

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DETERMINAÇÃO DE Cd(II) E Pb(II) EM FERTILIZANTES
MINERAIS E Ti(IV), V(V) E Mo(VI) EM ÁGUAS ESTUARINAS POR
VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO COM PULSO
DIFERENCIAL**

CRISTIAN HENRIQUE KRAUSE

Porto Alegre, março de 2020

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

CRISTIAN HENRIQUE KRAUSE

**DETERMINAÇÃO DE Cd(II) E Pb(II) EM FERTILIZANTES
MINERAIS E Ti(IV), V(V) E Mo(VI) EM ÁGUAS ESTUARINAS POR
VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO COM PULSO
DIFERENCIAL**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Alexandre Batista Schneider

Porto Alegre, março de 2020

Agradecimentos

Ao professor Dr. Alexandre Schneider pela orientação, todo o trabalho que foi realizado em conjunto, análises em laboratório, viagens ao Lachem, congressos e debates.

Aos professores Drs. Paulo Cícero do Nascimento e Leandro Machado do Lachem da Universidade Federal de Santa Maria por cordialmente cederem o laboratório de voltametria e os seus polarógrafos para a análise das amostras dos estuários dos Rio Amazonas e Pará.

Aos alunos e técnicos do Lachem por terem me recebido tão bem, em especial a mestranda Cristina Trindade por termos trabalhado com as mesmas amostras e ao técnico Luiz Ferraz pela amizade e empenho para que as medidas fossem realizadas.

Ao Lucas Sucheki Barnet e ao Jéferson Segalin do Laboratório Federal de Defesa Agropecuária (LFDA) de Porto Alegre, pelo fornecimento e preparo das amostras de fertilizantes minerais e material de referência certificado.

A professora Dr.^a Andrea Koschinsky e seu grupo de pesquisa da *Jacobs University* de Bremen pela frutífera colaboração e possibilidade de participação na expedição científica M147 com o navio *FS Meteor*. Da mesma forma, ao *German Science Foundation* (DFG) por financiar a expedição M147.

Aos técnicos do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul que auxiliaram no decorrer de minhas atividades.

Aos colegas do grupo de pesquisa em voltametria da UFRGS Thomas Cardoso, Ismael Alessi e Mateus Reis (UFFS) pela amizade e colaboração nas medidas, tratamento de dados e interpretação dos resultados.

Aos colegas do laboratório D215 que mesmo em grupos de pesquisa diferentes, compartilhamos o mesmo espaço: Camila Cerveira, Victor Pereira e Pascal Silas pelas conversas, por ajudarem a resolver problemas e pelo apoio.

Aos meus pais Marco e Adriana por seu suporte incondicional nos meus estudos e amparo familiar.

A minha namorada Milena pela sua companhia, apoio e por todo o seu amor.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) da UFRGS pela sua estrutura e organização.

Ao Instituto de Química pelo espaço físico.

A CAPES pela bolsa concedida.

Sumário

Introdução.....	1
CAPÍTULO 1: Determinação de Cd(II) e Pb(II) em fertilizantes minerais por voltametria de redissolução com pulso diferencial.....	5
1. Revisão bibliográfica.....	5
1.1 Contaminantes cádmio e chumbo em fertilizantes minerais.....	5
1.2 Técnicas de referência na determinação de Cd(II) e Pb(II) em fertilizantes minerais.....	7
1.3 Eletrodos impressos.....	8
1.4 Filme de bismuto.....	10
1.5 Nanotubos de carbono.....	12
1.6 Voltametria de redissolução anódica (ASV).....	13
1.7 Voltametria de pulso diferencial.....	15
1.8 Determinação de Cd(II) e Pb(II) com eletrodos sólidos.....	16
2. Objetivo.....	18
2.1 Objetivos específicos.....	18
3. Materiais e métodos.....	19
3.1 Instrumentação.....	19
3.2 Reagentes e solução.....	19
3.3 Amostras de fertilizantes minerais.....	20
3.4 Procedimento analítico.....	21
4. Resultados e discussão.....	22
4.1 Otimização do método analítico na determinação de Cd(II) e Pb(II).....	22
4.1.1 Potencial de eletrodeposição.....	22
4.1.2 Tempo de eletrodeposição.....	23
4.1.3 Estudo do pH.....	25
4.1.4 Concentração de Bi(III).....	27
4.1.5 Velocidade de varredura.....	28
4.1.6 Amplitude de pulso.....	30
4.2 Determinação de Cd(II) e Pb(II) com Bi-SPE/SWCNT-COOH.....	31
4.3 Validação do método.....	34
4.3.1 Estudo de interferência.....	34

4.3.2 Linearidade.....	35
4.3.3 Limites de detecção e quantificação.....	40
4.3.4 Exatidão e precisão.....	41
4.4 Determinação de Cd(II) e Pb(II) em amostras reais.....	43
5. Conclusões.....	45
CAPÍTULO 2: Determinação de Ti(IV), V(V) e Mo(VI) em águas estuarinas por voltametria de redissolução com pulso diferencial.....	46
1. Revisão Bibliográfica.....	46
1.1 Elementos traço em estuários.....	46
1.2 Voltametria e o uso de HMDE como eletrodo de trabalho.....	48
1.3 Voltametria adsortiva de redissolução (AdSV).....	51
1.4 Determinação de Ti(IV), V(V) e Mo(VI) usando eletrodo HMDE.....	51
2. Objetivo.....	54
2.1 Objetivos específicos.....	54
3. Materiais e métodos.....	55
3.1. Instrumentação.....	55
3.2 Reagentes e soluções.....	55
3.3 Amostragem e pré-tratamento das amostras.....	56
3.4 Procedimento analítico.....	59
3.4.1 Determinação de Ti(IV) por voltametria adsortiva de redissolução.....	59
3.4.2 Determinação de V(V) e Mo(VI) por voltametria adsortiva de redissolução.....	59
4. Resultados e discussão.....	61
4.1 Determinação de Ti(IV) com cupferron em águas naturais com diferentes forças iônicas.....	61
4.2 Exatidão e outras características analíticas na determinação de Ti(IV).....	62
4.3 Determinação de titânio ao longo do gradiente de salinidade nos estuários dos rios Amazonas e Pará.....	64
4.3.1 Possíveis associações de titânio nos estuários dos rios Amazonas e Pará.....	67
4.3.2 Frações de titânio.....	69
4.4 Exatidão e outras características analíticas na determinação de V(V).....	75
4.5 Comportamento de vanádio ao longo do gradiente de salinidade.....	76

4.6 Exatidão e outras características analíticas na determinação de Mo(VI).....	79
4.7 Comportamento de molibdênio ao longo do gradiente de salinidade.....	80
5. Conclusões.....	82
Referências.....	84
Anexo A - Características das amostras coletadas durante a expedição M147: estação, data de amostragem, latitude, longitude, profundidade, condutividade, salinidade, temperatura, nitrogênio orgânico total, fosfato, nitrito, silicato, nitrato.....	96

Lista de Figuras

- Figura 1.** Eletrodo impresso comercial. Incluindo o eletrodo de trabalho, contra-eletrodo e o eletrodo de referência no mesmo substrato. Fonte: Metrohm DropSens¹³⁵.....9
- Figura 2.** Métodos para formação do filme de bismuto em um eletrodo impresso de carbono.....11
- Figura 3.** Estruturas dos nanotubos de carbono. SWCNT – nanotubos de carbono de parede única; DWCNT – nanotubos de carbono de parede dupla; MWCNT – nanotubos de carbono de parede múltipla. Fonte: SWAGER, 2010⁵¹.....13
- Figura 4.** Estudo do potencial de eletrodeposição na corrente de pico de Cd(II) e Pb(II) ($n = 3$). t_{dep} : 120 s; v : 0,08 V s⁻¹. Célula voltamétrica: 20 mL de água ultrapura, 100 μ L de amostra da solução de fertilizante previamente dissolvida, 5 mL de tampão acetato de amônio 1 mol L⁻¹ pH 4,6, 250 μ L de solução de Bi(III) na concentração de 100 mg L⁻¹ (980 μ g L⁻¹ na célula voltamétrica) e 120 μ L das soluções de trabalho de Cd(II) e Pb(II) nas concentrações de 10 mg L⁻¹ (46 μ g L⁻¹ de Cd(II) e Pb(II) na célula voltamétrica).....23
- Figura 5.** Estudo do tempo de eletrodeposição na corrente de pico de de Cd(II) e Pb(II) ($n = 3$). E_{dep} : -1,35 V; v : 0,1 V s⁻¹. Célula voltamétrica: 20 mL de água ultrapura, 100 μ L de amostra da solução de fertilizante previamente dissolvida, 5 mL de tampão acetato de amônio 1 mol L⁻¹ pH 4,6, 250 μ L de solução de Bi(III) na concentração de 100 mg L⁻¹ (980 μ g L⁻¹ na célula voltamétrica) e 120 μ L das soluções de trabalho de Cd(II) e Pb(II) nas concentrações de 10 mg L⁻¹ (46 μ g L⁻¹ de Cd(II) e Pb(II) na célula voltamétrica).....25
- Figura 6.** Estudo do pH na corrente de pico de Cd(II) e Pb(II) ($n = 3$). E_{dep} : -1,35 V; t_{dep} : 120 s. Célula voltamétrica: 20 mL de água ultrapura, 100 μ L de amostra da solução de fertilizante previamente dissolvida, 250 μ L de solução de Bi(III) na concentração de 100 mg L⁻¹ (980 μ g L⁻¹ na célula voltamétrica) e 120 μ L das soluções de trabalho de Cd(II) e Pb(II) nas

concentrações de 10 mg L⁻¹ (46 µg L⁻¹ de Cd(II) e Pb(II) na célula voltamétrica).....26

Figura 7. Estudo da concentração de bismuto na corrente de pico de Cd(II) e Pb(II) ($n = 3$). E_{dep} : -1,35 V; t_{dep} : 120 s. Célula voltamétrica: 20 mL de água ultrapura, 100 µL de amostra da solução de fertilizante previamente dissolvida, 5 mL de tampão acetato de amônio 1 mol L⁻¹ pH 4,6 e 120 µL das soluções de trabalho de Cd(II) e Pb(II) nas concentrações de 10 mg L⁻¹ (46 µg L⁻¹ de Cd(II) e Pb(II) na célula voltamétrica).....28

Figura 8. Estudo da velocidade de varredura na corrente de pico de Cd(II) e Pb(II) ($n = 3$). E_{dep} : -1,35 V; t_{dep} : 120 s. Célula voltamétrica: 20 mL de água ultrapura, 100 µL de amostra da solução de fertilizante previamente dissolvida, 5 mL de tampão acetato de amônio 1 mol L⁻¹ pH 4,6, 250 µL de solução de Bi(III) na concentração de 100 mg L⁻¹ (980 µg L⁻¹ na célula voltamétrica) e 120 µL das soluções de trabalho de Cd(II) e Pb(II) nas concentrações de 10 mg L⁻¹ (46 µg L⁻¹ de Cd(II) e Pb(II) na célula voltamétrica).....29

Figura 9. Estudo da amplitude de pulso na corrente de pico de Cd(II) e Pb(II) ($n = 3$). E_{dep} : -1,35 V; t_{dep} : 120 s. Célula voltamétrica: 20 mL de água ultrapura, 100 µL de amostra da solução de fertilizante previamente dissolvida, 5 mL de tampão acetato de amônio 1 mol L⁻¹ pH 4,6, 250 µL de solução de Bi(III) na concentração de 100 mg L⁻¹ (980 µg L⁻¹ na célula voltamétrica) e 120 µL das soluções de trabalho de Cd(II) e Pb(II) nas concentrações de 10 mg L⁻¹ (46 µg L⁻¹ de Cd(II) e Pb(II) na célula voltamétrica).....31

Figura 10. Voltamogramas de pulso diferencial na determinação de Cd(II) e Pb(II) em amostra real. **a, b, c, d, e:** 18,9; 28,7; 38,5; 48,2; 57,9 µg L⁻¹ para cádmio e 6,09; 15,9; 25,7; 35,5; 45,2 µg L⁻¹ para chumbo. $E_{dep} = -1,35$ V, $t_{dep} = 150$ s, $v = 0,1$ V s⁻¹. Célula voltamétrica: 20 mL de água ultrapura, 100 µL de amostra da solução de fertilizante previamente dissolvida, 5 mL de tampão acetato de amônio 1 mol L⁻¹ pH 4,6 e 250 µL de solução de Bi(III) na concentração de 100 mg L⁻¹ (980 µg L⁻¹ na célula voltamétrica).....32

- Figura 11.** Estudo da linearidade na corrente de pico de Cd(II) e Pb(II) ($n = 3$), concentrações de 9 a 270 $\mu\text{g L}^{-1}$. E_{dep} : -1,35 V; t_{dep} : 150 s. Célula voltamétrica: 20 mL de água ultrapura, 100 μL de amostra da solução de fertilizante previamente dissolvida, 5 mL de tampão acetato de amônio 1 mol L^{-1} pH 4,6 e 250 μL de solução de Bi(III) na concentração de 100 mg L^{-1} (980 $\mu\text{g L}^{-1}$ na célula voltamétrica).....36
- Figura 12.** Estudo da linearidade na corrente de pico de Cd(II) na faixa de 9,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ até 48,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($n = 3$). E_{dep} : -1,35 V; t_{dep} : 150 s. Célula voltamétrica: 20 mL de água ultrapura, 100 μL de amostra da solução de fertilizante previamente dissolvida, 5 mL de tampão acetato de amônio 1 mol L^{-1} pH 4,6 e 250 μL de solução de Bi(III) na concentração de 100 mg L^{-1} (980 $\mu\text{g L}^{-1}$ na célula voltamétrica).....37
- Figura 13.** Estudo da linearidade na corrente de pico de Cd(II) na faixa linear de 58,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ até 199,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($n = 3$). E_{dep} : -1,35 V; t_{dep} : 150 s. Célula voltamétrica: 20 mL de água ultrapura, 100 μL de amostra da solução de fertilizante previamente dissolvida, 5 mL de tampão acetato de amônio 1 mol L^{-1} pH 4,6 e 250 μL de solução de Bi(III) na concentração de 100 mg L^{-1} (980 $\mu\text{g L}^{-1}$ na célula voltamétrica).....38
- Figura 14.** Estudo da linearidade na corrente de pico de Pb(II) na faixa linear de 12,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ até 51,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($n = 3$). E_{dep} : -1,35 V; t_{dep} : 150 s. Célula voltamétrica: 20 mL de água ultrapura, 100 μL de amostra da solução de fertilizante previamente dissolvida, 5 mL de tampão acetato de amônio 1 mol L^{-1} pH 4,6 e 250 μL de solução de Bi(III) na concentração de 100 mg L^{-1} (980 $\mu\text{g L}^{-1}$ na célula voltamétrica).....39
- Figura 15.** Estudo da linearidade na corrente de pico de Pb(II) na faixa linear de 61,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ até 202,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($n = 3$). E_{dep} : -1,35 V; t_{dep} : 150 s. Célula voltamétrica: 20 mL de água ultrapura, 100 μL de amostra da solução de fertilizante previamente dissolvida, 5 mL de tampão acetato de amônio 1 mol L^{-1} pH 4,6 e 250 μL de solução de Bi(III) na concentração de 100 mg L^{-1} (980 $\mu\text{g L}^{-1}$ na célula voltamétrica).....40
- Figura 16.** Estações de coleta de amostras durante a expedição M147 com o navio *FS Meteor* nos estuários do rios Amazonas e Pará.....58

Figura 17. Voltamogramas de pulso diferencial do complexo Ti(IV)-cupferron em amostra real. Ti(IV) a,b e c : 0,458; 1,201 e 1,939 nmol L ⁻¹ . E _{ads} = 0,0 V, t _{ads} = 20 s, v= 0,02 V s ⁻¹ . 88 μmol L ⁻¹ de cupferron e 6,4 mmol L ⁻¹ de KBrO ₃ . pH 5,8 (tampão acetato de amônio).....	61
Figura 18. Concentração de Ti(IV) e valores de salinidade ao longo do percurso da expedição.....	64
Figura 19. Perfil de titânio dissolvido ao longo do gradiente de salinidade. As cores indicam a zonas de amostragem.....	65
Figura 20. Frações de titânio encontradas nos estuários dos rios Amazonas e Pará nas amostras 15, 25, 36 e 98.....	72
Figura 21. Gráficos correlacionando Ti(IV) e micronutrientes nas amostras dos estuários dos rios Amazonas e Pará.....	74
Figura 22. Voltamogramas de pulso diferencial do complexo V(V)-cupferron em amostra real. V(V) a,b,c e d : 7,55; 42,8; 85,66 e 128,48 nmol L ⁻¹ . E _{ads} = -0,2 V, t _{ads} = 20 s, v= 0,06 V s ⁻¹ . 38 μmol L ⁻¹ cupferron. pH 4,5 ± 0,1 (tampão acetato).....	75
Figura 23. Concentração de V(V) e Mo(VI) <i>versus</i> gradiente de salinidade ao longo dos estuários do rios Amazonas e Pará, amostras <i>Fish</i> filtradas a 0,2 μm.....	78
Figura 24. Concentração de V(V) e valores de salinidade ao longo do percurso da expedição.....	78
Figura 25. Voltamogramas de pulso diferencial do complexo Mo(VI)-ácido mandélico em amostra real. Mo(VI) a,b e c : 22,9; 66,8 e 133,6 nmol L ⁻¹ . E _{ads} = -0,1 V, t _{ads} = 1 s, v= 0,02 V s ⁻¹ . 4,4 mmol L ⁻¹ de ácido mandélico, 44 mmol L ⁻¹ de NaClO ₃ . pH 2,5 ± 0,5 (2,7 mL HCl 2 mol L ⁻¹).....	79
Figura 26. Concentração de Mo(VI) e valores de salinidade ao longo do percurso da expedição.....	81

Lista de Tabelas

Tabela 1. Valores limites de metais pesados para fertilizantes minerais mistos e complexos com garantia de macronutrientes primários e micronutrientes.....	6
Tabela 2. Parâmetros utilizados na determinação de Cd(II) e Pb(II) em fertilizantes minerais usando o eletrodo Bi-SPE/SWCNT-COOH.....	33
Tabela 3. Determinação de Cd(II) e Pb(II) em amostras de Material de Referência Certificado (MRC) – NIST 695 (fator de diluição 100, $n=6$) utilizando eletrodo Bi-SPE/SWCNT-COOH. E_{dep} : -1,35 V; t_{dep} : 150 s para Pb(II) e t_{dep} : 350 s para Cd(II).....	41
Tabela 4. Resultados de recuperação de Cd(II) em amostras reais fortificadas com concentrações de 5,6 $\mu\text{g L}^{-1}$, 11,3 $\mu\text{g L}^{-1}$, 22,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 44,8 $\mu\text{g L}^{-1}$	42
Tabela 5. Resultados de recuperação de Pb(II) em amostras reais fortificadas com concentrações de 5,6 $\mu\text{g L}^{-1}$, 11,3 $\mu\text{g L}^{-1}$, 22,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 44,8 $\mu\text{g L}^{-1}$	42
Tabela 6. Resultado da determinação de Cd(II) e Pb(II) em amostras reais de fertilizantes minerais usando o eletrodo Bi-SPE/SWCNT-COOH.....	43
Tabela 7. Resultados dos testes de recuperação de Ti(IV) em amostras reais fortificadas.....	63
Tabela 8. Amostras com diferentes tamanhos de filtros da expedição M147 ($n = 3$).....	72

Símbolos e Abreviaturas

μ - força iônica

μA – micro ampere

$\mu\text{g L}^{-1}$ – micro grama por litro

μm – micro metro

AAS – espectrometria de absorção atômica

AdCSV – voltametria adsortiva de redissolução catódica

AdSV – voltametria adsortiva de redissolução

ASV – voltametria de redissolução anódica

Be - berílio

Bi(III) – bismuto(III)

Bi-SPE/SWCNT-COOH – eletrodo impresso de carbono modificado com nanotubos de carbono funcionalizados com grupos carboxílicos e formação *in situ* de filme de bismuto

Cd(II) – cádmio(II)

CNT – nanotubos de carbono

CPE – eletrodo de pasta de carbono

CV – coeficiente de variação

DHN - 2,3-dihidroxinaftaleno

DME – do inglês, *dropping mercury electrode*, eletrodo gotejante de mercúrio

DWCNT – do inglês, *double-walled carbon nanotubes*, nanotubos de carbono de parede dupla

E_{amp} – amplitude de pulso

E_{ads} – potencial de adsorção

E_{dep} – potencial de eletrodeposição

GCE – eletrodo de carbono vítreo

HCl – ácido clorídrico

HMDE – do inglês, *hanging mercury drop electrode*, eletrodo de gota pendente de mercúrio

HNO_3 – ácido nítrico

ICP-OES – espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplada

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada
KBrO₃ – bromato de potássio
kDA – kilodaltons
LFDA – Laboratório Federal de Defesa Agropecuária
LANAGRO - Laboratório Nacional Agropecuário
LD – limite de detecção
LQ – limite de quantificação
MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
mg kg⁻¹ – mini gramas por quilo
mL – mililitro
mm – milímetro
MME – do inglês, *multi-mode electrode*, eletrodo multimodo
Mo(VI) – molibdênio(VI)
MRC – material de referência certificado
mV – milivolts
MWCNT – do inglês, *multi-walled carbon nanotubes*, nanotubos de carbono de parede múltipla
N₂ – gás nitrogênio
NaClO₃ – clorato de sódio
NH₄OH – hidróxido de amônio
Pb(II) – chumbo(II)
ppb – parte por bilhão
ppt – parte por trilhão
pKA – constante ácida
psu – unidade de salinidade prática
RE – eletrodo de referência
s – segundos
SLRS-5 – material de referência certificado para metais traço em rios
SPCE – do inglês, *screen-printed carbon electrode*, eletrodo impresso de carbono
SPE – do inglês, *screen-printed electrode*, eletrodo impresso
SWCNT – do inglês, *single-walled carbon nanotubes*, nanotubos de carbono de parede única

t_{dep} – tempo de deposição

Ti(IV) – titânio(IV)

TON – nitrogênio orgânico total

v – velocidade de varredura

V - volts

V(V) – vanádio(V)

VBP – valor bruto de produção

WE – do inglês, *working electrode*, eletrodo de trabalho

Resumo

Esta dissertação apresenta dois capítulos, sendo o primeiro tratando-se do desenvolvimento de um método de voltametria de redissolução anódica para a determinação simultânea de Cd(II) e Pb(II) em fertilizantes minerais empregando-se eletrodos impressos de carbono modificados com nanotubos de carbono funcionalizados com grupos carboxílicos e formação *in situ* de filme de bismuto (Bi-SPE/SWCNT-COOH) e um potenciostato portátil. Realizou-se a otimização dos parâmetros experimentais usando-se como eletrólito suporte tampão acetato de amônio 1 mol L⁻¹ pH 4,6. A validação do método envolveu testes de recuperação em amostras fortificadas com resultados entre 85% e 98% para Cd(II) e 96% e 112% para Pb(II) e pela medida de material de referência certificado (MRC) – NIST 695. Foram calculados valores de LD de 1,0 µg L⁻¹ e LQ de 3,4 µg L⁻¹ para cádmio e LD de 0,7 µg L⁻¹ e LQ de 2,3 µg L⁻¹ para chumbo e o método foi aplicado em amostras reais. O segundo capítulo envolveu a utilização de eletrodo de gota pendente de mercúrio (do inglês *hanging mercury drop electrode*, HMDE) na determinação de Ti(IV), V(V) e Mo(VI) em amostras dos estuários dos rios Amazonas e Pará para a avaliação posterior de processos envolvendo as fontes, distribuições e fracionamento destas espécies ao longo do gradiente de salinidade da mistura estuarina. Os métodos aqui aplicados se basearam na adsorção de complexos dos metais, Ti(IV)-cupferron, V(V)-cupferron e Mo(VI)-ácido mandélico na superfície do eletrodo através da voltametria adsortiva de redissolução. Os resultados mostraram que Mo(VI) manteve um perfil conservativo de concentração, e sua concentração aumentou com a salinidade; V(V) também apresentou um perfil conservativo de concentração, mas com dados mais dispersos do que Mo(VI); já Ti(IV) mostrou uma queda acentuada da concentração nas salinidades iniciais, o que é esperado para um elemento reativo a partícula, seguido de algumas variações ao longo do estuário, devido à sua natureza não-conservativa. Além do mais, Ti(IV) dissolvido apresentou diferentes concentrações após filtração e ultrafiltração por tamanhos de poro 0,2 µm, 0,015 µm, 10 kDA e 1 kDA.

Palavras-chave: eletrodos impressos, fertilizantes minerais, cádmio, chumbo, estuários, elementos traço, titânio, vanádio, molibdênio, voltametria de redissolução, análise de traços.

Abstract

This dissertation has two chapters, the first being about the development of an anodic stripping voltammetry method for the simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II) in mineral fertilizers with screen-printed carbon electrodes modified with carboxyl functionalized single-walled carbon nanotubes and *in situ* bismuth film formation (Bi-SPE/SWCNT-COOH) and a portable potentiostat. Experimental parameters optimization was performed in ammonium acetate buffer 1 mol L⁻¹ pH 4,6 as the support electrolyte. Recovery tests in fortified samples were performed for the method validation with results between 85% e 98% for Cd(II) and 96% e 112% for Pb(II), recovery tests were also carried out by the measurement of certified reference material (MRC) – NIST 695. LD values of 1,0 µg L⁻¹ and LQ of 3,4 µg L⁻¹ were calculated for cadmium and LD of 0,7 µg L⁻¹ and LQ of 2,3 µg L⁻¹ for lead, the method was applied in real samples. In the second chapter the hanging mercury drop electrode (HMDE) was applied for the determination of Ti(IV), V(V) and Mo(VI) in samples from the Amazon river estuary and Pará river estuary for later evaluation of processes including sources, distribution and speciation of the these species along the salinity gradient of the estuarine mixture. The applied methods are based on the adsorption of metal complexes, Ti(IV)-cupferron, V(V)-cupferron and Mo(VI)-mandelic acid on the electrode surface through adsorptive stripping voltammetry. Results showed Mo(VI) maintained a conservative concentration profile, its concentration increases as the salinity increases; V(V) also presented a conservative concentration profile, but with more dispersed data than Mo(VI); Ti(IV) concentration showed a sharp drop in initial salinities, this is expected for a reactive particle element, it also showed small concentration variations along the estuary due to its non-conservative nature. Furthermore, dissolved Ti(IV) showed different concentrations after 0,2 µm and 0,015 µm pore size filtration and 10 kDA e 1 kDA pore size ultrafiltration.

Keywords: screen-printed electrodes, mineral fertilizers, cadmium, lead, estuary, trace elements, titanium, vanadium, molybdenum, stripping voltammetry, trace analysis.

Introdução

Metais pesados são amplamente monitorados devido a sua toxicidade, mesmo em baixas concentrações. Íons de metais tóxicos, como Cd(II) e Pb(II) apresentam propriedades neurotóxicas,¹ e são facilmente absorvidos pelo corpo humano, acumulados no meio ambiente e organismos vivos.² Esses fazem parte da composição de agroquímicos e fertilizantes, que são algumas das principais fontes antrópicas de contaminação de solos e água.^{3,4}

Para a determinação de Cd(II) e Pb(II) em fertilizantes minerais (Capítulo 1), destaca-se o uso de eletrodos impressos e potenciostato portátil, evidenciando a não necessidade do uso de mercúrio como eletrodo de trabalho em métodos voltamétricos, bem como a miniaturização da instrumentação. Os eletrodos impressos eram compostos por um substrato de cerâmica contendo conexões ligada ao arranjo de três eletrodos, contidos, no mesmo substrato. O eletrodo de trabalho foi constituído de tinta de carbono modificado com nanotubos de carbono de parede única funcionalizados com grupos carboxílicos e modificado com filme de bismuto (Bi-SPE/SWCNT-COOH), que foi eletrodepositado *in situ* com os analitos na mesma célula.

Nanotubos de carbono caracterizam-se por apresentarem boa cinética de transferência de elétrons e propriedades elétricas melhoradas,^{5,6} além disso, o uso de filmes de bismuto melhoram a sensibilidade para metais.^{7,8} Foi feito a otimização de parâmetros experimentais como potencial de eletrodeposição (E_{dep}), tempo de eletrodeposição (t_{dep}), velocidade de varredura, influência do pH, concentração de bismuto em solução e amplitude do pulso, e validação do método, pelo estudo da seletividade, linearidade, LD (limite de detecção), LQ (limite de quantificação), precisão e exatidão, com aplicação em amostras reais de fertilizantes minerais.

É conhecido que a disponibilidade de elementos traço em águas naturais, seja de origem antropogênica ou natural, pode controlar e limitar a produtividade local. Por exemplo, a deposição de metais traço reativos a partícula no chão oceânico conduz a formação de fontes minerais importantes como nódulos e crostas ferro-manganês.^{9,10} Rios estão entre os principais responsáveis pela entrada de diversos elementos traço no oceano, sendo os estuários importantes

interfaces, caracterizados por gradientes físico-químicos que controlam a distribuição destes elementos. Eles podem ser transportados por sistemas fluviais, em termos geoquímicos, nas formas particuladas, dissolvidas, coloidais ou solúveis.¹¹ A determinação de metais traço, no ambiente, é dependente da capacidade e da acessibilidade das amostragens. Monitoramentos de grande alcance, como expedições científicas, possibilitam a coleta de maior número de amostras com uma malha amostral muito ampla.

Um dos principais objetivos da expedição científica M147 (Amazon – GEOTRACES) com navio *FS Meteor* foi avaliar a entrada de metais traço (entre eles titânio, vanádio e molibdênio) no Oceano Atlântico, durante o período de alta descarga dos rios Amazonas e Pará e seus afluentes no final da estação chuvosa. O rio Amazonas descarrega aproximadamente um quinto do total global de água doce nos oceanos e, portanto, processos controlando o comportamento de metais traço ao longo do gradiente de mistura dos estuários dos rios Amazonas e Pará desempenham um papel decisivo para o fluxo fluvial destes elementos para o Oceano Atlântico. O principal tópico desta parte do trabalho (Capítulo 2) foi avaliar a distribuição e fracionamento de Ti(IV) ao longo do gradiente de salinidade nas diferentes zonas determinadas como Transecto Amazonas, sua Pluma Norte, Transecto Pará, Zona de Mangue, e algumas estações Offshore e frações filtradas (0,2 μm e 0,015 μm) e ultra ultrafiltradas (10 kDA e 1 kDA). Da mesma forma, realizou-se a determinação *on board* de V(V) e Mo(VI) ao longo do gradiente de salinidade, a bordo do navio durante a expedição. Tanto para determinação de Ti(IV), quanto para a determinação de V(V) e Mo(VI), utilizou-se a técnica de voltametria adsortiva de redissolução com pulso diferencial e o eletrodo de trabalho de gota pendente de mercúrio (HMDE), necessários para a determinação precisa e exata na faixa de ultra-traços (ppt, ng L^{-1}) e traços (ppb, $\mu\text{g L}^{-1}$), assim como para possibilitar alta frequência analítica, já que foram analisadas centenas de amostras.

