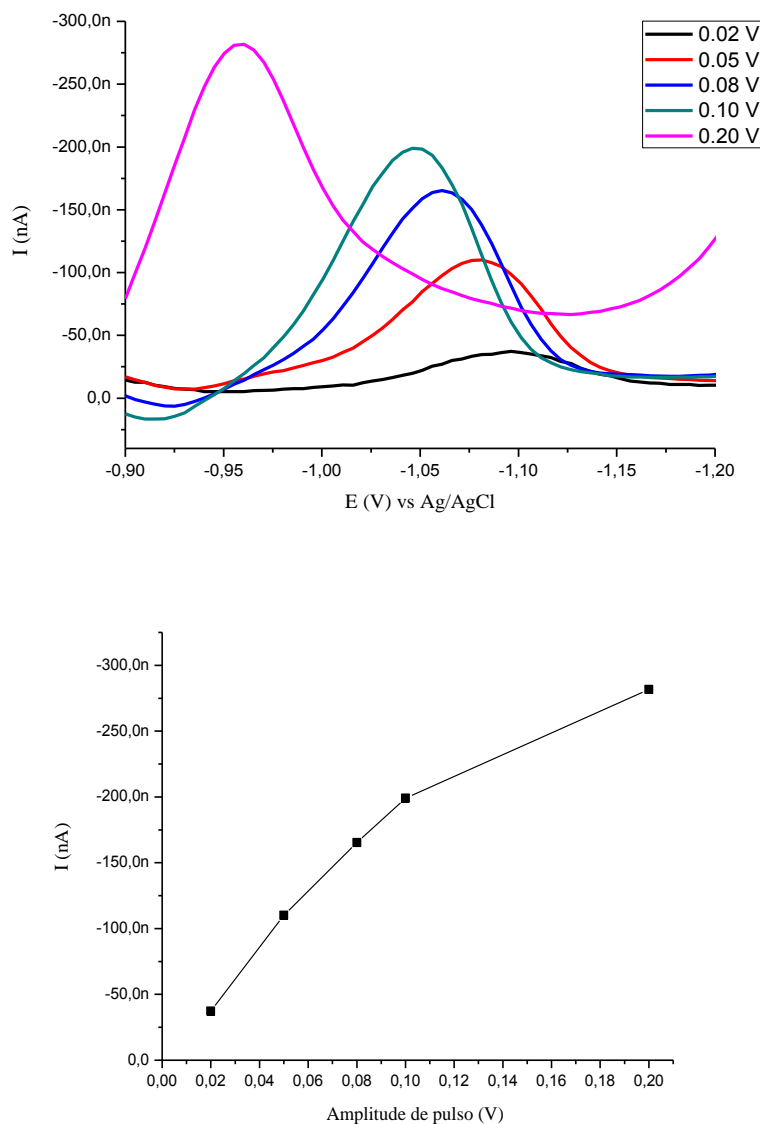


Figura 18. Estudo do parâmetro amplitude de pulso (AP) para a DPV, com os parâmetros VS, VST e TP fixados em 0,005 volt, 0,2 s e 0,01 s, respectivamente.

O tempo do incremento de voltagem (VST) mostrou ser inverso ao aumento da corrente, o que destaca a importância de uma varredura rápida. Para este parâmetro (Figura 19), o pico desloca para valores acima de 0,1 s e para valores abaixo de 0,5 s

apresentou valores de corrente muito baixas. Dessa forma, os valores escolhidos para este fator foram 0,2 s e 0,5 s.

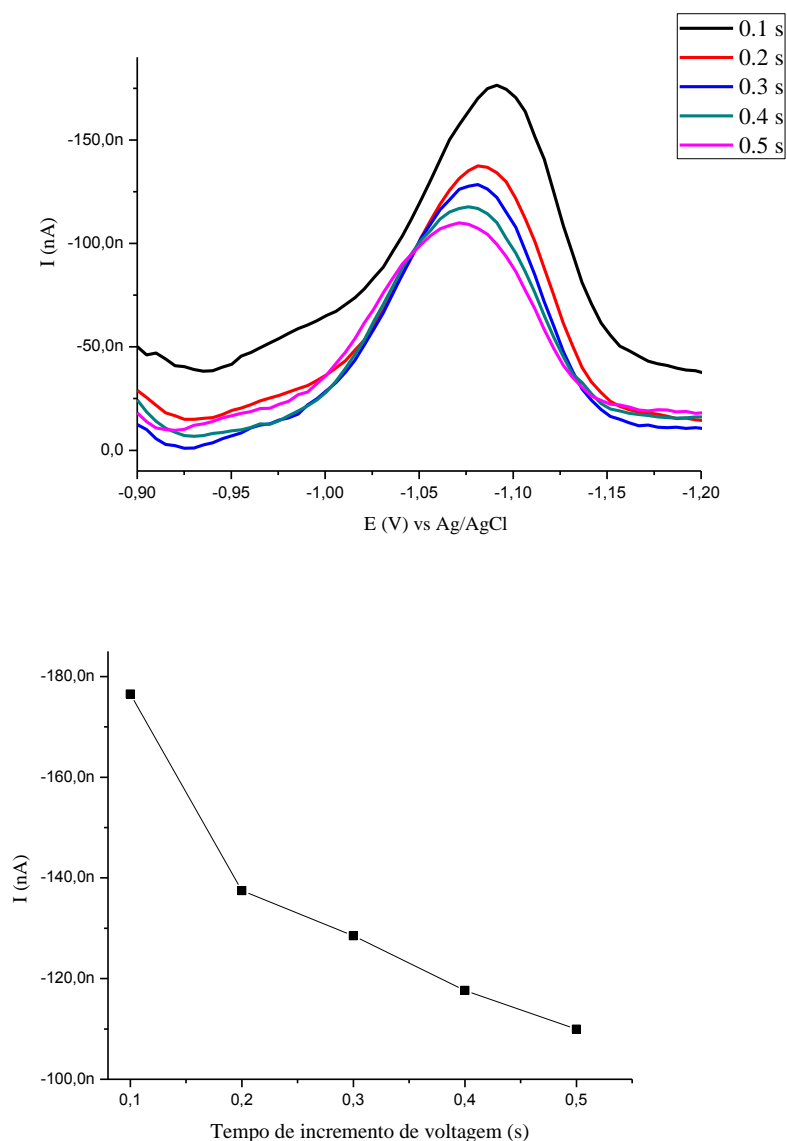


Figura 19. Estudo do parâmetro tempo do incremento de voltagem (VST) para a DPV, com os parâmetros VS, AP e TP fixados em 0,005 volt, 0,05 volt e 0,01 s, respectivamente.

A variação no valor do incremento de voltagem, como mostra o gráfico da Figura 20, praticamente não contribuiu para o aumento na resposta voltamétrica, portanto para este parâmetro foi fixado o valor 0,005 V para os estudos posteriores.

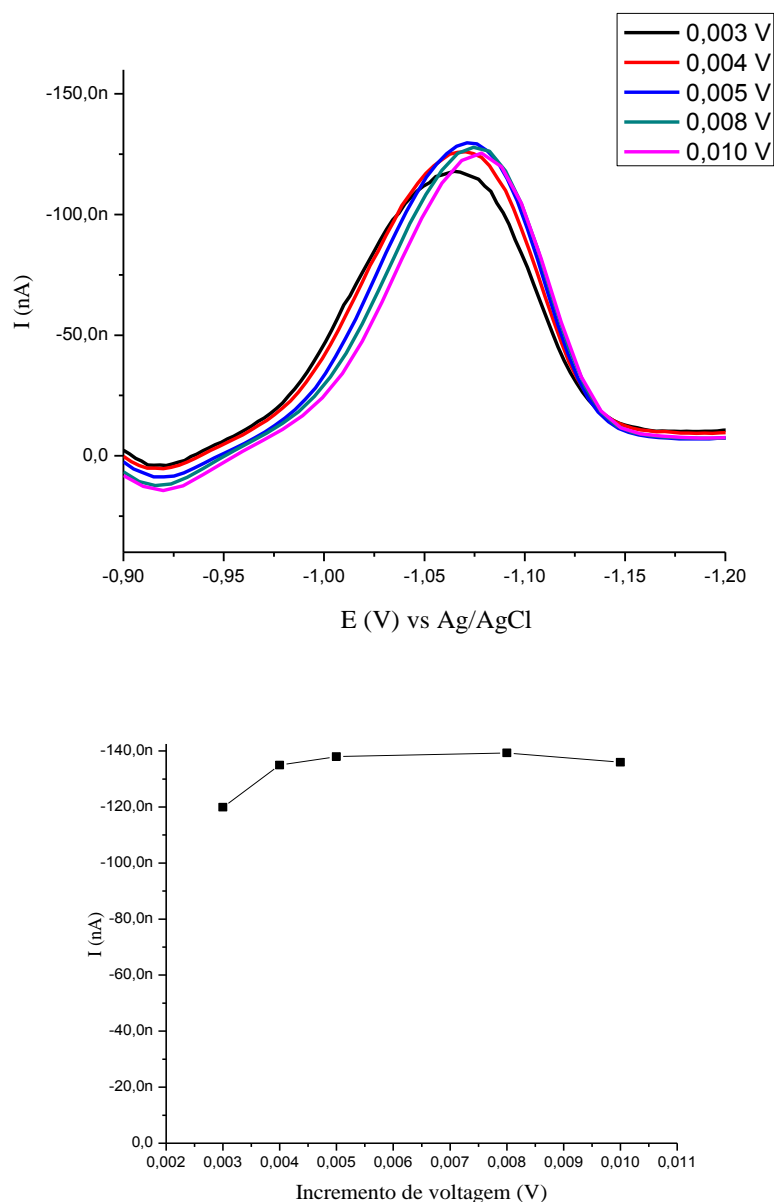


Figura 20. Estudo do parâmetro incremento de voltagem (VS) para a DPV, com os parâmetros AP, TP e VST fixados em 0,05 volt, 0,01 s e 0,2 s, respectivamente.

Por fim, analisou-se a variação do tempo de pulso (TP), o qual também apresentou ser inverso ao aumento da corrente, o que destaca também a importância de uma varredura rápida (Figura 21). Para menor tempo de pulso, maior o valor de corrente. Logo, os valores escolhidos para este fator foram 0,01 e 0,025 s.

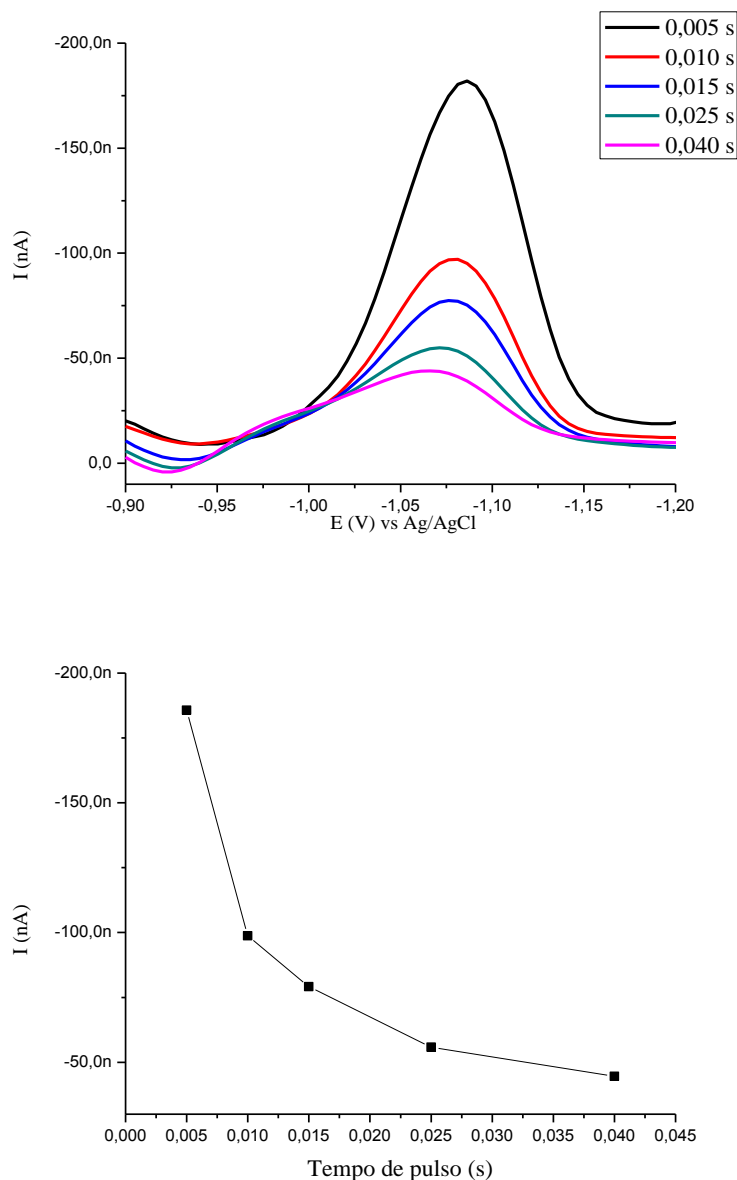


Figura 21. Estudo do parâmetro tempo de pulso (TP) para a DPV, com os parâmetros AP, VS e VST fixados em 0,05 volt, 0,005 volt e 0,2 s, respectivamente.

4.2.2. Planejamento Fatorial – Triagem dos Fatores

Foi executado um planejamento fatorial completo 2^5 tendo como principal objetivo a realização de uma triagem dos fatores que apresentam influência sobre a resposta voltamétrica na varredura com pulso diferencial. De acordo com o estudo feito anteriormente, acrescentando os fatores de pré-tratamento, como potencial de deposição (PD) e tempo de deposição (TD), estes foram escolhidos com seus respectivos níveis como mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Fatores e níveis escolhidos para o planejamento fatorial completo 2⁵.

Símbolo	Fatores	nível -	nível +
AP	Amplitude de Pulso (V)	0,02	0,05
TP	Tempo de pulso (s)	0,01	0,025
VST	Tempo de incremento de voltagem (s)	0,2	0,5
PD	Potencial de deposição (V)	-0,8	-1,1
TD	Tempo de deposição (s)	0	30

Adotando a ordem aleatória dos experimentos foi obtida a matriz do planejamento experimental com os valores codificados das variáveis independentes. As respostas voltamétricas foram obtidas pela altura do pico do complexo DASA–Al. Os dados referentes às respostas foram processados pelo “software” Statistica 13, onde se realizaram cálculos para a obtenção dos efeitos das variáveis. Os resultados são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Planejamento fatorial completo 2⁵ e respectivas respostas para a DPV.

Experimento	Variáveis					Resposta (nA)
	AP	TP	VST	PD	TD	
1	-1	-1	-1	-1	-1	-43,82
2	1	-1	-1	-1	-1	-173,07
3	-1	1	-1	-1	-1	-23,90
4	1	1	-1	-1	-1	-66,08
5	-1	-1	1	-1	-1	-40,89
6	1	-1	1	-1	-1	-166,45
7	-1	1	1	-1	-1	-18,14
8	1	1	1	-1	-1	-70,29
9	-1	-1	-1	1	-1	-47,58
10	1	-1	-1	1	-1	-194,80
11	-1	1	-1	1	-1	-24,10
12	1	1	-1	1	-1	-69,15
13	-1	-1	1	1	-1	-34,81
14	1	-1	1	1	-1	-144,16
15	-1	1	1	1	-1	-18,55
16	1	1	1	1	-1	-56,69
17	-1	-1	-1	-1	1	-57,47
18	1	-1	-1	-1	1	-204,12
19	-1	1	-1	-1	1	-28,60
20	1	1	-1	-1	1	-77,00
21	-1	-1	1	-1	1	-36,00
22	1	-1	1	-1	1	-167,56
23	-1	1	1	-1	1	-18,00
24	1	1	1	-1	1	-64,07
25	-1	-1	-1	1	1	-51,45
26	1	-1	-1	1	1	-88,75
27	-1	1	-1	1	1	-24,30
28	1	1	-1	1	1	-74,83
29	-1	-1	1	1	1	-37,28
30	1	-1	1	1	1	-154,15
31	-1	1	1	1	1	-16,62
32	1	1	1	1	1	-68,74

Tabela 3. Efeitos e erros para do planejamento fatorial completo 2⁵ para a DPV.