O uso da voltametria de redissolução, uma técnica analítica que apresenta alta sensibilidade para metais através de um processo de pré-concentração dos analitos na superfície de eletrodos, aliado ao eletrodo HMDE na determinação de metais traço em águas estuarinas apresentou grande aplicabilidade devido as vantagens do eletrodo de mercúrio, que melhorou a sensibilidade em matrizes

salinas.¹² Este eletrodo possui uma superfície lisa e renovável entre cada medida,¹³ o que possibilita medidas com alta frequência analítica.

Na análise de elementos traço em águas estuarinas e de metais pesados em fertilizantes minerais, a voltametria busca a otimização e simplificação pelo desenvolvimento de métodos sensíveis, com rapidez de análise, precisão, exatidão e portabilidade. Também há a necessidade do monitoramento de contaminantes como Cd(II) e Pb(II) em fertilizantes minerais por serem metais pesados que podem sofrer acumulação em solos e em plantas, além de serem transferidos através de cadeias alimentares.¹⁴⁻¹⁶ A importância do estudo de elementos traço como Ti(IV), V(V) e Mo(VI) em estuários ocorre pois os rios são os responsáveis pela entrada destes elementos na água do mar. Os estuários são interfaces que contêm um gradiente de salinidade, que podem ter a influência de minerais rochosos e atividades antrópicas como a indústria e agropecuária,¹⁷ de forma que os elementos podem estar nas formas dissolvidas, coloidais e particuladas.

A aplicação da voltametria na determinação de espécies metálicas em diversas matrizes empregando-se diferentes eletrodos de trabalho mostra a aplicabilidade que as técnicas voltamétricas oferecem. Desde o uso do eletrodo de gota pendente de mercúrio até eletrodos sólidos como eletrodo de carbono vítreo, eletrodos de pasta de carbono, microeletrodos e os eletrodos impressos, que possuem um substrato contendo o eletrodo de trabalho, o de referência e contra eletrodo, são ferramentas úteis no monitoramento de metais pesados e elementos traço em matrizes de relevância ambiental.

Neste trabalho, realizou-se o desenvolvimento e a aplicação de métodos voltamétricos, que se mostraram alternativas eficientes para o estudo de diferentes analitos em dois tipos de matrizes ambientais, fertilizantes e águas estuarinas, com amplo intervalo de salinidades. Os métodos escolhidos apresentaram pouca ou nenhuma interferência devido ao meio salino e à matéria orgânica,¹² limites de detecção e quantificação muito baixos, excelente exatidão e precisão, portabilidade e baixo custo referente a determinação, aquisição e manutenção dos materiais. Além do mais, o pré-tratamento das amostras simples e a inexistente pré-concentração *outlying* dos analitos, bem como a não

necessidade da separação da matriz, fizeram dos métodos propostos alternativas rápidas e não sujeitas a contaminação externa.

CAPÍTULO 1

Determinação de Cd(II) e Pb(II) em fertilizantes minerais por voltametria de redissolução com pulso diferencial

1. Revisão Bibliográfica

1.1 Contaminantes cádmio e chumbo em fertilizantes minerais

Os fertilizantes são compostos químicos empregados na agricultura para aumentar o crescimento de plantas, podendo ser orgânicos (compostos de matéria orgânica) ou inorgânicos (feitos de compostos químicos inorgânicos e minerais). Suas fontes compreendem depósitos de minerais, compostagem e produção sintética. O uso de fertilizantes tem como objetivo fornecer, em diferentes proporções, os três principais nutrientes das plantas (N, K e P), seus nutrientes secundários (Ca, S, Mg) e micronutrientes como B, Cl, Mn, Fe, Cu e Mo.¹⁸

A agricultura possui um papel importante na sociedade moderna. O cultivo de plantas, com o objetivo de obter diversos produtos, principalmente na área de alimentos, é essencial para o abastecimento da população mundial e se encontra em papel de destaque na economia brasileira.¹⁹ De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) a agricultura obteve um Valor Bruto de Produção (VBP) na safra de 2018 de R\$ 383,97 bilhões e na safra de 2019 de R\$ 372,07 bilhões. Os principais estados produtores de grãos em 2019 foram Mato Grosso com 63,4 milhões de toneladas, seguido do Paraná com 37,9 milhões de toneladas e o Rio Grande do Sul com 35,0 milhões de toneladas.

No entanto, a aplicação de fertilizantes fosforados pode ser um fator decisivo na presença de elementos traço como arsênio, cádmio e chumbo em lavouras, metais esses que possuem grande potencial de acumulação no solo e que são conhecidos por serem transferidos através da cadeia alimentar.¹⁴ Na legislação brasileira, o MAPA estabelece, através da Instrução Normativa SDA nº 27, de 5 de junho de 2006, as concentrações máximas permitidas em fertilizantes de agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas,

metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas. Em relação aos metais pesados, os limites máximos de metais pesados tóxicos permitidos em fertilizantes minerais que contenham o nutriente fósforo e/ou micronutrientes com fósforo, são apresentados na tabela 1:

Tabela 1. Valores limites de metais pesados para fertilizantes minerais mistos e complexos com garantia de macronutrientes primários e micronutrientes.

Metal pesado	Valor permitido na massa total do fertilizante
Arsênio (As)	250 mg kg ⁻¹
Cádmio (Cd)	57 mg kg ⁻¹
Chumbo (Pb)	1000 mg kg ⁻¹

A contaminação por metais pesados através dos alimentos é uma preocupação mundial. Devido a isso, a produção agrícola e a fabricação de alimentos são processos constantemente monitorados, já que a introdução destes elementos na lavoura advém, em grande parte, pelo uso de fertilizantes.¹⁵ A acumulação de elementos como cádmio, cobre, chumbo, cromo e mercúrio em solos é um cuidado na agricultura pois pode ocasionar contaminação na lavoura e no crescimento de plantas, além da presença destes metais nos alimentos produzidos.¹⁶ Dessa forma, a presença destes metais em fertilizantes tem sido extensivamente estudada.^{3,14-16,20,21}

Metais pesados ocorrem naturalmente em rochas sendo que a composição e a concentração destes elementos dependerá do tipo de rocha, das condições ambientais e da sua localização.¹⁶ As rochas fosfóricas são os principais materiais de partida para a produção de fertilizantes fosforados.¹⁴ Os minérios de rochas fosfóricas também possuem vários outros tipos de metais e estes elementos podem ser transferidos para fertilizantes fosforados durante o processo de produção, que depois serão usados nas lavouras.¹⁵

Com relação à toxicidade do cádmio, o elemento é considerado um elemento tóxico que causa preocupação ambiental com alto potencial de risco à saúde humana. A exposição pode ocorrer por via respiratória ou pelo trato

gastrointestinal, através do consumo de cigarro ou pela ingestão de comida contaminada, ou seja, o contaminante está presente na cadeia alimentar. Os rins são os principais órgãos afetados pelo cádmio.^{22,23} Além disso, ele pode afetar o sistema respiratório, cardiovascular e é cancerígeno. Cádmio ocorre naturalmente na crosta terrestre em rochas e pode ser adicionado ao solo e plantas por meios naturais como a atividade vulcânica e/ou por contaminação antrópica, como na combustão de combustíveis fósseis e o uso de fertilizantes fosforados.²⁰

O chumbo é um elemento considerado tóxico reconhecido como um risco para a saúde pública até mesmo em países desenvolvidos. A acumulação do metal em solos e plantas ocorre por contaminação antrópica como a atividade industrial e a agricultura com o uso de fertilizantes minerais.²⁴ Flora et al.²⁵ publicaram uma revisão onde mostram que a contaminação por chumbo afeta principalmente o sistema nervoso,²⁶ além de causar danos no sistema hepático, produzir disfunções renais,²⁷ danos no sistema cardiovascular e hipertensão,²⁸ problemas de reprodução e acumulação nos ossos.^{29,30}

1.2 Técnicas de referência na determinação de Cd(II) e Pb(II) em fertilizantes minerais

Segundo o MAPA, os métodos analíticos oficiais para a determinação de contaminantes inorgânicos cádmio e chumbo em fertilizantes são a espectrometria de absorção atômica (AAS) e a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Araujo et al.³¹ desenvolveram um método para a determinação simultânea de macronutrientes, micronutrientes e elementos traço incluindo cádmio e chumbo em fertilizantes minerais utilizando ICP-OES. A determinação de cádmio em solos contaminados pelo uso de fertilizantes foi realizada usando a técnica de AAS com forno de grafite.³² De forma análoga, cádmio e chumbo foram determinados em estrume de gado por AAS com forno de grafite.³³ Os métodos oficiais são altamente difundidos na determinação destes contaminantes, no entanto, estes métodos apresentam algumas desvantagens como o custo elevado do equipamento, manutenção e

operação de acessórios, além do alto consumo de gases como argônio e acetileno de alta pureza.

Diante disso, a proposta de novos métodos analíticos com sensibilidade comparável aos métodos de referências são alternativas eficientes na determinação e monitoramento de elementos traço em fertilizantes minerais. Nesse contexto, os métodos voltamétricos de redissolução e de pulso se destacam, na sensibilidade, precisão e exatidão, bem como no custo relacionado ao seu uso. Aliado a isso, a possibilidade de efetuar a medida *in situ* fora de um laboratório centralizado, através do desenvolvimento de métodos analíticos usando eletrodos impressos e potenciostatos portáteis, evitam a etapa de transporte de amostras e possibilitam a realização da medida em menor tempo.

1.3 Eletrodos Impressos

As pesquisas em química analítica buscam a expansão de métodos analíticos através de novas metodologias que estejam dentro de um escopo de determinadas características. No âmbito da área ambiental, químicos analíticos buscam superar desafios no desenvolvimento de métodos que sejam capazes de prover um monitoramento em tempo real de poluentes, possuam um resultado rápido e permitam análises *in situ*, medidas realizadas na amostra de forma direta e que estejam de acordo com conceitos de química verde. Neste contexto, dispositivos eletroquímicos destacam-se como ferramentas úteis que atendem a essas demandas e demonstram resultados sensíveis e seletivos, além de serem baratos e ocuparem pouco espaço.^{7,34,35}

A busca por novos eletrodos de trabalho sólidos é tema de diversos grupos de pesquisa, que procuram novos materiais que apresentem capacidade para serem modificados e produzidos em diversos formatos e tamanhos. Isso ocorre, pois o eletrodo HMDE, apesar de suas inúmeras vantagens como a reprodutibilidade, superfície lisa e uniforme a cada gota, elevado sobrepotencial de redução do hidrogênio, ampla faixa negativa de potencial e elevada frequência analítica, tem como principal desvantagem a toxicidade do próprio elemento.¹³

Dentre as ferramentas eletroanalíticas, se destacam os eletrodos impressos (*screen printed electrodes*, SPE), que são pequenos sensores analíticos contendo um arranjo com três eletrodos (eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e o contra-eletrodo, também chamado de eletrodo auxiliar) combinados em um único substrato. A figura 1 mostra um eletrodo impresso comercial em um substrato de cerâmica. SPEs são dispositivos poderosos em análises ambientais que agregam todas as vantagens de um sensor e que possuem grande aplicabilidade, pois o WE pode ser construído de diversos materiais e ainda ter a sua superfície modificada. Quando aliado a métodos de redissolução, SPEs são uma alternativa eficaz no monitoramento ambiental. Geralmente, o eletrodo de referência é um *quasi*-eletrodo de prata e tinta de carbono, é usada como contra-eletrodo.

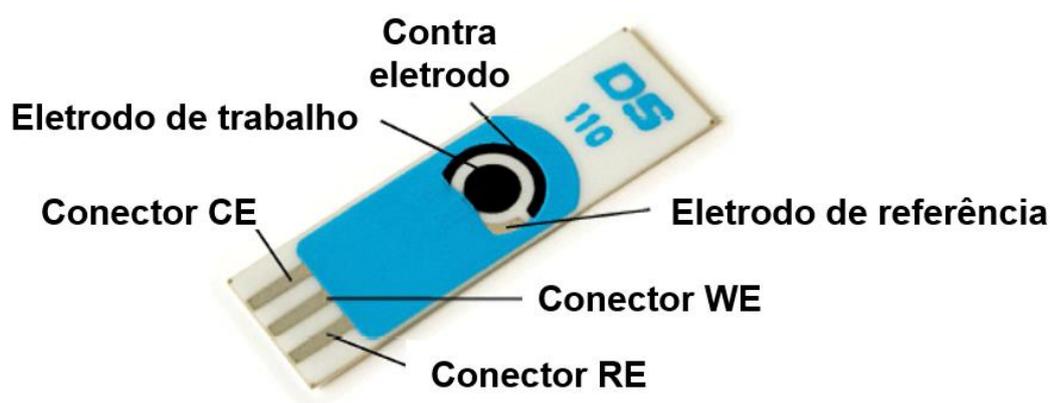


Figura 1. Eletrodo impresso comercial. Incluindo o eletrodo de trabalho, contra-eletrodo e o eletrodo de referência no mesmo substrato. Fonte: Metrohm DropSens.¹³⁵

Eletrodos impressos são obtidos comercialmente ou fabricados artesanalmente, possuem diferentes configurações e formatos que atendem os requisitos de análise específica.²¹ A versatilidade desses sensores surge devido às modificações que podem ser empregadas no eletrodo. A composição do material usado na fabricação pode ter a adição de substâncias como metais, enzimas, polímeros e agentes complexantes. Além disso, também há a

possibilidade de modificação da superfície do eletrodo através da deposição de substâncias como filmes de metais, polímeros e enzimas.³⁵

No eletrodo de trabalho ocorrem as reações de oxirredução e acumulação dos analitos, o eletrodo de referência mantém o potencial constante enquanto que o contra-eletrodo permite o transporte de elétrons.^{34,36} A variação do eletrodo de trabalho em tipos, tamanhos e composição influencia no processo de transferência de elétrons e desempenho do eletrodo. Dentre as substâncias utilizadas como eletrodo de trabalho, se destaca o carbono e seus alótropos, como carbono vítreo, grafeno e nanotubos de carbono. Este último é bastante utilizado devido a sua baixa corrente residual, ampla faixa de potencial e por ser composto de um material inerte.³⁴

Eletrodos impressos de carbono (SPCE) foram usados na detecção de peróxido de hidrogênio com LD de $2,28 \mu\text{mol L}^{-1}$,³⁷ na determinação de cisteína e tirosina usando voltametria de varredura linear.³⁸ Eletrodos SPCE modificados com um filme de bismuto foram usados na determinação de Pb(II) e Cd(II) em amostras de água da torneira e de solo e água contaminada.^{39,40} Eletrodos SPCE modificados com filme de ouro foram empregados na determinação de mercúrio em amostras artificiais.⁴¹

Marty et al.³⁴ publicaram uma revisão sobre o uso de SPEs, que foram utilizados em testes de qualidade de água como sensores de pH,⁴² na análises de componentes orgânicos como fenóis⁴³ e no uso como biosensores na detecção de pesticidas,⁴⁴ na detecção de contaminantes inorgânicos como mercúrio⁴⁵ e cádmio,⁴⁶ no monitoramento de gases poluentes⁴⁷ e na detecção de bactérias em água da torneira e de rio.⁴⁸

1.4 Filme de bismuto

Dentre os eletrodos impressos empregados em análises ambientais destacam-se os fabricados a base de carbono e modificados com filmes de bismuto. O bismuto é considerado um elemento que condiz com a química verde, pois possui baixa toxicidade e é usado até em formulações farmacêuticas. Além disso, ele tem a capacidade de formar ligas com metais pesados.⁴⁹ A combinação de eletrodos de carbono com filme de bismuto, juntamente com os

métodos voltamétricos de redissolução, oferecem grande vantagem na determinação de metais pesados, como melhor sensibilidade, menores limites de detecção e aumento na aplicabilidade, podendo detectar um número maior de analitos.^{7,8}

O filme de bismuto pode ser preparado de três formas (Fig. 2): na deposição *ex situ*, o SPCE é mergulhado em uma solução contendo Bi(III) e, então, é aplicado um potencial para que estes íons Bi(III) sejam reduzidos para bismuto metálico e eletrodepositados na superfície do eletrodo. Após esta etapa, o eletrodo é colocado na solução contendo os analitos. O segundo método é a deposição *in situ*, em que os íons Bi(III) são transferidos para a solução contendo os analitos e a eletrodeposição na superfície do eletrodo se dá durante a medida. O terceiro método é durante a fabricação do eletrodo impresso, onde a tinta de carbono usada na preparação do eletrodo é misturada com um sal de bismuto (ex.: óxido de bismuto, citrato de bismuto ou aluminato de bismuto).^{8,50}

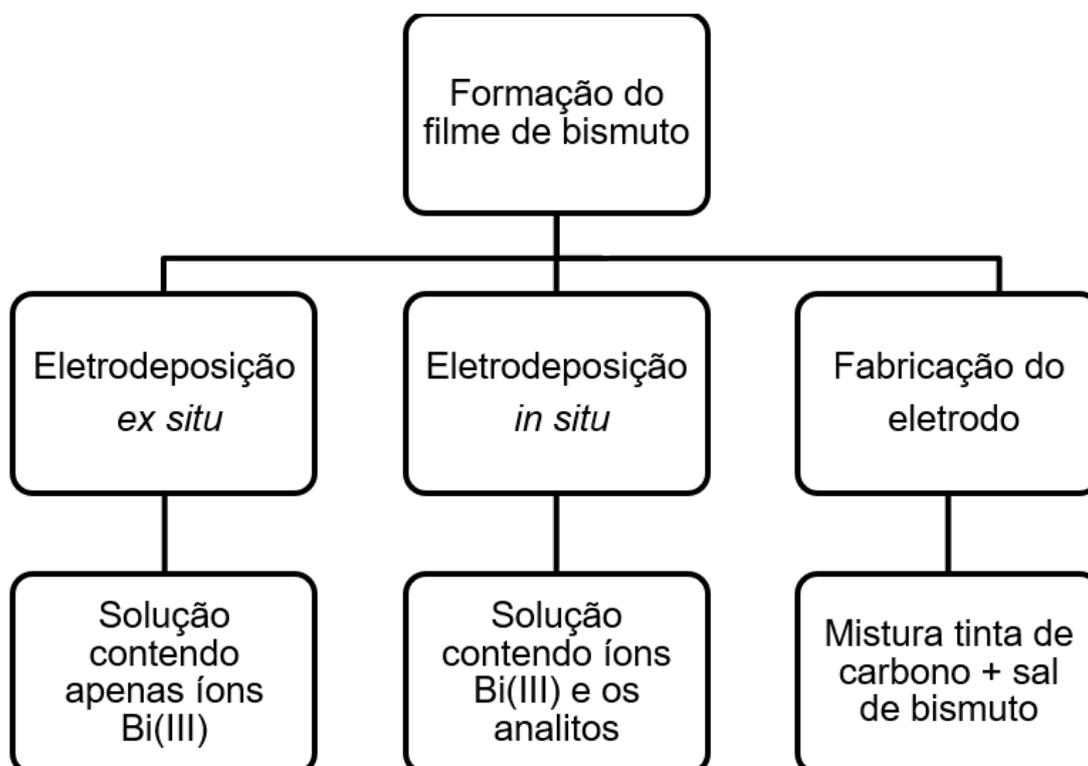


Figura 2. Métodos para formação do filme de bismuto em um eletrodo impresso de carbono.

1.5 Nanotubos de carbono

Os eletrodos de carbono são utilizados como sensores devido as suas propriedades como baixo custo, boa cinética de transferência de elétrons e biocompatibilidade. Os nanotubos de carbono (CNTs, do inglês, carbon nanotubes), um dos alótropos desse elemento, também aparecem como eletrodos devido às características já citadas do carbono, mas também por apresentarem propriedades elétricas melhoradas, rápida cinética do eletrodo e área superficial grande.⁵ Os eletrodos que contêm CNTs em sua composição geralmente apresentam melhor sensibilidade, menores LDs, e maior cinética de transferência de elétrons do que os eletrodos de carbono tradicional.⁶

Estruturalmente, CNTs podem ser descritos como uma folha de grafeno enrolada na forma de tubo. Além disso, eles são classificados de acordo o número de paredes de grafeno, existindo na forma de parede única (do inglês, *single-walled carbon nanotubes*, *SWCNTs*), parede dupla (do inglês, *double-walled carbon nanotubes*, *DWCNTs*) e parede múltipla (do inglês, *multi-walled carbon nanotubes*, *MWCNTs*). A figura 3 mostra os formatos estruturais dos nanotubos de carbono.⁵¹

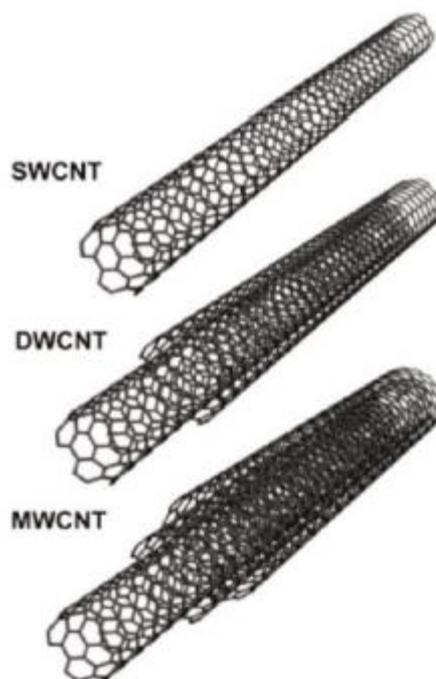


Figura 3. Estruturas dos nanotubos de carbono. SWCNT – nanotubos de carbono de parede única; DWCNT – nanotubos de carbono de parede dupla; MWCNT – nanotubos de carbono de parede múltipla. Fonte: SWAGER, 2010.⁵¹

Os nanotubos de carbono podem ser empregados como eletrodos de diferentes formas, a primeira delas sendo um eletrodo de nanotubos de carbono, ou então como uma camada de CNTs em cima de outro eletrodo.⁴⁹ CNTs são conhecidos pela sua interação com vários metais e óxido de metais e por serem funcionalizados covalentemente ou não-covalentemente, dependendo da aplicação.⁵¹

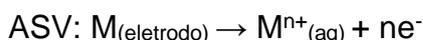
1.6 Voltametria de redissolução anódica

A voltametria de redissolução (*stripping voltammetry*) é um método eletroanalítico com alta sensibilidade que possibilita a detecção em baixas concentrações de uma variedade de metais e substâncias orgânicas. No método de voltametria de redissolução anódica (ASV, do inglês, anodic stripping

voltammetry), primeiro é realizado o processo de pré-concentração dos analitos na superfície do eletrodo:⁵²



Em seguida é feita a etapa de redissolução, onde o potencial do eletrodo de trabalho é varrido induzindo a redissolução dos analitos acumulados no eletrodo para a solução:



Na voltametria de redissolução há uma relação linear entre a atividade da substância acumulada e a concentração do analito em solução, também existe uma relação linear entre a corrente de pico do analito durante a redissolução e a atividade da substância acumulada. Desta forma, se obtém uma relação linear entre a resposta analítica e a concentração do analito. A quantidade de substância que pode ser acumulada no eletrodo é limitada pela condição de linearidade, que existe apenas enquanto não houver a saturação da superfície do eletrodo. Para evitar que ocorra esta saturação, os métodos de redissolução são aplicados apenas em análises de traços.⁵³

Na ASV a etapa de pré-concentração é realizada com a solução em agitação. O potencial de pré-concentração (E_{dep} , também chamado de potencial de deposição, ou potencial de eletrodeposição) deve ser em torno de 0,3-0,4 V mais negativo do que o potencial de pico do analito metálico, neste processo o analito é acumulado na superfície do eletrodo. Após a etapa de deposição é iniciada uma varredura no sentido positivo dos potenciais fazendo com que o analito metálico depositado seja oxidado e a corrente de pico gerada em relação a esse processo seja registrada. O voltamograma gerado transmite tanto a informação quantitativa através da altura do pico que é proporcional a concentração do analito, quanto também registra informação qualitativa, o potencial de pico de redução do metal. A quantificação na ASV é feita pelo método de adição do padrão.⁵⁴

O método de adição do padrão é escolhido para a quantificação dos analitos pois matrizes com diferentes forças iônicas entre cada medida influenciam na leitura das correntes de pico. Desta forma, em cada célula voltamétrica é feita uma nova curva de adição do padrão, a partir de adições crescentes a partir das soluções de trabalho dos analitos. Geralmente, são adicionados poucos microlitros de solução para diminuir o efeito de diluição, este efeito, mesmo que pequeno, é levado em conta no cálculo da curva de adição do padrão.

1.7 Voltametria de pulso diferencial

Nas técnicas voltamétricas de pulso, há a imposição do potencial na forma de pulsos sobre o eletrodo, o que leva a um considerável aumento na razão entre as correntes capacitativa e faradaica, ou seja, há um aumento entre a diferença entre elas, quando comparado a técnica voltamétrica de varredura linear. Isso ocorre porque a corrente faradaica diminui, pois o analito não consegue se difundir para o eletrodo de uma maneira suficientemente rápida para manter elevada a velocidade da reação, mas a corrente capacitativa diminui muito mais rapidamente, pois os íons próximos ao eletrodo redistribuem-se rapidamente. Diante disso, as técnicas pulsadas alcançam menores limites de detecção.^{53,55}

A corrente faradaica é que possui o interesse analítico, pois surge devido a reação eletroquímica dos analitos no eletrodo de trabalho. Já a corrente capacitativa interfere nas medidas, e se busca minimizar o valor dessa corrente. A corrente capacitativa ocorre devido a diferença de deslocamento de cátions e ânions durante a polarização de um eletrodo. Esse deslocamento de íons não é proveniente de reações redox.⁵⁵

Dentre as técnicas pulsadas, a voltametria de pulso diferencial se destaca pois demonstra a diminuição da corrente capacitativa. Isso é alcançado através das medidas de corrente que são feitas duas vezes, antes do pulso ser aplicado e no final do pulso.⁵³ O sucesso dessa técnica em diminuir a corrente capacitativa ocorre, pois, este parâmetro difere muito pouco entre o primeiro ponto medido e o segundo.⁵²

1.8 Determinação de Cd(II) e Pb(II) com eletrodos sólidos

A determinação de Cd(II) e Pb(II) por ASV com eletrodos sólidos é amplamente estudada com diferentes eletrodos. No início dos anos 2000, estava no começo o estudo do filme de bismuto em eletrodo de carbono vítreo (GCE) conduzido por Wang⁵⁶ procurando substituir o filme de mercúrio na determinação de metais pesados incluindo Cd(II) e Pb(II). Na determinação destes contaminantes em fertilizantes minerais, Jost et al.⁵⁷ utilizaram o GCE modificado com filme de bismuto, LD de 2,03 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd(II) e LD de 2,43 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb(II) foram calculados com 100 s de tempo de eletrodeposição. Este mesmo grupo de pesquisa também realizou a determinação voltamétrica sequencial de metais pesados incluindo Cd(II) e Pb(II) utilizando eletrodo GCE com filme de bismuto.⁵⁸ Yang et al.⁵⁹ desenvolveram um método utilizando eletrodo GCE modificado com filme de bismuto e nanopartículas de sílica mesoporosa para a determinação de Cd(II) e Pb(II) em amostras de águas naturais, esta modificação demonstrou sensibilidade e estabilidade durante as determinações, além de aumento da área superficial, LD de 0,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd(II) e LD de 0,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ foram calculados com 120 s de eletrodeposição. Xue et al.⁶⁰ utilizaram um eletrodo de bismuto caseiro (do inglês, *bismuth bulk electrode*) para a detecção de metais pesados incluindo Cd(II) e Pb(II) em água de rio, com tempo de eletrodeposição de 180 s, LD de 54 ng L^{-1} para Cd(II) e LD de 93 ng L^{-1} para Pb(II) foram calculados.

A determinação de Cd(II) e Pb(II) também é realizada por eletrodos impressos. Song et al.⁶¹ utilizaram eletrodo impresso de nanotubos de carbono de camada múltipla e quitosana modificado com nanogotículas de mercúrio para a determinação de cádmio, chumbo e cobre em água de rio, LD de 12 nmol L^{-1} para Cd(II) e LD de 23 nmol L^{-1} para Pb(II) foram calculados. Kadara et al.⁶² utilizaram um eletrodo impresso de carbono modificado com óxido de bismuto para a determinação de chumbo, cádmio e zinco em amostras artificiais, o eletrodo foi desenvolvido para a substituição do filme de mercúrio, LD de 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd(II) e LD de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb(II) foram calculados. Wang et al.⁶³ empregaram um eletrodo impresso caseiro de grafeno/líquido iônico e deposição *in situ* de filme de bismuto na determinação cádmio e chumbo em arroz, o

eletrodo apresentou grande área superficial, boa condutividade iônica e elétrica, grande janela de potencial e boa estabilidade, LD de $0,08 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cd(II) e $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ para Pb(II) foram calculados. Siangproh et al.⁶⁴ utilizaram um eletrodo impresso caseiro de carbono modificado com nafion/ líquido iônico/ grafeno e formação *in situ* de filme de bismuto para a determinação de zinco, cádmio e chumbo em água de torneira, o eletrodo demonstrou excelente condutividade e rápida cinética de transferência de elétrons, LD de $0,06 \text{ng L}^{-1}$ para Cd(II) e LD de $0,08 \text{ng L}^{-1}$ para Pb(II) foram calculados.

2. Objetivo

O objetivo deste capítulo foi o desenvolvimento de um método analítico para a determinação de Cd(II) e Pb(II) em fertilizantes minerais por voltametria de redissolução anódica utilizando eletrodos impressos de carbono modificados com nanotubos de carbono funcionalizados com grupos carboxílicos e formação *in situ* de filme de bismuto.

2.1 Objetivos específicos

- (1) Otimizar o método analítico através do estudo dos seguintes parâmetros: potencial de eletrodeposição, tempo de eletrodeposição, influência do pH, concentração de bismuto(III) em solução, velocidade de varredura e amplitude de pulso
- (2) Validar o método analítico através da avaliação das seguintes figuras de mérito: seletividade, linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, precisão e exatidão.
- (3) Aplicar o método analítico na determinação de Cd(II) e Pb(II) em amostras reais de fertilizantes minerais.

3. Materiais e métodos

3.1. Instrumentação

Voltamogramas de pulso diferencial foram registrados com um potenciostato portátil EmStat Blue da PalmSens BV (Holanda). Foram utilizados eletrodos impressos comerciais da DropSens (Espanha). Estes possuíam design de três eletrodos incluindo o eletrodo de trabalho de carbono modificado com nanotubos de carbono de camada única funcionalizados com grupos carboxílicos (diâmetro de 4mm), eletrodo de tinta de carbono como eletrodo auxiliar e um *quasi*-eletrodo de prata como eletrodo de referência.

O eletrodo impresso possuía um substrato de cerâmica com dimensões de 33 mm de altura, 10 mm de comprimento e 0,5 mm de espessura. Os contatos elétricos do eletrodo eram feitos de prata. As medidas voltamétricas foram realizadas em frascos de polipropileno de 30 mL. Os frascos utilizados nas medidas foram previamente mantidos em solução de descontaminação para materiais plásticos de HNO₃ 10% (v/v) em etanol diluído (50% etanol e 50% água) por 48 horas e, antes do uso, foram lavados com água ultrapura proveniente de um sistema Mili-Q (Millipore, Bedford, EUA). As medidas de pH foram feitas em um pHmetro portátil da Kasvi (Paraná, Brazil).

3.2 Reagentes e soluções

A solução de descontaminação para frascos de polipropileno (15 e 50 mL) e matérias plásticos em geral foi HNO₃ 10% (v/v) em etanol diluído (50% e 50% água). A solução de descontaminação para vidrarias foi HNO₃ 1% (v/v) em água. Foram preparados 8 L de solução para materiais plásticos e 4 L de solução para vidrarias a cada 6 meses. Antes de entrar em contato com solução de descontaminação, os materiais usados foram lavados três vezes com água ultrapura. Os frascos foram preenchidos com a respectiva solução de descontaminação por 48 horas, e os demais materiais, mergulhados em um recipiente grande com a solução de descontaminação adequada para o seu material. Após esse período, se retirava a solução dos frascos e os matérias das

soluções para serem enxaguados três vezes com água ultrapura e deixados para secar.

As soluções estoque de Cd(II) e Pb(II) de 1000 mg kg^{-1} eram de grau analítico obtidos da Merck (Darmstadt, Alemanha) e Sigma Aldrich (San Luis, Estados Unidos). A solução padrão de trabalho de Cd(II) $10 \mu\text{g L}^{-1}$ foi preparada pela diluição apropriada da solução padrão estoque de Cd(II) 1000 mg kg^{-1} em 20 mL de água ultrapura e acidificada com HCl $0,010 \text{ mol L}^{-1}$. A solução padrão de trabalho de Pb(II) $10 \mu\text{g L}^{-1}$ foi preparada pela diluição apropriada da solução padrão estoque de Pb(II) 1000 mg kg^{-1} em 20 mL de água ultrapura e acidificada com HCl $0,010 \text{ mol L}^{-1}$.

A solução padrão intermediária de bismuto(III) 1000 mg kg^{-1} foi preparada pela dissolução de 42 mg do sal de subnitrito de bismuto ($\text{Bi}_5(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4$) em 30 mL de água ultrapura e acidificada com HCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$. A solução padrão de trabalho de bismuto(III) 100 mg L^{-1} foi preparada pela diluição apropriada da solução padrão intermediária de Bi(III) 1000 mg kg^{-1} em 20 mL de água ultrapura e acidificada com HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

3.3 Amostras de fertilizantes minerais

Foram utilizadas amostras de fertilizantes comerciais e amostras certificadas (material de referência MRC NIST 695). As amostras foram cedidas pelo Laboratório Nacional Agropecuário (LANAGRO) de Porto Alegre. O preparo das amostras de fertilizantes consistiu na dissolução com HCl diluído, de acordo com o Manual de Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes e Corretivos (MAPA) nº 03/2015. Preparo: pesou-se 1 g de amostra, previamente moída e passada por uma peneira de 0,425 mm, adicionou-se 10 mL de HCl concentrado e a solução foi colocada sobre uma chapa de aquecimento onde se manteve até secar. Em seguida, adicionou-se 20 mL de solução HCl 1:5 (HCl:água ultrapura) ao frasco e a solução foi fervida por 10 minutos. Depois desse período, esperou-se o resfriamento da solução, que foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 100 mL e completada com água ultrapura. Para o branco das amostras, realizou-se as mesmas etapas da dissolução com HCl diluído na ausência de amostra.

3.4 Procedimento analítico

Na determinação simultânea de Cd(II) e Pb(II) em amostras de fertilizantes minerais, o seguinte procedimento foi realizado: adicionou-se à célula voltamétrica 20 mL de água ultrapura, 100 μ L de amostra da solução de fertilizante previamente dissolvida, 5 mL de tampão acetato de amônio 1 mol L⁻¹ pH 4,6 e 250 μ L de solução de Bi(III) na concentração de 100 mg L⁻¹. Após o preparo da célula, realizou-se a etapa de eletrodeposição em potencial -1,35 V (E_{dep}) por 150 s (t_{dep}). Após 10 s de equilíbrio, foi feita a varredura do potencial na janela de -1,35 V até 0,3 V na velocidade de 0,1 V s⁻¹ com amplitude de pulso de 0,08 V. O método de adição do padrão foi usado para a quantificação de Cd(II) e Pb(II), partindo da adição de 25 μ L dos padrões de trabalho na concentração de 10 mg L⁻¹ de Cd(II) e Pb (II) na célula voltamétrica três vezes e registrado cada voltamograma três vezes (em triplicata). Uma etapa de limpeza foi realizada após cada determinação para a remoção de resíduos dos metais da superfície do eletrodo tornando o potencial constante em 0,3 V por 30 s.

4. Resultados e discussão

4.1 Otimização do método analítico na determinação de Cd(II) e Pb(II)

Para a definição dos melhores parâmetros analíticos neste método de determinação simultânea, foi efetuada uma avaliação dos fatores experimentais. Foram avaliados o potencial de eletrodeposição (E_{dep}), tempo de eletrodeposição (t_{dep}), influência do pH, concentração de bismuto(III) em solução, velocidade de varredura (v), e amplitude de pulso (E_{amp}). Na etapa de validação, foram analisados a seletividade, linearidade, LD, LQ, precisão e exatidão.

4.1.1 Potencial de eletrodeposição

Variou-se o potencial de eletrodeposição (E_{dep}) para avaliar sua influência nas correntes de pico para Cd(II) e Pb(II). O melhor potencial de eletrodeposição foi verificado para a determinação simultânea de Cd(II) e Pb(II) em uma célula voltamétrica contendo 20 mL de água ultrapura, 100 μ L de amostra da solução de fertilizante previamente dissolvida, 5 mL de tampão acetato de amônio 1 mol L^{-1} pH 4,6, 250 μ L de solução de Bi(III) na concentração de 100 mg L^{-1} (980 μ g L^{-1} na célula voltamétrica) e 120 μ L das soluções de trabalho de Cd(II) e Pb(II) nas concentrações de 10 mg L^{-1} (46 μ g L^{-1} de Cd(II) e Pb(II) na célula voltamétrica) e mantendo-se os outros parâmetros constantes (t_{dep} , v , E_{amp}). Foram realizadas medidas em triplicata variando o potencial de -1,5 V até -1,05 V com incrementos de 0,05 V. O resultado do estudo do potencial de eletrodeposição pode ser visto na figura 4. Examinando a figura da direita para a esquerda, observamos que há um aumento da corrente para os analitos até o potencial de -1,35 V, alcançando o maior valor de corrente. Os sinais voltamétricos aumentam quando um potencial mais negativo é usado na etapa de eletrodeposição, pois reações redox de muitos íons são controladas cineticamente e, para aumentar a velocidade dessas reações, a eletrodeposição é feita em potencial de sobretensão (mais negativo que o potencial de pico do analito).⁵³ Em potenciais mais negativos do que -1,35 V se observou a reação

de redução de íons hidrogênio na superfície do eletrodo, diminuindo a resposta analítica. Desta forma, o potencial escolhido foi de -1,35 V.

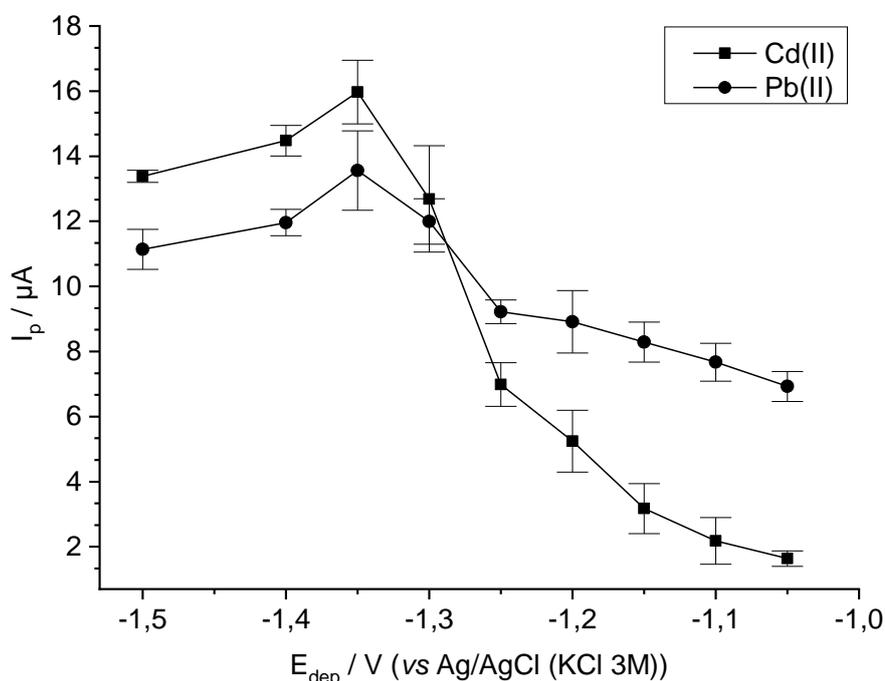


Figura 4. Estudo do potencial de eletrodeposição na corrente de pico de Cd(II) e Pb(II) ($n = 3$). t_{dep} : 120 s; v : 0,08 V s⁻¹. Célula voltamétrica: 20 mL de água ultrapura, 100 μL de amostra da solução de fertilizante previamente dissolvida, 5 mL de tampão acetato de amônio 1 mol L⁻¹ pH 4,6, 250 μL de solução de Bi(III) na concentração de 100 mg L⁻¹ (980 μg L⁻¹ na célula voltamétrica) e 120 μL das soluções de trabalho de Cd(II) e Pb(II) nas concentrações de 10 mg L⁻¹ (46 μg L⁻¹ de Cd(II) e Pb(II) na célula voltamétrica).

4.1.2 Tempo de eletrodeposição

O tempo de eletrodeposição (t_{dep}) foi averiguado na determinação simultânea de Cd(II) e Pb(II) em uma célula voltamétrica contendo 20 mL de água ultrapura, 100 μL de amostra da solução de fertilizante previamente dissolvida, 5 mL de tampão acetato de amônio 1 mol L⁻¹ pH 4,6, 250 μL de solução de Bi(III) na concentração de 100 mg L⁻¹ (980 μg L⁻¹ na célula voltamétrica) e 120 μL das soluções de trabalho de Cd(II) e Pb(II) nas

concentrações de 10 mg L^{-1} ($46 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd(II) e Pb(II) na célula voltamétrica) e mantendo-se os outros parâmetros constantes (E_{dep} , v , E_{amp}). O estudo foi realizado com medidas em triplicata variando o t_{dep} de 40 s até 340 s, com intervalos de 20 s entre 40 s e 180 s e intervalos de 40 s entre 180 s e 340 s. Os resultados da variação do tempo de eletrodeposição podem ser visto na figura 5. De 40 s até 100 s observa-se um pequeno aumento das correntes de pico e, a partir de 120 s, nota-se um grande aumento nas correntes de picos dos analitos, até alcançar um limite em 320 s, a partir do qual, ocorreu, inclusive, um decréscimo das correntes. O limite ocorreu pois há a saturação da superfície do eletrodo. Para a análise em amostras reais, foi escolhido o tempo de 150 s, que possibilitou a determinação de Cd(II) e Pb(II) no nível de concentração de $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e as adições dos padrões. Além disso, o tempo de 150 s foi escolhido tomando em conta a vida útil do eletrodo impresso, pois quanto maior o tempo de eletrodeposição, menos varreduras poderiam ser feitas devido a tinta de carbono do contraeletrodo, que começava a se desfazer do substrato, e tomando em conta o tempo de análise, pois as medidas eram feitas em triplicata com 3 adições crescentes dos analitos para a construção da curva de adição do padrão em cada célula voltamétrica.

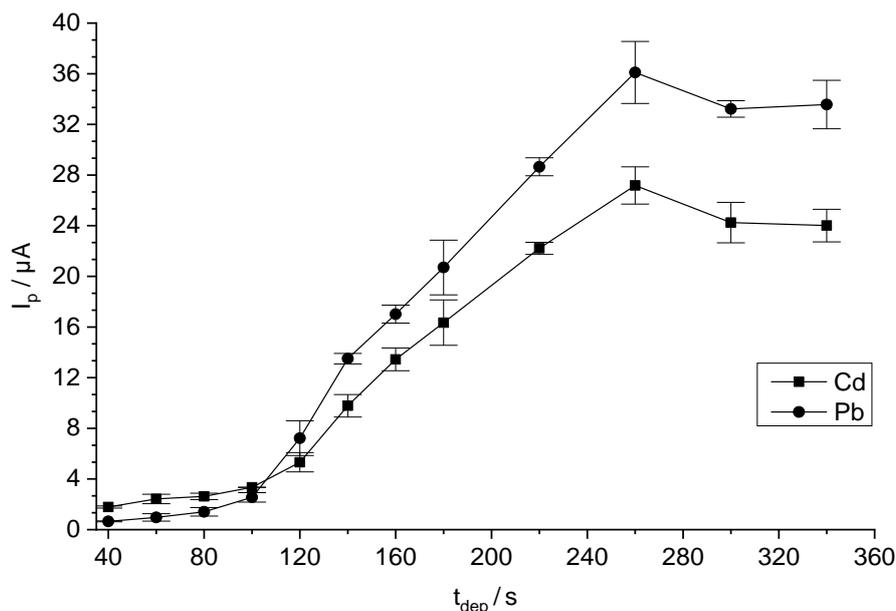


Figura 5. Estudo do tempo de eletrodeposição na corrente de pico de de Cd(II) e Pb(II) ($n = 3$). E_{dep} : -1,35 V; v : 0,1 V s⁻¹. Célula voltamétrica: 20 mL de água ultrapura, 100 µL de amostra da solução de fertilizante previamente dissolvida, 5 mL de tampão acetato de amônio 1 mol L⁻¹ pH 4,6, 250 µL de solução de Bi(III) na concentração de 100 mg L⁻¹ (980 µg L⁻¹ na célula voltamétrica) e 120 µL das soluções de trabalho de Cd(II) e Pb(II) nas concentrações de 10 mg L⁻¹ (46 µg L⁻¹ de Cd(II) e Pb(II) na célula voltamétrica).

4.1.3 Estudo do pH

Realizou-se a avaliação do pH ideal na determinação simultânea de Cd(II) e Pb(II) em uma célula voltamétrica contendo 20 mL de água ultrapura, 100 µL de amostra da solução de fertilizante previamente dissolvida, 250 µL de solução de Bi(III) na concentração de 100 mg L⁻¹ (980 µg L⁻¹ na célula) e 120 µL das soluções de trabalho de Cd(II) e Pb(II) nas concentrações de 10 mg L⁻¹ (46 µg L⁻¹ de Cd(II) e Pb(II) na célula) e diferentes quantidades de eletrólitos HCl 0,1 mol L⁻¹ e NH₄OH 0,1 mol L⁻¹ e mantendo-se os outros parâmetros constantes (E_{dep} , t_{dep} , v , E_{amp}). Foram realizadas medidas em triplicata nos seguintes pH: 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 6,5; 7,0; 7,5. Os resultados são apresenados na figura 6. Em pH 2, observou-se a maior corrente de pico para Pb(II), no entanto,

não se trata do pH ideal para a determinação de Cd(II). Conforme se aumentou o pH até 4,5, percebeu-se a diminuição da corrente de Pb(II) e o aumento da corrente de Cd(II), alcançando-se o pH ideal para a determinação simultânea. Em valores maiores de pH a corrente de ambos os analitos diminuiu, com exceção do pH 5,5 que apresentou um pequeno acréscimo para Cd(II). Em pH mais altos, as correntes de pico diminuíram devido à hidrólise do bismuto(III), segundo a reação $\text{BiCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BiOCl} + 2\text{HCl}$. Dessa forma, a faixa de pH para condição de compromisso escolhida na determinação simultânea de Cd(II) e Pb(II) foi de 4,5 – 5,5.

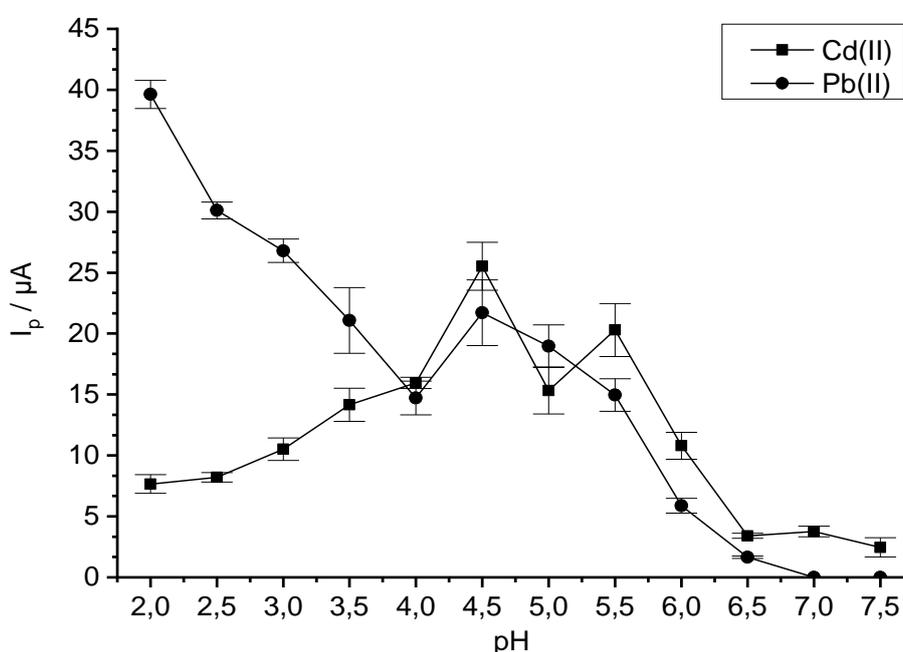


Figura 6. Estudo do pH na corrente de pico de Cd(II) e Pb(II) ($n = 3$). E_{dep} : -1,35 V; t_{dep} : 120 s. Célula voltamétrica: 20 mL de água ultrapura, 100 μL de amostra da solução de fertilizante previamente dissolvida, 250 μL de solução de Bi(III) na concentração de 100 mg L^{-1} (980 $\mu\text{g L}^{-1}$ na célula voltamétrica) e 120 μL das soluções de trabalho de Cd(II) e Pb(II) nas concentrações de 10 mg L^{-1} (46 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd(II) e Pb(II) na célula voltamétrica).

4.1.4 Concentração de Bi(III)

Realizou-se a variação da concentração de Bi(III) para a posterior formação *in situ* do filme de bismuto em uma célula voltamétrica contendo 20 mL de água ultrapura, 100 μL de amostra da solução de fertilizante previamente dissolvida, 5 mL de tampão acetato de amônio 1 mol L^{-1} pH 4,6 e 120 μL das soluções de trabalho de Cd(II) e Pb(II) nas concentrações de 10 mg L^{-1} ($46 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd(II) e Pb(II) na célula voltamétrica), mantendo-se os outros parâmetros constantes (E_{dep} , t_{dep} , v , E_{amp}). As seguintes concentrações de Bi(III) foram avaliadas em triplicata: 0; $197 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, $393 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, $588 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, $783 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, $977 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, $1170 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, $1362 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, $1554 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, $1745 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $1935 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. A avaliação da concentração de Bi(III) na formação *in situ* do filme é mostrada na figura 7. Iniciou-se o estudo sem a presença de bismuto, com posterior adições até a concentração de $1935 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Bi(III) na célula. Vendo o gráfico nota-se que, em baixas concentrações de Bi(III), as correntes de pico dos analitos estavam baixas e, a partir de $400 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Bi(III), houve um aumento nas correntes de Cd(II) e Pb(II) até a concentração de $980 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Após esta concentração, o aumento de Bi(III) na célula diminuiu a corrente de pico de Cd(II) enquanto que a corrente de pico de Pb(II) sofreu um pequeno aumento e, posteriormente, começou a diminuir. Assim, a concentração escolhida de Bi(III) foi de $980 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

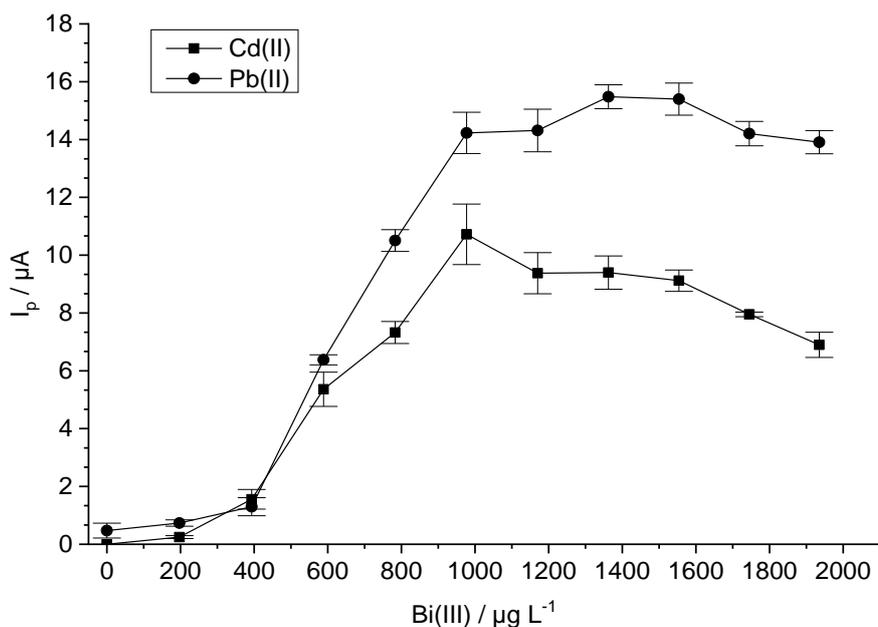


Figura 7. Estudo da concentração de bismuto na corrente de pico de Cd(II) e Pb(II) ($n = 3$). E_{dep} : -1,35 V; t_{dep} : 120 s. Célula voltamétrica: 20 mL de água ultrapura, 100 μL de amostra da solução de fertilizante previamente dissolvida, 5 mL de tampão acetato de amônio 1 mol L^{-1} pH 4,6 e 120 μL das soluções de trabalho de Cd(II) e Pb(II) nas concentrações de 10 mg L^{-1} (46 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd(II) e Pb(II) na célula voltamétrica).

4.1.5 Velocidade de varredura

A velocidade de varredura foi averiguada na determinação simultânea de Cd(II) e Pb(II) em uma célula voltamétrica contendo 20 mL de água ultrapura, 100 μL de amostra da solução de fertilizante previamente dissolvida, 5 mL de tampão acetato de amônio 1 mol L^{-1} pH 4,6, 250 μL de solução de Bi(III) na concentração de 100 mg L^{-1} (980 $\mu\text{g L}^{-1}$ na célula voltamétrica) e 120 μL das soluções de trabalho de Cd(II) e Pb(II) nas concentrações de 10 mg L^{-1} (46 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd(II) e Pb(II) na célula voltamétrica), mantendo-se os outros parâmetros constantes (E_{dep} , t_{dep} , E_{amp}). O estudo foi realizado com medidas em triplicata variando a velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} até 120 mV s^{-1} com incrementos de 10 mV s^{-1} (Fig. 8). Para ambos analitos a corrente de pico aumentou com a velocidade de varredura até 100 mV s^{-1} . Em velocidades de varredura mais altas,

há um decréscimo da corrente de pico de ambos os analitos, e, desta forma, 100 mV s^{-1} foi escolhida como a ideal. Se a cinética da reação com o eletrodo for favorável, com uma troca de elétrons rápida, ou seja, um processo reversível eletroquimicamente, correntes de pico maiores são alcançadas com maiores velocidades de varredura (100 mV s^{-1}), pois a cinética da reação é favorecida. Com a troca de elétrons rápida, uma maior velocidade de varredura pode ser usada pois impede que os analitos se difundam do eletrodo para a camada de difusão e de lá para o seio da solução.⁶⁶ No entanto, o limite foi 100 mV s^{-1} , a partir da qual, verificou-se uma queda na corrente, bem como na resolução dos picos.

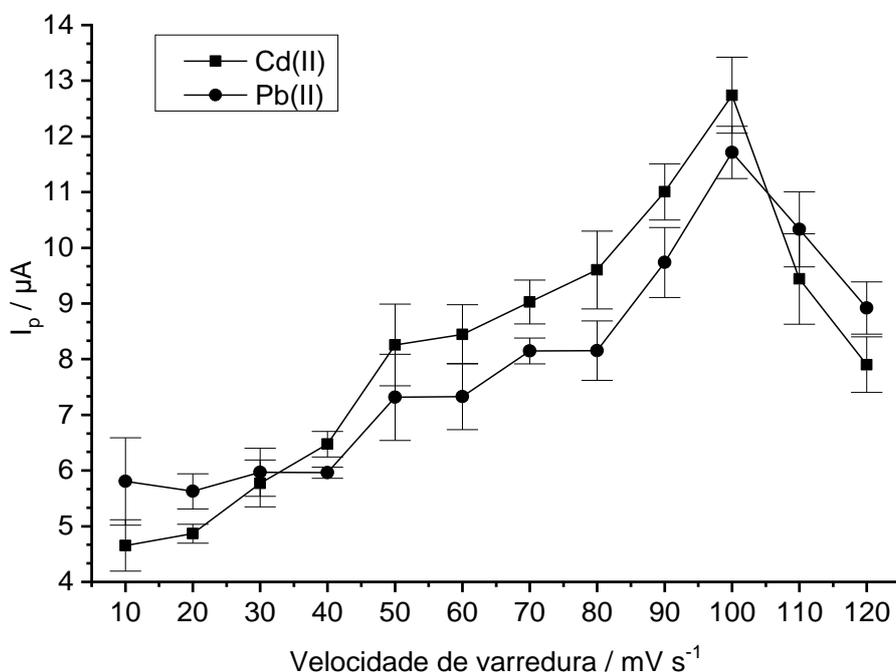


Figura 8. Estudo da velocidade de varredura na corrente de pico de Cd(II) e Pb(II) ($n = 3$). E_{dep} : $-1,35 \text{ V}$; t_{dep} : 120 s. Célula voltamétrica: 20 mL de água ultrapura, 100 μL de amostra da solução de fertilizante previamente dissolvida, 5 mL de tampão acetato de amônio 1 mol L^{-1} pH 4,6, 250 μL de solução de Bi(III) na concentração de 100 mg L^{-1} ($980 \mu\text{g L}^{-1}$ na célula voltamétrica) e 120 μL das soluções de trabalho de Cd(II) e Pb(II) nas concentrações de 10 mg L^{-1} ($46 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd(II) e Pb(II) na célula voltamétrica).

4.1.6 Amplitude de pulso

O estudo da amplitude de pulso na determinação simultânea de Cd(II) e Pb(II) foi realizado em uma célula voltamétrica contendo 20 mL de água ultrapura, 100 μL de amostra da solução de fertilizante previamente dissolvida, 5 mL de tampão acetato de amônio 1 mol L^{-1} pH 4,6, 250 μL de solução de Bi(III) na concentração de 100 mg L^{-1} (980 $\mu\text{g L}^{-1}$ na célula voltamétrica) e 120 μL das soluções de trabalho de Cd(II) e Pb(II) nas concentrações de 10 mg L^{-1} (46 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd(II) e Pb(II) na célula voltamétrica), mantendo-se os outros parâmetros constantes (E_{dep} , t_{dep} , v) com medidas feitas em triplicata e variando-se a amplitude de 10 a 100 mV em intervalos de 10 mV. O estudo da amplitude pode ser visto na figura 9. Observa-se que houve um aumento na corrente de pico de ambos os analitos de 10 mV até 80 mV, as maiores correntes de pico para Cd(II) e Pb(II) foram observados entre 70 mV e 80 mV, por isso, a amplitude de 80 mV foi utilizada durante a aplicação do método. Após isso, percebeu-se um decréscimo nos valores de corrente. Aumentando-se a amplitude de pulso, verificou-se um aumento da corrente faradaica em relação à corrente capacitiva, alcançando-se um máximo dessa diferença em 80 mV. No entanto, os pulsos ocasionam, também, um aumento pronunciado da corrente capacitiva e, a partir de 80 mV, mesmo amostrando-se novamente a corrente no final de cada pulso, não houve tempo o suficiente para uma diminuição mais completa da corrente capacitiva, resultando em uma diferença menor entre as correntes faradaica e capacitiva e, conseqüentemente, na corrente de pico.

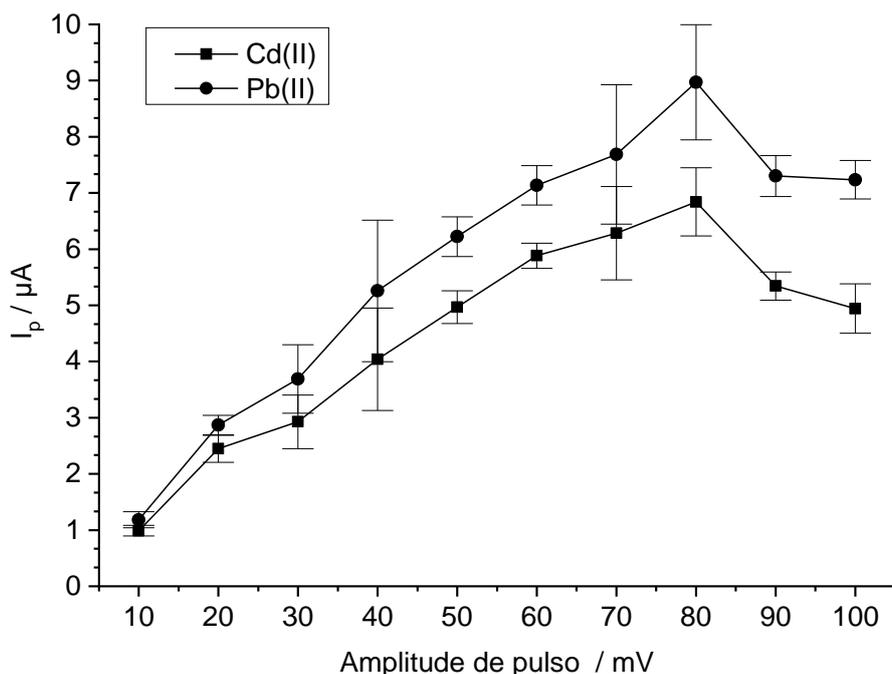


Figura 9. Estudo da amplitude de pulso na corrente de pico de Cd(II) e Pb(II) ($n = 3$). E_{dep} : -1,35 V; t_{dep} : 120 s. Célula voltamétrica: 20 mL de água ultrapura, 100 μL de amostra da solução de fertilizante previamente dissolvida, 5 mL de tampão acetato de amônio 1 mol L^{-1} pH 4,6, 250 μL de solução de Bi(III) na concentração de 100 mg L^{-1} (980 $\mu\text{g L}^{-1}$ na célula voltamétrica) e 120 μL das soluções de trabalho de Cd(II) e Pb(II) nas concentrações de 10 mg L^{-1} (46 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd(II) e Pb(II) na célula voltamétrica).