Estimativa dos efeitos ± Erro padrão	Relação t (16)
Média	-73,79 ± 3,54 20,84
Principais	
AP	-82,40 ± 7,08 11,64
TP	57,70 ± 7,08 8,15
VST	8,54 ± 7,08 1,21
PD	9,34 ± 7,08 1,32
TD	1,47 ± 7,08 0,21
Interação 2ª ordem	
AP x TP	35,57 ± 7,08 5,02
AP x VST	-1,58 ± 7,08 0,22
AP x PD	7,83 ± 7,08 1,11
AP x TD	3,71 ± 7,08 0,52
TP x VST	-1,43 ± 7,08 0,20
TP x PD	-7,71 ± 7,08 1,09
TP x TD	-4,63 ± 7,08 0,65
VST X PD	-3,04 ± 7,08 0,43
VST x TD	-3,03 ± 7,08 0,43
PD x TD	7,74 ± 7,08 1,09

Os efeitos destacados foram significativos pelo teste t. ($\alpha = 0,05$).

De acordo com os resultados dispostos na Tabela 3, os efeitos principais amplitude de pulso e tempo de pulso foram os únicos efeitos principais significativos, assim como a interação de segunda ordem destes efeitos. Os demais efeitos não foram significativos. A partir deste planejamento foi possível construir o gráfico de Pareto, Figura 22, o qual foi possível estimar a análise estatística dos efeitos das variáveis sobre a resposta voltamétrica, ao nível de 95% de confiança. A variável AP exerce efeito negativo sobre a intensidade de corrente do complexo e o TP exerce intensidade positiva, assim pode-se entender que os melhores valores das respostas de corrente seriam obtidos no nível alto para a AP (+) e para o TP no nível baixo (-). Porém, nota-se que os valores das respostas são negativos, ou seja, quanto mais negativos melhor. De maneira que o tempo de pulso diminui a resposta (torna mais próximo de zero), enquanto que a amplitude aumenta a resposta. Sendo assim, é melhor usar menor tempo e maior amplitude.

A variável tempo de incremento de voltagem não foi significativa, sendo fixada no menor nível (-) em 0,2 s, para garantir um maior número de pontos no voltamograma e, conseqüentemente, melhor resolução.

Pode ser verificado que as variáveis, potencial de deposição e tempo de deposição não interferem na intensidade da corrente. Portanto, quaisquer dos níveis estudados poderiam ser escolhidos e neste caso os níveis foram fixados em -800 mV e 0 s, respectivamente.

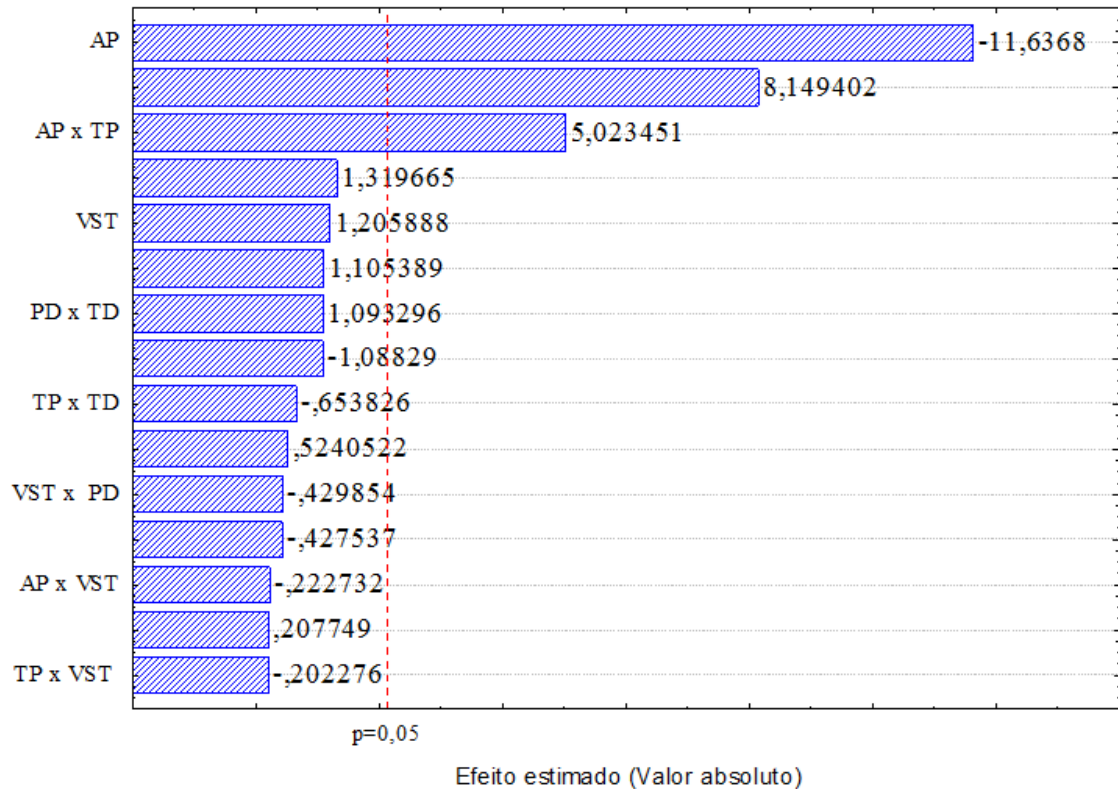


Figura 22. Gráfico de Pareto com o efeito estimado (valor absoluto) das variáveis testadas no planejamento fatorial completo 2^5 .

4.2.3. Metodologia para a Superfície de Resposta

Após a triagem dos fatores, através planejamento fatorial completo 2^5 , foi executada a Metodologia de Superfície de Resposta empregando o planejamento composto central (Central Composite Design - CCD) para as variáveis independentes selecionadas, amplitude de pulso (AP) e tempo de pulso (TP). Para o fator AP, o nível -1 escolhido foi um valor maior que o valor do planejamento fatorial, igual a 0,03 volt e para o nível +1 foi igual ao nível mais alto do planejamento fatorial. Para o fator TP, os níveis -1 e +1 foram os mesmos utilizados no planejamento fatorial. Os demais níveis foram calculados a partir da Equação 11 e estão apresentados na Tabela 4.

$$Z_i = \frac{x_i - \bar{x}}{\frac{\Delta x}{2}} \quad (11)$$

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 Δx é a diferença entre os níveis +1 e -1.

Os valores codificados axiais α , foram obtidos através da Equação 12.

$$\alpha = \sqrt[4]{2^k} \quad (12)$$

sendo que $k = 2$ (número de variáveis). A Figura 23 esboça os pontos experimentais no sistema de coordenadas definidas pelos eixos Z_i .

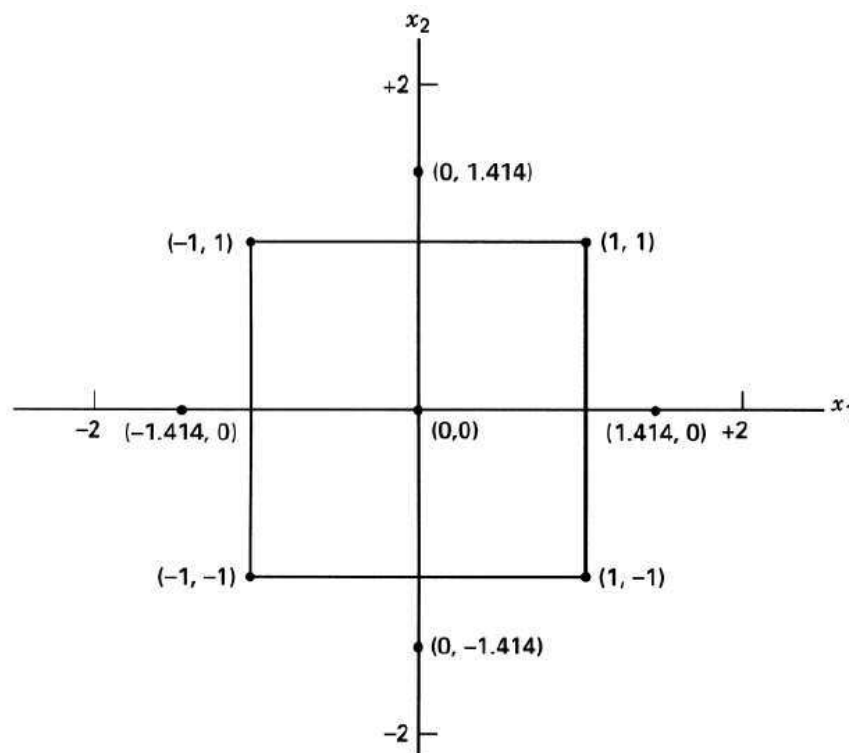


Figura 23. Pontos experimentais para o planejamento composto central.

Fonte: MONTGOMERY,2001.

Tabela 4. Fatores e níveis escolhidos para o planejamento CCD para a DPV.

Variáveis	Níveis				
	-1,41	-1	0	1	1,41421
Amplitude de pulso (mV)	25,858	30	40	50	54,1421
Tempo de pulso (ms)	12,929	15	20	25	27,07105

O planejamento composto central (com $\alpha = 1,414$) para os dois fatores nas condições descritas, estão apresentados na Tabela 5, com os valores dos níveis codificados e as respostas obtidas pela altura do pico do complexo DASA–AI, com cinco repetições no ponto central.

Tabela 5. Matriz do planejamento composto central com valores codificados e as respostas do sinal voltamétrico do complexo DASA-Al, com $k = 2$ e $\alpha = 1,414$ para a DPV.

Experimento	Níveis		Respostas (nA)
	AP	TP	
1	-1	-1	-53,05
2	1	-1	-99,49
3	-1	1	-34,85
4	1	1	-62,42
5	-1,414	0	-40,31
6	1,414	0	-99,2
7	0	-1,414	-93,78
8	0	1,414	-44,54
9	0	0	-64,28
10	0	0	-53,61
11	0	0	-59,00
12	0	0	-58,71
13	0	0	-71,51

A Tabela 6 apresenta os coeficientes do modelo da regressão, erros e limites de confiança para a resposta voltamétrica ao nível de 95% de confiança, os quais foram obtidos por planilhas eletrônicas da Microsoft® Excel 2003 (TEÓFILO *et al.* 2006).

Observa-se que para as variáveis independentes destacadas, o termo linear amplitude de pulso e tempo de pulso, influenciaram significativamente a resposta voltamétrica.

Tabela 6. Coeficientes e erro puro para o modelo da superfície de resposta.

	Coeficientes ± Erro	t	p
Média	-64,212 ± 1,808	35,516	5,5E-11
AP	-19,662 ± 2,305	8,531	1,3E-05
TP	15,613 ± 2,305	6,774	8,1E-05
APxTP	4,718 ± 3,259	1,447	0,18172

* $t_{\text{tab}}(9) = 2,26$, $\alpha = 0,05$

A Equação 13 apresenta o modelo ajustado para os coeficientes significativos e seus respectivos erros, em função da amplitude de pulso e tempo de pulso.

$$z = - 64,212 - 19,662AP + 15,613TP \quad (13)$$

$$\pm 1,808 \quad \pm 2,305 \quad \pm 2,305$$

Os resultados obtidos da análise de variância (ANOVA) do modelo estimado estão apresentados na Tabela 7. Com base nestes resultados, observa-se que o modelo foi satisfatório por ser estatisticamente significativo, ao nível de 95% de confiança. A regressão foi significativa e não houve falta de ajuste garantindo um modelo adequado

para descrever o comportamento da corrente de pico em função da amplitude de pulso e do tempo, dentro dos limites estabelecidos pelo planejamento.

Tabela 7. ANOVA do planejamento CCD, para a DPV

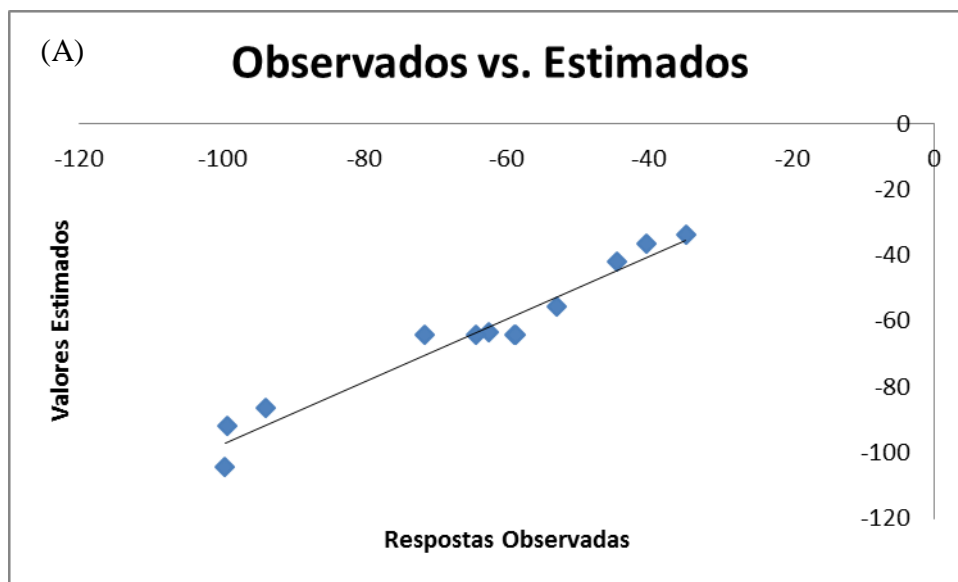
Análise de Variância					
	SQ	nGL	MQ	Fcalc.	p
Regressão*	5131,840	3	1710,61	40,255	1,5E-05
Resíduos	382,450	9	42,494		
F. Ajuste	198,266	5	39,653	0,861	0,574
Erro Puro	184,184	4	46,046		
Total	5514,29	12			
% variação explicada				93,064	
% máx. de variação explicável				96,660	

*Coeficientes significativos.

* $F_{\text{tab}}(3,9) = 3,86$

** $F_{\text{tab}}(5,4) = 6,26$

Pode-se analisar também os gráficos das respostas observadas vs resíduos (A) e as respostas observadas vs valores previstos (B) os quais confirmam a qualidade do ajuste do modelo em questão. Nota-se que os desvios estão distribuídos aleatoriamente, mostrando que são devidos a erros indeterminados e não sistemáticos (Figura 24).



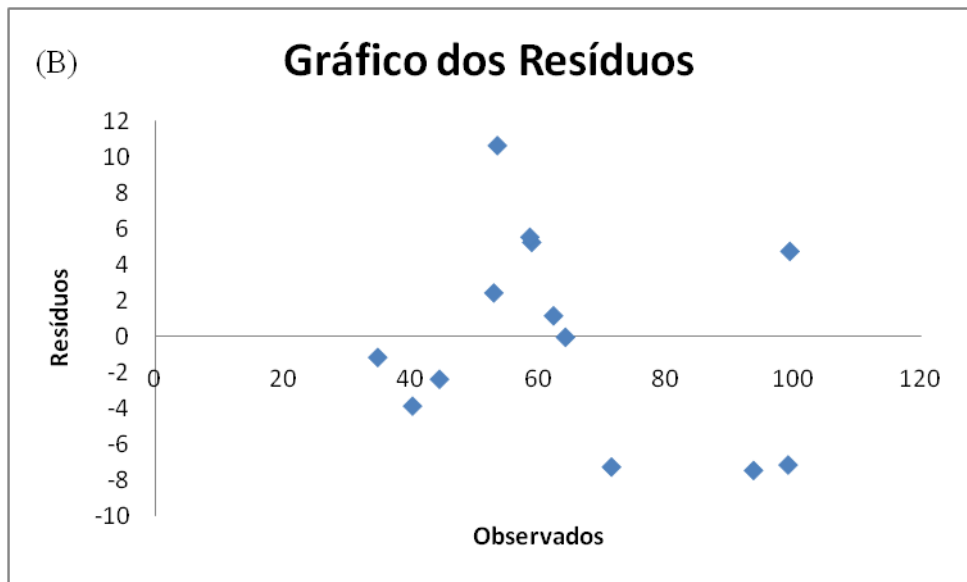


Figura 24. Distribuição dos resíduos: (A) Respostas observadas vs valores previstos no experimento. (B) Respostas observadas vs Resíduos;

Sendo assim, com o modelo empírico validado foi possível a construção da superfície de resposta, como mostra a Figura 25.