4.2 Determinação de Cd(II) e Pb(II) com Bi-SPE/SWCNT-COOH

A figura 10 mostra voltamogramas de pulso diferencial na determinação de Cd(II) e Pb(II) em fertilizantes minerais usando o eletrodo Bi-SPE/SWCNT-COOH, junto com as correntes de pico e a adição dos padrões.

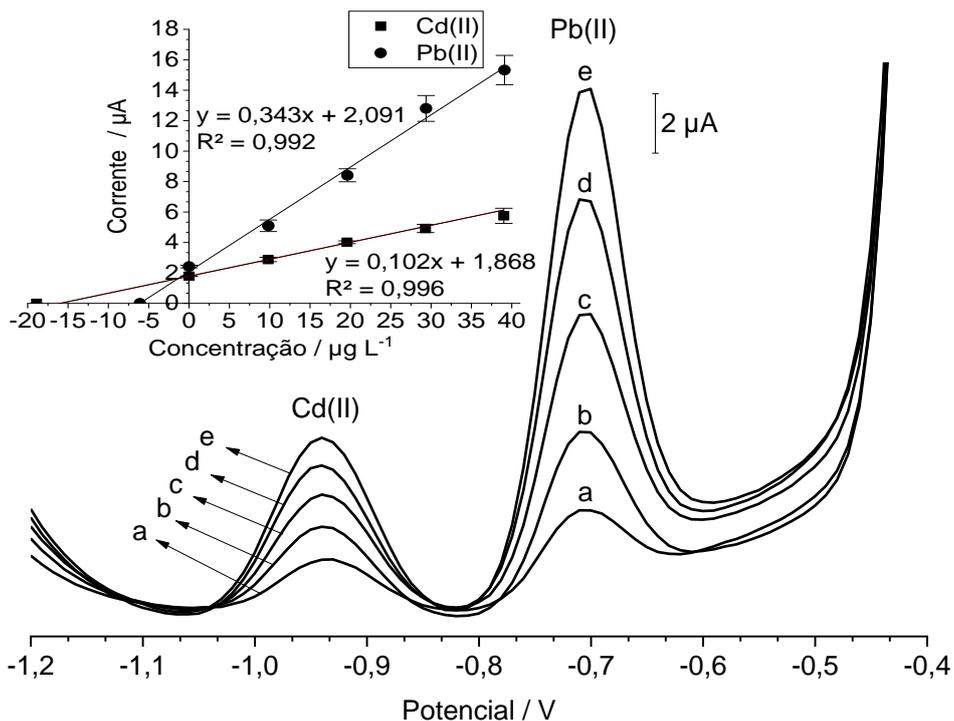


Figura 10. Voltamogramas de pulso diferencial na determinação de Cd(II) e Pb(II) em amostra real. **a, b, c, d, e:** 18,9; 28,7; 38,5; 48,2; 57,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ para cádmio e 6,09; 15,9; 25,7; 35,5; 45,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ para chumbo. $E_{\text{dep}} = -1,35 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 150 \text{ s}$, $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$. Célula voltamétrica: 20 mL de água ultrapura, 100 μL de amostra da solução de fertilizante previamente dissolvida, 5 mL de tampão acetato de amônio 1 mol L^{-1} pH 4,6 e 250 μL de solução de Bi(III) na concentração de 100 mg L^{-1} (980 $\mu\text{g L}^{-1}$ na célula voltamétrica).

Na determinação simultânea de Cd(II) e Pb(II) em fertilizantes minerais através da voltametria de redissolução anódica, realizou-se, primeiramente, a etapa de pré-concentração (eletrodeposição) dos analitos no eletrodo através da aplicação de potencial constante de -1,35 V no eletrodo de trabalho, por um período de 150 s sob agitação. Após esta etapa, o potencial foi varrido no sentido positivo de -1,35 V até 0,3 V com uma velocidade de 100 mV s^{-1} . Os potenciais de pico de cádmio e chumbo foram -0,94 V e -0,71 V, respectivamente. O pH utilizado foi $4,5 \pm 0,5$ e a concentração de bismuto foi de 980 $\mu\text{g L}^{-1}$. O método se mostrou eficaz na determinação desses analitos em uma matriz complexa como fertilizantes minerais. A tabela 2 mostra os parâmetros otimizados.

Tabela 2. Parâmetros utilizados na determinação de Cd(II) e Pb(II) em fertilizantes minerais usando o eletrodo Bi-SPE/SWCNT-COOH.

Parâmetros	Condições Otimizadas
Potencial de eletrodeposição	-1,35 V
Tempo de eletrodeposição	150 s
pH	4,5 ± 0,5
[Bismuto]	980 µg L ⁻¹
Velocidade de varredura	100 mV s ⁻¹
Amplitude de pulso	80 mV
Janela de varredura	-1,35 até +0,3 V
Potencial de pico para Cd(II)	-0,94 V
Potencial de pico para Pb(II)	-0,71 V

O filme de bismuto formou-se *in situ* junto com a eletrodeposição dos metais e, dessa forma, o método se tornou mais prático e rápido quando comparado com a formação *ex situ*, e os picos se mostraram reprodutíveis. Foram realizados testes usando a deposição *ex situ* do filme de bismuto e os resultados obtidos mostraram que o filme não apresentava a reprodutibilidade necessária, pois o filme tinha que ser preparado antes de cada medida e observou-se a deformação dos picos entre cada replicata e adições do padrão. A reprodutibilidade foi alcançada na formação *in situ* pois em cada replicata, o filme foi formado na etapa de eletrodeposição e durante a varredura o bismuto, foi retirado da superfície do eletrodo, já que a varredura acontecia até 0,3 V, uma etapa de limpeza foi realizada na superfície do eletrodo de trabalho, o potencial no eletrodo era mantido em 0,3 V por 30 s, após o potencial de pico de bismuto (-0,331 V, após os picos dos analitos).

Os eletrodos Bi-SPE/SWCNT-COOH se mostraram eficientes e eficazes na determinação de Cd(II) e Pb(II) em fertilizantes, devido às características como boa cinética de transferência de elétrons, propriedades elétricas melhoradas, rápida cinética do eletrodo e área superficial aumentada, resultando

em um método sensível, reproduzível, preciso e exato para a aplicação em fertilizantes minerais.

Cabe ressaltar que os eletrodos impressos são comercializados como descartáveis. No entanto, no método presente, cada eletrodo possuiu uma vida útil média de 75 varreduras quando, então, a tinta de carbono do contra-eletrodo começa a se desfazer do substrato, diminuindo, consideravelmente, a sensibilidade da medida.

4.3 Validação do método

4.3.1 Estudo de interferência

A seletividade para Cd(II) e Pb(II) foi estudada por meio da interferência potencial de elementos selecionados no formato e altura de seus respectivos picos. Em uma célula voltamétrica com 20 mL de água ultrapura, 5 mL de tampão acetato de amônio 1 mol L⁻¹ pH 4,6, 250 µL de solução de Bi(III) na concentração de 100 mg L⁻¹ (980 µg L⁻¹ na célula voltamétrica) e 120 µL das soluções de trabalho de Cd(II) e Pb(II) nas concentrações de 10 mg L⁻¹ (46 µg L⁻¹ de Cd(II) e Pb(II) na célula voltamétrica), mantendo-se os outros parâmetros constantes (E_{dep} , t_{dep} , v , E_{amp}), foram adicionados, a partir de uma solução multielementar contendo todos os possíveis interferentes, os seguintes elementos na célula voltamétrica: zinco, manganês, ferro, cobalto, molibdênio, cobre, níquel, boro, que são micronutrientes comumente encontrados em fertilizantes minerais. A faixa de concentração estudada de 10 até 130 µg L⁻¹ foi escolhida após a observação da concentração destes micronutrientes no certificado da amostra de Material de Referência Certificado (MRC) NIST 695. A concentração adicionada destes micronutrientes esta dentro da faixa de concentração observada no certificado, exceto para o ferro, que se encontra na concentração de 1,5 mg L⁻¹. As medidas foram realizadas em triplicata com as seguintes concentrações crescentes individuais dos elementos contidos na solução multielementar: 0; 9,8; 19,5; 29,2; 38,9; 58,2; 77,2; 96,2; 115,0; 134,0 µg L⁻¹. Não houve mudança na corrente de pico de Cd(II) até a concentração de 77,2 µg L⁻¹ dos micronutrientes a partir das adições crescentes da solução multielementar.

Após esta concentração, a corrente de pico de Cd(II) diminuiu 7%, 15% e 33% em relação à corrente inicial, nas concentrações de 96,2; 115,0 e 134,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ dos micronutrientes, respectivamente. Já para Pb(II), não houve mudança na corrente de pico até a concentração de 96,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ dos micronutrientes a partir das adições crescentes da solução multielementar. Após esta concentração, a corrente de pico do Pb(II) diminuiu 11% e 15% em relação à corrente inicial, nas concentrações de 115,0 e 134,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ dos micronutrientes, respectivamente. No entanto, em todas as adições da solução multielementar contendo os micronutrientes houve diminuição da corrente de pico de Bi(III), que demonstra uma menor deposição *in situ* de Bi(III) diante da adição destes elementos. Este prejuízo de formação do filme de bismuto começou a afetar a corrente de pico de Cd(II) quando o pico referente ao Bi(III) diminuiu 69% em relação a sua corrente de pico inicial, e afetou a corrente de pico de Pb(II) a partir da diminuição de 81% da corrente de pico do Bi(III) em relação a sua corrente de pico inicial. Isto mostra que, a partir da concentração de 96,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ destes micronutrientes, a formação *in situ* do filme de bismuto foi prejudicada a ponto de afetar as correntes de pico dos analitos Cd(II) e Pb(II).

4.3.2 Linearidade

Para o estudo da linearidade na determinação simultânea de Cd(II) e Pb(II), foi preparada uma célula voltamétrica contendo 20 mL de água ultrapura, 100 μL de amostra da solução de fertilizante previamente dissolvida, 5 mL de tampão acetato de amônio 1 mol L^{-1} pH 4,6 e 250 μL de solução de Bi(III) na concentração de 100 mg L^{-1} (980 $\mu\text{g L}^{-1}$ na célula voltamétrica). Realizou-se medidas em triplicata e adições com incrementos de 9,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ (até 106 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd(II) e 109 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb(II)), após foram realizadas adições de 18,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ até a concentração de 162 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd(II) e 165 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb(II), e por ultimo, adições de 36,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ até 271 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd(II) e 274 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb(II). As figuras 11 a 15 mostram os resultados do estudo da linearidade na determinação de Cd(II) e Pb(II). Observa-se na figura 11, que os analitos apresentaram mais de uma faixa de linearidade no eletrodo Bi-SPE/SWCNT-COOH. A figura 12 mostra a faixa linear para cádmio de 9,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ até 48,9 $\mu\text{g L}^{-1}$

¹ e a figura 13 mostra a faixa linear para cádmio de $58,5 \mu\text{g L}^{-1}$ até $199,0 \mu\text{g L}^{-1}$. De forma análoga, a figura 14 mostra a faixa linear para chumbo de $12,8 \mu\text{g L}^{-1}$ até $51,9 \mu\text{g L}^{-1}$ e a figura 15 mostra a faixa linear para chumbo de $61,5 \mu\text{g L}^{-1}$ até $202,3 \mu\text{g L}^{-1}$. A faixa de trabalho selecionada para ambos os analitos foi de 10 a $50 \mu\text{g L}^{-1}$.

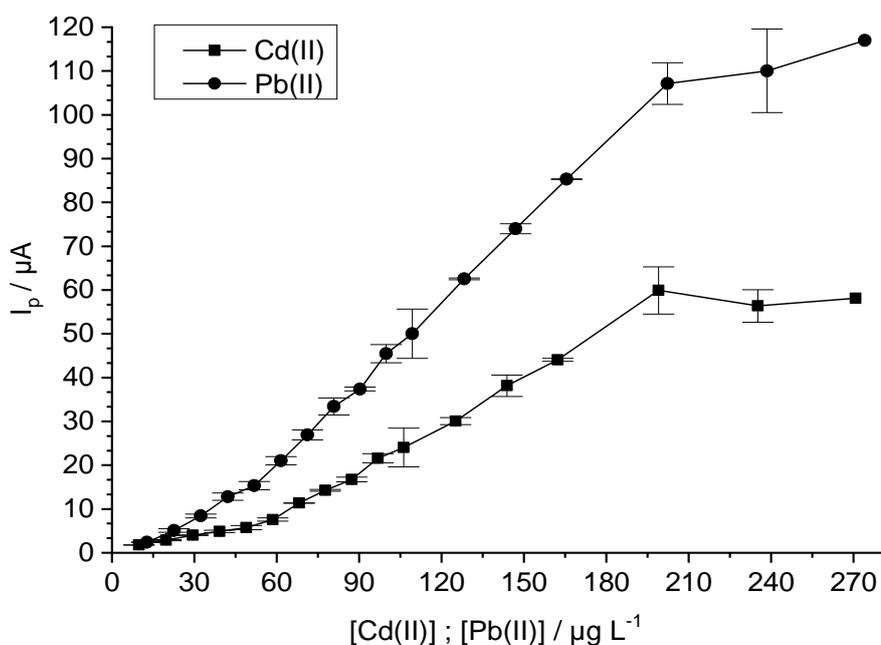


Figura 11. Estudo da linearidade na corrente de pico de Cd(II) e Pb(II) ($n = 3$), concentrações de 9 a $270 \mu\text{g L}^{-1}$. E_{dep} : $-1,35 \text{ V}$; t_{dep} : 150 s. Célula voltamétrica: 20 mL de água ultrapura, 100 μL de amostra da solução de fertilizante previamente dissolvida, 5 mL de tampão acetato de amônio 1 mol L^{-1} pH 4,6 e 250 μL de solução de Bi(III) na concentração de 100 mg L^{-1} ($980 \mu\text{g L}^{-1}$ na célula voltamétrica).

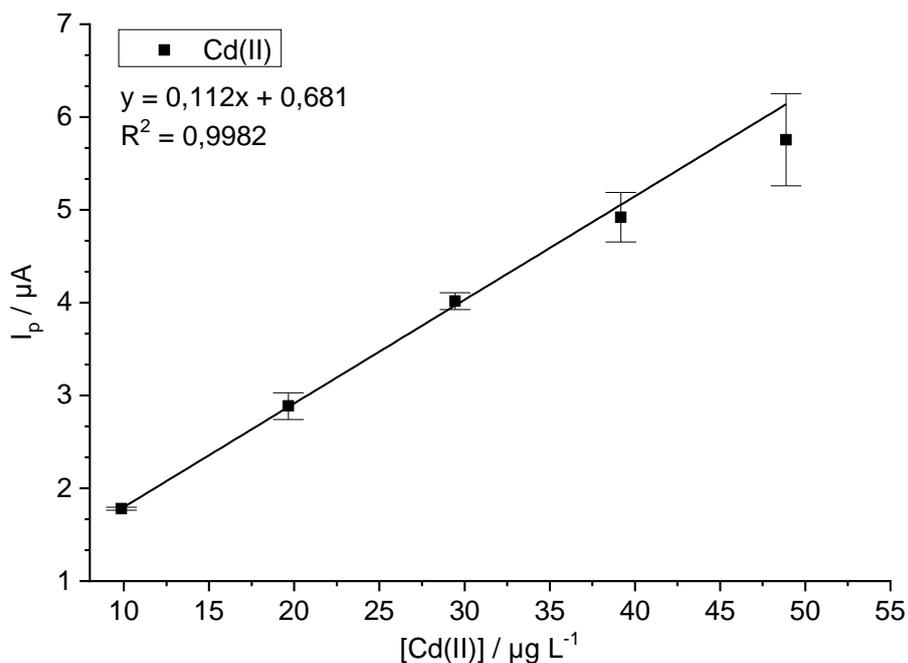


Figura 12. Estudo da linearidade na corrente de pico de Cd(II) na faixa de 9,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ até 48,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ ($n = 3$). E_{dep} : -1,35 V; t_{dep} : 150 s. Célula voltamétrica: 20 mL de água ultrapura, 100 μL de amostra da solução de fertilizante previamente dissolvida, 5 mL de tampão acetato de amônio 1 mol L^{-1} pH 4,6 e 250 μL de solução de Bi(III) na concentração de 100 mg L^{-1} (980 $\mu\text{g L}^{-1}$ na célula voltamétrica).

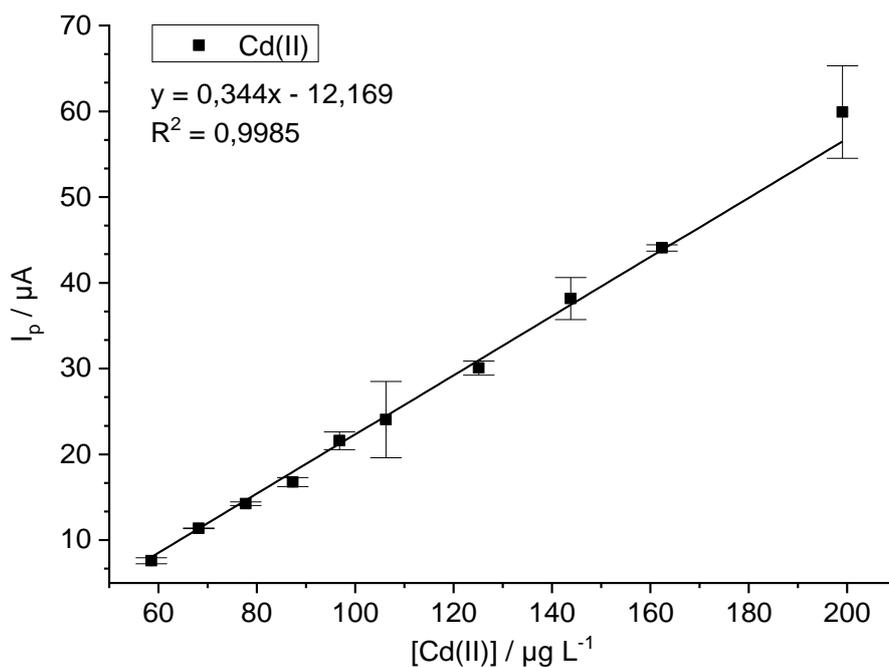


Figura 13. Estudo da linearidade na corrente de pico de Cd(II) na faixa linear de $58,5 \mu\text{g L}^{-1}$ até $199,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ($n = 3$). E_{dep} : $-1,35 \text{ V}$; t_{dep} : 150 s . Célula voltamétrica: 20 mL de água ultrapura, $100 \mu\text{L}$ de amostra da solução de fertilizante previamente dissolvida, 5 mL de tampão acetato de amônio 1 mol L^{-1} pH $4,6$ e $250 \mu\text{L}$ de solução de Bi(III) na concentração de 100 mg L^{-1} ($980 \mu\text{g L}^{-1}$ na célula voltamétrica).

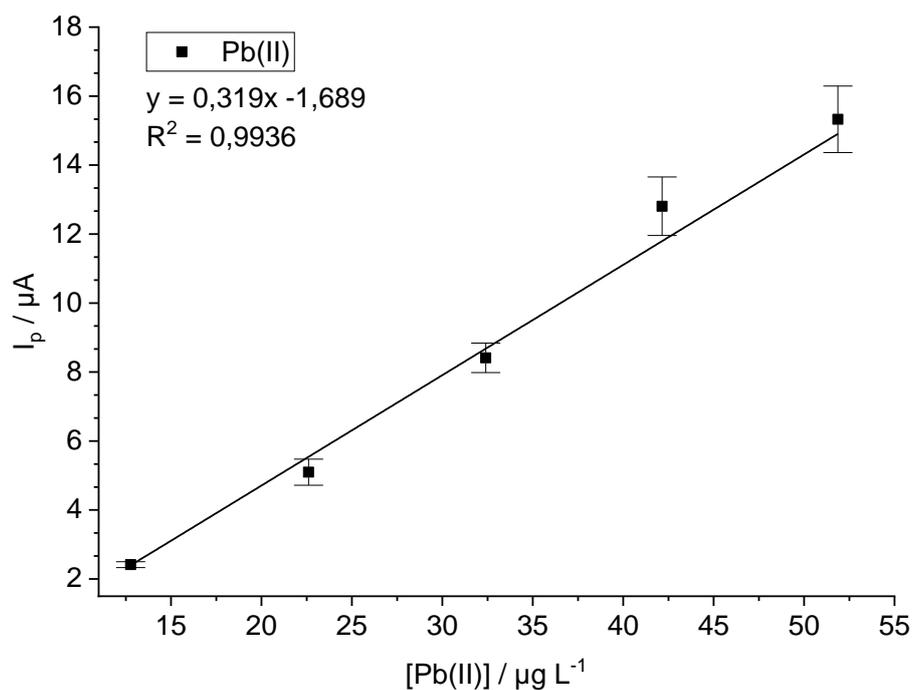


Figura 14. Estudo da linearidade na corrente de pico de Pb(II) na faixa linear de $12,8 \mu\text{g L}^{-1}$ até $51,9 \mu\text{g L}^{-1}$ ($n = 3$). E_{dep} : $-1,35 \text{ V}$; t_{dep} : 150 s . Célula voltamétrica: 20 mL de água ultrapura, $100 \mu\text{L}$ de amostra da solução de fertilizante previamente dissolvida, 5 mL de tampão acetato de amônio 1 mol L^{-1} pH $4,6$ e $250 \mu\text{L}$ de solução de Bi(III) na concentração de 100 mg L^{-1} ($980 \mu\text{g L}^{-1}$ na célula voltamétrica).

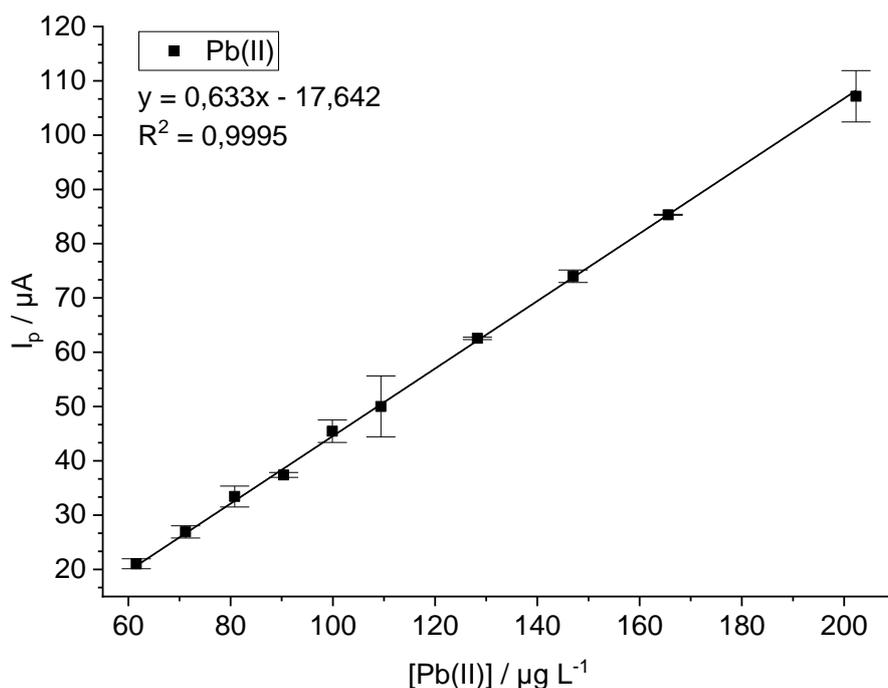


Figura 15. Estudo da linearidade na corrente de pico de Pb(II) na faixa linear de $61,5 \mu\text{g L}^{-1}$ até $202,3 \mu\text{g L}^{-1}$ ($n = 3$). E_{dep} : $-1,35 \text{ V}$; t_{dep} : 150 s . Célula voltamétrica: 20 mL de água ultrapura, $100 \mu\text{L}$ de amostra da solução de fertilizante previamente dissolvida, 5 mL de tampão acetato de amônio 1 mol L^{-1} pH $4,6$ e $250 \mu\text{L}$ de solução de Bi(III) na concentração de 100 mg L^{-1} ($980 \mu\text{g L}^{-1}$ na célula voltamétrica).

4.3.3 Limites de detecção e quantificação

Após a determinação da faixa de trabalho no método analítico, foi realizado o estudo dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ). A avaliação dos parâmetros analíticos de LD e LQ foram calculados seguindo o critério $3s/m$ e $10s/m$,⁶⁵ respectivamente, onde s é o desvio padrão do intercepto da curva de calibração padrão de cada analito com um número de repetições de $n=6$. O termo m se refere a inclinação da média das curvas de regressão linear correspondentes. Os valores de LD e LQ calculados para Cd(II) foram $1,0$ e $3,4 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, e para Pb(II) de $0,7$ e $2,3 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, usando E_{dep} : $-1,35 \text{ V}$ e t_{dep} : 150 s .

4.3.4 Exatidão e precisão

Amostras de Material de Referência Certificado (MRC) – NIST 695 foram medidas para verificar a exatidão. A tabela 3 mostra o resultado de medições realizadas em amostras certificadas, fator de diluição 100, com E_{dep} : -1,35 V; t_{dep} : 150 s para Pb(II). A concentração de Pb(II) encontrada nessa amostra foi de $258,6 \pm 17,4 \text{ mg kg}^{-1}$ ($n=6$), que não difere significativamente do valor de referência de $273 \pm 17 \text{ mg kg}^{-1}$, de acordo com o teste t de *Student* em um nível de significância de 0,05. Devido a baixa concentração de Cd(II) no MRC, foi utilizado maior quantidade de amostra na célula voltamétrica (200 μL) e t_{dep} : 350 s. A concentração de Cd(II) encontrada no CRM foi de $15,4 \pm 0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ ($n=3$), que não difere significativamente do valor de referência de $16,9 \pm 0,2 \text{ mg kg}^{-1}$, de acordo com o teste t de *Student* em um nível de significância de 0,05.

Tabela 3. Determinação de Cd(II) e Pb(II) em amostras de Material de Referência Certificado (MRC) – NIST 695 (fator de diluição 100, $n=6$) utilizando eletrodo Bi-SPE/SWCNT-COOH. E_{dep} : -1,35 V; t_{dep} : 150 s para Pb(II) e t_{dep} : 350 s para Cd(II).

		Amostra certificada NIST	
Cd(II)	Conc. referência	[mg kg^{-1}]	$16,9 \pm 0,2$
	Conc. encontrada	[mg kg^{-1}]	$15,4 \pm 0,2$
	Recuperação	(%)	91
	CV	(%)	1,3
Pb(II)	Conc. referência	[mg kg^{-1}]	273 ± 17
	Conc. encontrada	[mg kg^{-1}]	$258,6 \pm 17,4$
	Recuperação	(%)	94,7
	CV	(%)	6,7

A recuperação foi realizada nas amostras reais fortificadas com as concentrações de $5,6 \mu\text{g L}^{-1}$, $11,27 \mu\text{g L}^{-1}$, $22,5 \mu\text{g L}^{-1}$ e $44,8 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd(II) e Pb(II). As recuperações ficaram entre 85% e 98% para Cd(II) e 96% e 112% para Pb(II), como pode ser visto nas tabelas 4 e 5.

Tabela 4. Resultados de recuperação de Cd(II) em amostras reais fortificadas com concentrações de 5,6 µg L⁻¹, 11,3 µg L⁻¹, 22,5 µg L⁻¹ e 44,8 µg L⁻¹.

Cd(II)	Conc. adicionada	[µg L ⁻¹]	0	5,6
	Conc. encontrada	[µg L ⁻¹]	0	5,4 ± 0,8
	Recuperação	(%)	-	96,1
	CV	(%)	0	14,5
Cd(II)	Conc. adicionada	[µg L ⁻¹]	0	11,3
	Conc. encontrada	[µg L ⁻¹]	0	11,1 ± 0,7
	Recuperação	(%)	-	98,8
	CV	(%)	0	6,6
Cd(II)	Conc. adicionada	[µg L ⁻¹]	0	22,5
	Conc. encontrada	[µg L ⁻¹]	0	19,3 ± 0,8
	Recuperação	(%)	-	85,9
	CV	(%)	0	4,3
Cd(II)	Conc. adicionada	[µg L ⁻¹]	0	44,8
	Conc. encontrada	[µg L ⁻¹]	0	40,7 ± 1,2
	Recuperação	(%)	-	90,8
	CV	(%)	0	3,0

Tabela 5. Resultados de recuperação de Pb(II) em amostras reais fortificadas com concentrações de 5,6 µg L⁻¹, 11,3 µg L⁻¹, 22,5 µg L⁻¹ e 44,8 µg L⁻¹.

Pb(II)	Conc. adicionada	[µg L ⁻¹]	0	5,6
	Conc. encontrada	[µg L ⁻¹]	9,3 ± 0,1	16,8 ± 1,3
	Recuperação	(%)	-	112,5
	CV	(%)	1,3	7,7
Pb(II)	Conc. adicionada	[µg L ⁻¹]	0	11,3
	Conc. encontrada	[µg L ⁻¹]	18,6 ± 0,5	29,8 ± 1,0
	Recuperação	(%)	-	99,8
	CV	(%)	2,6	3,4
Pb(II)	Conc. adicionada	[µg L ⁻¹]	0	22,5
	Conc. encontrada	[µg L ⁻¹]	18,6 ± 0,5	43,5 ± 5,0
	Recuperação	(%)	-	106,0
	CV	(%)	2,65	11,5
Pb(II)	Conc. adicionada	[µg L ⁻¹]	0	44,8
	Conc. encontrada	[µg L ⁻¹]	10,4 ± 0,4	53,3 ± 1,5
	Recuperação	(%)	-	96,6
	CV	(%)	4,0	2,8

O coeficiente de variação (CV) foi calculado como a razão do desvio padrão das replicatas pela média, multiplicado por 100. Observando-se o CV nas medidas de Cd(II) em amostras reais fortificadas, pode-se concluir que o método desenvolvido apresenta uma precisão adequada, considerando um critério de aceitação de CV <10%, que foi julgado adequado para o nível de concentração de micrograma por litro encontrado na célula, tendo em vista a baixa magnitude das concentrações de Cd(II) e Pb(II) em fertilizantes minerais. Apenas uma amostra mostrou CV >10%. Nas medidas de Pb(II) em amostras reais fortificadas, também pode-se considerar que o método demonstra uma precisão adequada, já que apenas uma amostra mostrou CV >10%.

4.4 Determinação de Cd(II) e Pb(II) em amostras reais

O método proposto foi utilizado para análise de amostras reais de fertilizantes minerais, fator de diluição 50 (amostras 1 e 2) e fator de diluição 625 (amostras 3 e 4). O resultados obtidos são apresentados na tabela 6.

Tabela 6. Resultado da determinação de Cd(II) e Pb(II) em amostras reais de fertilizantes minerais usando o eletrodo Bi-SPE/SWCNT-COOH.

	Cd(II)	Pb(II)
	mg kg ⁻¹	mg kg ⁻¹
Amostra 1	<LQ	120,5 ± 14,8
Amostra 2	<LQ	198,7 ± 18,0
Amostra 3	483,2 ± 21,9	1201,6 ± 112,0
Amostra 4	<LQ	2687,9 ± 138,1

Os resultados encontrados apresentaram valores menores que o limite de quantificação e valor máximo de 483,2 ± 21,9 mg kg⁻¹ para Cd(II). O MAPA admite o valor máximo de 57 mg kg⁻¹ para cádmio em fertilizantes minerais indicando que a amostra 3 esta acima do valor permitido. Para Pb(II), o menor valor foi de 120,5 ± 14,8 mg kg⁻¹ e o maior de 2687,9 ± 138,1 mg kg⁻¹. O MAPA estabelece o valor máximo de 1000 mg kg⁻¹ para chumbo em fertilizantes

minerais, portanto, as amostras 3 e 4 não estão de acordo com a legislação para chumbo, contendo quantidade maior que a permitida.

5. Conclusões

Foi desenvolvido um método analítico para a determinação de Cd(II) e Pb(II) em fertilizantes minerais por voltametria de redissolução anódica utilizando eletrodos impressos de carbono modificados com nanotubos de carbono funcionalizados com grupos carboxílicos e formação *in situ* de filme de bismuto. Realizou-se a otimização do método analítico com os seguintes parâmetros otimizados: potencial de eletrodeposição de -1,35 V, tempo de eletrodeposição de 150 s, velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹, pH ideal de 4,5 ± 0,5, concentração de bismuto para a formação *in situ* do filme de 980 µg L⁻¹ e amplitude de pulso de 80 mV.

No processo de validação, o método desenvolvido mostrou linearidade entre 10 e 50 µg L⁻¹, os valores de LD e LQ calculados para Cd(II) foram 1,0 e 3,4 µg L⁻¹, respectivamente, e para Pb(II) 0,7 e 2,3 µg L⁻¹, respectivamente. Amostras de MRCs foram quantificadas (n=6) para a avaliação da exatidão do método. A concentração de Cd(II) encontrada no CRM foi de 15,4 ± 0,2 mg kg⁻¹ (n=3) e a concentração de Pb(II) encontrada no CRM foi de 258,62 ± 17,39 mg kg⁻¹, que não foram significativamente diferentes do valor de referência. Além disso, amostras reais fortificadas com concentrações de 5 a 45 µg L⁻¹ foram avaliadas e mostraram bons valores de recuperação entre 85% e 98% para Cd(II) e entre 96% e 112% para Pb(II). A partir dos valores de CV, concluiu-se que o método desenvolvido apresentou uma precisão adequada, considerando um critério de aceitação de CV <10%, tendo em vista a baixa magnitude das concentrações de Cd(II) e Pb(II) em fertilizantes minerais. O método foi utilizado para analisar amostras reais, mostrando-se ser uma alternativa eficiente, sensível e exata para a determinação de Cd(II) e Pb(II) em fertilizantes minerais.

CAPÍTULO 2

Determinação de Ti(IV), V(V) e Mo(VI) em águas estuarinas por voltametria de redissolução com pulso diferencial

1. Revisão Bibliográfica

1.1 Elementos traço em estuários

Os rios estão entre os maiores contribuidores de entrada de metais traço dissolvidos no oceano, com estuários sendo importantes interfaces físico-químicas. Os elementos traço podem ter sua origem nas rochas e também de atividades antrópicas como a indústria e a agricultura,¹⁷ em termos geoquímicos, estes elementos são transportados em rios nas formas dissolvidas, coloidais, particulada e solúvel. Metais traço existem como íons dissolvidos e associados com ácidos húmicos coloidais, principalmente em rios com grande quantidade de matéria orgânica.¹¹ Coloides e material particulado podem absorver parte dos metais traço dissolvidos devido a suas cargas superficiais e ao grande tamanho superficial que possuem, onde vários grupos funcionais reativos ficam expostos na solução.⁶⁷ Os fatores que geralmente afetam a estabilidade de suspensões coloidais são pH, força iônica, número de partículas e tamanho.⁶⁸

O titânio pertence ao sub-grupo IV dos metais de transição da tabela periódica e possui as características de ter pequeno raio iônico e estado de oxidação +4 em estuários e água do mar, e, além disso, é classificado como um elemento de campo forte, segundo a teoria do campo cristalino. Os elementos classificados dessa forma possuem tendência para serem hidrolisados, são elementos reativos a partícula e por isso podem ser rapidamente removidos da solução por interação com a superfície de partículas.⁶⁹ A grande reatividade destes elementos frente à partículas pode ocasionar, primeiro, uma baixa concentração dissolvida desses elementos em amostras de água naturais e, segundo, sofrer grande influência de coloides e partículas na sua distribuição.⁷⁰

O molibdênio não é considerado um elemento reativo a partícula, ou seja, dificilmente há uma transferência de fase do elemento na solução pela interação

com partículas, em águas naturais a forma preponderante é o Mo(VI) em pH maior que 6, na forma do oxiânion molibdato, (MoO_4^{2-}).^{71,72} Molibdênio é um elemento que apresenta concentração conservativa, ou seja, sua concentração aumenta conforme aumenta a salinidade,⁷³ devido a fraca interação com o material particulado, de forma que sua concentração dissolvida é alta, aproximando-se da linha conservativa de aumento de salinidade partindo-se do rio em direção ao mar.⁶⁷

Para o vanádio, apenas o estado de oxidação +5 é estável em águas naturais em pH 7.⁷⁴ Da mesma forma que molibdênio, o vanádio também ocorre na forma de um oxiácido, de forma que, dependendo do pH, espécies vanadato V(V) são predominantes (HVO_4^{2-} , $\text{H}_2\text{VO}_4^{2-}$, VO_4^{2-}).^{71,72} O íon vanadato apresenta pouca reatividade em relação a maioria das partículas. A complexação por matéria orgânica mostra quase nenhum efeito no seu comportamento.⁷⁵

Estuários são importantes interfaces entre a terra e o mar, de maneira que a entrada de metais traço no oceano por meio de rios é influenciada pelo gradiente formado entre água de rio e água do mar.⁶⁷ A determinação destas espécies em amostras de água naturais é uma tarefa analítica complexa devido a diversos fatores. Por exemplo, a determinação de elementos traço reativos a partícula como titânio, háfnio, zircônio e outros em água do mar é difícil devido a sua baixa concentração, na faixa de picomolar⁷⁶⁻⁸⁰ e também devido à alta força iônica do meio. Sistemas estuarinos possuem concentrações variáveis de matéria orgânica, material particulado e coloidal, que podem interferir no método analítico. Para resolver esses problemas, uma das alternativas é o pré-tratamento extensivo da amostra como o uso de uma coluna de troca iônica, com o objetivo de realizar a pré-concentração dos elementos e remoção dos sais dissolvidos.⁸¹ Os processos de pré-tratamento aumentam o risco de contaminação e o tempo de análise. O gradiente de salinidade e a grande faixa de concentração que metais traços são encontrados em águas estuarinas podem causar dificuldades durante a análise.

Em amostras de águas estuarinas, onde o rio encontra a água do mar, a presença dos gradientes de salinidade e a variação da concentração de metais traço tende a ser um desafio para químicos analíticos. O uso da voltametria adsorptiva de redissolução (AdSV) mostrou-se uma técnica eficiente para o

estudo de metais traço em matrizes complexas como as de estuário devido a fatores como a ausência de interferência causada por meios salinos e matéria orgânica dissolvida, a rapidez do processo analítico quando comparada a outros métodos, além do baixo custo de investimento e operação.⁷² Geralmente, os limites de detecção da AdSV estão na faixa de ppt (ng L⁻¹).^{82, 83} Dessa forma, os métodos de redissolução podem ser comparados às técnicas de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e análise de ativação de nêutron, como as técnicas mais sensíveis na análise instrumental de elementos químicos.⁸³

Este trabalho faz parte do programa GEOTRACES,⁸⁴ que visa registrar a distribuição de elementos traço e seus isótopos ao longo do gradiente de salinidade dos estuários dos rios Amazonas e Pará. Além disso, realizar o estudo das interações entre metais traço, matéria orgânica dissolvida e material particulado, para avaliar o comportamento destes com origem na Amazônia para o Oceano Atlântico.

1.2 Voltametria e o uso de HMDE como eletrodo de trabalho

Na voltametria ocorre uma relação entre o potencial e a corrente durante um processo eletroquímico. A técnica se baseia na eletrólise, um processo em que uma determinada reação química é forçada a ocorrer na superfície de um eletrodo, diante da imposição da diferença de potencial.⁵⁵ As medidas voltamétricas são feitas em células de medida com eletrodos de trabalho de diferentes materiais com pequenas superfícies, no qual é feito a medida da corrente, que contém o sinal analítico, quando se aplica uma diferença de potencial elétrico.³⁶

De acordo com a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) na polarografia existe uma superfície renovável do eletrodo durante uma medida (registro corrente vs potencial), como no eletrodo de mercúrio gotejante (DME, do inglês *dropping mercury electrode*). Com o avanço tecnológico o método de eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE) foi desenvolvido, gastando um volume muito menor do reagente. Na voltametria persiste a mesma superfície do eletrodo de trabalho durante uma medida, e além

do eletrodo HMDE, incluem-se como eletrodos de trabalhos aqueles de substratos sólidos, como eletrodos de carbono vítreo, eletrodos de pasta de carbono (CPE), os eletrodos impressos; que são feitos de diferentes materiais como cobre, platina, ouro e podendo ter a sua superfície modificada visando maior aplicabilidade.¹³

Os eletrodos de trabalho usados em voltametria podem ter diversos formatos. Na maioria das vezes, estão na forma de um disco plano de um material condutor dentro de um tubo de teflon e ligados a um fio condutor. Ainda, o eletrodo de gota pendente de mercúrio é utilizado como eletrodo de trabalho devido a vantagens como a grande faixa de potencial negativo e uma nova superfície renovável a cada gota.⁵⁵ Os eletrodos de trabalho são condutores metálicos imersos em uma solução eletrolítica, onde estão dissolvidos os analitos. É na superfície deste eletrodo que os íons dos analitos sofrem reações de oxirredução, envolvendo troca de elétrons e mudança de carga; os eletrodos, sendo quimicamente inertes, servem apenas como uma fonte de elétrons.⁵³

Diferentes materiais podem ser usados para fabricar eletrodos de trabalho, como metais sólidos ou líquidos, carbono, óxido de metais e polímeros. Some-se a isto o fato que os eletrodos podem ser modificados por filmes de condutores secundários como bismuto e mercúrio ou por uma camada de átomos ou moléculas ligadas covalentemente (eletrodos modificados quimicamente). As modificações podem ser feitas em um momento anterior a da medida, em um procedimento *ex situ*, ou preparada ao mesmo tempo em que a técnica analítica é efetuada, um procedimento *in situ*.⁵³

O eletrodo de referência deve possuir um potencial conhecido e constante, além disso, a composição da solução eletrolítica não deve mudar suas características. O eletrodo deve ser de fácil manuseio e manter um potencial constante mesmo quando não há a passagem de corrente na célula.³⁶ O eletrodo auxiliar (contra-eletrodo) é usado apenas em sistemas com três eletrodos, tem como função permitir o transporte de corrente entre a fonte de tensão e o eletrodo de trabalho através da solução. Geralmente, os materiais empregados como contra-eletrodo são fios de platina, de titânio e de carbono. Além disso, deve apresentar área significativamente maior que a do eletrodo de trabalho, para que não afete as medidas de corrente.⁵³

Os processos eletroanalíticos envolvem a reação eletroquímica dos analitos e são realizados na presença de eletrólito suporte, que geralmente possui uma concentração 1000 vezes maior que a dos analitos.⁵³ As seguintes características desejáveis são: alta solubilidade, alto grau de ionização e ser estável no solvente utilizado. O eletrólito suporte deve manter os coeficientes de atividade das espécies eletroativas constantes, aumentar a condutividade da solução, tornar o número de transporte da espécie eletroativa praticamente igual a zero, diminuir a espessura da dupla camada elétrica, manter a viscosidade da solução constante e evitar a migração eletrostática.⁸⁵

A aplicação do eletrodo HMDE na determinação de espécies químicas em estuários oferece grande vantagem quando comparada aos eletrodos sólidos. Eletrodos sólidos precisam ser tratados entre cada medida, essas etapas incluem o polimento da superfície, aumentando o tempo da medida e muitas vezes, um processo a mais de modificação do eletrodo. Diante disso, o eletrodo HMDE tem um papel protagonista quando há a necessidade de alta frequência analítica, como é o caso da análise de dezenas de amostras de água provenientes do estuário. A superfície lisa e renovável a cada gota se sobressai, fora as outras vantagens, como a forte interação com metais a partir da formação de amalgamas.¹³

Outra vantagem do eletrodo HMDE, quando comparada com outras técnicas analíticas, é o desenvolvimento de métodos com alta sensibilidade em matrizes salinas,¹² como águas estuarinas e água do mar. Além de possuir um custo relativamente baixo em uma análise e na obtenção e manutenção do equipamento. Águas de estuários são matrizes complexas, há a presença do gradiente de salinidade, mas também de componentes orgânicos, como nitratos, nitritos, fosfatos, silicatos e nitrogênio orgânico total que afetam a medida analítica, além da possibilidade de contaminação antrópica.

O mercúrio utilizado é armazenado em um frasco fechado junto ao sobrenadante da célula voltamétrica. Este resíduo pode ser encaminhado para empresa responsável pelo tratamento de resíduos, ou purificado com alto grau de pureza (99,9999%)¹³ por meio de destilação, seguida de lavagem com ácido nítrico diluído e reutilizado no próprio laboratório. A quantidade de mercúrio metálico residual gerado após uma medida voltamétrica é muito pequena

(geralmente $< 1 \mu\text{L}$), minimizando os aspectos negativos do eletrodo em relação a sua toxicidade.

1.3 Voltametria adsortiva de redissolução (AdSV)

A técnica de voltametria adsortiva de redissolução (AdSV) apresenta uma etapa de pré-concentração adsortiva, que é um complemento importante à eletrólise, porque a voltametria de redissolução também se torna importante para elementos que reagem irreversivelmente com o eletrodo ou que, devido à fraca formação de amálgama no eletrodo de mercúrio, não podem nem ser pré-concentrados nem determinados. A isto pertencem, entre outros, alumínio, ferro, cobalto, níquel, titânio, cromo, molibdênio, tungstênio, antimônio, vanádio, urânio e metais do grupo da platina. Além do mais, AdSV é apropriada para inúmeros compostos orgânicos.⁸³

Na voltametria adsortiva de redissolução catódica (AdCSV) um ligante é adicionado na amostra para formar um complexo com o analito metálico que pode ser adsorvido na superfície do eletrodo de trabalho. A formação do complexo M-ligante é controlada pelo pH, que é controlado com o uso de um tampão. Geralmente um eletrodo HMDE é utilizado como eletrodo de trabalho. Uma fração do complexo M-ligante é adsorvido na superfície da gota de mercúrio, essa etapa é feita sob potencial controlado, o potencial de pré-concentração (E_{ads} , potencial de adsorção) geralmente é cerca de 0,1 V (ou mais) mais positivo do que o potencial de redução do complexo M-ligante. Então ocorre a etapa de redissolução através da varredura do potencial no sentido negativo e a medida da corrente de pico. A corrente registrada é o resultado da redução de um grupo pertencente ao ligante ou do próprio metal adsorvido no complexo M-ligante. A quantificação na AdSV é feita pelo método de adição do padrão.⁵⁴

1.4 Determinação de Ti(IV), V(V) e Mo(VI) usando eletrodo HMDE

Na determinação de Ti(IV), V(V) e Mo(VI), a voltametria adsortiva de redissolução é empregada em conjunto com a técnica de pulso diferencial. Os

métodos diferem principalmente em qual ligante é usado para complexar o respectivo metal. A determinação de Ti(IV) foi feita utilizando cupferron como ligante.⁸⁶ Esse método possibilita a determinação de titânio na faixa de pH de 5,5-8,0.⁸⁷ Esse método é mais sensível e exato do que o outro método bastante usado para determinar titânio por voltametria adsortiva de redissolução, que utiliza o ligante ácido mandélico.^{88,89} A literatura apresenta a utilização de outros complexantes orgânicos para a determinação voltamétrica de titânio, como azul de metiltimol, alaranjado de xilenol e calceína em condições levemente ácidas.⁹⁰ Yokoi et al.⁹¹ usaram ácido mandélico junto com íons clorato para determinar simultaneamente titânio e molibdênio em águas naturais.

Molibdênio foi determinado em derivados de alimentos usando oxina como ligante na presença de íons clorato,⁹² e esse mesmo complexante foi usado na determinação de molibdênio em água do mar.⁹³ O ligante azul de metiltimol foi utilizado por Safavi et al.⁹⁴ como agente complexante na avaliação de molibdênio em águas naturais. O ácido cloranílico foi usado por Sander⁹⁵ como complexante na determinação simultânea de molibdênio, antimônio, vanádio e urânio em águas naturais. Outro ligante utilizado foi o Tiron por Ensafi et al.⁹⁶ na determinação de molibdênio em águas naturais e produtos alimentícios.

A determinação de vanádio em águas naturais foi realizada usando o ligante catecol na presença de íons bromato como catalisadores.⁹⁷ Outro método proposto foi o uso de 2,3-dihidroxi-naftaleno (DHN) como ligante e a presença de íons bromato na determinação de vanádio em águas naturais.⁹⁸ Bobrowsky et al.⁹⁹ usaram ácido cloranílico como agente complexante junto com íons bromato para a determinação de vanádio em amostras de água. Vukomanovic et al.¹⁰⁰ e Greenway et al.¹⁰¹ determinaram vanádio em água do mar usando violeta de pirocatecol e cupferron como ligantes. Abassi et al.¹⁰² também utilizaram cupferron para a determinação simultânea de chumbo e vanádio por AdSV em amostras de água e alimentos, como arroz e farinha. Cupferron, na presença de íons bromato, também foi utilizado para a determinação de ultratraços de vanádio por voltametria adsortiva.¹⁰³ Recentemente, Kaplun et al.¹⁰⁴ (2019) estudaram o mecanismo de redução eletroquímica do complexo V(V)-Cupferron, onde observaram que a redução do complexo VO(cupferron)₂OH é

acompanhada de adsorção e pelo fenômeno de autoinibição e que depende da concentração do complexo. Em soluções com altas concentrações a inibição do processo catalítico é mais forte do que em soluções com baixas concentrações do complexo, e a reação catalítica da eletroredução do cupferron é deslocada para uma região mais catódica dos potenciais devido a formação de uma camada adsorvida de complexos de vanádio.

2. Objetivo

Avaliar a distribuição de Ti(IV), V(V), Mo(VI) nos estuários dos rios Amazonas e Pará durante alta descarga no Oceano Atlântico, empregando-se as técnicas de voltametria adsortiva de redissolução e pulso diferencial.

2.1 Objetivos específicos

- (1) Selecionar métodos voltamétricos para a determinação de Ti(IV), V(V) e Mo(VI) em águas naturais.
- (2) Avaliar os limites de detecção e quantificação, precisão e exatidão dos métodos selecionados, aplicados nas amostras coletadas durante a expedição M147 com o navio de pesquisa *FS Meteor*.
- (3) Determinar V(V) e Mo(VI) a bordo do navio de pesquisa *FS Meteor*, durante a expedição M147 (*Amazon-GEOTRACES*), imediatamente após a amostragem e filtração das amostras.
- (4) Registrar o comportamento de Ti(IV), V(V) e Mo(VI) ao longo do gradiente de salinidade nos vários transectos realizados durante a expedição científica M147.
- (5) Determinar as frações dissolvidas, coloidais e solúveis de Ti(IV) em algumas amostras ao longo do gradiente de salinidade dos estuários dos rios Amazonas e Pará.

3. Materiais e métodos

3.1. Instrumentação

O laboratório limpo (*clean lab*) a bordo do navio *FS Meteor* tem ISO 5 alocado em um container de massa de 6500 kg (CHC, Alemanha).⁸⁴ Um amostrador do tipo *Towed Fish* foi usado para coletar amostras superficiais (2 metros de profundidade). Ele consistia de uma unidade em formato de torpedo que era lançado nas águas por um guindaste preso a estibordo do navio e ficava constantemente submerso na água.

Os voltamogramas de pulso diferencial foram registrados utilizando um potenciostato 693 VA Processor em combinação com um VA Stand 694 (Metrohm AG, Herisau, Suíça), com um módulo de eletrodo de mercúrio (MME, *multimode electrode*), no modo HMDE (*hanging mercury drop electrode*). O eletrodo auxiliar utilizado foi uma barra de platina e um eletrodo de Ag/AgCl (KCl 3 mol L⁻¹) como eletrodo de referência e uma célula voltamétrica padrão de 50 mL. As células voltamétricas foram previamente mantidas em solução de descontaminação para vidraria de composição ácido nítrico (HNO₃) 1% (v/v) por 48 horas e, antes do uso, foram lavadas com água ultrapura proveniente de um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, EUA).

3.2 Reagentes e soluções

Todos os reagentes usados na preparação das soluções estoque foram de grau analítico obtidos da Merck (Darmstadt, Alemanha) e Sigma Aldrich (San Luis, Estados Unidos). A solução padrão intermediária de Ti(IV) 20,89 µmol L⁻¹ foi preparada pela diluição apropriada da solução padrão estoque de Ti 1000 ppm (Inorganic VenturesTM, Canadá) em 20 mL de água ultrapura e acidificada com HCl 0,010 mol L⁻¹. As soluções padrão de trabalho de Ti(IV) 2,089 µmol L⁻¹ e 209,9 nmol L⁻¹ foram preparadas diariamente pela diluição apropriada da solução intermediária e acidificadas com HCl 0,010 mol L⁻¹.

A solução intermediária de cupferron 0,10 mol L⁻¹ foi preparada pela dissolução de 0,1552 g do reagente sólido em 10 mL de água ultrapura. A

solução de trabalho de cupferron $25,0 \text{ mmol L}^{-1}$ foi preparada diariamente pela diluição de 2,5 mL da solução intermediária até o volume final de 10 mL com água ultrapura. A solução de trabalho de bromato de potássio (KBrO_3) $0,36 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada dissolvendo 1,5 g do reagente sólido em 25 mL de água ultrapura. A solução tampão de acetato de amônio 1 mol L^{-1} (pH 6) foi preparada pela mistura de 13,32 mL de hidróxido de amônio 25% (v/v) com 5,73 mL de ácido acético 100% (v/v) e completando-se o volume a 100 mL.

A solução padrão de trabalho de V(V) $11,78 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ foi preparada pela diluição apropriada da solução padrão estoque de V(V) 1000 mg kg^{-1} (Inorganic Ventures™, Canadá) em 20 mL de água ultrapura e acidificada com HCl $0,010 \text{ mol L}^{-1}$. A solução padrão de trabalho de Mo(VI) $52,10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ foi preparada pela diluição apropriada da solução padrão estoque de Mo(VI) 1000 mg kg^{-1} (Inorganic Ventures™, Canadá) em 20 mL de água ultrapura e acidificada com HCl $0,010 \text{ mol L}^{-1}$.

A solução tampão de acetato de amônio 1 mol L^{-1} (pH 4,6) foi preparada pela mistura de 5,07 mL de hidróxido de amônio 25% (v/v) com 5,74 mL de ácido acético 100% (v/v) e completando-se o volume a 100 mL. A solução de trabalho de cupferron 5 mmol L^{-1} foi preparada diariamente pela diluição de 500 μL da solução intermediária até o volume final de 10 mL com água ultrapura.

A solução de HCl 2 mol L^{-1} foi preparada pela diluição apropriada a partir da solução concentrada de HCl em 10 mL de água ultrapura. A solução de trabalho de clorato de sódio (NaClO_3) 2 mol L^{-1} foi preparada dissolvendo 5,322 g do reagente sólido em 25 mL de água ultrapura. A solução de trabalho de ácido mandélico $0,44 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada dissolvendo 0,6695 g do reagente sólido em 10 mL de água ultrapura.

3.3 Amostragem e pré-tratamento das amostras

A expedição M147 ocorreu a bordo do navio *FS Meteor* entre 29 de abril e 21 maio de 2018, onde amostras com diferentes salinidades foram coletadas. A figura 16 mostra exatamente os locais de amostragem em cujas amostras foram realizadas as determinações de Ti(IV), V(V) e Mo(VI). O anexo A apresenta as características das amostras coletadas durante a expedição M147,

avaliadas *on board* por outros grupos de pesquisa, junto com informações sobre os locais de amostragem, que são: estação, data de amostragem, latitude, longitude, profundidade, condutividade, salinidade, temperatura, nitrogênio orgânico total, fosfato, nitrito, silicato, nitrato.

As amostras analisadas neste trabalho compreendem as águas superficiais de 2 m de profundidade coletadas em locais de diferentes salinidades durante o trajeto ao longo do gradiente de mistura nos estuários dos rios Amazonas e Pará entre 29 de abril e 21 maio de 2018, que corresponde ao final do período de alta descarga do rio a bordo do navio científico *FS Meteor* na expedição M147 (*Amazon-GEOTRACES*).

Para as amostras de água superficiais, o amostrador *Towed Fish* foi usado em modo de velocidade baixa, que também permite uma amostragem de elementos traço livre de contaminação. Tubos conectados no *Towed Fish* foram ligados a uma bomba de teflon o qual era conectado a uma fonte de ar comprimido a bordo do navio. Enquanto a bomba e a fonte de ar funcionavam, o equipamento fornecia constantemente água do estuário, fluindo através da bomba de teflon para uma torneira no laboratório limpo (*clean lab*), onde mais tubos estavam conectados. Finalmente, a água acabava em uma câmara de fluxo laminar com fluxo constante, prevenindo que o ar do ambiente entrasse em contato com o sistema de amostragem.

As amostras foram filtradas através de cartuchos de filtro com 0,2 µm de diâmetro de poro (*AcroPak1000TM*) e armazenadas em frascos de polietileno previamente descontaminados com a mistura 10% HNO₃, 45% etanol e 45% água ultrapura. Os frascos foram rinsados com água ultrapura e ambientadas duas vezes com a própria amostra e, finalmente completados com a amostra e acidificadas com HCl 0,01 mol L⁻¹ ultrapuro (37% (m/v) em água, 99,999% puro, para análise de metais traços, *Merck*),¹⁰⁵ para posterior determinação por voltametria. Em algumas estações, as amostras também foram filtradas com filtro de membrana 0,015 µm (*Whatman*, Membrana Nucleopore *Track-Etch*) e ultrafiltradas através de poro 1 kDA e 10 kDA com filtros 1 kDA e 10 kDA de diâmetro (Sistema *Cross Flow* Millipore, *Merck*) além dos de 0,2 µm de diâmetro de poro. Aqui, vale uma observação: a alíquota filtrada por 0,2 µm foi denominada fração dissolvida, e após passar por 0,015 µm e 10 kDA como

fração coloidal e solúvel, respectivamente. A diferença da concentração de titânio encontrada após a filtração com filtro de membrana 0,2 μm e após a filtração com filtro de membrana 0,015 μm se refere a fração dissolvida com tamanho maior que coloides. O branco das amostras envolveu o preenchimento dos frascos de polietileno citados acima com água ultrapura e acidificados com HCl ultrapuro 0,010 mol L⁻¹.