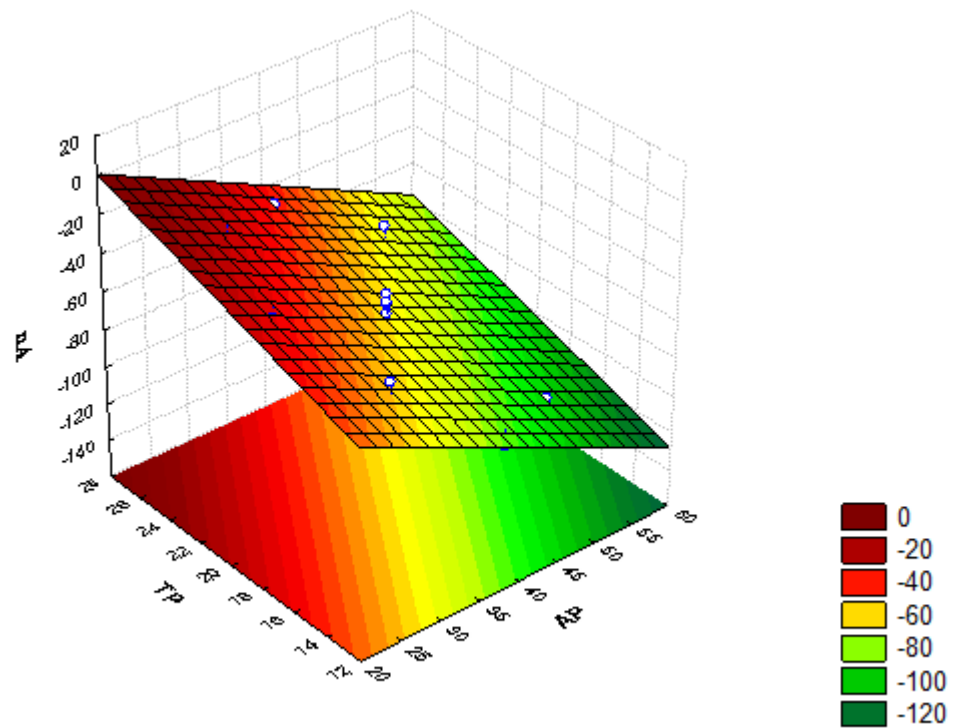


Figura 25. Superfície de resposta mostrando a resposta de corrente em função dos valores decodificados de amplitude de pulso e tempo de pulso.

A Figura 26 apresenta as curvas de nível do modelo e através delas verifica-se a resposta máxima obtida.

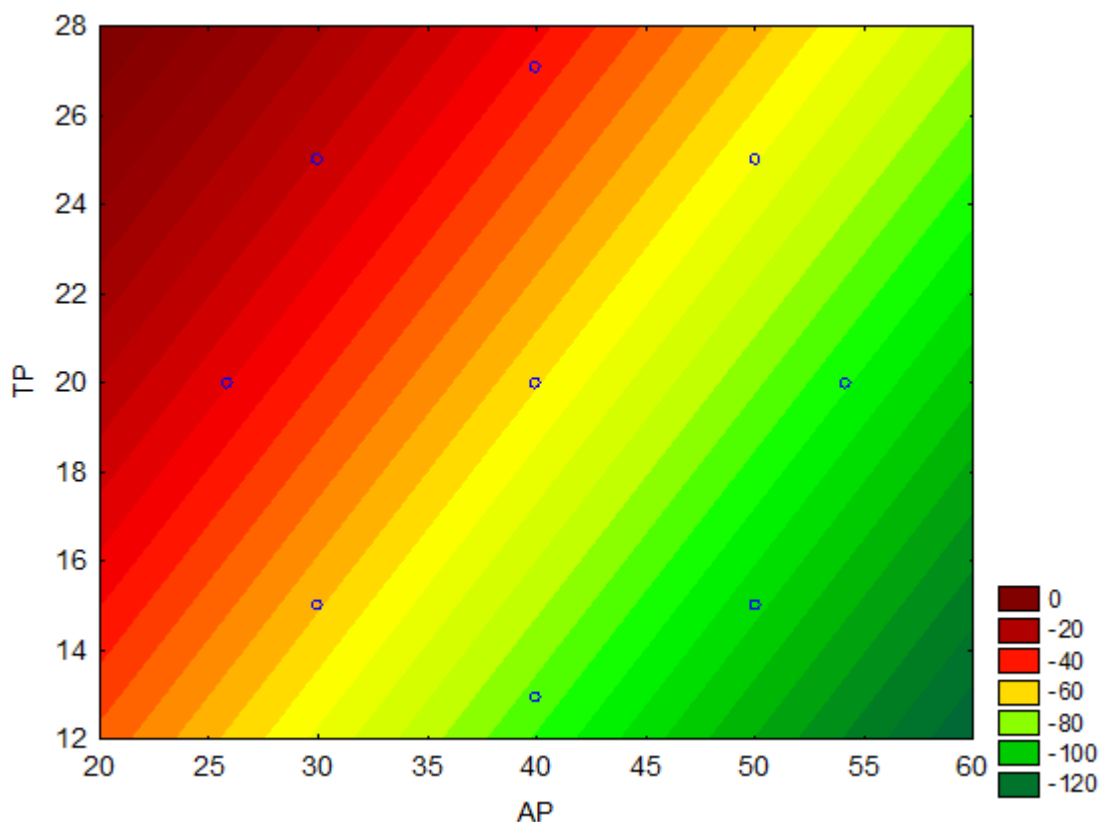


Figura 26. Curvas de nível da resposta de corrente do complexo DASA–Al

Como pode ser observado, os resultados da superfície de resposta mostram que os fatores utilizados no planejamento são potencialmente capazes de aumentar a resposta voltamétrica nos níveis estudados.

O fator amplitude de pulso mostrou-se que ao ser usado no nível mais alto dos valores codificados na superfície de resposta, contribui para a maior resposta voltamétrica, ou seja, valores próximos de 0,05 V apresentam maior valor de corrente em módulo. Como citado anteriormente, o fato de ser uma varredura catódica, o máximo de resposta é o valor mais negativo. Analisando as superfícies, poderia pressupor que se aumentasse ainda mais o valor da amplitude, estaria aumentando a resposta voltamétrica, porém como já mencionado, valores acima de 0,05 V deslocaria o potencial de meia onda para valores mais positivos, fugindo da região de interesse.

Para o fator tempo de pulso, os melhores resultados foram encontrados no seu nível mais baixo. Logo, valores próximos de 0,015 s contribui para maior resposta voltamétrica. Assim, foi escolhido 0,05 volt para a amplitude de pulso e 0,015 s para o tempo de pulso.

Dessa forma, após otimizar os parâmetros, os valores ótimos e as respostas estimada e observada para o complexo DASA-Al, os quais apresentam as condições de

trabalho em que foram executados, além do erro relativo referente às correntes estimadas e observadas nas mesmas condições estabelecidas estão dispostos na Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros otimizados para a análise de alumínio por voltametria de redissolução adsorptiva com pulso diferencial.

Parâmetros	Valores ótimos	Corrente estimada*
Potencial Inicial	-0,9 V	- 103,60 nA
Potencial Final	-1,2 V	
Amplitude de pulso	0,05 V	
Tempo de pulso	0,015 s	
Incremento de voltagem	0,005 V	Corrente observada*
Tempo de incremento de voltagem	0,2 s	- 99,49 nA
Velocidade de varredura	0,025 Vs ⁻¹	
Potencial de deposição	-0,8 V	
Tempo de deposição	0 s	
Tempo de equilíbrio	5 s	
Tamanho da gota (área)	0,70 mm ²	*Erro relativo: 3,97 %

O erro mostra que o modelo matemático foi bem ajustado ao sistema voltamétrico e o quanto foi valiosa a contribuição deste modelo para o aumento da corrente em uma mesma concentração de alumínio na célula voltamétrica.

4.3. Validação da metodologia

O método foi submetido à análise da linearidade, dos limites de detecção e quantificação, da repetitividade e da precisão intermediária com o objetivo de garantir a confiabilidade deste.

4.3.1. Linearidade

A capacidade do método para fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração do analito dentro de uma faixa de aplicação (RIBANI, 2004) foi estabelecida para a determinação do alumínio na presença do complexante DASA, a partir da metodologia proposta. A metodologia utilizada foi estudada em duas porções de linearidade (Figuras 27 e 28), uma entre 0,82 µg L⁻¹ a 3,67 µg L⁻¹ e outra entre 4,08 µg L⁻¹ a 61,22 µg L⁻¹, o qual pode ser observado uma boa linearidade, demonstrado pelo valor de R² igual a 0,995 e 0,993, respectivamente. O potencial de meia onda para o complexo DASA-Al, utilizando os parâmetros otimizados para a DPV (Tabela 8) foi de -1,07 Volt.

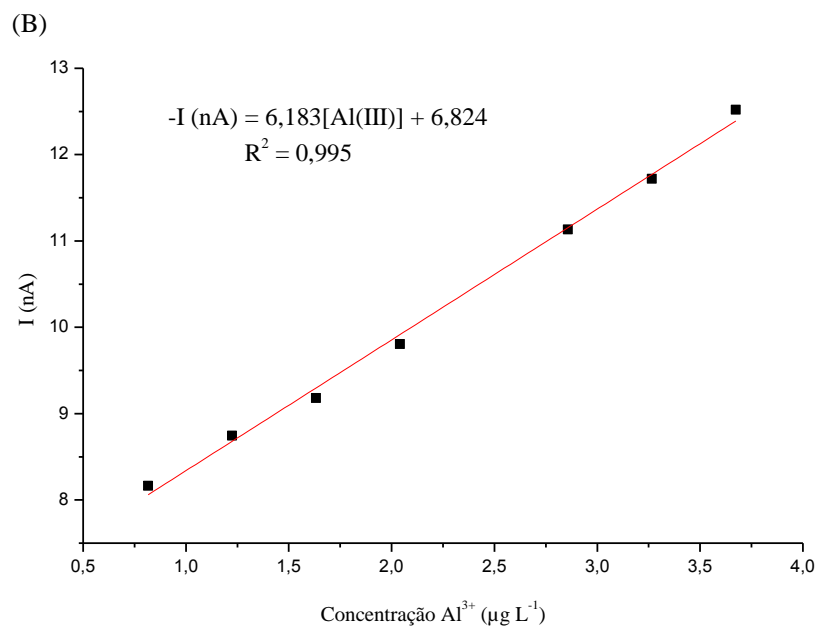
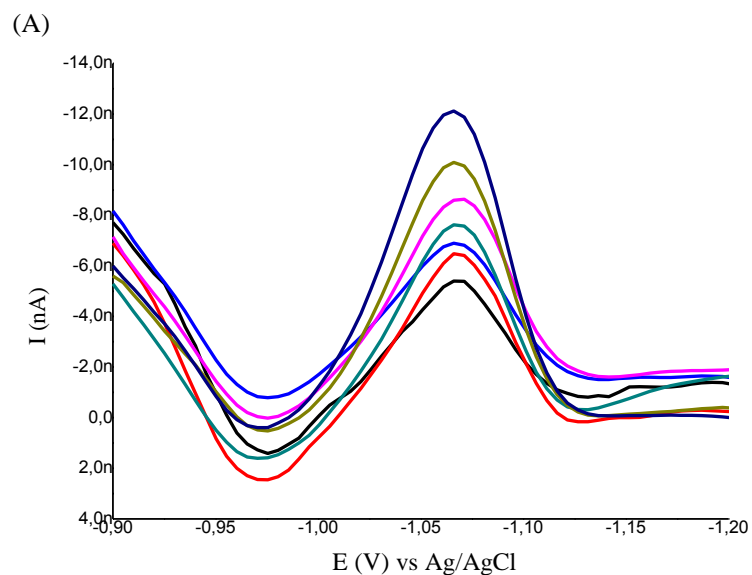


Figura 27. A) Voltamograma referente ao estudo do comportamento da corrente para avaliação da faixa de trabalho; B) Curva analítica linear para a determinação do complexo DASA-Al por DPV, na faixa de 0,82 µg L⁻¹ a 3,67 µg L⁻¹.

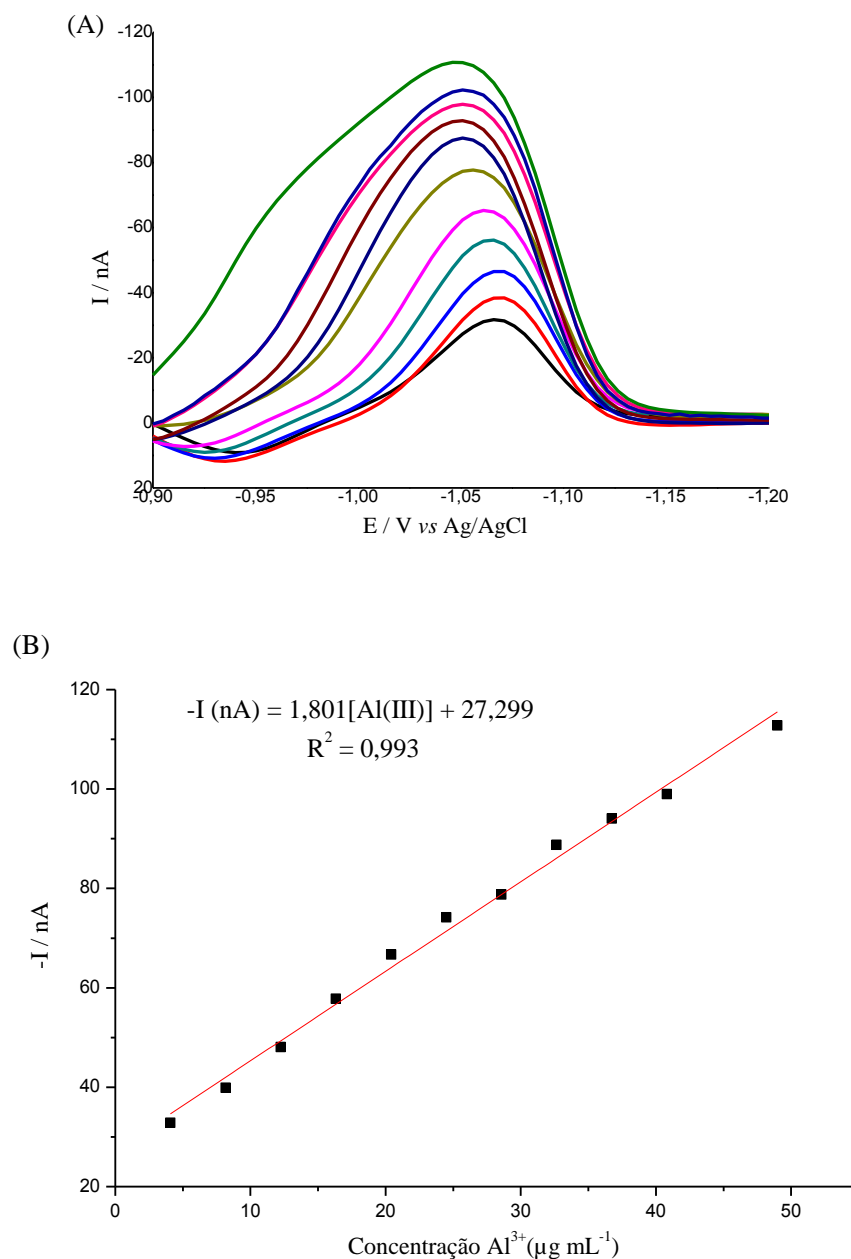


Figura 28. A) Voltamograma referente ao estudo do comportamento da corrente para avaliação da faixa de trabalho; **B)** Curva analítica linear para a determinação do complexo DASA-Al por DPV, na faixa de $4,08 \mu\text{g L}^{-1}$ a $48,98 \mu\text{g L}^{-1}$.

4.3.2. Limites de detecção e quantificação

O desvio padrão do branco da metodologia voltamétrica para determinação de alumínio foi calculado através de dez repetições do branco (DASA e eletrólito de suporte) realizadas em um mesmo dia, sob as mesmas condições de análise para amostras sem qualquer resíduo de alumínio. Os limites foram calculados com o auxílio das Equações 8 e 9, obtendo-se $LD = 0,25 \mu\text{g L}^{-1}$ e $LQ = 0,82 \mu\text{g L}^{-1}$.

Com os resultados obtidos, verifica-se que após o emprego de planejamentos experimentais a metodologia proposta apresentou limites de detecção e de quantificação inferiores ao descritos na literatura empregando a mesma técnica (CAMPOS *et al.*, 2014).