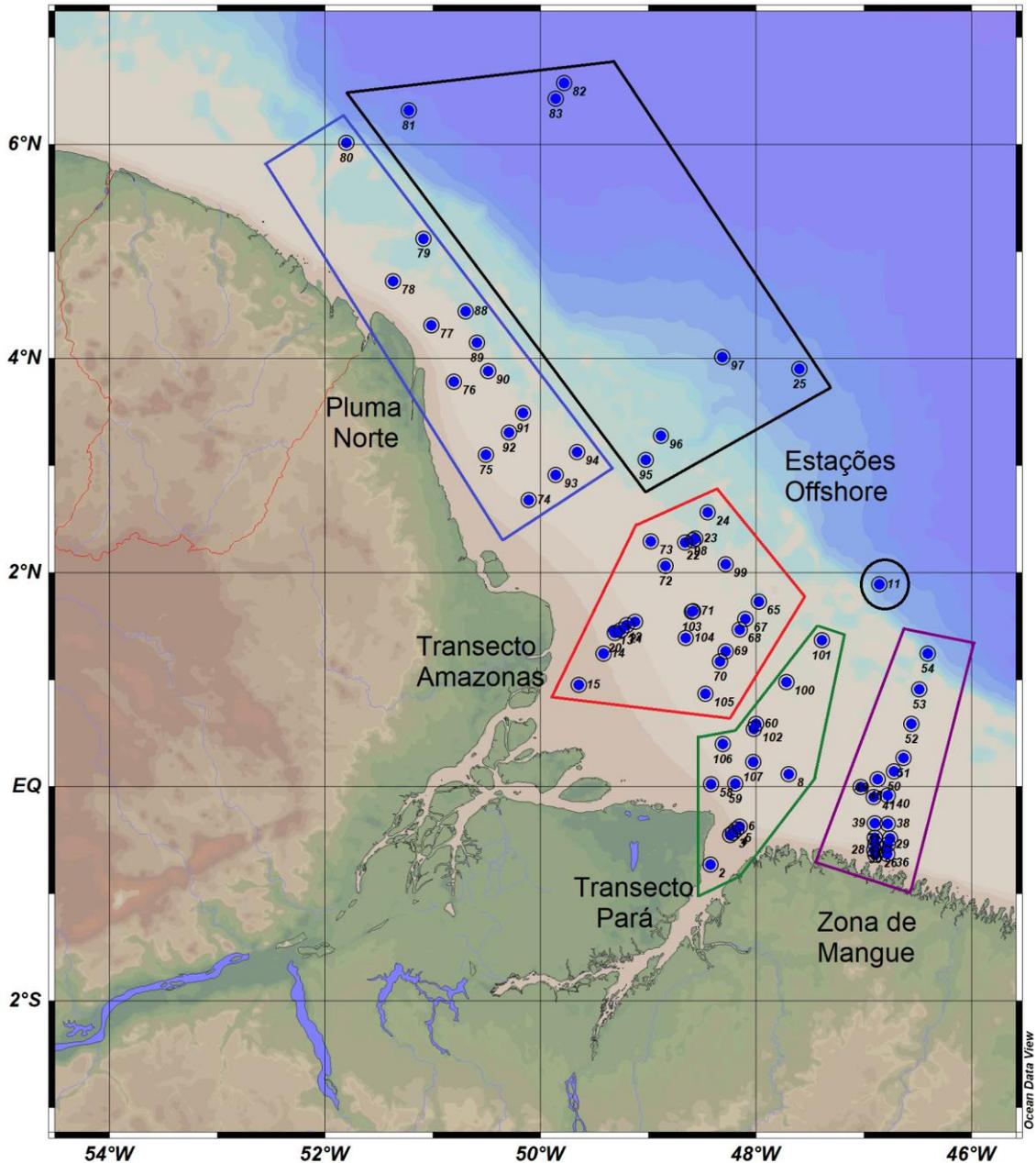


Figura 16. Estações de coleta de amostras durante a expedição M147 com o navio *FS Meteor* nos estuários dos rios Amazonas e Pará.

3.4 Procedimento analítico

3.4.1 Determinação de Ti(IV) por voltametria adsortiva de redissolução

Para a determinação de Ti(IV) nas amostras de água da expedição M147 coletadas com o navio *FS Meteor*, o método descrito por Croot (2011)⁸⁷ foi seguido com algumas modificações. Cinco mililitros da amostra de água foram pipetadas na célula voltamétrica, adicionou-se 20 µL da solução de cupferron 25,0 mmol L⁻¹, 500 µL do tampão acetato de amônio (pH 6,0) e 100 µL da solução KBrO₃ 0,36 mol L⁻¹, seguido de purga com N₂ por 5 minutos, para eliminação do oxigênio dissolvido. Em seguida, a etapa de adsorção foi iniciada fixando-se o potencial do eletrodo de trabalho (HMDE) em 0,0 V (E_{ads}) por 20 s (t_{ads}). A janela de potencial começou em -0,4 V até -0,9 V e a varredura do potencial foi feita a uma velocidade de 0,02 V s⁻¹ (E step de 0,002 V a cada 0,1 s). A quantificação de Ti(IV) foi realizada pelo método de adição do padrão, com incrementos de 20 µL do padrão de trabalho de Ti(IV) na célula voltamétrica, cada voltamograma foi registrado três vezes (em triplicata).

3.4.2 Determinação de V(V) e Mo(VI) por voltametria adsortiva de redissolução

Para a determinação de V(V) nas amostras de água da expedição M147 coletadas com o navio *FS Meteor*, o método descrito por Schneider (2014)¹⁰⁶ foi seguido com algumas modificações. Cinco mililitros da amostra de água foram pipetadas na célula voltamétrica, adicionou-se 40 µL da solução de cupferron 5 mmol L⁻¹ e 500 µL do tampão acetato de amônio (pH 4,6). Em seguida, empregou-se a purga com N₂ por 5 minutos. A etapa de adsorção foi iniciada fixando o potencial do HMDE para -0,2 V (E_{ads}) por 20 s (t_{ads}). A janela de potencial começou em -0,2 V até -1 V e a varredura do potencial foi feita a uma velocidade de 0,06 V s⁻¹. A quantificação de V(V) foi feita pelo método de adição do padrão, com adições crescentes de 20 µL do padrão de trabalho de V(V) na célula voltamétrica e cada voltamograma foi registrado em triplicata.

Para a determinação de Mo(VI) nas amostras de água da expedição M147 coletadas com o navio *FS Meteor*, o método descrito por Yokoi et al. (1992)⁹¹ e

Schneider (2014)¹⁰⁶ foi seguido com algumas modificações. A determinação de Mo(VI) ocorreu de maneira sequencial após a determinação de V(V). Na mesma célula onde foi realizada a determinação de V(V), adicionou-se 2,7 mL de HCl 2 mol L⁻¹ ultrapuro (até pH 2,5 ± 0,1), 110 µL de NaClO₃ 2 mol L⁻¹ e 50 µL de ácido mandélico 0,44 mol L⁻¹. A etapa de adsorção foi iniciada fixando-se o potencial do HMDE para -0,1 V (E_{ads}) por 1 s (t_{ads}). A janela de potencial começou em -0,1 V até -0,7 V e a varredura do potencial foi realizada a uma velocidade de 0,02 V s⁻¹. A quantificação de Mo(VI) foi feita através do método de adição do padrão, com adições crescentes de 20 µL do padrão de trabalho de Mo(VI) na célula voltamétrica duas vezes e registrado cada voltamograma três vezes (em triplicata).

4. Resultados e Discussão

4.1 Determinação de Ti(IV) com cupferron em águas naturais com diferentes forças iônicas

A figura 17 mostra voltamogramas de pulso diferencial crescentes do complexo Ti(IV)-cupferron, após as adições do padrão de trabalho de Ti(IV).

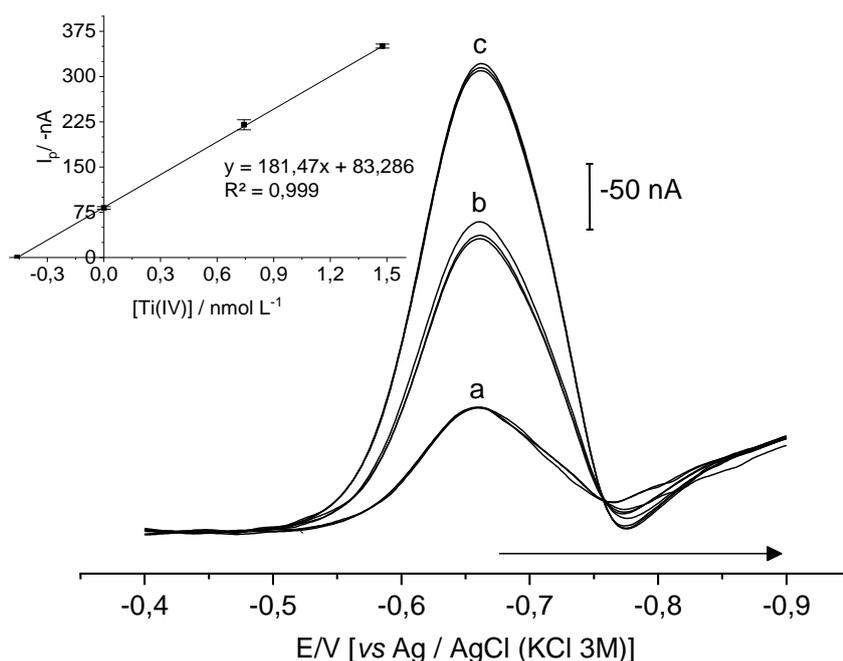


Figura 17. Voltamogramas de pulso diferencial do complexo Ti(IV)-cupferron em amostra real. Ti(IV) **a, b e c**: 0,458; 1,201 e 1,939 $nmol L^{-1}$. $E_{ads} = 0,0 V$, $t_{ads} = 20 s$, $v = 0,02 V s^{-1}$. $88 \mu mol L^{-1}$ de cupferron e $6,4 mmol L^{-1}$ de $KBrO_3$. pH 5,8 (tampão acetato de amônio).

A interação entre titânio e cupferron já foi estudada por Kolthoff et al.,¹⁰⁷ afim de compreender o equilíbrio no sistema e as espécies presentes. O cupferron se decompõe espontaneamente para nitrobenzeno e outros produtos em condições ácidas, quanto mais ácido o pH, mais rápida a reação de decomposição. O pKA do cupferron foi determinado em aproximadamente 4,11 ($\mu = 1 mol L^{-1}$).¹⁰⁸ Em condições fracamente ácidas ou alcalinas, o ânion

cupferron predomina no sistema e é menos suscetível à decomposição. Além disso, a solubilidade do complexo Ti(IV)-cupferron é aproximadamente de 230 nmol L⁻¹, e a redução polarográfica do pico do complexo diquelato Ti(Cup)₂ já foi relatada.¹⁰⁹ De acordo com Comba et al.¹¹⁰, a espécie predominante em baixas concentrações de Ti(IV) e pH baixo é o titanil, TiO²⁺, e, desta maneira, é mais provável que o complexo formado entre Ti(IV) e cupferron seja TiO(Cup)₂.⁸⁷

O método proposto por Croot⁸⁷ foi utilizado com sucesso na determinação de Ti(IV) em diferentes tipos de águas naturais, sem a necessidade de modificar qualquer parâmetro em diferentes amostras de rio, estuário e água do mar, mesmo com a variação da força iônica, salinidade e matéria orgânica. Portanto, diferentes amostras com diferentes características foram tratadas da mesma maneira, partindo da amostragem, no processo de filtração, até a adição do cupferron e KBrO₃ e, conseqüentemente, a determinação voltamétrica. Este método apresentou maior sensibilidade do que o método anterior utilizado na determinação de Ti(IV) em águas naturais,⁹¹ que foi baseado na formação do complexo entre Ti(IV) e ácido mandélico na presença de íons clorato. Além disso, o método utilizando cupferron e bromato não necessitou da etapa prévia de decomposição da matéria orgânica presente na amostra através da digestão por ultravioleta, etapa essa, que foi utilizada junto do método com ácido mandélico.⁶⁷ Outros autores também já haviam determinado Ti(IV) usando o método com cupferron e bromato em amostras de águas naturais não digeridas.^{87,111,112}

4.2 Exatidão e outras características analíticas na determinação de Ti(IV)

Os limites de detecção e de quantificação foram calculados seguindo o critério $3s/m$ e $10s/m$,⁶⁵ respectivamente, onde s é o desvio padrão do intercepto da curva de calibração do padrão do analito com um número de repetições $n=5$. O termo m se refere à inclinação da média das curvas de regressão linear correspondentes. Os valores de LD e LQ calculados para Ti(IV) foram 24 e 79 pmol L⁻¹, respectivamente, usando um tempo de adsorção de 20 s (t_{ads}). É importante salientar que o LD e o LQ do método poderiam ser melhores se o tempo de deposição fosse maior, se fosse necessário, o que não é o caso neste estudo, exceto em situações pontuais explicadas posteriormente. Desta forma,

para a maioria dos casos, um t_{ads} de 20 s foi empregado para manter uma boa frequência analítica. Para toda a faixa de concentração, os erros relativos nunca foram maiores que 10% ($n=3$).

A exatidão do método foi determinada através de ensaios de recuperação em amostras reais fortificadas com diferentes concentrações de Ti(IV). Os ensaios de recuperação geraram resultados entre 104% e 115%, dependendo da faixa de concentração. Os resultados dos testes de recuperação são apresentados na tabela 7. Além disso, o teor de Ti(IV) foi avaliado em material de referência certificado (MRC), SLRS-5 (River water reference material for traces metals), que foi coletado no Oceano Atlântico a 35 km a sudeste da cidade de *Halifax*, Canadá, na profundidade de 10 m. A concentração de Ti(IV) encontrada nessa amostra foi de $43,6 \pm 4,7 \text{ nmol L}^{-1}$, que não difere significativamente do valor deduzido por Heimburger et al. (2013)¹¹³ sendo $47,6 \pm 1,0 \text{ nmol L}^{-1}$, e que está de acordo com o teste t de *Student* em um nível de significância de 0,05. Para ambos, os testes de recuperação e a análise do MRC, foi usado $n=5$.

Tabela 7. Resultados dos testes de recuperação de Ti(IV) em amostras reais fortificadas.

Estação	Salinidade (psu)	Conc. adic. (pmol L ⁻¹)	Conc. encon. (pmol L ⁻¹)	Recuperação (%)
6	10,7	0	2023,1 ± 71,0	-
		2089,1	4289,0 ± 246,5	104
98	18,7	0	118,4 ± 12,9	-
		104,5	256,3 ± 16,9	115
102	12,4	0	223,7 ± 10,3	-
		208,9	455,6 ± 11,9	105
107	3,2	0	497,8 ± 29,2	-
		522,3	1167,4 ± 87,6	114

4.3 Determinação de titânio ao longo do gradiente de salinidade nos estuários dos rios Amazonas e Pará

O método foi utilizado para determinar concentrações de Ti(IV) em amostras dos estuários do rio Amazonas e do rio Pará, coletadas durante a expedição M147 a bordo do navio *FS Meteor*. A figura 18 apresenta a concentração de Ti(IV) e os valores de salinidade ao longo do percurso da expedição. Já a figura 19, apresenta o gráfico da concentração de Ti(IV) versus a salinidade. Os resultados sugerem que ocorre a adsorção e dessorção de titânio, esse comportamento pode ter origem a partir de partículas suspensas do estuário ou pela floculação e agregação de coloides e material particulado na extremidade do rio em intervalos específicos de salinidade. Este comportamento complexo de titânio ao longo do gradiente de mistura e do sistema dinâmico que os estuário dos rios Amazonas e Pará apresentam, representam um quinto da quantidade de água que entra no oceano, são parâmetros chaves no controle de titânio no Oceano Atlântico.

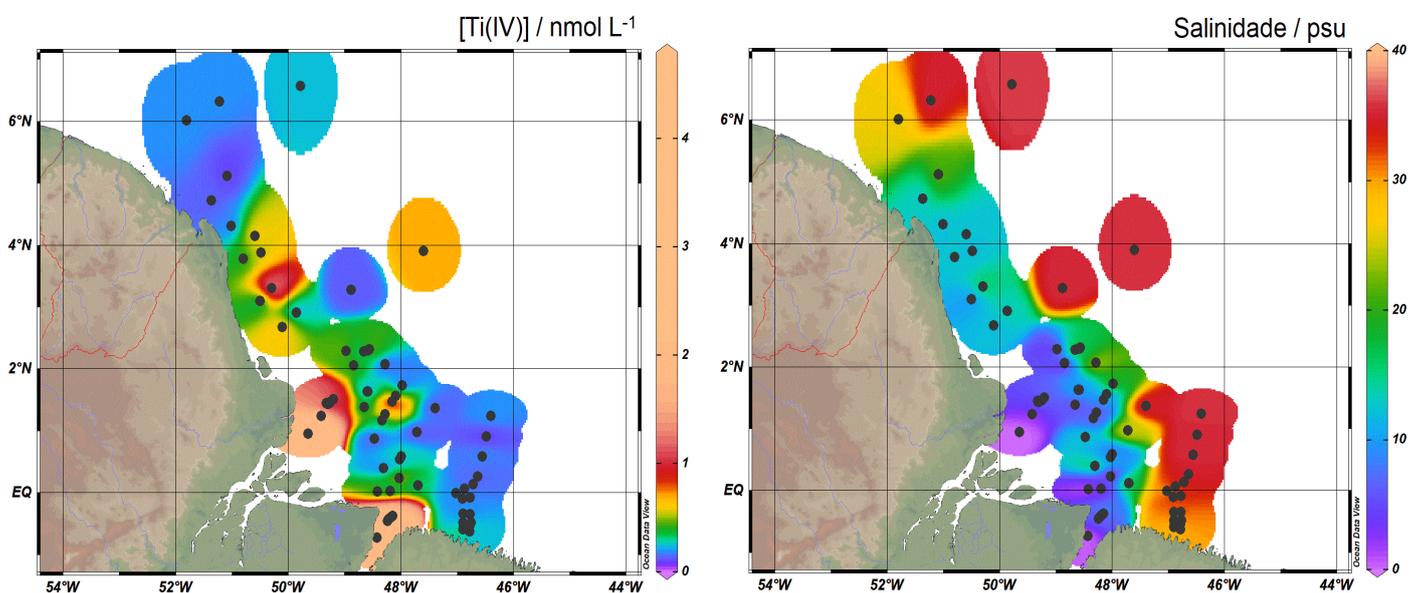


Figura 18. Concentração de Ti(IV) e valores de salinidade ao longo do percurso da expedição.

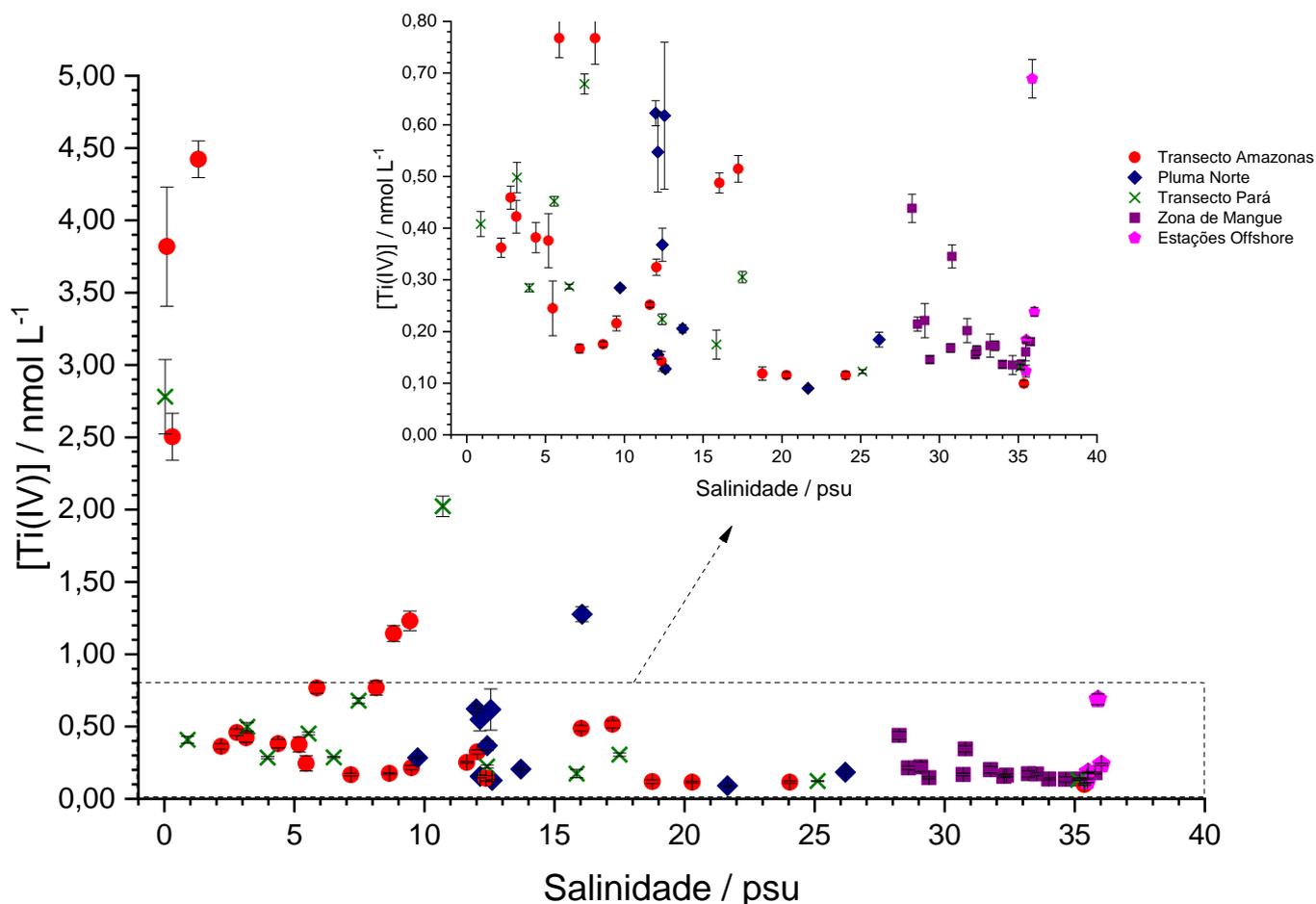


Figura 19. Perfil de titânio dissolvido ao longo do gradiente de salinidade. As cores indicam as zonas de amostragem.

A figura 19 mostra a concentração de Ti(IV) ao longo do gradiente de salinidade. Verifica-se, uma queda acentuada da concentração de Ti(IV) nas salinidades iniciais, o que é esperado para um elemento reativo a partícula. Houve uma diminuição de 3,92 nmol L^{-1} na salinidade de 0,1 psu e de 4,42 nmol L^{-1} em 1,3 psu (talvez por influência local) para 0,36 nmol L^{-1} na salinidade de 2,18 psu. Este mesmo comportamento na concentração de Ti(IV) foi observado na Baía de Delaware.¹¹⁴ A concentração de Ti(IV) dissolvido voltou a aumentar com algumas variações pequenas até um máximo de 2,02 nmol L^{-1} na salinidade 10,7 psu, e então, diminui outra vez e em seguida, voltou a subir na salinidade 16,1 psu (1,28 nmol L^{-1}) e alcançou o mínimo de 0,09 nmol L^{-1} na salinidade 21,6 psu. Observou-se um aumento na concentração de Ti(IV) dissolvido na

salinidade ao redor de 30 psu ($0,44 \text{ nmol L}^{-1}$), associado a presença de mangue da região (Zona de Mangue). Próximo a extremidade do mar, na zona classificada como Estações *Offshore*, a concentração de Ti(IV) variou entre $0,12 \text{ nmol L}^{-1}$ na salinidade 35,5 psu e $0,69 \text{ nmol L}^{-1}$ em 35,9 psu, dependendo do ponto de amostragem. O perfil de concentração de Ti(IV) ao longo do gradiente de salinidade, no geral, é um indicativo da diminuição da concentração de titânio dissolvido no estuário no sentido do rio para o mar.

Skrabal (1995)¹¹⁵ também conduziu medidas na mesma região do estuário do rio Amazonas em todo o gradiente de salinidade, apesar de não ter investigado em intervalos mais curtos, ou seja, uma resolução maior de salinidade. Além do mais, a amostragem naquele trabalho, foi realizada em agosto, que é o começo do período de seca naquela região. Naquele trabalho, ele analisou Ti(IV) por AdSV usando o método com ácido mandélico/íons clorato e encontrou um aumento da concentração de titânio dissolvido entre a faixa de 15 e 20 psu, mais especificamente em 17,79 psu com a concentração de $0,39 \text{ nmol L}^{-1}$, a noroeste seguindo a pluma (Pluma Norte) do Amazonas (em torno de 2°N , $48,5^{\circ}\text{W}$). Perto dessa salinidade, durante a expedição M147, o presente trabalho encontrou a concentração de $0,30 \text{ nmol L}^{-1}$ na salinidade de 17,5 psu, no entanto, mais a sudeste ($0^{\circ}11'76''\text{N}$, $47^{\circ}69'59''\text{W}$), na Zona de Mangue, do que ponto de coleta descrito no trabalho de Skrabal.¹¹⁵ No entanto, como mencionado anteriormente, neste trabalho são apresentados dados para uma região mais estreita de salinidade, e foi encontrado concentrações de titânio maiores em salinidades, que não foram contempladas pelo trabalho mencionado,¹¹⁵ já que a salinidade imediatamente anterior analisada por eles já mencionada de 17,79 psu, foi de 14,78 psu. Assim, neste trabalho, encontrou-se dois valores diferentes perto da salinidade de 16 psu, $0,49 \text{ nmol L}^{-1}$ em 16,0 psu ($2^{\circ}30'19''\text{N}$, $48^{\circ}58'62''\text{W}$) que é próximo do local indicado no trabalho de Skrabal¹¹⁵ mencionado anteriormente. Seguindo a Pluma Norte, assim como, $1,28 \text{ nmol L}^{-1}$ em 16,1 psu, que também está localizado a noroeste, mas na parte superior da Pluma Norte e perto da costa ($3^{\circ}30'65''\text{N}$, $50^{\circ}29'34''\text{W}$). No presente trabalho obteve-se um pico de concentração de TI(IV) dissolvido entre as salinidades de 5 e 10 psu (em torno de 7,5 e 8 psu, o que também foi verificado por Skrabal).¹¹⁵

No presente trabalho, obteve-se um aumento na concentração de Ti(IV) em torno de 12 psu (0,62 nmol L⁻¹ em 12 psu, 0,55 nmol L⁻¹ em 12,1 psu e 0,62 nmol L⁻¹ 12,5 psu). Skrabal (1995)¹¹⁵ também observou um aumento na concentração de titânio nessa salinidade intermediária, como em 13,42 psu na Baía de *Chesapeake*, que foi relacionado a drenagem do rio *Potomac*, um afluente da Baía de *Chesapeake*. Baseado no que foi encontrado, pode-se sugerir que o aumento da concentração de Ti(IV) nas salinidades intermediárias na Baía de *Chesapeake* e nos estuários dos rios Amazonas e Pará, podem estar relacionados com um processo de dessorção de Ti(IV) a partir de material particulado e/ou coloidal dependentes de mudanças das condições físico-químicas nos sistemas envolvidos. Existem mais evidências para uma mudança sistemática de Ti(IV) e a interação com partículas em salinidades intermediárias em experimentos de misturas estuarinas envolvendo o rio *Mullica* (Estados unidos),¹¹⁶ a lagoa *Milsboro* (*Delaware*),¹¹⁷ e os rios *Rhine*, *Elbe* e *Weser*.⁶⁷ No estuário do rio *Delaware*,¹¹⁷ foram observados máximos de titânio dissolvido nas mesmas faixas de salinidade que foram verificados neste trabalho, bem como no trabalho de Skrabal¹¹⁵ anteriormente mencionado, envolvendo o estuário do rio Amazonas e a Baía de *Chesapeake*.

4.3.1 Possíveis associações de titânio nos estuários dos rios Amazonas e Pará

Os resultados encontrados sugerem que a concentração e a solubilidade de Ti(IV) são maiores na extremidade do rio quando comparado ao aumento de salinidade do estuário, e possivelmente o titânio existe em solução no rio tanto na forma coloidal ou dissolvido como hidroxí-complexos ou ligado a agentes complexantes orgânicos que ocorrem naturalmente, já que é conhecido que moléculas orgânicas podem formar complexos muito estáveis com elementos de campo forte.¹¹⁸ Vale ressaltar que, as águas da região Amazonica são conhecidas por serem ricas em matéria orgânica dissolvida, com capacidade complexante para metais traço.^{119,120} Para as regiões de estuários, outros estudos demonstraram a importância do material particulado e coloidal junto ao aumento na salinidade em processos de adsorção e dessorção, com um decréscimo pronunciado nas concentrações dissolvidas de elementos reativos a

partícula em faixas de salinidades baixas, ^{67,121,122} o que também pode ser observado neste estudo.

Suhrhoff et al. (2019)¹²³ estudaram o comportamento de berílio na região Amazônica através de experimentos de misturas envolvendo os rios Solimões e Negro e água do mar. No mesmo trabalho, foi estudado o estuário do rio *Zrmanja* na Croácia e o lago *Loch Etive* na Escócia. O berílio, da mesma maneira que o titânio, é um elemento reativo a partícula, e eles verificaram que o comportamento deste elemento ao longo da zona de mistura do estuário não é conservativo, assim como foi verificado neste trabalho para o titânio. Calculou-se que cerca de 55% do berílio do rio é removido da solução por transferência de fase e não entra no oceano na forma dissolvida. Os resultados deles sugerem que a presença de coloides orgânicos e inorgânicos, assim como de material particulado, controlam o comportamento de berílio em estuários. O trabalho de Suhrhoff¹²³ com os afluentes do rio Amazonas sugere que o berílio complexado por moléculas orgânicas no rio Negro supera melhor a remoção estuarina do que o berílio inorganicamente complexado do rio Solimões. No entanto, os autores afirmam que no estuário do rio Amazonas, o berílio chega a ter maior remoção (cerca de 70%). A hipótese levantada naquele trabalho, é que isso pode ser explicado pelos efeitos combinados de coloides orgânicos e inorgânicos, quando ambos estão presentes, já que complexos de berílio com compostos orgânicos dissolvidos são altamente reativos com minerais em lodos e camadas de óxidos de ferro e hidróxidos de alumínio.

A ocorrência de máximos de Ti(IV) ao longo do gradiente de salinidade é, provavelmente, resultante da dessorção de Ti(IV) das partículas suspensas oriundas do rio e da água do mar. Trabalhos anteriores envolvendo experimentos de misturas de rios e água do mar, simulando a zona de mistura do estuário, ^{67,121} mostraram também a importância do material coloidal e particulado proveniente da água do mar em controlar os processos de adsorção e dessorção de titânio em regiões estuarinas. Mudanças na salinidade e força iônica em intervalos específicos da mistura rio/água do mar poderiam levar a mudanças em cargas superficiais dos coloides e partículas. Isso poderia resultar em dessorção de titânio ligado a superfície de partículas, aumentando sua fração dissolvida (<0,2 µm). Mudanças na especiação de titânio em soluções aquosas, incluindo as

mudanças de carga, tal como $\text{Ti}(\text{OH})_4 \rightarrow \text{Ti}(\text{OH})_5^-$ como resultado do aumento de pH durante a mistura com água do mar, também podem desempenhar um papel importante.

Um estudo do comportamento da reatividade de titânio a partículas sugere que o mecanismo de remoção do titânio é similar ao do ferro, incluindo floculação coloidal e adsorção em partículas.^{115,124} Além disso, esse comportamento é similar ao de elementos terras raras dissolvidos, que foi observado por Sholkovitz¹²⁵ na Baía de *Chesapeake*. Consequentemente, a entrada de Ti(IV) no oceano é controlada pela sua reatividade em relação a partículas e pelos gradientes geoquímicos encontrados nas misturas estuarinas.¹¹⁵ A alta reatividade de titânio e ferro para partículas é esperada, já que esses elementos existem tanto na forma hidrolisada ou coloidal na maioria dos sistemas aquáticos, exceto em condições ácidas.^{71,126}

4.3.2 Frações de titânio

Quatro amostras filtradas com filtros de 0,2 μm de diâmetro de poro também foram submetidas a filtração por 0,015 μm de diâmetro de poro e por ultrafiltrações de 10 kDa e 1 kDa. (Tabela 8 e figura 20). Estas alíquotas apresentaram concentrações variadas de titânio quando comparadas com as alíquotas filtradas com membrana de 0,2 μm , dependendo do local de amostragem e salinidade. Na estação 15 (0,1 psu) (Fig. 16), observa-se um decréscimo na concentração de Ti(IV): após a filtração 0,2 μm , foi encontrada a concentração de $3,82 \pm 0,41 \text{ nmol L}^{-1}$, e após as filtrações de 0,015 μm , e as ultrafiltrações de 10 kDa e 1 kDa, os resultados encontrados foram $1,34 \pm 0,11 \text{ nmol L}^{-1}$, $0,52 \pm 0,09 \text{ nmol L}^{-1}$ e $0,32 \pm 0,03 \text{ nmol L}^{-1}$, respectivamente. Verifica-se, portanto, que nesta estação, 65% do titânio encontrava-se ligado a partículas de tamanho entre 0,015 e 0,2 μm (partículas um pouco maior que coloides). Trinta e cinco por cento do titânio dissolvido passou pela membrana de 0,015 μm , no qual 22% do encontrava-se na fase coloidal e 13% poderia ser considerado realmente solúvel (< 10 kDa). Destes, 37% ($0,19 \text{ nmol L}^{-1}$) ficaram retidos na membrana de 1 kDa.

Seguindo a zona denominada Transecto Amazonas, na estação 98 (18,8 psu), observou-se um decréscimo de 54% na concentração de titânio após a alíquota de 0,2 μm passar por 0,015 μm , os resultados sugerem que, nesta estação com salinidade intermediária, que se encontra no meio do estuário do rio Amazonas, o titânio não estaria ligado a coloides, mas estaria relacionado a partículas um pouco maiores (54%, entre 0,015 μm e 0,2 μm) e o restante, estaria na fração solúvel (46%, <10 kDA). Não verificou-se diminuição de titânio na fração solúvel após ele passar por 1 kDA. Para poder quantificar titânio nestas alíquotas da estação 98, o tempo de deposição foi aumentado para 60 s.

Dammhäuser e Croot (2012)¹¹² estudaram possíveis associações de alumínio e titânio com coloides em águas superficiais do Oceano Atlântico, e seus resultados demonstraram que não existiu associação de titânio com a fase coloidal. Eles verificaram que as concentrações de titânio dissolvido (filtrado a 0,2 μm) e a fração solúvel (10 kDA, ultrafiltrado) foram similares até 200 m de profundidade, e concluíram que o titânio provavelmente não estaria ligado à fases coloidais orgânicas ou inorgânicas em água do mar, pelo menos até 200 m de profundidade. No entanto, eles consideraram a possibilidade que o método voltamétrico utilizado (o mesmo método aplicado neste trabalho) não conseguiria detectar nanopartículas de TiO_2 ,^{112,127} que são encontradas em ambientes terrestres. No presente trabalho, realizou-se o estudo da estação 25, que é uma estação no Oceano Atlântico, cujos resultados de fracionamento do Ti(IV) poderiam ser comparados com os resultados do trabalho citado anteriormente.¹¹² De fato, ao se observar os resultados de titânio para a estação 25 na tabela 8 e figura 20, conclui-se que a maior parte do titânio está na fração solúvel (70%), 26% do titânio ligado a fase coloidal (entre 0,015 μm e 10 kDA), e, ainda, 4% do titânio dissolvido ligado a partículas maiores que coloides (entre 0,2 e 0,015 μm) e não houve verificação de diminuição da fração solúvel (menor que 10 kDA) após a alíquota passar por 1 kDA. Observa-se que, ocorreu um salto na concentração de Ti(IV) após a ultrafiltração de 1 kDA, 42% maior do que a alíquota de 0,2 μm , após ter passado por decréscimos subsequentes nas filtrações de 0,015 μm e 10 kDA. Portanto, a hipótese de ocorrência de contaminação durante a etapa de (ultra)filtração não pode ser excluída, ou então, outras interações podem ter surgidos naquele intervalo de salinidade durante as

filtrações através daqueles tamanhos de poros. É de se considerar, que esta amostra, seja um *outlier*, mesmo para alíquotas filtradas a 0,2 µm.

Na amostra representativa da Zona de Mangue (estação 36), somente após ela ser passada por 10 kDa, verificou-se um decréscimo na concentração de Ti(IV), caracterizando 41% na fase coloidal. O restante (59%), estaria realmente solúvel (<10 kDa), de modo que nesta estação, todo titânio dissolvido estaria distribuído nessas duas fases, e não se observou mudança na fração solúvel após a amostra passar por 1 kDa .

Tabela 8. Amostras com diferentes tamanhos de filtros da expedição M147 ($n=3$).

Estação/tamanho do filtro	Ti(IV) [nmol L ⁻¹]	Salinidade [psu] / zona
15/0,2 µm	3,81 ₉ ± 0,41 ₂	0,09 / Transecto Amazonas
15/0,015 µm	1,33 ₉ ± 0,11 ₅	
15/10 kDa	0,51 ₅ ± 0,08 ₆	
15/1 kDa	0,32 ₄ ± 0,02 ₆	
25/0,2 µm	0,68 ₉ ± 0,03 ₇	35,89 / Estações Offshore
25/0,015 µm	0,66 ₁ ± 0,02 ₉	
25/10 kDa	0,48 ₂ ± 0,03 ₃	
25/1 kDa	0,97 ₈ ± 0,02 ₅	
36/0,2 µm	0,14 ₆ ± 0,00 ₇	29,39 / Zona de Mangue
36/0,015 µm	0,20 ₇ ± 0,00 ₈	
36/10 kDa	0,08 ₆ ± 0,00 ₅	
36/1 kDa	0,10 ₁ ± 0,00 ₃	
98/0,2 µm	0,11 ₈ ± 0,01 ₂	18,75 / Transecto Amazonas
98/0,015 µm	0,05 ₄ ± 0,00 ₄	
98/10 kDa	0,05 ₁ ± 0,00 ₅	
98/1 kDa	0,04 ₆ ± 0,00 ₂	

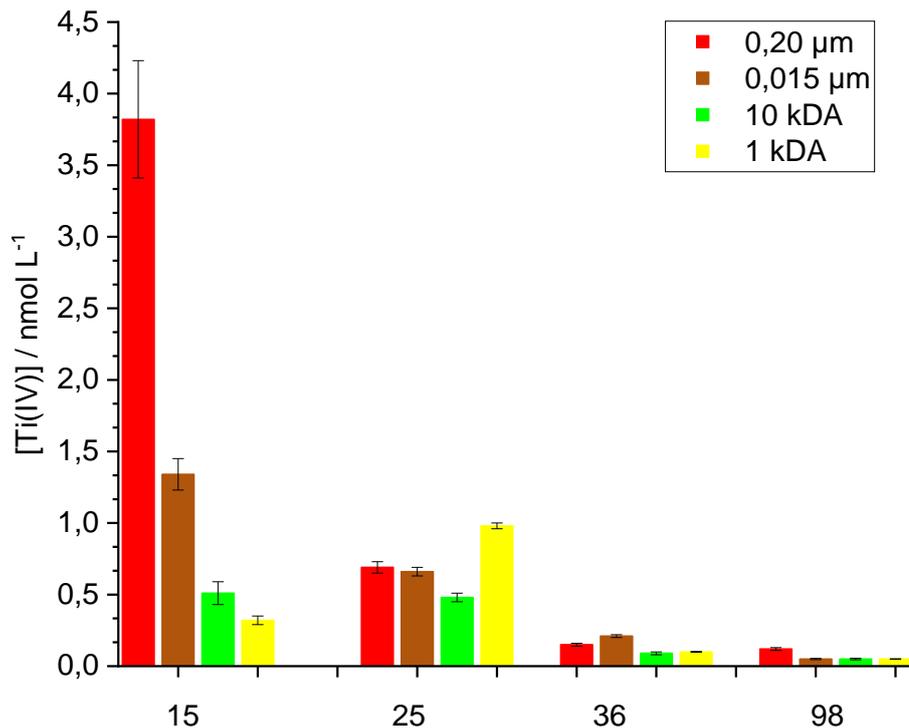


Figura 20. Frações de titânio encontradas nos estuários dos rios Amazonas e Pará nas amostras 15, 25, 36 e 98.

Bale e Morris (1981)¹²⁸ estudaram o comportamento de ferro e fosfato em experimento de misturas estuarinas, resultando em diferentes salinidades, sendo que uma das extremidades envolvia o rio *Tamar* e a outra o seu estuário na salinidade 4,1‰, ou seja, eles queriam estudar o comportamento de ambos analitos nesta faixa de baixa salinidade. Eles consideraram três diferentes frações após a mistura: filtradas a 5,0; 0,45 e 0,1 µm de tamanho de poro. Naquele estudo, observou-se que a agregação de partículas aumentou com a salinidade, já a partir de 0,1 psu, e tanto a concentração de ferro total como de fosfato reativo diminuiriam com o aumento da salinidade após passarem por qualquer um dos filtros selecionados. Por outro lado, eles verificaram uma grande presença de fosfato reativo no que eles chamaram de forma microcoloidal (após a filtração 0,1 µm), assim como para ferro, mas somente na extremidade do rio, o que corrobora com os resultados aqui apresentados para a estação 15, também localizada na extremidade do rio (0,09 psu), na qual encontrou-se 86,5% de titânio no que aqui foi denominado fase coloidal mais a

fase entre 0,015 e 0,2 μm , diâmetro de poro esse não considerado pelo trabalho mencionado acima,¹²⁸ já que se espera um comportamento similar entre titânio e ferro.^{115,117,124} Considerando o gradiente de salinidade, outros trabalhos também relataram a agregação parcial de coloides contendo ferro induzida pelo aumento na força iônica do meio,^{116,128,129} o que também pode-se assumir para Ti(IV), já que houve um decréscimo líquido de sua concentração dissolvido ($<0,2 \mu\text{m}$) ao longo da salinidade (Fig. 22), e não houve acréscimo nas suas concentrações após as ultrafiltrações de 10 kDA e 1 kDA no meio do estuário (estações 36 e 98), mas somente na extremidade do rio (estação 15). Assim, pode ser o caso que, realmente, a maior parte do Ti(IV) dissolvido em águas superficiais do estuário estava preferencialmente ligada a partículas que possuíam tamanho entre 0,015 e 0,2 μm , ou a floculação de coloides de fontes pluviais, do que ligado a material coloidal, o que poderia ocorrer somente na extremidade do rio ou próximo disso.

Observa-se pela figura 21, uma correlação entre Ti(IV) e o micronutriente fosfato⁸⁴ nas amostras coletadas durante a expedição M147 em toda a faixa de salinidade, mas não com outros micronutrientes, como silicato, nitrato, nitrito e nitrogênio orgânico total. Como mencionado anteriormente, Bale e Morris¹²⁸ também verificaram este efeito não conservativo de fosfato naquele trabalho, até a salinidade de 4,1 psu.

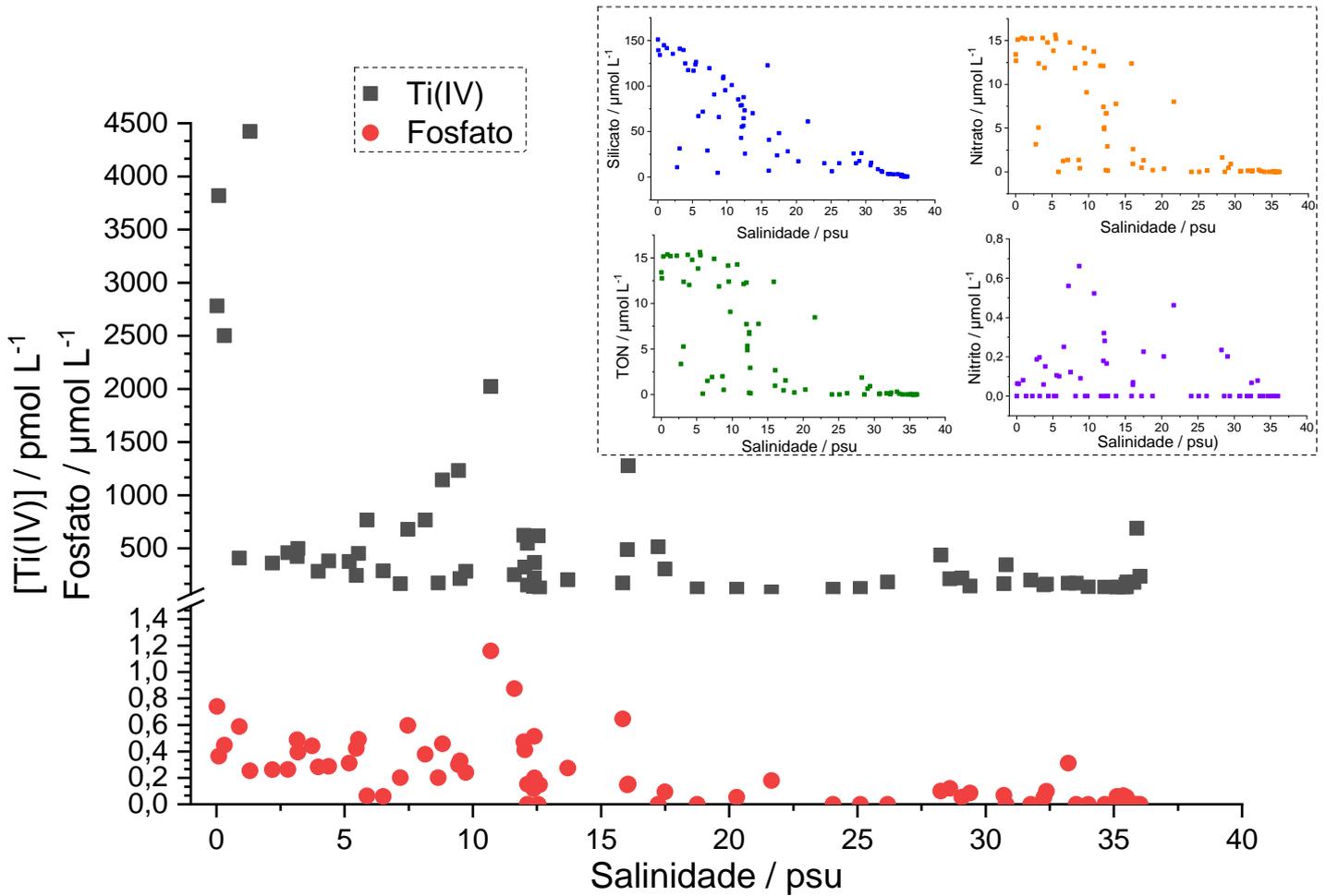


Figura 21. Gráficos correlacionando Ti(IV) e micronutrientes nas amostras dos estuários dos rios Amazonas e Pará.

4.4 Exatidão e outras características analíticas na determinação de V(V)

A figura 22 mostra voltamogramas de pulso diferencial do complexo V(V)-cupferron apresentando o sinal da amostra e as adições do padrão.

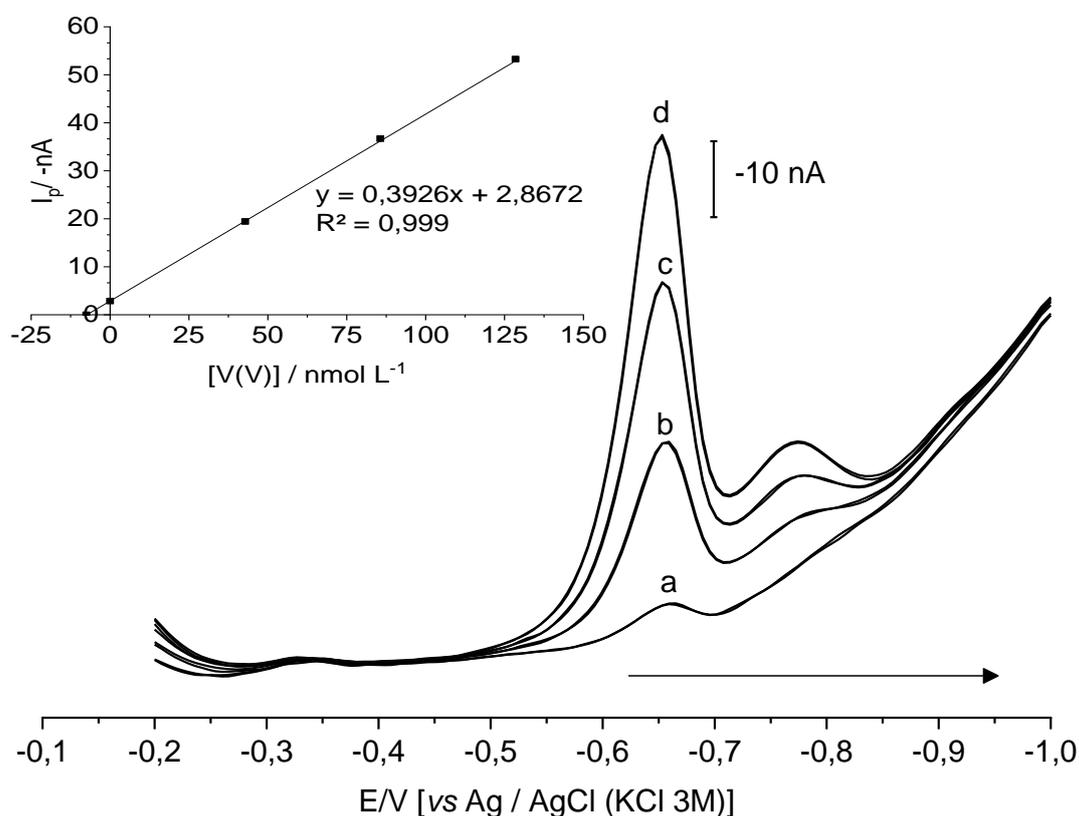


Figura 22. Voltamogramas de pulso diferencial do complexo V(V)-cupferron em amostra real. V(V) **a,b,c e d**: 7,55; 42,8; 85,66 e 128,48 $nmol L^{-1}$. $E_{ads} = -0,2 V$, $t_{ads} = 20 s$, $v = 0,06 V s^{-1}$. $38 \mu mol L^{-1}$ cupferron. $pH 4,5 \pm 0,1$ (tampão acetato).

Os valores de LD e LQ calculados para V(V) foram 0,37 e $1,23 nmol L^{-1}$, respectivamente, usando um tempo de adsorção de 20 s (t_{ads}). Para toda a faixa de concentração, os erros relativos nunca foram maiores que 10% ($n=5$).

A exatidão do método foi avaliada através da determinação em dois MRCs, SLEW-3 (Estuarine water reference material for trace metals), salinidade de 15 psu e NASS-6 (Sea water reference material for trace metals), salinidade de 33,5 psu. As concentrações de V(V) encontradas na amostra SLEW-3 foram

de $51,20 \pm 2,24 \text{ nmol L}^{-1}$ e $59,01 \pm 5,67 \text{ nmol L}^{-1}$, que não diferem significativamente do valor de referência de $50,45 \pm 6,08 \text{ nmol L}^{-1}$, e que está de acordo com o teste t de *Student* em um nível de significância de 0,05. A concentração de V(V) encontrada na amostra NASS-6 foi de $25,74 \pm 2,43 \text{ nmol L}^{-1}$, que não difere significativamente do valor de referência de $28,66 \pm 3,34 \text{ nmol L}^{-1}$, e que está de acordo com o teste t de *Student* em um nível de significância de 0,05. Para ambos, a análise dos MRCs, foi usado $n=3$. Os coeficientes de variação foram menores que 10% nas amostras certificadas e para as amostras reais 91% das amostras mostraram coeficientes de variação abaixo de 10%.

4.5 Comportamento de vanádio ao longo do gradiente de salinidade

Para V(V), observou-se um comportamento conservativo, já que espécies vanadato (VO_4^{3-}), as quais também são oxiácidas assim como Mo(VI), são relativamente não reativas a ligantes orgânicos e substâncias particuladas naturalmente presentes em água naturais.⁷⁵ De fato, verificando-se o gráfico da concentração de V(V) versus salinidade (figura 23), as concentrações parecem estar distribuídas ao redor de uma linha de tendência, no entanto, com os dados um pouco mais dispersos que ocorre para Mo(VI).

Um esgotamento de V(V) dissolvido em salinidades intermediárias sugere que V(V) sofreu adsorção e remoção da solução. Este poderia ser o caso, se V(V) fosse reduzido a V(IV), que é adsorvido mais fortemente em partículas presentes em águas naturais.^{130,131} No entanto, isto também pode ser efeito da mudança das cargas superficiais das partículas. Um trabalho anterior, envolvendo um experimento de misturas estuarinas com os rios *Reno*, *Weser*, *Elba* e o mar do Norte indicou que a matéria particulada fluvial desempenha uma papel inferior na distribuição de V(V) dissolvido em estuários ($<0,2 \mu\text{m}$).⁶⁷ Este mesmo estudo também demonstrou que a fração particulada ($>0,2 \mu\text{m}$) de V(V) é consideravelmente maior que aquela do Mo(VI).

Observando-se o gráfico de V(V) na figura 23, bem como a distribuição das concentrações no mapa da figura 24, as concentrações de V(V) dissolvido são um pouco maiores próximo à extremidade do rio, ou seja, $13,72 \text{ nmol L}^{-1}$ em 0,31 psu, $9,62 \text{ nmol L}^{-1}$ em 2,18 psu e $11,07 \text{ nmol L}^{-1}$ em 2,79 psu, dependendo

do local de amostragem. Em seguida, houve um pequeno decréscimo na sua concentração próximo de 3,1 psu, a qual se estende até cerca de 4,3 psu, quando outro aumento na concentração de V(V) ocorreu à medida que a contribuição da água do mar aumentou, neste ponto, houve pequenos desvios do padrão para diferentes locais de amostragem. Uma queda mais pronunciada ocorreu em 15,85 psu ($8,82 \text{ nmol L}^{-1}$), e então começou a aumentar linearmente até aproximadamente 26 psu, mas com uma tendência abaixo da linha inicial conservativa, quando, a partir de então, houve um aumento significativo no V(V) dissolvido, ou seja $26,48 \text{ nmol L}^{-1}$ em 25,83 psu, $29,82 \text{ nmol L}^{-1}$ em 28,60 psu, $31,47 \text{ nmol L}^{-1}$ em 29,40 psu e assim por diante. Aquela diminuição no V(V) dissolvido bem no meio do estuário também foi verificado anteriormente, envolvendo experimentos de misturas estuarinas.⁶⁷

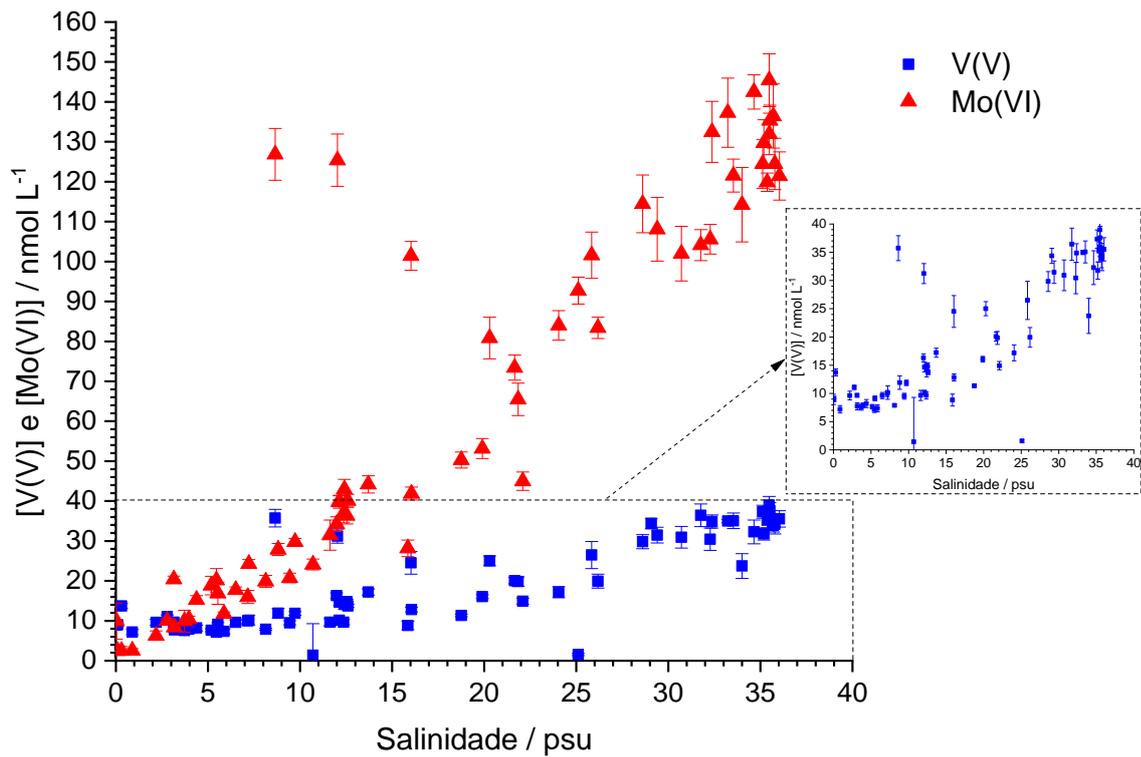


Figura 23. Concentração de V(V) e Mo(VI) versus gradiente de salinidade ao longo dos estuários dos rios Amazonas e Pará, amostras *Fish* filtradas a 0,2 μm .

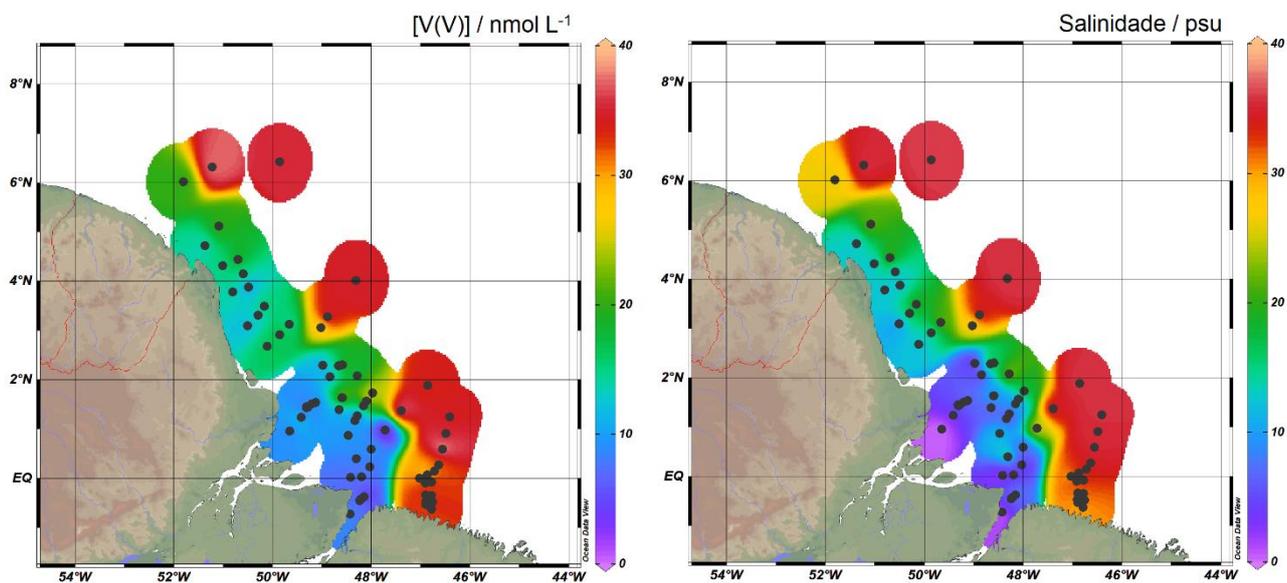


Figura 24. Concentração de V(V) e valores de salinidade ao longo do percurso da expedição.

4.6 Exatidão e outras características analíticas na determinação de Mo(VI)

A figura 25 mostra voltamogramas de pulso diferencial do complexo Mo(VI)-ácido mandélico apresentando o sinal da amostra e as adições do padrão.

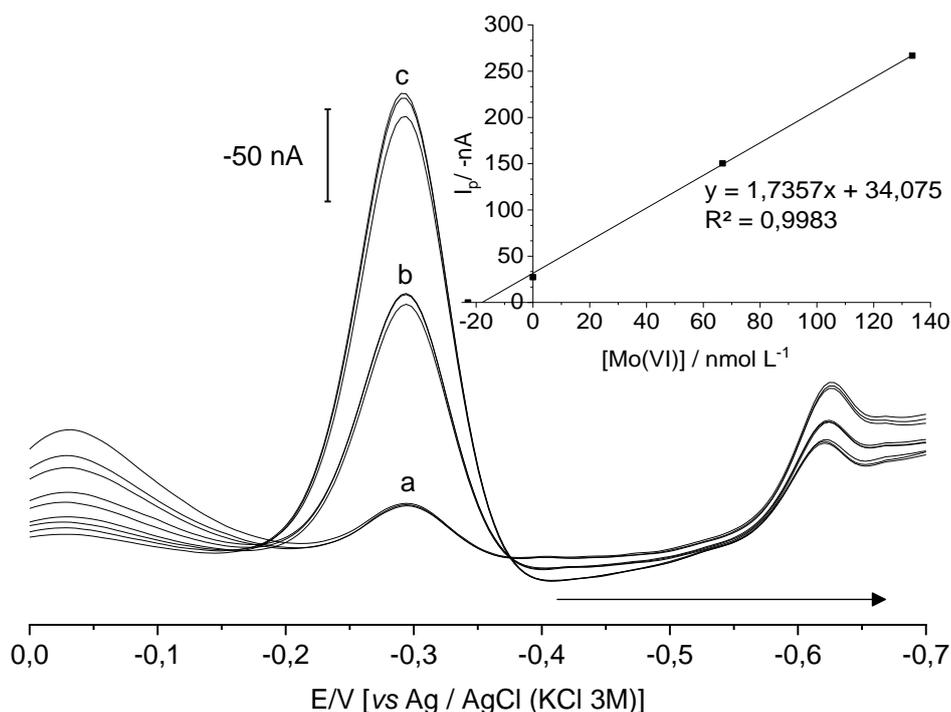


Figura 25. Voltamogramas de pulso diferencial do complexo Mo(VI)-ácido mandélico em amostra real. Mo(VI) **a, b e c**: 22,9; 66,8 e 133,6 nmol L⁻¹. $E_{ads} = -0,1$ V, $t_{ads} = 1$ s, $v = 0,02$ V s⁻¹. 4,4 mmol L⁻¹ de ácido mandélico, 44 mmol L⁻¹ de NaClO₃. pH 2,5 ± 0,5 (2,7 mL HCl 2 mol L⁻¹).