4.3.3. Repetitividade

Uma maneira de avaliar a precisão do método é através da repetitividade. A repetitividade das respostas voltamétricas, independentes, foi avaliada através de oito replicatas de uma solução padrão de alumínio de 5 mg L⁻¹. As análises foram realizadas no mesmo dia e sob as mesmas condições, obtendo um desvio padrão relativo (RSD) de 2,37%. Com este resultado verifica-se a boa repetitividade e um baixo desvio entre uma determinação e outra.

4.3.4. Precisão intermediária

A precisão intermediária indica o efeito de variações dentro do mesmo laboratório devido a diferentes circunstâncias como diferentes dias, equipamentos ou analistas (RIBANI, 2004). Foram preparadas três amostras de água deionizada fortificadas com as concentrações de Al em 1,23 mg L⁻¹, 2,5 mg L⁻¹ e 5 mg L⁻¹. Estas amostras foram submetidas à técnica voltamétrica, em três dias diferentes, as quais foram fortificadas nos respectivos dias de avaliação.

Estas apresentaram RSD 3,33%, 2,74% e 3,16% para cada uma das concentrações, respectivamente. Logo, os valores de desvio padrão relativo foram abaixo de 5%, indicando que o método apresenta uma boa precisão.

4.4. Estudo de interferentes para a análise de Al em águas

Alguns íons metálicos podem interferir na determinação voltamétrica de alumínio com vermelho de alizarina S. Estas espécies podem produzir picos perto do pico do complexo DASA-Al, sendo assim, foram realizados estudos de interferência para o procedimento descrito, a fim de se avaliar os limites de sua aplicação para determinações em amostras reais de água.

Entre os íons metálicos que podem interferir na determinação voltamétrica de Al com DASA, a influência de Cu, Cd, Fe, Mn, Pb e Zn no pico de Al foram

sistematicamente investigados nas condições otimizadas e descritas para o método. As adições destes íons em concentrações até 200 vezes maior que a de Alumínio na célula voltamétrica foram testados.

Uma concentração de até 200 vezes maior, tanto de Cu e Cd, não apresentou interferência no sinal analítico do complexo DASA-Al (Figura 29 e 30).

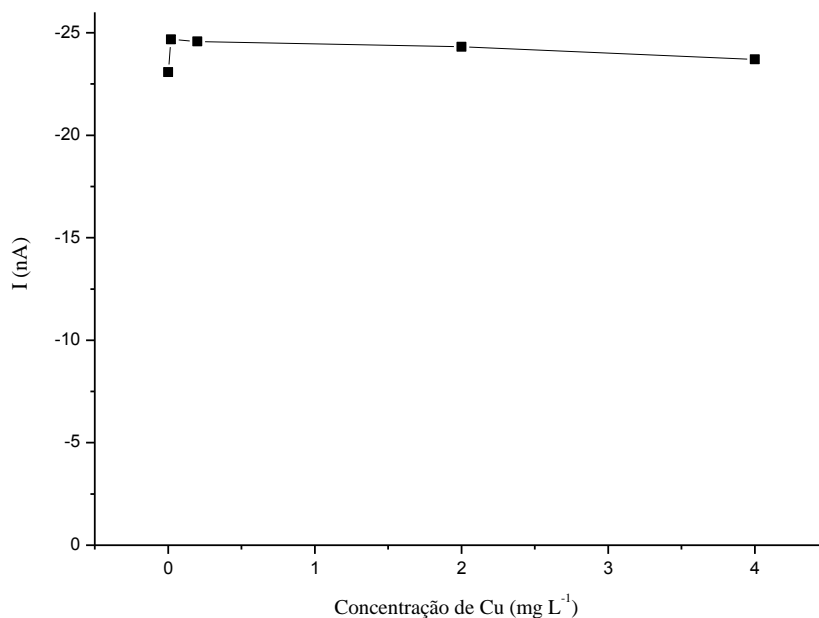


Figura 29. Efeito da concentração de Cu na determinação de Al com DASA. $[Al^{3+}]$ $20,4 \mu g L^{-1}$ + alizarina $43,1 \mu mol L^{-1}$ + tampão NH_4Cl $1,0 mol L^{-1}$, $pH = 9,20$; potencial de acumulação: $-0,800V$; velocidade de varredura: $25 mV s^{-1}$.

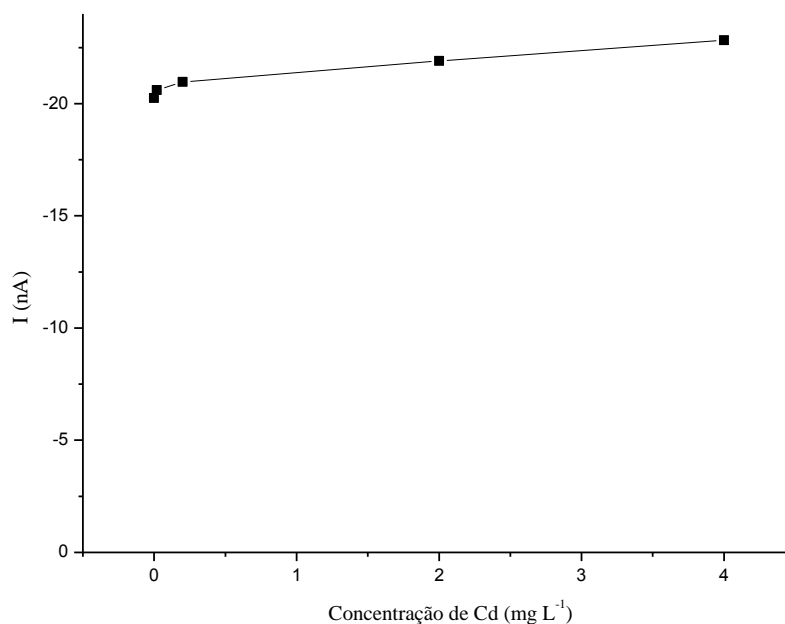


Figura 30. Efeito da concentração de Cd na determinação de Al com DASA. $[Al^{3+}]$ $20,4 \mu g L^{-1}$ + alizarina $43,1 \mu mol L^{-1}$ + tampão NH_4Cl $1,0 mol L^{-1}$, $pH = 9,20$; potencial de acumulação: $-0,800V$; velocidade de varredura: $25 mV s^{-1}$.

Já para o Fe, a partir de uma concentração 40 vezes maior de Fe em relação ao Al pode-se observar um declínio na intensidade da corrente de pico do complexo de DASA-Al, representado na Figura 31.

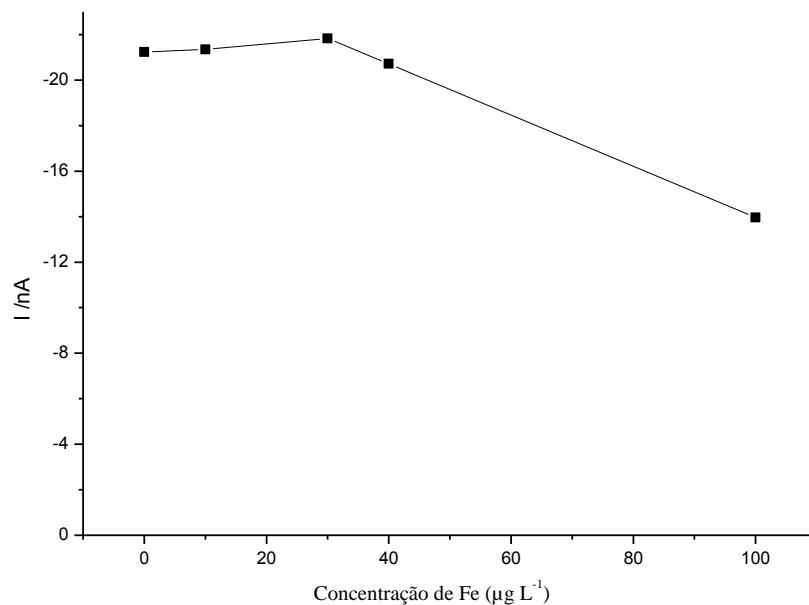
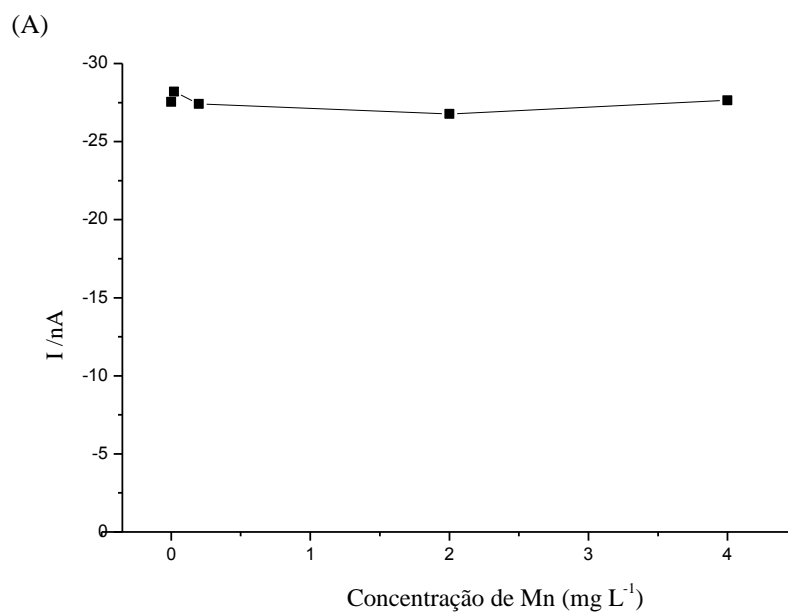


Figura 31. Efeito da concentração de Fe na determinação de Al com DASA. $[\text{Al}^{3+}]$ $20,4 \mu\text{g L}^{-1}$ + alizarina $43,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ + tampão NH_4Cl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 9,20$; potencial de acumulação: $-0,800\text{V}$; velocidade de varredura: 25 mV s^{-1} .

Tanto para o Mn quanto para o Pb até uma concentração de até 200 vezes maior à de alumínio não apresentou interferência no sinal analítico do complexo DASA-Al (Figura 32).



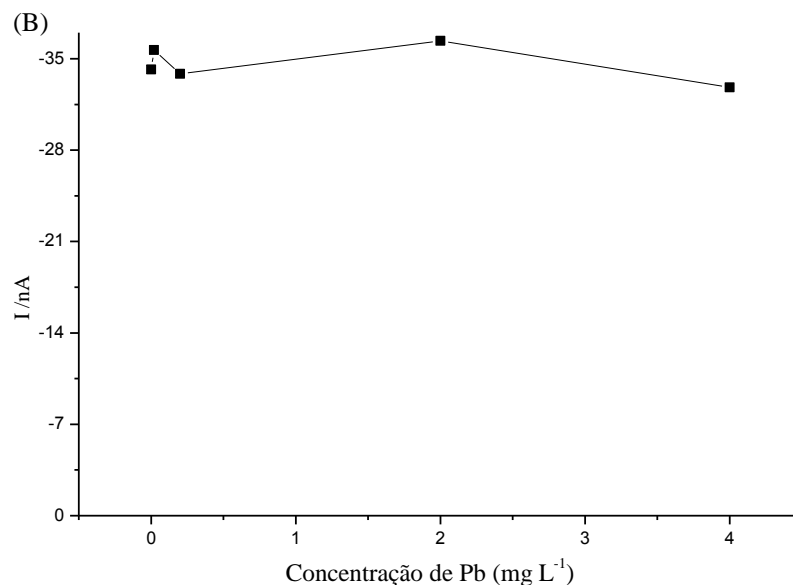
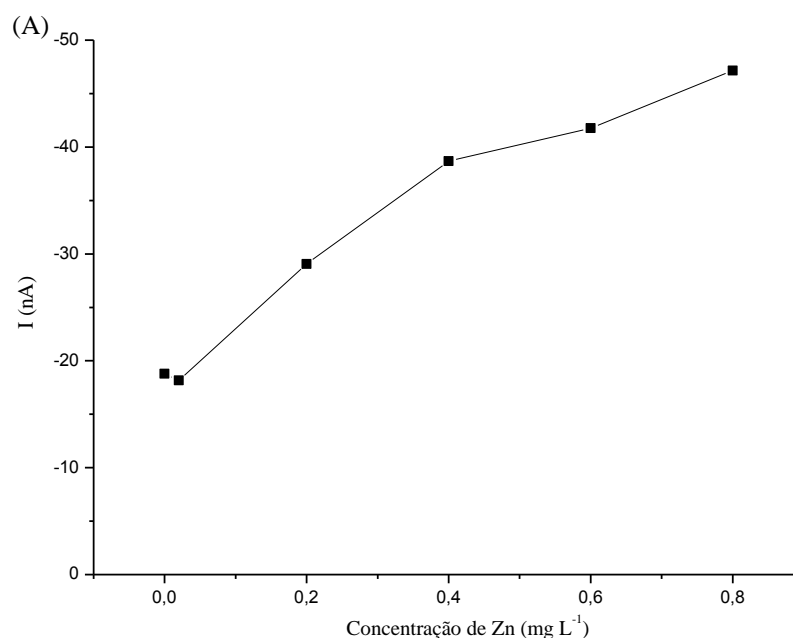


Figura 32. Efeito da concentração de **A)** Mn e **B)** Pb na determinação de Al com DASA. $[Al^{3+}]$ $20,4 \mu g L^{-1}$ + alizarina $43,1 \mu mol L^{-1}$ + tampão NH_4Cl $1,0 mol L^{-1}$, $pH = 9,20$; potencial de acumulação: $-0,800V$; velocidade de varredura: $25 mV s^{-1}$.

Para o Zn, a partir de uma concentração aproximadamente 30 vezes maior de Zn em relação ao Al pode-se observar que a intensidade da corrente aumenta, conseqüentemente aumenta a altura do pico do complexo (Figura 33.A).

Nota-se também que a medida que aumentou-se a concentração de zinco, o pico desloca para valores mais negativos, como pode ser visto na Figura 33.B.



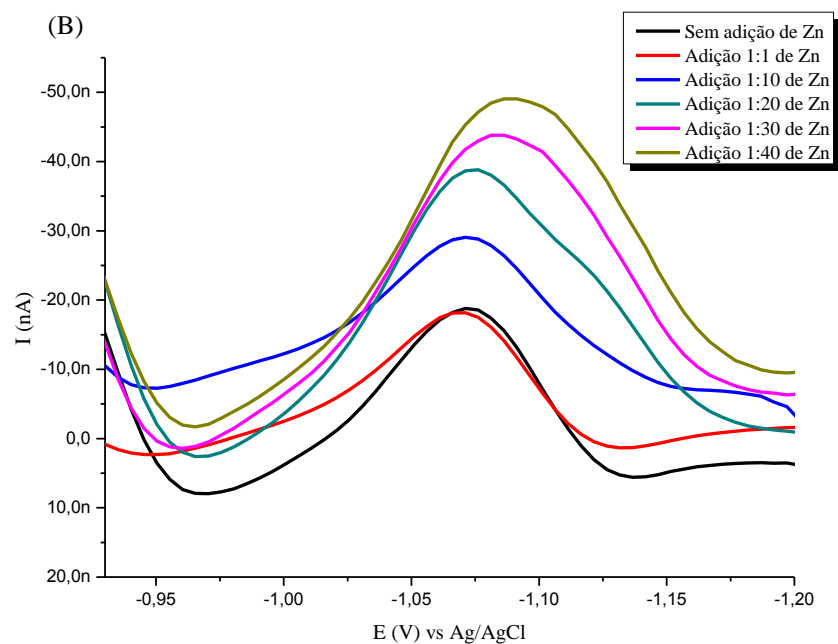


Figura 33. A) Efeito da concentração de Zn na determinação de Al com DASA; B) Voltamograma do complexo DASA-Al com adições de Zn em até 30 vezes a concentração de alumínio. $[Al^{3+}]$ $20,4 \mu g L^{-1}$ + alizarina $43,1 \mu mol L^{-1}$ + tampão NH_4Cl $1,0 mol L^{-1}$, pH = 9,20; potencial de acumulação: $-0,800V$; velocidade de varredura: $25 mV s^{-1}$.

4.5. Aplicabilidade da técnica otimizada em amostras de água

O método validado foi aplicado para detecção de Al em amostras de água de duas estações de tratamento de água de Viçosa, Estação de Tratamento de Água da UFV (ETA) e Serviço Autônomo de Água e Esgoto de Viçosa (SAAE).

As amostras foram coletadas em três pontos diferentes, primeiramente captou-se a água bruta, vinda do manancial (1), a segunda amostra foi coletada na etapa de floculação, após adição de sulfato de alumínio (2) e a terceira, foi coletada do reservatório de água tratada, pronta para consumo (3). Para amostra (1) foi necessário realizar o tratamento com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio, visto que a matéria orgânica é um interferente.

Para a determinação de alumínio, foi transferida para a cela voltamétrica 10 mL de água deionizada, 1 mL de solução tampão amônio/cloreto de amônio, 1 mL de $KBrO_3$, 100 μL de Ca^{2+} mL, estes foram desoxigenados por borbulhamento de gás nitrogênio ultra puro, por 5 minutos e foi feita a leitura, registrando-se como branco. Após, foi adicionado uma alíquota de 100 μL de complexante DASA, sendo desoxigenada por um minuto, registrando-se a leitura. Por fim, adicionou 50 μL da amostra, desoxigenando por mais um minuto, registrando assim o voltamograma da amostra. Dessa forma, todas as leituras

foram obtidas em triplicata, registrando-se os voltamogramas usando o método proposto com as condições descritas na Tabela 8.

Dos três pontos coletados, foi encontrado alumínio nas amostras dos pontos um e dois, tanto para a ETA quanto para o SAAE. No ponto três de ambas estações de tratamento, não foi detectado alumínio, logo para quantificá-la adicionaram-se 50 µL do padrão do alumínio de concentração igual a 0,6 mg L⁻¹.

Os voltamogramas para as amostras dos pontos (1), (2) e (3) da ETA estão dispostos nas Figuras 34, 35 e 36, na qual todas análises foram realizadas em triplicata. A partir da curva analítica (Figura 27. B) foi possível encontrar o valor das concentrações das amostras.

A Figura 35 apresenta o voltamograma da média das amostras do ponto (1). As concentrações encontradas foram, 0,125 mg L⁻¹, 0,109 mg L⁻¹ e 0,113 mg L⁻¹ de Al. Logo, a água do manancial que vai para o reservatório para ser tratada apresentou uma concentração média de 0,116 ± 0,008 mg L⁻¹ de Al.

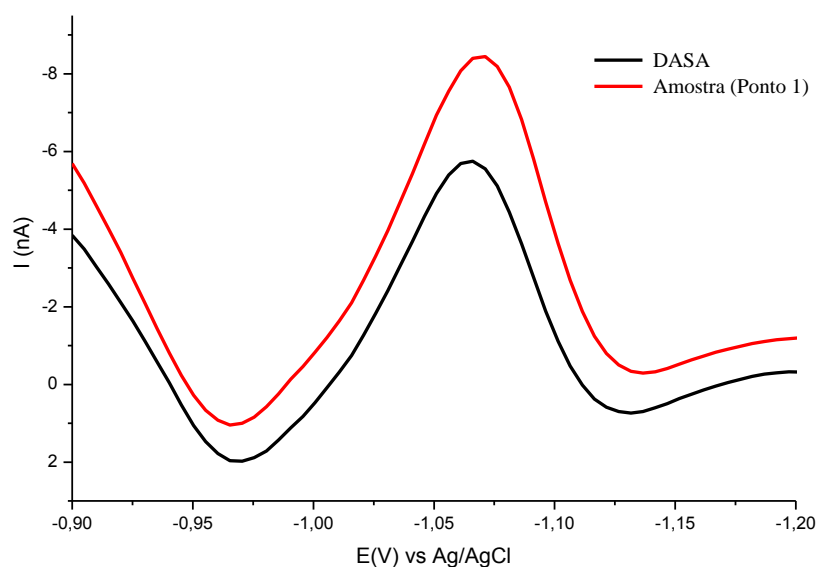


Figura 34. Voltamogramas obtidos da amostra de água no ponto (1) da ETA. Alizarina 43,1 µmol L⁻¹ + tampão NH₄Cl 1,0 mol L⁻¹, pH = 9,20; potencial de acumulação: -0,800V; velocidade de varredura: 25 mV s⁻¹.

As amostras coletadas no ponto (2) da ETA, Figura 35, apresentaram concentrações 0,149 mg L⁻¹, 0,158 mg L⁻¹ e 0,132 mg L⁻¹. Sendo assim, amostra coletada na etapa de floculação, após adição de sulfato de alumínio apresentou uma concentração média de 0,149 ± 0,013 mg L⁻¹.

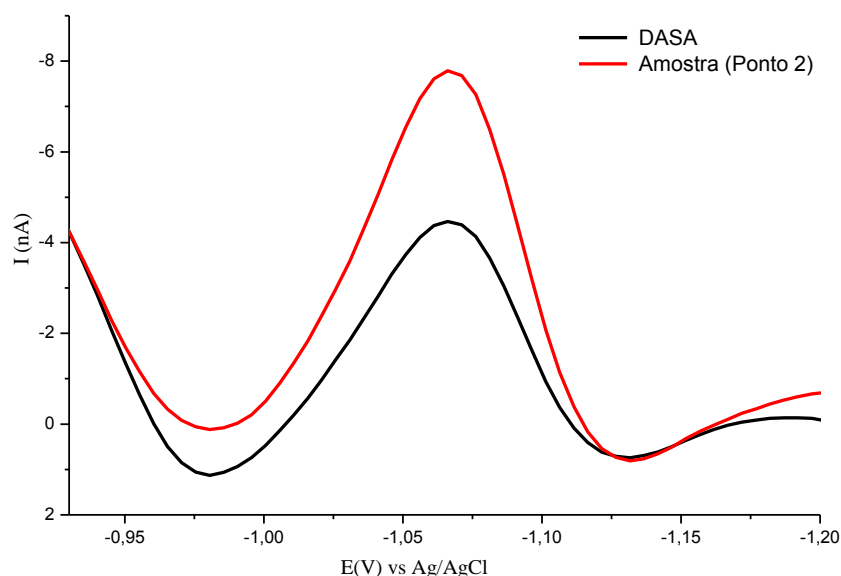


Figura 35. Voltamogramas obtidos da amostra de água no ponto (2) da ETA. Alizarina $43,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ + tampão $\text{NH}_4\text{Cl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 9,20$; potencial de acumulação: $-0,800\text{V}$; velocidade de varredura: 25 mV s^{-1} .

E por último, foi feita a análise nas amostras do ponto (3), Figura 36. Como não foi detectado Al, foi feita a fortificação da amostra como citado anteriormente. Para o valor da corrente de pico obtido na curva de analítica (Figura 29. B) obteve-se $2,51 \mu\text{g L}^{-1}$, $2,55 \mu\text{g L}^{-1}$ e $2,52 \mu\text{g L}^{-1}$, com uma concentração média de $2,53 \pm 0,021 \mu\text{g L}^{-1}$ de Al.

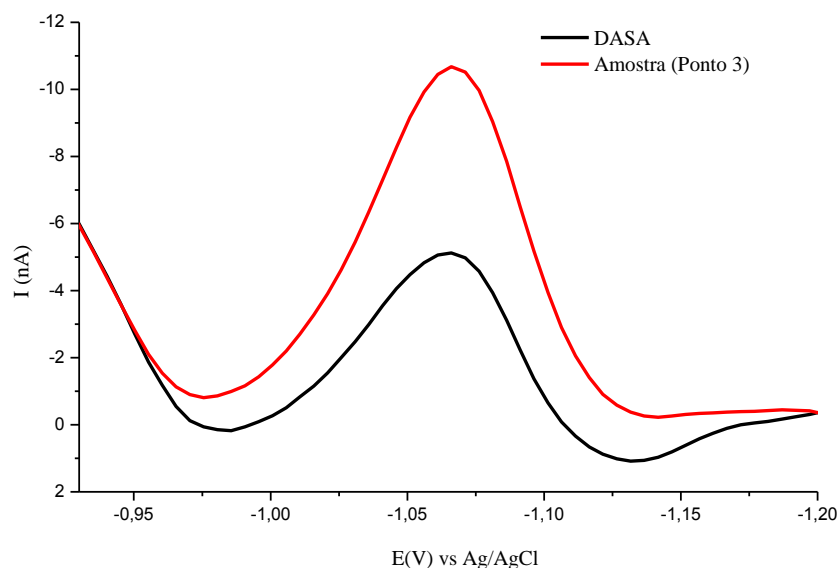


Figura 36. Voltamogramas obtidos da fortificação da amostra de água no ponto (3) da ETA. Alizarina $41 \mu\text{mol L}^{-1}$ + tampão $\text{NH}_4\text{Cl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 9,20$; potencial de acumulação: $-0,800\text{V}$; velocidade de varredura: 25 mV s^{-1} .

A concentração prevista para a amostra de água natural fortificada, na célula, era de $2,45 \mu\text{g mL}^{-1}$ e a concentração média encontrada foi de $2,53 \pm 0,021 \mu\text{g mL}^{-1}$ de Al. Portanto, uma recuperação de 103,28% com um erro relativo de 3,28%.

Da mesma maneira que foram analisadas as amostras da ETA, as mostras do SAAE também foram analisadas. Os resultados para as amostras dos pontos (1), (2) e (3) estão dispostos nas figuras 37, 38 e 39.

O voltamograma da Figura 37 apresenta a média das amostras do ponto (1) do SAAE. As concentrações de Al das amostras coletadas neste ponto foram $0,237 \text{ mg L}^{-1}$, $0,244 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,264 \text{ mg L}^{-1}$. Portanto, a água que chega para o tratamento apresentou uma concentração média de $0,248 \pm 0,014 \text{ mg L}^{-1}$ de Al.

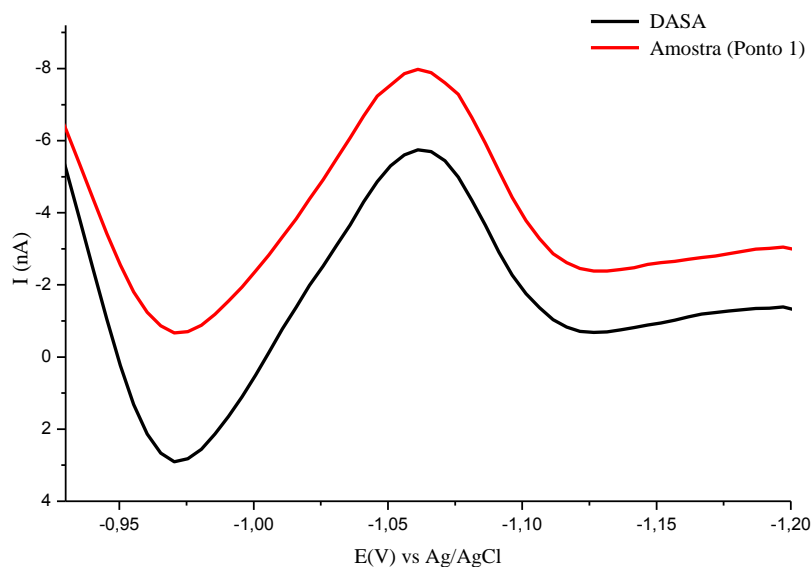


Figura 37. Voltamogramas obtidos da amostra de água no ponto (1) do SAAE. Alizarina $43,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ + tampão $\text{NH}_4\text{Cl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 9,20$; potencial de acumulação: $-0,800\text{V}$; velocidade de varredura: 25 mV s^{-1} .

As concentrações das amostras do ponto (2) do SAAE (Figura 38) foram $0,160 \text{ mg L}^{-1}$, $0,150 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,155 \text{ mg L}^{-1}$. Logo, as amostras deste ponto apresentaram uma concentração média de $0,155 \pm 0,005 \text{ mg L}^{-1}$ de Al.

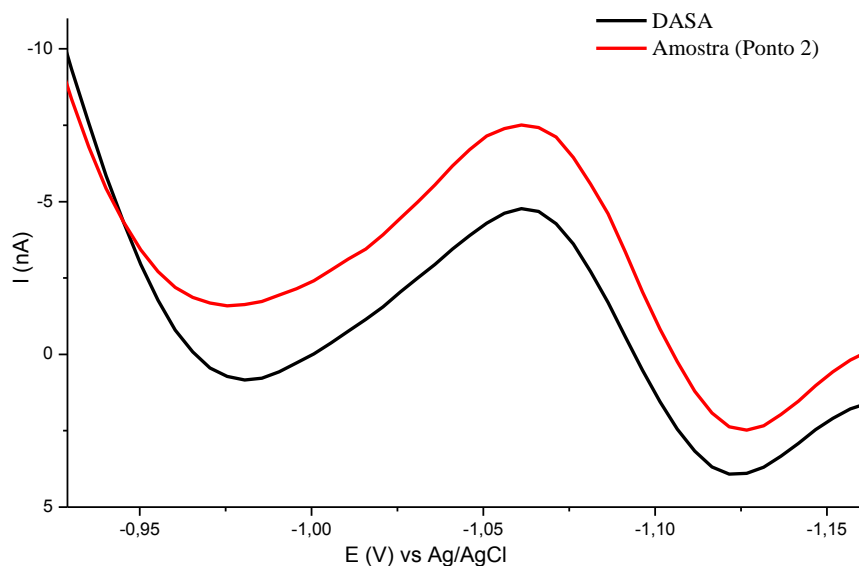


Figura 38. Voltamogramas obtidos da amostra de água no ponto (2) do SAAE. Alizarina $43,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ + tampão $\text{NH}_4\text{Cl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 9,20$; potencial de acumulação: $-0,800 \text{ V}$; velocidade de varredura: 25 mV s^{-1} .

Como a amostra do ponto (3) do SAAE também não apresentou Al foi feita a fortificação da amostra com o padrão de alumínio ($0,6 \text{ mg L}^{-1}$). A partir dos valores de corrente de pico, obteve-se as concentrações $2,55 \mu\text{g L}^{-1}$, $2,51 \mu\text{g L}^{-1}$ e $2,41 \mu\text{g L}^{-1}$ de Al, das três replicatas na célula voltamétrica (Figura 39).

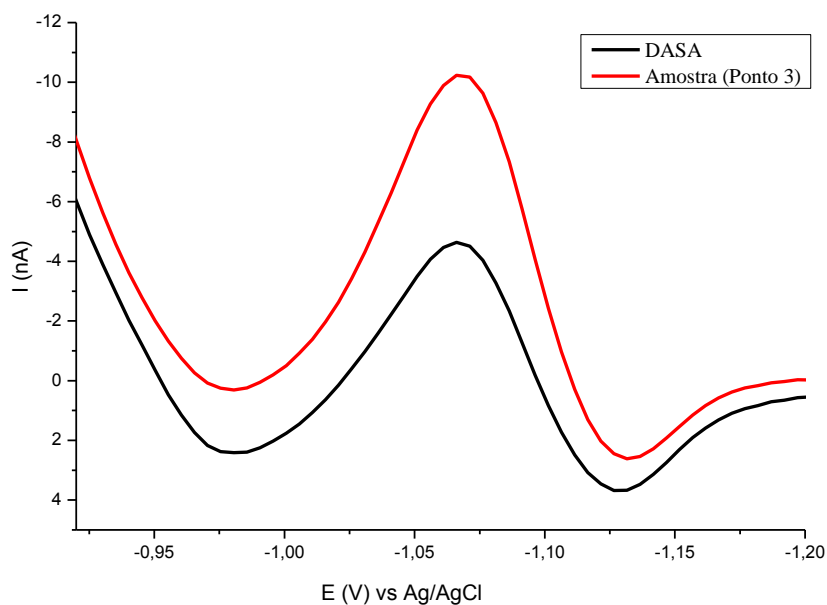


Figura 39. Voltamogramas obtidos da fortificação da amostra de água no ponto (3) do SAAE. Alizarina $43,1 \text{ mol L}^{-1}$ + tampão $\text{NH}_4\text{Cl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 9,20$; potencial de acumulação: $-0,800 \text{ V}$; velocidade de varredura: 25 mV s^{-1} .

A concentração prevista para a amostra de água natural fortificada, na célula, era de $2,45 \mu\text{g mL}^{-1}$ e a concentração média encontrada foi de $2,50 \pm 0,072 \mu\text{g mL}^{-1}$. Logo, obteve-se uma recuperação de 102,08% com um erro relativo de 2,08%.

Para comparar o método proposto, o analito das amostras foram determinadas por Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA), os resultados estão dispostos na Tabela 9.

Tabela 9. Resultados das determinações efetuadas por EAA e pelo método voltamétrico para o alumínio nas amostras.

Amostras	Concentração de Alumínio (mg L^{-1})	
	Presente Método	EAA
ETA		
1	$0,116 \pm 0,008$	$0,118 \pm 0,0004$
2	$0,149 \pm 0,013$	$0,150 \pm 0,0001$
3	ND*	ND*
SAAE		
1	$0,248 \pm 0,014$	$0,254 \pm 0,0001$
2	$0,155 \pm 0,005$	$0,1610 \pm 0,0002$
3	ND*	ND*

*Não Detectado

Pode-se observar que os dois métodos apresentam valores bastante próximos para todas as mostras. Logo, os resultados evidenciam que o método proposto é apresenta uma alta precisão, além de não se utilizar nenhuma etapa de separação ou pré-concentração das amostras, verificou-se que o teor de alumínio determinado aproximou do encontrado por EAA.

De acordo com estes resultados, as amostras referentes ao ponto 3 (água pronta para o consumo) de ambas estações de tratamento, os teores de alumínio estão abaixo do limite de detecção, conforme estabelecido pela OMS e definido pela Portaria 2.914 do Ministério da Saúde, e portanto não oferecem risco de serem consumidas.

5

CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

O método proposto para a detecção e determinação de Al, utilizando a técnica voltametria adsortiva de redissolução catódica com eletrodo de gota pendente de mercúrio demonstrou ser promissor para esta análise, simples, precisa e reprodutível. A partir da etapa de pré-concentração do complexo mediante aplicação de potencial, é possível a determinação alumínio em concentrações a nível de traços.

O planejamento fatorial possibilitou a otimização da técnica voltamétrica. Os procedimentos de otimização foram eficazes e mediante os parâmetros voltamétricos alcançados na utilização da técnica de DPV com redissolução catódica adsortiva foram determinados os limites de detecção e realizada a validação da metodologia. Posteriormente, o método voltamétrico foi validado mediante comparação dos resultados obtidos pelos mesmos com um método de referência, a EAA, os quais apresentaram resultados bastante próximos.

Sendo assim, diante dos resultados com o procedimento proposto, o alumínio apresentou uma corrente de pico em -1,07 V (vs. Ag/AgCl). Desta forma, conclui-se que os resultados alcançados são bastante propícios para a detecção Al, visto a rapidez, a sensibilidade, a exatidão, o custo benefício e a simplicidade da metodologia de DPV.

6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEIXO, L. M. Voltametria : Conceitos e Técnicas. **Chemkeys**. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. 2003. Disponível em: <[http://usuarios.upf.br/~edgardo/Disciplinas/Analise Instrumental/voltametria-vf.pdf](http://usuarios.upf.br/~edgardo/Disciplinas/Analise_Instrumental/voltametria-vf.pdf)>. Acesso em: 10 de janeiro 2016.

AL-KINDY, S. M. Z.; SULIMAN, F. O.; SALAMA, S. B. A sequential injection method for the determination of aluminum in drinking water using fluorescence enhancement of the aluminum-morin complex in micellar media. **Microchemical Journal**, v. 74, n. 2, p. 173–179, 2003.

AMTEK. Basics of Voltammetry and Polarography. **Princeton Applied Research**, n. 865, 2010. Disponível em: <<http://www.princetonappliedresearch.com/Literature/index.aspx>>. Acesso: 25 de janeiro, 2016.

ARANCIBIA, V.; MUÑOZ, C. Determination of aluminium in water samples by adsorptive cathodic stripping voltammetry in the presence of pyrogallol red and a quaternary ammonium salt. **Talanta**, v. 73, n. 3, p. 546–552, 2007.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2nd. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.

BELTAGI, A. M.; GHONEIM, M. M. Simultaneous determination of trace aluminum (III), copper (II) and cadmium (II) in water samples by square-wave adsorptive cathodic stripping voltammetry in the presence of oxine. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, n. 5, p. 627–636, 2009.

BEZERRA, M. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P.; VILLAR, L. S.; ESCALEIRA, L. A. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**, v. 76, n. 5, p. 965–977, 2008.

BURATTI, M.; VALLA, C.; PELLEGRINO, O.; RUBINO, F. M.; COLOMBI, A. Aluminum determination in biological fluids and dialysis concentrates via chelation with 8-hydroxyquinoline and solvent extraction/fluorimetry. **Analytical Biochemistry**, v. 353, n. 1, p. 63–68, 2006.

- BUTTON, S. T. Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados. Universidade Estadual de Campinas Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, 2016.
- CAMPOS, B. K. de; PRAZERES, J. P. dos; TORRES, Y. R.; ANJOS, V. E. dos; QUINÁIA, S. P. Evaluation of aluminum lability in yerba mate infusions by adsorptive cathodic stripping voltammetry. **Química Nova**, v. 37, n. 9, p. 1479–1486, 2014.
- CHENG, K. L.; UENO, K.; IMAMURA, T. **Handbook of organic analytical reagents**. 2nd. ed. USA: CRC Press Inc, 1982.
- DE CARVALHO, L. M.; DO NASCIMENTO, P. C.; BOHRER, D.; STEFANELLO, R.; BERTAGNOLLI, D. Determination of aluminum as contaminant in dialysis concentrates by adsorptive cathodic stripping voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 546, n. 1, p. 79–84, 2005.
- CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, Alumínio. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/aluminio.pdf>>. Acesso em: 12 de julho de 2016.
- DOWNARD, A. J.; KIPTON, H.; POWELL, J.; XU, S. Voltammetric determination of aluminium (III) using a chemically modified electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 251, n. 1-2, p. 157–163, 1991.
- FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Chemometrics I: multivariate calibration, a tutorial. **Química Nova**, v. 22, n. 5, p. 724–731, 1999.
- FERREIRA, S. L. C.; BRUNS, R. E.; DA SILVA, E. G. P.; DOS SANTOS, W. N. L.; QUINTELLA, C. M.; DAVID, J. M.; DE 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**, v. 1158, n. 1-2, p. 2–14, 2007.
- FRANCISCO, B. B. A.; CALDAS, L. F. S.; BRUM, D. M.; CASSELLA, R. J. Novel spectrophotometric method for the determination of aluminum in soda drinks packed in cans and plastic bottles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1-3, p. 485–490, 2010.

GARCIA, S. C.; GIODA, A.; DO NASCIMENTO, D. B. O problema da contaminação na determinação de traços de alumínio. **Quim. Nova**, v. 20, n. 4, p. 407–411, 1996.

GOLDBERG, S.; DAVIS, J. a.; HEM, J. D. The Surface Chemistry of Aluminum Oxides and Hydroxides. **The environmental chemistry of aluminum**, p. 272–318, 1996.

GOURIER-FRÉRY, C.; FRÉRY, N. Aluminium. **EMC - Toxicologie-Pathologie**, v. 1, n. 3, p. 79–95, 2004.

HAN, S.; LEMIRE, J.; APPANNA, V. P.; AUGER, C.; CASTONGUAY, Z.; APPANNA, V. D. How aluminum, an intracellular ROS generator promotes hepatic and neurological diseases: The metabolic tale. **Cell Biology and Toxicology**, v. 29, n. 2, p. 75–84, 2013.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

HIRSCH, E. C.; BRANDEL, J.-P.; GALLE, P.; JAVOY-AGID, F.; AGID, Y. Iron and aluminum increase in the substantia nigra of patients with parkinson's disease: an x-ray microanalysis. **Journal of Neurochemistry**, v. 56, n. 2, p. 446–451, 1991.

KHAN, S.; KAZI, T. G.; KOLACHI, N. F.; BAIG, J. A.; AFRIDI, H. I.; SHAH, F. A simple separation/preconcentration method for the determination of aluminum in drinking water and biological sample. **Desalination**, v. 281, n. 1, p. 215–220, 2011.

KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. . Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, v. 60, n. 9, p. 702–706, 1983.

KRAMER, M. F.; HEATH, M. D. Aluminium in allergen-specific subcutaneous immunotherapy - A German perspective. **Vaccine**, v. 32, n. 33, p. 4140–4148, 2014.

LOCATELLI, C. Simultaneous determination of aluminum and iron in high salt content matrices by adsorptive stripping voltammetry. Application to dialysis fluids. **Electroanalysis**, v. 15, n. 17, p. 1397–1402, 2003.

MACHADO, P. L. O. de A. **Considerações gerais sobre a toxicidade do alumínio nas plantas**. Rio de Janeiro: Embrapa: -CNPS, 1997.

MAGNIER, A.; FEKETE, V.; VAN LOCO, J.; BOLLE, F.; ELSKENS, M. Speciation study of aluminium in beverages by Competitive Ligand Exchange-Adsorptive Stripping Voltammetry. **Talanta**, v. 122, p. 30–35, 2014.

MERSAL, G. A. M.; ARIDA, H. A. New carbon paste modified micro electrode based on haematoxylin for determination of aluminum in underground water. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 6, n. 4, p. 1116–1126, 2011.

METRODAT: 797 VA; Computrace Software Manual, Metrohm Ltda, 280p. Suíça, 2005.

METROHM, VA Application Work AW CH4-0494-12. 2009

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 8. ed. Tempe: John Wiley & Sons, 2012.

NAMIEŚNIK, J.; RABAJCZYK, A. The Speciation of Aluminum in Environmental Samples. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 40, n. 2, p. 68–88, 2010.

NARIN, I.; TUZEN, M.; SOYLAK, M. Aluminium determination in environmental samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after solid phase extraction on Amberlite XAD-1180/pyrocatechol violet chelating resin. **Talanta**, v. 63, n. 2, p. 411–418, 2004.

NETO, B. de B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2. ed. Campinas: Unicamp, 2006.

NEVES, C. de F. C.; SCHVARTZMAN, M. M. de A. M.; JORDÃO, E. Técnica para seleção de variáveis aplicada à separação de gases. **Quim. Nova Nova**, v. 25, n. 2, p. 327–329, 2002.

Note for guidance on validation of analytical procedures: Texte and methodology. **European Medicines Agency**, v. 20, n. 121, p. 278, 1995.

OPYDO, J. Determination of aluminium in tree samples by cathodic adsorptive stripping voltammetry. **Talanta**, v. 44, n. 6, p. 1081–1086, 1997.

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

PEREIRA, P. C. de S.; FREITAS, C. F. de; CHAVES, C. S.; ESTEVÃO, B. M.; PELLOSI, D. S.; TESSARO, A. L.; BATISTELA, V. R.; SCARMINIO, I. S.; CAETANO, W.; HIOKA, N. A quimiometria nos cursos de graduação em química:

proposta do uso da análise multivariada na determinação de pKa. **Quim. Nova**, v. 37, n. 8, p. 1417–1425, 2014.

POLIZZI, S.; PIRA, E.; FERRARA, M.; BUGIANI, M.; PAPALEO, A.; ALBERA, R.; PALMI, S. Neurotoxic effects of aluminium among foundry workers and Alzheimer's disease. **NeuroToxicology**, v. 23, n. 6, p. 761–774, 2002.

QIONG, L.; LIRONG, W.; DANLI, X.; GUANGHAN, L. Determination of trace aluminum in foods by stripping voltammetry. **Food Chemistry**, v. 97, n. 1, p. 176–180, 2006.

QUEIROZ, S. L.; DE ARAUJO, M. P.; BATISTA, A. A.; MACFARLANE, K. S.; JAMES, B. R. An electrochemical experiment to monitor the isomerization of trans- to cis-[RuCl₂(dppb)(phen)] - An undergraduate cyclic voltammetry experiment for inorganic chemistry. **Journal of Chemical Education**, v. 78, p. 89–90, 2001.

QUINTAES, K. D. Utensílios para alimentos e implicações nutricionais. **Revista de Nutrição**, v. 13, n. 3, p. 151–156, dez. 2000.

RAJWANSHI, P.; SINGH, V.; GUPTA, M. K.; KUMARI, V.; SHRIVASTAV, R.; RAMANAMURTHY, M.; DASS, S. Studies on aluminium leaching from cookware in tea and coffee and estimation of aluminium content in toothpaste, baking powder and paan masala. **Science of The Total Environment**, v. 193, n. 3, p. 243–249, jan. 1997.

RATH, S. O uso de técnicas voltamétricas na análise de solos e água. 2003.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Quim. Nova**, v. 27, n. 5, p. 771–780, 2004.

RIBEIRO, F. A. de L.; FERREIRA, M. M. C. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Quim. Nova**, v. 31, n. 1, p. 164–171, 2008.

SAFAVI, A.; ABDOLLAHI, H.; MIRZAJANI, R. Simultaneous spectrophotometric determination of Fe (III), Al (III) and Cu (II) by partial least-squares calibration method. **Spectrochimica Acta - Part A**, v. 63, n. 1, p. 196–199, 2006.

SANG, H.; LIANG, P.; DU, D. Determination of trace aluminum in biological and water

samples by cloud point extraction preconcentration and graphite furnace atomic absorption spectrometry detection. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, n. 1-3, p. 1127–1132, 2008.

SANTOS JÚNIOR, A. de F. Potencialidades do vermelho de alizarina s impregnado em resinas para separação e pré-concentração de Cu , Zn e Mn em matrizes salinas. Dissertação [Mestrado]. Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2001.

SANTOS, L. B.; DE SOUZA, M. T. F.; PAULINO, A. T.; GARCIA, E. E.; NOGAMI, E. M.; GARCIA, J. C.; DE SOUZA, N. E. Determination of aluminum in botanical samples by adsorptive cathodic stripping voltammetry as Al-8-hydroxyquinoline complex. **Microchemical Journal**, v. 112, p. 50–55, 2014.

SILVA PEREIRA, M. D. S.; DOS REIS, B. F. Determinação espectrofotométrica de alumínio em concentrados salinos utilizados em hemodiálise empregando pré-concentração em fluxo. **Química Nova**, v. 25, n. 6 A, p. 931–934, 2002.

SILVA, M. F. C. G. Voltametria cíclica — Aplicações ao estudo de mecanismos de reacções induzidas por transferência electrónica. **Química_Técnicas Experimentais**, v. 70, p. 20–26, 1998.

SINHA, K.; SAHA, P. Das; DATTA, S. Extraction of natural dye from petals of flame of forest (Butea monosperma) flower: process optimization using response surface methodology (RSM). **Dyes and Pigments**, v. 94, n. 2, p. 212–216, 2012.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Thomson, 2006.

SOMBRA, L. L.; LUCONI, M. O.; FERNÁNDEZ, L. P.; OLSINA, R. A.; SILVA, M. F.; MARTÍNEZ, L. D. Assessment of trace aluminium content in parenteral solutions by combined cloud point preconcentration—flow injection inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 30, n. 5, p. 1451–1458, 2003.

SONI, M. G.; WHITE, S. M.; FLAMM, W. G.; BURDOCK, G. A. Safety Evaluation of Dietary Aluminum. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 33, n. 1, p. 66–79, fev. 2001.

SOUZA, D. de; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: Aspectos teóricos. **Quim. Nova**, v. 26, n. 1, p. 81–89, 2003.

STRYJEWSKA, E.; RUBEL, S. Adsorptive stripping voltammetry for determination of trace amounts. **Electroanalysis**, v. 3, p. 995–998, 1992.

SUPIAN, S. M.; LING, T. L.; HENG, L. Y.; CHONG, K. F. Quantitative determination of Al (III) ion by using Alizarin Red S including its microspheres optical sensing material. **Analytical Methods**, v. 5, n. 10, p. 2602, 2013.

TARLEY, C. R. T.; SILVEIRA, G.; DOS SANTOS, W. N. L.; MATOS, G. D.; DA SILVA, E. G. P.; BEZERRA, M. A.; MIRÓ, M.; FERREIRA, S. L. C. Chemometric tools in electroanalytical chemistry: Methods for optimization based on factorial design and response surface methodology. **Microchemical Journal**, v. 92, n. 1, p. 58–67, 2009.

TAYLOR, S. R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 28, n. 8, p. 1273–1285, ago. 1964.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. Quimiometria II: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais. Um tutorial. v. 29, n. 2, p. 338–350, 2006.

THOMAS, S. D.; DAVEY, D. E.; MULCAHY, D. E.; CHOW, C. W. K. Indirect amperometric detection of aluminium by flow injection analysis using DASA as ligand. **Analytical Letters**, v. 38, n. 1, p. 133–147, 2005.

TOMLJENOVIC, L.; SHAW, C. a. Aluminum vaccine adjuvants: are they safe? **Current medicinal chemistry**, v. 18, n. 17, p. 2630–2637, 2011a.

TOMLJENOVIC, L.; SHAW, C. A. Do aluminum vaccine adjuvants contribute to the rising prevalence of autism? **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 105, n. 11, p. 1489–1499, 2011b.

TONIETTO, A. E.; GRASSI, M. T. Análise de especiação de cobre e zinco empregando voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial. **Quim. Nova**, v. 35, n. 1, p. 170–174, 2012.

VALDERRAMA, P.; BRAGA, J. W. B.; POPPI, R. J. Estado da arte de figuras de mérito em calibração multivariada. **Quimica Nova**, v. 32, n. 5, p. 1278–1287, 2009.

VAN DEN BERG, C. M. G.; MURPHY, K.; RILEY, J. P. The determination of

aluminium in seawater and freshwater by cathodic stripping voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 188, n. C, p. 177–185, 1986.

WANG, J. **Analytical electrochemistry**. New York: John Wiley, 2006.

WANG, J.; FARIAS, P. A. .; MAHMOUD, J. S. Stripping voltammetry of aluminum based on adsorptive accumulation of its solochrome violet RS complex at the static mercury drop electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 172, p. 57–64, 1985.

WANG, X.; LEI, J.; BI, S.; GAN, N.; WEI, Z. Determination of the speciation of aluminum (III) in natural waters by adsorption stripping voltammetry and complexation with Al III – solochrome violet RS. **Analytica Chimica Acta**, v. 449, p. 35–44, 2001.

ZHU, X.; BAO, L.; GUO, R.; WU, J. Determination of aluminium(III) in water samples in a microemulsion system by spectrofluorimetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 523, n. 1, p. 43–48, 2004.

ZUCCA, P.; VINCI, C.; SOLLAI, F.; RESCIGNO, A.; SANJUST, E. Degradation of Alizarin Red S under mild experimental conditions by immobilized 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphine-Mn(III) as a biomimetic peroxidase-like catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 288, n. 1-2, p. 97–102, 2008.

7

APÊNDICE

7. APÊNDICE

Protocolo analítico: Determinação de Al(III) em amostras de água utilizando voltametria de pulso diferencial com redissolução catódica adsortiva.

Tendo em vista o maior entendimento do método e sua utilização por parte do usuário, este será descrito seguindo a ordem de execução, a saber: Abertura de amostras, seguido do preparo das soluções para uso diário e padrões, utilização correta do equipamento, utilização do software e ajustes necessários para a determinação em amostras reais do analito.

I – Abertura das amostras

As amostras que serão submetidas a análise devem obedecer aos parâmetros do item 3.7.

II - Preparo das soluções estoque e dos padrões

O preparo das soluções deve obedecer aos parâmetros do item 3.4.

III - Cuidados operacionais obrigatórios antes de ligar o equipamento

Limpeza da célula voltamétrica: Deve ser limpa antes e nos intervalos entre as determinações das amostras, para tanto procede-se a uma limpeza com água deionizada em abundância, seguida por uma lavagem com uma solução de HNO₃ 10% e finalizando com lavagens sucessivas com água deionizada em abundância.

Limpeza dos eletrodos: Lavar os eletrodos com água deionizada em abundância utilizando uma pisseta, secá-los bem com lenços de papel, que devem ser descartados após o uso, esta limpeza deve ser efetuada com extremo cuidado.

Sequência de operações do software “797 VA Computrace 1.2”

As várias etapas de funcionamento do programa são:

Iniciar o programa: o programa é acionado por um duplo clique no ícone “797 VA Computrace” (Figura 1).



Figura 1. Ícone de inicialização do programa “797 VA Computrace”.

Ao clicar no ícone de inicialização aparecerá a tela da Figura 2. Para abrir o programa é necessário entrar com nome e senha, caso esta opção esteja habilitada, escolher a opção desejada “*Start measurements*” para começar a realizar medidas ou “*Recalculate only*” para refazer cálculos de determinações anteriores.

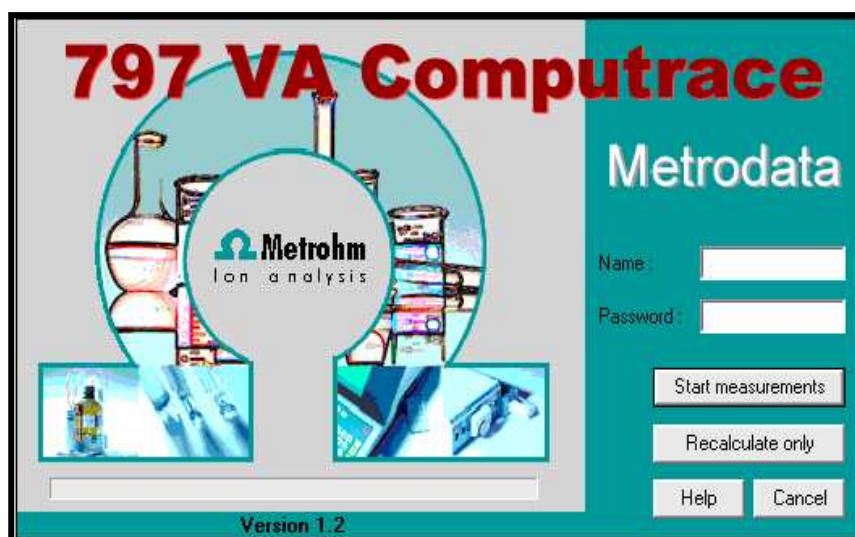


Figura 2. Tela inicial do programa “797 VA Computrace”.

Janela principal: é o centro do software “797 VA Computrace 1.2”. Seus elementos são a barra de menu, a barra de ferramentas e a barra de status (Figura 3).



Figura 3. Janela principal do “797 VA Computrace”.

Menu da janela principal:

“**File**”:

- carregar, salvar e exportar arquivos de métodos, determinação e sinal; imprimir resultados e curvas; carregar e salvar determinações com o “*Autodatabase*”.

“**Mode**”:

- alternar entre os modos exploratório e de determinação.

“**Utility**”:

- controle do VA Computrace, controle de dosagem, controle de bomba, deposição de filme e procedimento de limpeza para eletrodos de estado sólido.

“**User**”:

- login, identificação e visualização de usuário.

“**Settings**”:

- ajustes gerais para salvar, automação, dispositivos de dosagem, controle remoto.

“**Window**”:

- abre e fecha janelas do programa.

“**Help**”:

- ajuda do programa.

Ícones da janela principal: de acordo com o modo selecionado (exploratório ou determinação) os seguintes ícones são mostrados ou não na janela principal.



Sair do programa *VA Computrace*;



Imprimir resultados e curvas;



Mudar para o modo exploratório;



Mudar para o modo de determinação;



Carregar parâmetros para modo exploratório ou de determinação;



Abrir arquivos de métodos ou sinais existentes;



Salvar arquivo de método ou sinal;



Abrir um arquivo de determinação existente;



Salvar um arquivo de determinação;



Controle manual do “797 *VA Computrace*”;



Controle manual do dispositivo de dosagem conectado ao “797 *VA Computrace*”;



Controle manual de bombas;



Abrir ou fechar a janela “*Working Method Specifications*” ou “*Exploratory Specification*”

(Figura 4);

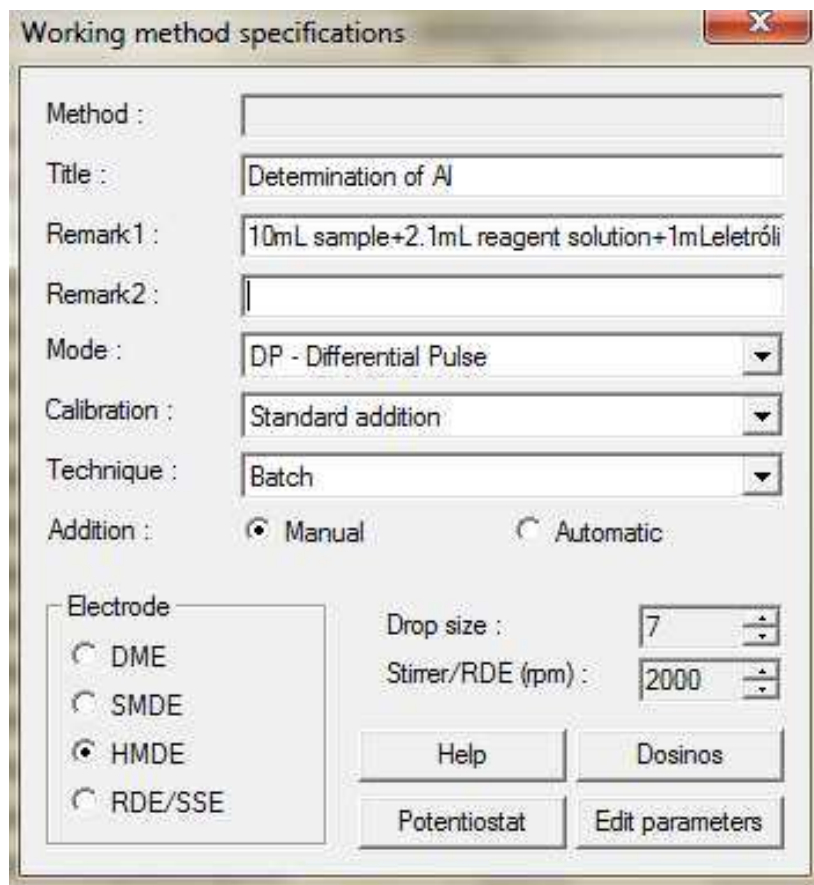


Figura 4. Tela “*Working Method Specifications*”.

 Abrir ou fechar a janela “*Monitor*” para determinações (Figura 5);

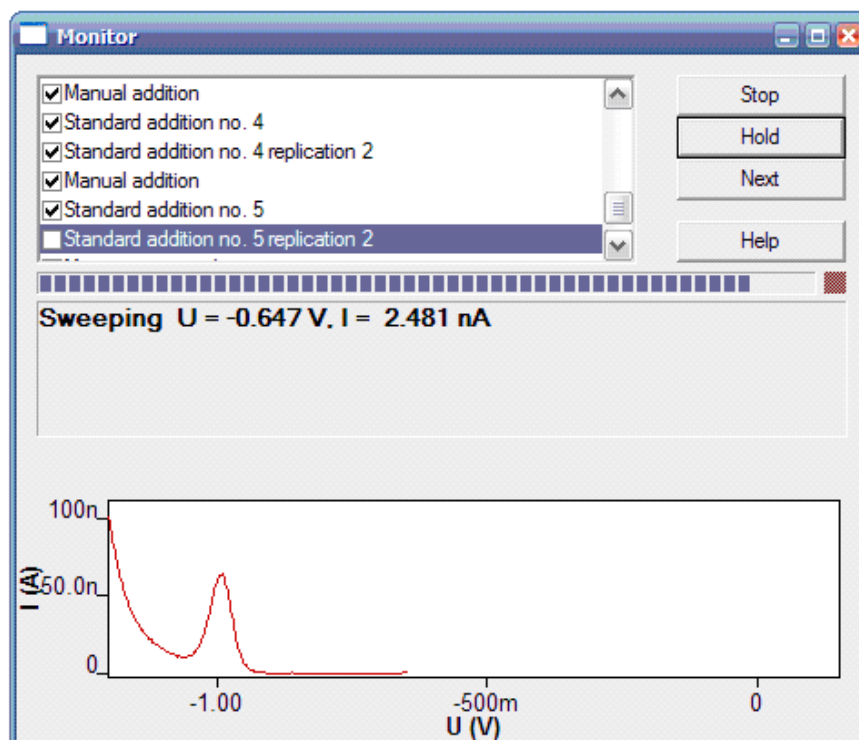


Figura 5. Tela “*Monitor*”.

 Abrir ou fechar a janela “*Exploratory Curves*” (Figura 6);

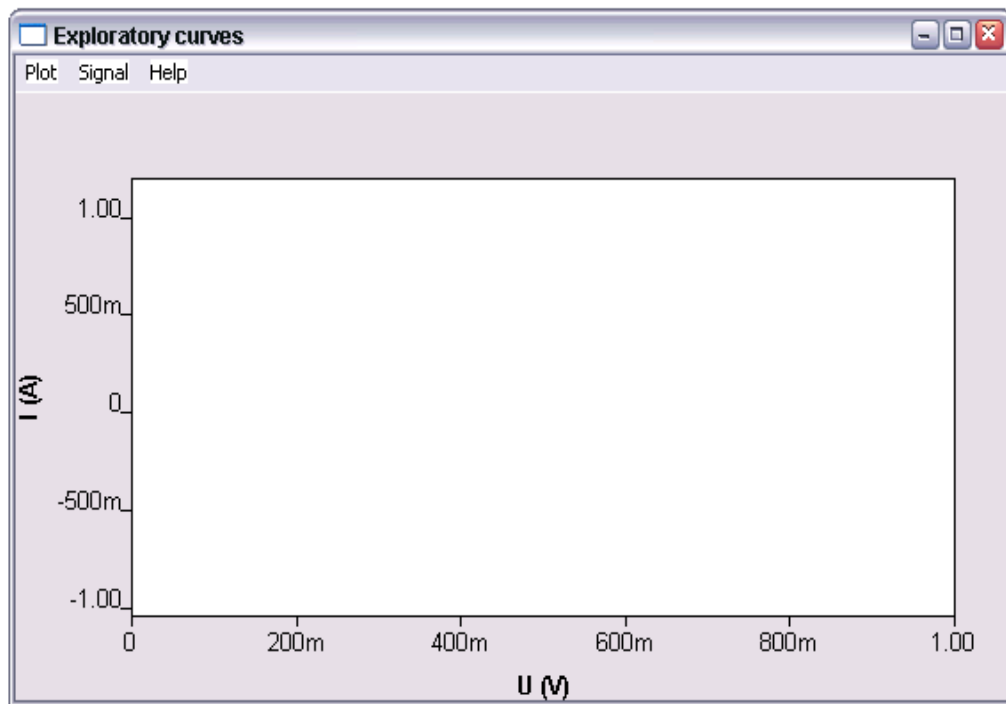



Figura 6. Tela “*Exploratory Curves*”.

 Abrir ou fechar a janela “*Results*” para determinações (Figura 7);

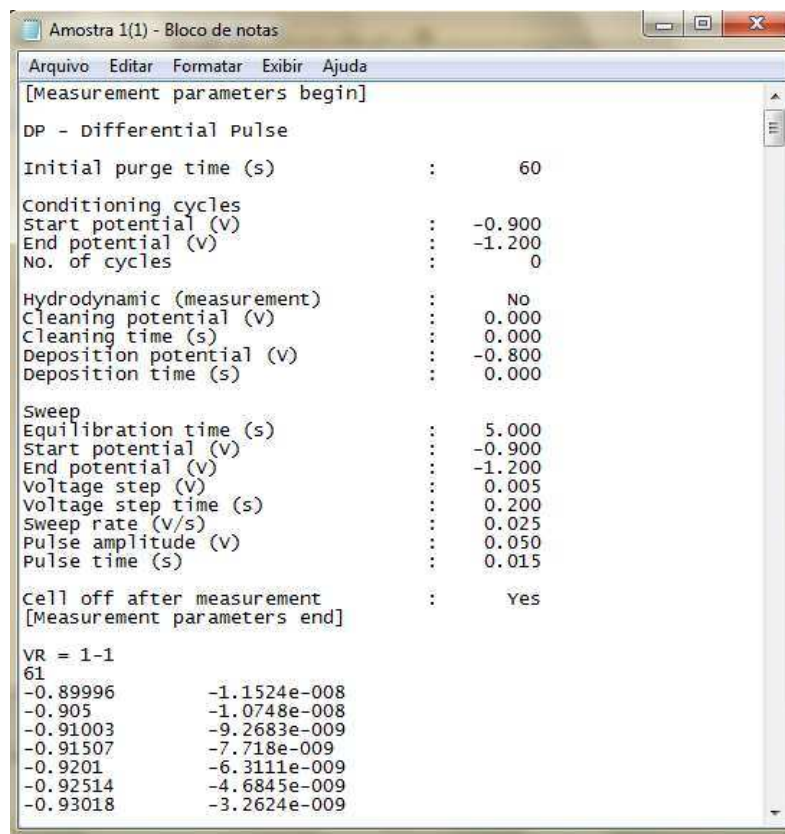









Figura 7. Tela “Results” arquivo texto salvo em bloco de notas.

-  Abrir ou fechar a janela “Sample Table”;
-  Iniciar medida;
-  Parar medida;
-  Pausar medida;
-  Continuar medida;
-  Ir para o próximo passo na seqüência de operações; e
-  Ajuda.

Ajustes gerais para o modo exploratório e, ou, de determinação:

Eletrodos: O eletrodo multi-modo (MME) é o eletrodo de trabalho comumente utilizado no “797 VA Computrace”. Ele combina os mais importantes eletrodos de mercúrio para polarografia e voltametria em uma única construção:

- DME: eletrodo gotejante de mercúrio;
- SMDE: eletrodo de gota estática de mercúrio;
- HMDE: eletrodo de gota pendente de mercúrio.

Modos de medidas voltamétricas:

DP – Pulso diferencial;

SqW – Onda quadrada;

DC – Amostragem direta de corrente;

NP – Pulso normal (apenas para modo exploratório);

CV – Voltametria cíclica;

PSA – Análise potenciométrica por redissolução;

CCPSA – Análise potenciométrica por redissolução com corrente constante;

AC – Voltametria de corrente alternada;

CVS – Voltametria cíclica de redissolução;

CPVS – Voltametria de redissolução com pulsação cíclica.

Sequência de operações:

A sequência geral de operações para medidas é idêntica para os modos exploratório e de determinação, e incluem os seguintes passos:

1. Teste do eletrodo

Testam-se os eletrodos apenas se o eletrodo MME for utilizado. Este procedimento é controlado através do comando “*Computrace control*” cuja tela é mostrada na figura 8. É necessário selecionar o tipo de eletrodo de mercúrio a ser testado e clicar na opção “*Electrode test*”.

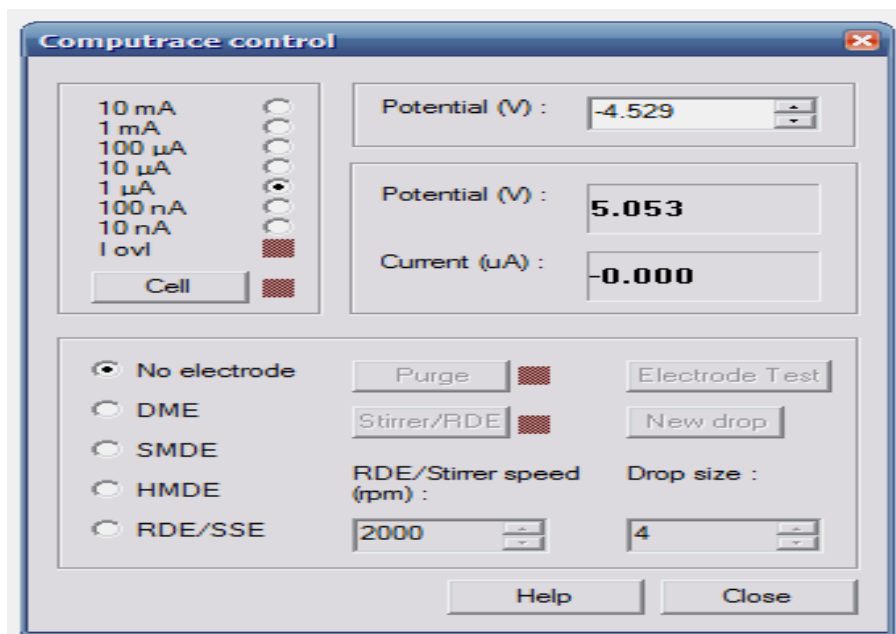


Figura 8. Tela “*Computrace control*”.

2. Agitação

A agitação da solução da amostra é opcional durante os procedimentos de preparação até iniciar o tempo de equilíbrio. Através da tela “*Computrace control*” (Figura 9) também é possível testar o mecanismo de agitação com um clique na opção “*Stirrer/RED*”.

3. Desoxigenação

Desoxigenação opcional da solução da amostra durante o tempo de purga inicial. Através da tela “*Computrace control*” (Figura 8) também é possível testar o procedimento de desoxigenação com um clique na opção “*Purge*”.

4. Deposição

Deposição eletroquímica opcional para voltametria de redissolução por aplicação de um potencial de deposição durante o tempo de deposição.

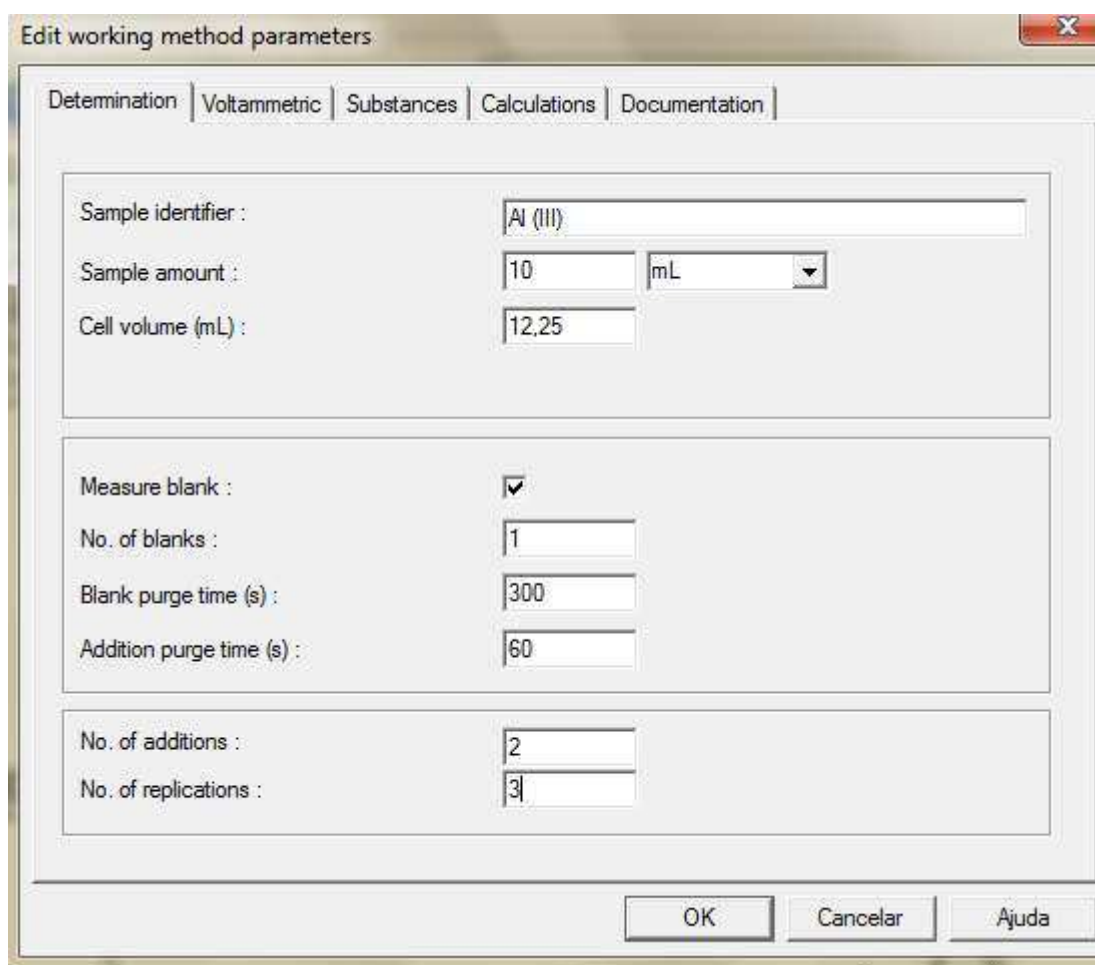
5. Tempo de equilíbrio

Aguarda-se um tempo antes de iniciar a varredura com o potencial inicial aplicado aos eletrodos.

6. Varredura de voltagem

Inicia-se a varredura de voltagem que depende do modo de medida selecionado na tela “*Working Method Specifications*” figura 4. Para ajustar os parâmetros do método de trabalho clica-se na opção “*Edit parameters*”.

A janela que se abre contém as opções “*Determination*”, “*Voltammetric*”, “*Substances*”, “*Calculations*” e “*Documentation*” que podem ser observadas nas figuras 9 (a), (b), (c) e (d), respectivamente. A tela da figura 9(a) visualiza a opção “*Determination*” que contém as especificações gerais a serem utilizadas na determinação.



The image shows a software dialog box titled "Edit working method parameters" with a close button (X) in the top right corner. The dialog has five tabs: "Determination", "Voltammetric", "Substances", "Calculations", and "Documentation". The "Determination" tab is selected. The dialog is divided into three main sections. The first section contains: "Sample identifier:" with a text box containing "Al (III)"; "Sample amount:" with a text box containing "10" and a dropdown menu showing "mL"; and "Cell volume (mL):" with a text box containing "12,25". The second section contains: "Measure blank:" with a checked checkbox; "No. of blanks:" with a text box containing "1"; "Blank purge time (s):" with a text box containing "300"; and "Addition purge time (s):" with a text box containing "60". The third section contains: "No. of additions:" with a text box containing "2"; and "No. of replications:" with a text box containing "3". At the bottom of the dialog are three buttons: "OK", "Cancelar", and "Ajuda".

Figura 9. (a) Tela “*Determination*” da janela “*Edit working method parameters*”.

Na figura 9(b) observa-se a opção “*Voltammetric*” que contém os parâmetros voltamétricos a serem ajustados para as determinações no modo de medida selecionado.

Edit working method parameters

Determination | Voltammetric | Substances | Calculations | Documentation

Voltammetric analysis differential pulse

Initial purge time (s) : 60

Conditioning cycles

Start potential (V) : -0.9

End potential (V) : -1.2

No. of cycles : 0

Pretreatment

Cleaning potential (V) : 0

Cleaning time (s) : 0

Deposition potential (V) : -0.8

Deposition time (s) : 0

Equilibration time (s) : 5

Sweep

Hydrodynamic (measurement) :

Start potential (V) : -0.9

End potential (V) : -1.2

Pulse amplitude (V) : 0.05005

Pulse time (s) : 0.015

Voltage step (V) : 0.005

Voltage step time (s) : 0.2

Sweep rate (V/s) : 0.0250

Cell off after measurement :

Stand-by potential (V) : 0

OK Cancelar Ajuda

Figura 9. (b) Tela “Voltammetric” da janela “Edit working method parameters”.

A opção “**Substances**”, visualizada na figura 9(c), contém os parâmetros para a definição e reconhecimento de substâncias, para a definição de soluções de adição, para avaliação de picos e para cálculo de resultados.

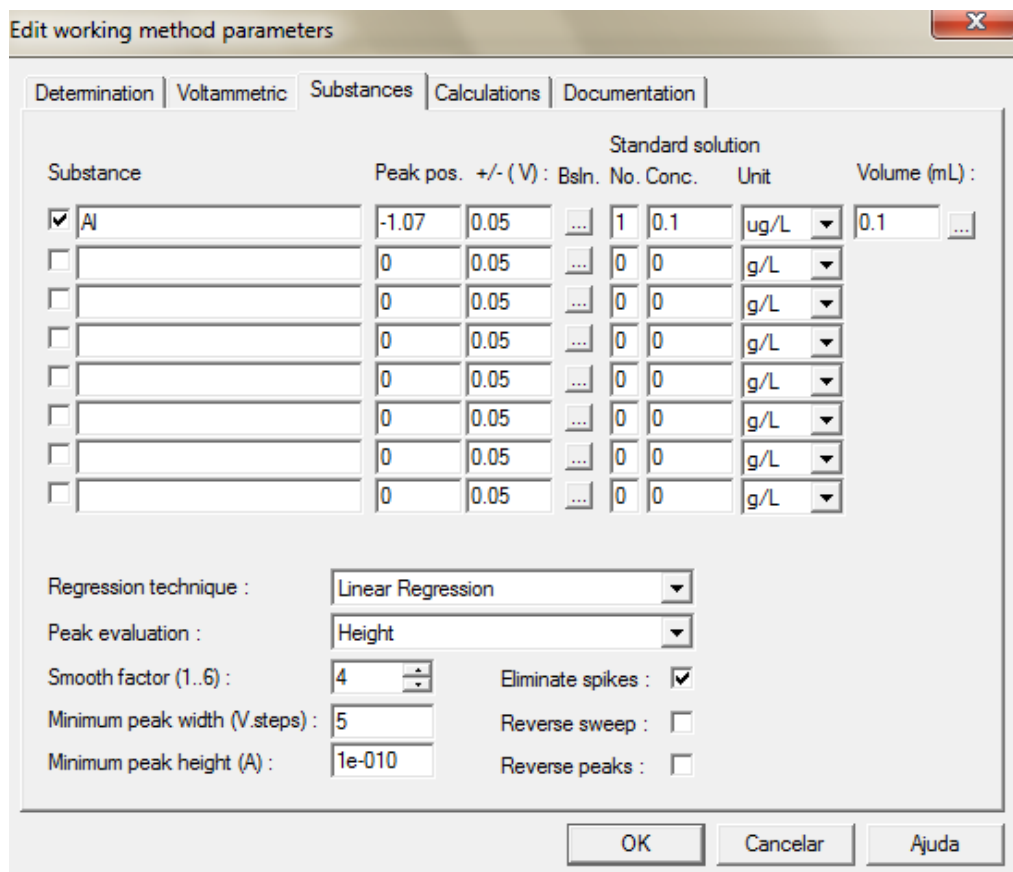


Figura 9. (c) Tela “Substances” da janela “Edit working method parameters”.

A figura 9(d), na opção “Documentation” são definidos os elementos para documentação automática no final da determinação.

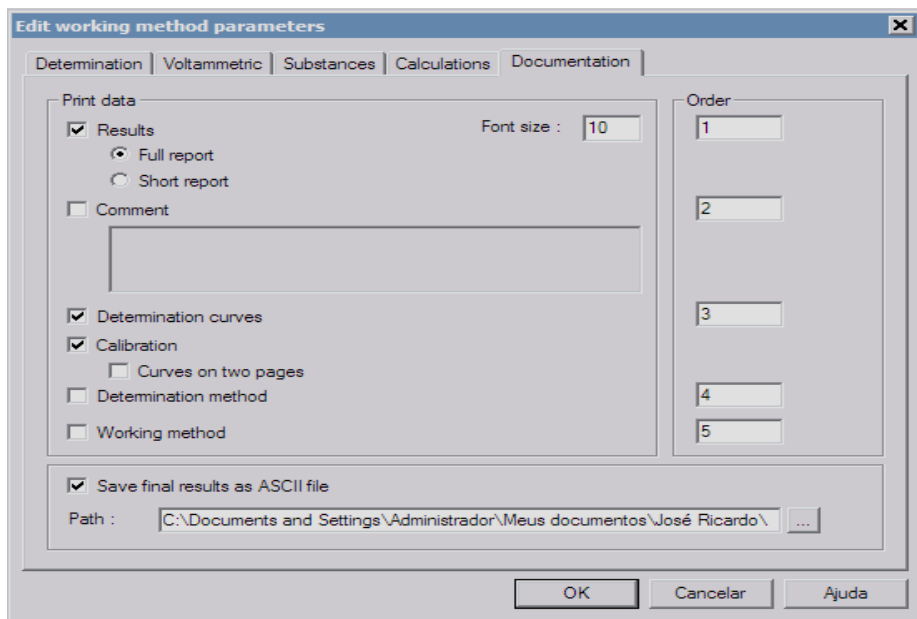



Figura 9. (d) Tela “Documentation” da janela “Edit working method parameters”.

Clique em OK, o programa voltará à tela “*Working Method Specifications*” Figura 4.

Feche a janela e em seguida salve o método. Verifique se todas as outras condições do equipamento estão em ordem, em caso afirmativo clique sobre o ícone  “*Monitor*” para iniciar a determinação (Figura 6). Caso já tenha iniciado a determinação e perceba que algo está errado clique na opção “*Hold*” parando imediatamente a análise e reiniciando o procedimento assim que o erro esteja corrigido.