Os valores de LD e LQ calculados para Mo(VI) foram 0,43 e 1,44 nmol L⁻¹, respectivamente, usando um tempo de adsorção de 1 s (t_{ads}) ($n=5$). A exatidão do método foi avaliada através da determinação em dois MRCs, SLEW-3 (Estuarine water reference material for trace metals), salinidade de 15 psu e NASS-6 (Sea water reference material for trace metals), salinidade de 33,5 psu. As concentrações de Mo(VI) encontradas na amostra SLEW-3 foram de $55,61 \pm 3,16$ nmol L⁻¹ e $57,06 \pm 5,47$ nmol L⁻¹, que não diferem significativamente do valor

de referência de $53,15 \text{ nmol L}^{-1}$, e que estão de acordo com o teste t de *Student* em um nível de significância de 0,05. As concentrações de Mo(VI) encontradas na amostra NASS-6 foram de $99,74 \pm 7,60 \text{ nmol L}^{-1}$ e $107,32 \pm 9,19 \text{ nmol L}^{-1}$, que não diferem significativamente do valor de referência de $103,07 \pm 7,51 \text{ nmol L}^{-1}$, e que estão de acordo com o teste t de *Student* em um nível de significância de 0,05. Para ambas análises de MRCs, foi usado $n=3$. Nos coeficientes de variação para as amostras reais, 85% das amostras mostraram coeficientes de variação abaixo de 10%.

4.7 Comportamento de molibdênio ao longo do gradiente de salinidade

Como pode se verificar nas figuras 23 e 26, molibdênio apresentou um comportamento fortemente conservativo durante a mistura de água doce com a água do mar, suas concentrações aumentaram com a salinidade devido a maior concentração de Mo(VI) em água do mar, embora houve pequenos desvios em salinidades intermediárias, o que pode, provavelmente, ser atribuído a mudanças na superfície de partículas fluviais, resultado de diferentes condições físico químicas.

Sabe-se que o ânion molibdato (MoO_4^{2-}) é bastante solúvel em águas com oxigênio dissolvido, e o comportamento observado nas figuras 23 e 26 sugerem que a distribuição de Mo(VI) nos estuários dos rios Amazonas e Pará não foi afetada significativamente pela remoção (transferência de fase) da espécie ou remobilização com partículas. De fato, os resultados deste trabalho concordam com o estudo sobre Mo(VI) no estuário de *Southampton*.¹³² É conhecido que a adsorção de Mo(VI) em óxido-minerais ocorre somente em pHs mais baixos, e diminui rapidamente com o aumento de pH, resultando em quase nenhuma adsorção em pHs maiores que 8.^{133,134} Em trabalho anterior, demonstraram que em estuários havia mais molibdênio dissolvido que adsorvido, ou seja, existe pouco molibdênio ligado a material particulado ($>0,2 \mu\text{m}$).⁶⁷

Em algumas faixas de salinidades intermediárias, a concentração de Mo(VI) diminuiu (figura 23), por exemplo, de $44,18 \text{ nmol L}^{-1}$ em 13,704 psu para $28,16 \text{ nmol L}^{-1}$ em 15,85 psu, a partir do qual começou a aumentar novamente até ($41,87 \text{ nmol L}^{-1}$ em 16,06 psu e $50,271 \text{ nmol L}^{-1}$ em 18,76 psu). O mesmo

ocorreu próximo da salinidade 30, onde a concentração aumentou de 114,45 nmol L⁻¹ em 28,60 psu para 108,09 nmol L⁻¹ em 29,40 psu, assim como, 101,98 nmol L⁻¹ em 30,714 psu, e começou a aumentar novamente aproximando-se da linha conservativa. Estes pequenos desvios também já foram verificados no trabalho de Schneider,⁶⁷ envolvendo experimentos de misturas estuarinas dos rios *Reno*, *Weser* e *Elba* com o mar do Norte.

A explicação para o comportamento distinto de Mo(VI) naqueles pequenos intervalos de salinidade é que o molibdênio sofreu adsorção, possivelmente favorecida por mudanças nas cargas superficiais de partículas coloidais e pela disponibilidade de sítios de sorção livres, e portanto, o Mo(VI) também foi removido da solução por transferência de fase. Espera-se que esta seja a explicação mais plausível, ao invés de esperar que mudanças no estado de oxidação do Mo(VI) pudessem ser a causa para esse comportamento.^{133,134}

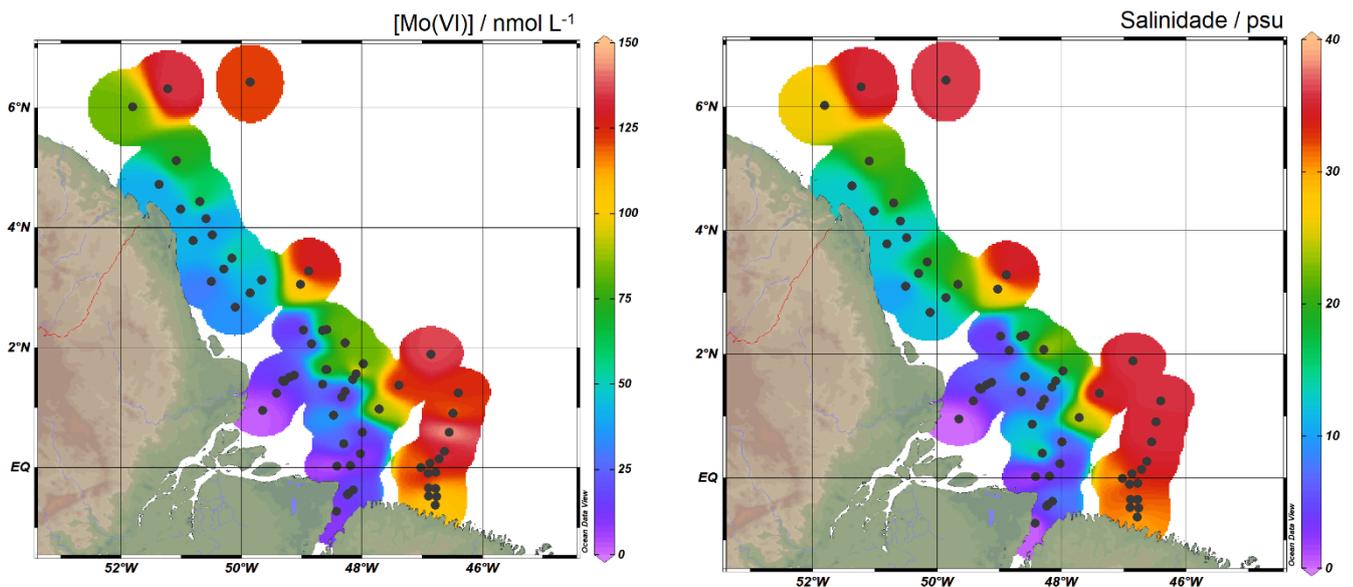


Figura 26. Concentração de Mo(VI) e valores de salinidade ao longo do percurso da expedição.

5. Conclusões

Realizou-se a avaliação da distribuição de Ti(IV), V(V) e Mo(VI) ao longo do gradiente de salinidade nos estuários dos rios Amazonas e Pará durante a alta descarga no Oceano Atlântico empregando-se as técnicas de voltametria adsortiva de redissolução com pulso diferencial. Os métodos voltamétricos apresentaram vantagens em relação a outros métodos de referência, por terem possibilitado a determinação daquelas espécies em matrizes com diferentes salinidades e alta força iônica, bem como na presença de matéria orgânica dissolvida. Após a filtração, nenhum outro pré-tratamento da amostra foi necessário a fim de pré concentrar os analitos ou separa-los da matriz. Neste aspecto, a voltametria adsortiva de redissolução pode ajudar no entendimento de processos envolvendo o fluxo de elementos da plataforma continental através dos estuários em direção aos oceanos.

O método para a determinação de Ti(IV) nas amostras coletadas durante a expedição M147 (*Amazon-GEOTRACES* com o navio *FS Meteor*) mostrou-se sensível e exato para a determinação de ultra-traços em amostras com variadas salinidades. Os ensaios de recuperação ficaram entre 104% e 115%, e a concentração encontrada no MRC não apresentou diferença significativa do valor de referência. Da mesma forma, os métodos utilizados para determinar V(V) e Mo(VI) possibilitaram suas determinações em níveis traço com precisão e exatidão adequadas, também com análises de MRCs.

Neste estudo, a distribuição dos 3 analitos apresentaram diferenças entre si, com a concentração de Ti(IV) dissolvido sendo maior próximo da extremidade do rio do que na extremidade do mar, já para V(V) e Mo(VI), suas concentrações dissolvidas ($<0,2 \mu\text{m}$), aumentaram com o aumento da salinidade, aproximando-se da linha de mistura conservativa, apresentando alguns poucos desvios deste comportamento.

Pelo Ti(IV) ser um elemento reativo a partícula e ter apresentado um comportamento não conservativo ao longo do gradiente de salinidade, estudos detalhados foram realizados a respeito de sua distribuição no estuário. Observou-se dessorção ou adsorção de Ti(IV) na superfície de partículas carregadas dependendo da salinidade e da zona que se encontravam as

amostras. Da mesma forma, as frações filtradas e ultrafiltradas mostraram diferentes formas de Ti(IV) disponíveis em diferentes zonas de amostragem, nas formas coloidais, ligado a partículas maiores que coloides ou realmente solúvel. A distribuição do Ti(IV) ao longo do gradiente de salinidade mostrou um comportamento semelhante ao do micronutriente fosfato, mas não em relação aos micronutrientes: nitrito, nitrato, silicato e nitrogênio orgânico total.

Referências

- (1) Ahamed, M.; Verma, S.; Kumar, A.; Siddiqui, M. K. J. Environmental Exposure to Lead and Its Correlation with Biochemical Indices in Children. *Sci. Total Environ.*, **2005**, 346, 48.
- (2) BAIRD, C. Environmental Chemistry; W.H. Freeman & Co. (4^a ed.); Nova York: Estados Unidos, 2008.
- (3) Smidt, G. A.; Landes, F. C.; de Carvalho, L.; Koschinsky, A.; Schnug, E. Em The New Uranium Mining Boom: Challenge and Lessons learned; Springer; Berlim/Heidelberg: Alemanha, 2011, p 167.
- (4) Smidt, G. A.; Koschinsky, A.; de Carvalho, L. M.; Monserrat, J.; Schnug, E. Heavy Metal Concentrations in Soils in the Vicinity of a Fertilizer Factory in Southern Brazil. *vTI Agric. For. Res.*, **2011**, 61, 353.
- (5) Vashist, S. K.; Zheng, D.; Al-Rubeaan, K.; Luong, J. H. T.; Sheu, F. S. Advances in Carbon Nanotube Based Electrochemical Sensors for Bioanalytical Applications. *Biotech. Adv.*, **2011**, 29, 169.
- (6) Jacobs, C. B.; Peairs, M. J.; Venton, B. J. Review: Carbon Nanotube Based Electrochemical Sensors for Biomolecules. *Ana.l Chim. Acta*, **2010**, 662, 105.
- (7) Wang, J. Real-Time Electrochemical Monitoring: Toward Green Analytical Chemistry. *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 811.
- (8) Serrano, N.; Alberich, A.; Díaz-Cruz, J. M.; Ariño, C.; Esteban, M. Coating Methods, Modifiers and Applications of Bismuth Screen-Printed Electrodes. *TrAC*, **2013**, 46, 15.
- (9) Firdaus, M. L.; Minami, T.; Norisuye, K.; Sohrin, Y. Strong Elemental Fractionation of Zr-Hf and Nb-Ta across the Pacific Ocean. *Nat. Geosci.*, **2011**, 4, 227.
- (10) Frank, M. Radiogenic Isotopes: Tracers of Past Ocean Circulation and Erosional Input. *Rev. Geophys.*, **2002**, 40, 1.
- (11) Sholkovitz, E. R.; Copland, D. The Coagulation, Solubility and Adsorption Properties of Fe, Mn, Cu, Ni, Cd, Co and Humic Acids in a River Water. *Geochim. Cosm. Acta*, **1981**, 45, 181.
- (12) Nascimento, P. C.; Schneider, A. B.; Bohrer, D.; De Carvalho, L. M.; Jost,

- C. L. Sequential Voltammetric Determination of Chromium, Thallium, Cadmium, Lead, Copper and Antimony in Saline Hemodialysis Concentrates Using Electrolyte PH Gradient. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2011**, 22, 820.
- (13) Nunes, C.; Anjos, V.; Quináia, S. A VERSATILIDADE DO ELETRODO DE GOTA PENDENTE DE MERCÚRIO EM QUÍMICA ANALÍTICA – UMA REVISÃO SOBRE RECENTES APLICAÇÕES. *Quim. Nova*, **2017**, 41, 189.
- (14) Jiao, W.; Chen, W.; Chang, A. C.; Page, A. L. Environmental Risks of Trace Elements Associated with Long-Term Phosphate Fertilizers Applications: A Review. *Environ. Pollut.*, **2012**, 168, 44.
- (15) Mortvedt, J. J. Em Fertilizers and environment; Springer; Berlim/Heidelberg: Alemanha, 1996, p 5.
- (16) Nagajyoti, P. C.; Lee, K. D.; Sreekanth, T. V. M. Heavy Metals, Occurrence and Toxicity for Plants: A Review. *Environ. Chem. Letters*, **2010**, 8, 199.
- (17) Kabata-Pendias, A. Trace Elements in Soils and Plants; CRC Press LLC (3ª ed.); Boca Raton: Flórida, 2001.
- (18) Elsworth, L. R.; Paley, W. O. Fertilizers: Properties, Applications and Effects; Nova Sci Publis; Nova York: Estados Unidos, 2009.
- (19) RIBEIRO, Amarolina. "O que é agricultura?"; Brasil Escola. <<https://brasilecola.uol.com.br/o-que-e/geografia/o-que-e-agricultura.htm>> Acessado em 28 de janeiro de **2020**.
- (20) Roberts, T. L. Cadmium and Phosphorous Fertilizers: The Issues and the Science. *Procedia. Engin.*, **2014**, 83, 52.
- (21) Li, M.; Li, Y. T.; Li, D. W.; Long, Y. T. Recent Developments and Applications of Screen-Printed Electrodes in Environmental Assays-A Review. *Anal. Chim. Acta*, **2012**, 734, 31.
- (22) Johri, N.; Jacquillet, G.; Unwin, R. Heavy Metal Poisoning: The Effects of Cadmium on the Kidney. *BioMetals*, **2010**, 23, 783.
- (23) Waalkes, M. P. Cadmium Carcinogenesis in Review. *J. Inorg. Biochem.*, **2000**, 79, 241.
- (24) Sharma, P.; Dubey, R. S. Lead Toxicity in Plants. *Braz. J. of Plant. Phys.*, **2005**, 17, 35.

- (25) Flora, G.; Gupta, D.; Tiwari, A. Toxicity of Lead: A Review with Recent Updates. *Interdis. Toxicol.*, **2012**, 5, 47.
- (26) Cory-Slechta, D. A. Legacy of Lead Exposure: Consequences for the Central Nervous System. *Otolaryngology*, **1996**, 114, 224.
- (27) Grant, L. D. Lead and Compounds. Em Environmental Toxicants: Human Exposures and Their Health Effects (3^a ed.); John Wiley & Sons; Nova Jersey: Estados Unidos, 2008.
- (28) Navas-Acien, A.; Guallar, E.; Silbergeld, E. K.; Rothenberg, S. J. Lead Exposure and Cardiovascular Disease - A Systematic Review. *Environ. Health Perspec.*, **2007**, 115, 472.
- (29) Flora, S. J. S.; Pachauri, V.; Saxena, G. Em Reproductive and Developmental Toxicology; Elsevier; Amsterdã: Países Baixos, 2011, p 415.
- (30) Renner, R. Exposure on Tap: Drinking Water as an Overlooked Source of Lead. *Environ. health perspec.*, **2010**.
- (31) De Oliveira Souza, S.; Da Costa, S. S. L.; Santos, D. M.; Dos Santos Pinto, J.; Garcia, C. A. B.; Alves, J. D. P. H.; Araujo, R. G. O. Simultaneous Determination of Macronutrients, Micronutrients and Trace Elements in Mineral Fertilizers by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *Spect. Acta - Part B At. Spectrosc.*, **2014**, 96, 1.
- (32) Cesur, H.; Kartal, M. E. Determination of Cadmium Levels in Agricultural Areas of Çarşamba and Bafra Plains. *Environ. Monit. Assess.*, **2007**, 132, 165.
- (33) Mor, F. Cadmium and Lead in Livestock Feed and Cattle Manure from Four Agricultural Areas of Bursa, Turkey. *Toxicol. Environ. Chem.*, **2005**, 87, 329.
- (34) Hayat, A.; Marty, J. L. Disposable Screen Printed Electrochemical Sensors: Tools for Environmental Monitoring. *Sensors (Switzerland)*, **2014**, 14, 10432.
- (35) Renedo, O. D.; Alonso-Lomillo, M. A.; Martínez, M. J. A. Recent Developments in the Field of Screen-Printed Electrodes and Their Related Applications. *Talanta*, **2007**, 73, 202.
- (36) Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. Principles of Instrumental

- Analysis; Cengage Learning (7^a ed.); Boston: Estados Unidos, 2018.
- (37) Krejčí, J.; Prášek, J.; Fajčík, L.; Khatib, S.; Hejátková, E.; Jakubka, L.; Giannoudi, L. Screen-Printed Sensors with Graphite Electrodes - Comparison of Properties and Physical Method of Sensitivity Enhancement. *Microelectron. Int.*, **2004**.
- (38) Vasjari, M.; Merkoçi, A.; Hart, J. P.; Alegret, S. Amino Acid Determination Using Screen-Printed Electrochemical Sensors. *Microchim. Acta*, **2005**, 150, 233.
- (39) Wang, J.; Lu, J.; Hocevar, S. B.; Ogorevc, B. Bismuth-Coated Screen-Printed Electrodes for Stripping Voltammetric Measurements of Trace Lead. *Electroanalysis*, **2001**, 13, 13.
- (40) Kadara, R. O.; Tothill, I. E. Stripping Chronopotentiometric Measurements of Lead(II) and Cadmium(II) in Soils Extracts and Wastewaters Using a Bismuth Film Screen-Printed Electrode Assembly. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2004**, 378, 770.
- (41) Wang, J.; Tian, B. Screen-Printed Electrodes for Stripping Measurements of Trace Mercury. *Anal. Chim. Acta*, **1993**, 274, 1.
- (42) Müller, A.; Brinz, T.; Simon, U. Preparation and Measurement of Combinatorial Screen Printed Libraries for the Electrochemical Analysis of Liquids. *J. Comb. Chem.*, **2009**, 11, 138.
- (43) Brugnera, M. F.; Trindade, M. A. G.; Zanoni, M. V. B. Detection of Bisphenol a on a Screen-Printed Carbon Electrode in CTAB Micellar Medium. *Anal. Lett.*, **2010**, 43, 2823.
- (44) Istamboulie, G.; Sikora, T.; Jubete, E.; Ochoteco, E.; Marty, J. L.; Noguier, T. Screen-Printed Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene) (PEDOT): A New Electrochemical Mediator for Acetylcholinesterase-Based Biosensors. *Talanta*, **2010**, 82, 957.
- (45) Bernalte, E.; Sánchez, C. M.; Gil, E. P. Determination of Mercury in Ambient Water Samples by Anodic Stripping Voltammetry on Screen-Printed Gold Electrodes. *Anal. Chim. Acta*, **2011**, 689, 60.
- (46) Zaouak, O.; Authier, L.; Cugnet, C.; Castetbon, A.; Potin-Gautier, M. Electroanalytical Device for Cadmium Speciation in Waters. Part 1: Development and Characterization of a Reliable Screen-Printed Sensor.

- Electroanalysis*, **2010**, 22, 1151.
- (47) Khadayate, R. S.; Sali, J. V.; Patil, P. P. Acetone Vapor Sensing Properties of Screen Printed WO₃ Thick Films. *Talanta*, **2007**, 72, 1077.
- (48) Lin, Y. H.; Chen, S. H.; Chuang, Y. C.; Lu, Y. C.; Shen, T. Y.; Chang, C. A.; Lin, C. S. Disposable Amperometric Immunosensing Strips Fabricated by Au Nanoparticles-Modified Screen-Printed Carbon Electrodes for the Detection of Foodborne Pathogen Escherichia Coli O157:H7. *Biosens. Bioelectron.*, **2008**, 23, 1832.
- (49) Wang, J. Stripping Analysis at Bismuth Electrodes: A Review. *Electroanalysis*, **2005**, 17, 1341.
- (50) Barton, J.; García, M. B. G.; Santos, D. H.; Fanjul-Bolado, P.; Ribotti, A.; McCaul, M.; Diamond, D.; Magni, P. Screen-Printed Electrodes for Environmental Monitoring of Heavy Metal Ions: A Review. *Microc. Acta*, **2016**, 183, 503.
- (51) Schnorr, J. M.; Swager, T. M. Emerging Applications of Carbon Nanotubes. *Chem. of Mat.*, **2011**, 23, 646.
- (52) Compton, R. G.; Banks, C. E. *Understanding Voltammetry*; Imperial College Press (2^a ed.); Londres: Inglaterra, 2011.
- (53) Scholz, F. *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*; Springer (2^a ed.); Berlim/Heidelberg: Alemanha, 2005.
- (54) Achterberg, E. P.; Braungardt, C. Stripping Voltammetry for the Determination of Trace Metal Speciation and In-Situ Measurements of Trace Metal Distributions in Marine Waters. *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 400, 381.
- (55) Harris, D. C. *Análise Química Quantitativa*; LTC (8^a ed.); Rio de Janeiro: Brasil, 2012.
- (56) Wang, J.; Lu, J.; Hocevar, S. B.; Farias, P. A. M.; Ogorevc, B. Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry. *Anal. Chem.*, **2000**, 72, 3218.
- (57) Jost, C. L.; di Martos, L. M.; Ferraz, L.; do Nascimento, P. C. Sequential Voltammetric Determination of Uranium, Cadmium and Lead by Using the Ex Situ Bismuth Film Electrode: Application to Phosphate Fertilizers. *Electroanalysis*, **2016**, 28, 287.

- (58) di Martos, L. M.; Jost, C. L. Sequential Determination of Five Heavy Metal Ions in Brazilian Phosphate Fertilizers and Surface Waters by Stripping Voltammetry. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **2019**, 16, 6535.
- (59) Yang, D.; Wang, L.; Chen, Z.; Megharaj, M.; Naidu, R. Voltammetric Determination of Lead (II) and Cadmium (II) Using a Bismuth Film Electrode Modified with Mesoporous Silica Nanoparticles. *Electrochim. Acta*, **2014**, 132, 223.
- (60) Armstrong, K. C.; Tatum, C. E.; Dansby-Sparks, R. N.; Chambers, J. Q.; Xue, Z. L. Individual and Simultaneous Determination of Lead, Cadmium, and Zinc by Anodic Stripping Voltammetry at a Bismuth Bulk Electrode. *Talanta*, **2010**, 82, 675.
- (61) Song, W.; Zhang, L.; Shi, L.; Li, D. W.; Li, Y.; Long, Y. T. Simultaneous Determination of Cadmium(II), Lead(II) and Copper(II) by Using a Screen-Printed Electrode Modified with Mercury Nano-Droplets. *Microchim. Acta*, **2010**, 169, 321.
- (62) Kadara, R. O.; Jenkinson, N.; Banks, C. E. Disposable Bismuth Oxide Screen Printed Electrodes for the High Throughput Screening of Heavy Metals. *Electroanalysis*, **2009**, 21, 2410.
- (63) Wang, Z.; Wang, H.; Zhang, Z.; Liu, G. Electrochemical Determination of Lead and Cadmium in Rice by a Disposable Bismuth/Electrochemically Reduced Graphene/Ionic Liquid Composite Modified Screen-Printed Electrode. *Sensors Actuators, B Chem.*, **2014**, 199, 7.
- (64) Chaiyo, S.; Mehmeti, E.; Žagar, K.; Siangproh, W.; Chailapakul, O.; Kalcher, K. Electrochemical Sensors for the Simultaneous Determination of Zinc, Cadmium and Lead Using a Nafion/Ionic Liquid/Graphene Composite Modified Screen-Printed Carbon Electrode. *Anal. Chim. Acta*, **2016**, 918, 26.
- (65) Miller J.C.; Miller J.N. Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry; Pearson Education (6^a ed.); Londres: Inglaterra, 2010.
- (66) Bard, A. J.; Faulkner, L.R. Electrochemical methods: Fundamentals and applications; John Wiley & Sons (2^a ed.); Nova York: Estados Unidos, 2001.

- (67) Schneider, A. B.; Koschinsky, A.; Kiprotich, J.; Poehle, S.; do Nascimento, P. C. An Experimental Study on the Mixing Behavior of Ti, Zr, V and Mo in the Elbe, Rhine and Weser Estuaries. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, **2016**, 170, 34.
- (68) Lead, J. R.; Davison, W.; Hamilton-Taylor, J.; Buffle, J. Characterizing Colloidal Material in Natural Waters. *Aquat. Geochemistry*, **1997**, 3, 213.
- (69) Bau, M.; Koschinsky, A.; Dulski, P.; Hein, J. R. Comparison of the Partitioning Behaviours of Yttrium, Rare Earth Elements, and Titanium between Hydrogenetic Marine Ferromanganese Crusts and Seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1996**, 60, 1709.
- (70) Lutfi Firdaus, M.; Norisuye, K.; Nakagawa, Y.; Nakatsuka, S.; Sohrin, Y. Dissolved and Labile Particulate Zr, Hf, Nb, Ta, Mo and W in the Western North Pacific Ocean. *J. Oceanogr.*, **2008**, 64, 247.
- (71) Turner, D. R.; Whitfield, M.; Dickson, A. G. The Equilibrium Speciation of Dissolved Components in Freshwater and Sea Water at 25°C and 1 Atm Pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1981**, 45, 855.
- (72) Sohrin, Y.; Matsui, M.; Nakayama, E. Contrasting Behavior of Tungsten and Molybdenum in the Okinawa Trough, the East China Sea and the Yellow Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1999**, 63, 3457.
- (73) Collier, R. W. Particulate and Dissolved Vanadium in the North Pacific Ocean. *Nature*, **1984**, 309, 441.
- (74) Wang, D.; Sañudo Wilhelmy, S. A. Vanadium Speciation and Cycling in Coastal Waters. *Mar. Chem.*, **2009**, 117, 52.
- (75) Jeandel, C.; Caisso, M.; Minster, J. F. Vanadium Behaviour in the Global Ocean and in the Mediterranean Sea. *Mar. Chem.*, **1987**, 21, 51.
- (76) Orians, K. J.; Boyle, E. A.; Bruland, K. W. Dissolved Titanium in the Open Ocean. *Nature*, **1990**, 348, 322.
- (77) Godfrey, L. V.; White, W. M.; Salters, V. J. M. Dissolved Zirconium and Hafnium Distributions across a Shelf Break in the Northeastern Atlantic Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1996**, 60, 3995.
- (78) Pokrovsky, O. S.; Schott, J. Iron Colloids/Organic Matter Associated Transport of Major and Trace Elements in Small Boreal Rivers and Their Estuaries (NW Russia). *Chem. Geol.* **2002**, 190, 141.

- (79) Skrabal, S. A. Dissolved Titanium Distributions in the Mid-Atlantic Bight. *Mar. Chem.*, **2006**, 102, 218.
- (80) Godfrey, L. V.; Field, M. P.; Sherrell, R. M. Estuarine Distributions of Zr, Hf, and Ag in the Hudson River and the Implications for Their Continental and Anthropogenic Sources to Seawater. *Geochem., Geophys. Geosys.*, **2008**, 9.
- (81) Firdaus, M. L.; Norisuye, K.; Sato, T.; Urushihara, S.; Nakagawa, Y.; Umetani, S.; Sohrin, Y. Preconcentration of Zr, Hf, Nb, Ta and W in Seawater Using Solid-Phase Extraction on TSK-8-Hydroxyquinoline Resin and Determination by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, **2007**. 583, 296.
- (82) Abu Zuhri, A. Z.; Voelter, W. Applications of Adsorptive Stripping Voltammetry for the Trace Analysis of Metals, Pharmaceuticals and Biomolecules. *Fresenius*, **1998**, 360, 1.
- (83) Henze, G. Polarographie und Voltammetrie – Grundlagen und analytische Praxis; Springer; Berlin/Heidelberg: Alemanha, 2001.
- (84) KOSCHINSKY, A. et al. Interactions of trace metals, DOM, and particles in the Amazon estuary and associated plume as key processes for trace metal and DOM fluxes into the Atlantic. Cruise No. M147, April 19 - May 21, 2018, Las Palmas (Gran Canaria) - Belém (Brazil). *METEOR-Berichte M147*, **2018**, 1.
- (85) Agostinho, S. M. L.; Villamil, R. F. V.; Neto, A. A.; Aranha, H. O Eletrólito Suporte e Suas Múltiplas Funções Em Processos de Eletrodo. *Quim. Nova*, **2004**, 27, 813.
- (86) Baoxian, Y.; Shuxun, Y. Adsorptive-Catalytic Stripping Voltammetry for Determination of Ultratrace Titanium. *Talanta*, **1994**, 41, 537.
- (87) Croot, P. L. Rapid Determination of Picomolar Titanium in Seawater with Catalytic Cathodic Stripping Voltammetry. *Anal. Chem.*, **2011**, 83, 6395.
- (88) Li, H.; van den Berg, C. M. G. Determination of Titanium in Sea Water Using Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry. *Anal. Chim. Acta*, **1989**, 221, 269.
- (89) Yokoi, K.; van den Berg, C. M. G. Determination of Titanium in Sea Water Using Catalytic Cathodic Stripping Voltammetry. *Anal. Chim. Acta*, **1991**,

- 245, 167.
- (90) Gawryś, M.; Golimowski, J. Sensitive and Very Selective Determination of Titanium by Adsorptive-Catalytic Stripping Voltammetry with Methylthymol Blue, Xylenol Orange and Calcein. *Anal. Chim. Acta*, **2001**, 427, 55.
- (91) Yokoi, K.; van den Berg, C. M. G. Simultaneous Determination of Titanium and Molybdenum in Natural Waters by Catalytic Cathodic Stripping Voltammetry. *Anal. Chim. Acta*, **1992**, 257, 293.
- (92) Gao, Z.; Siow, K. S. Catalytic-Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of Molybdenum in Plant Foodstuffs. *Talanta*, **1996**, 43, 719.
- (93) Sun, Y. C.; Mierzwa, J.; Lan, C. R. Direct Determination of Molybdenum in Seawater by Adsorption Cathodic Stripping Square-Wave Voltammetry. *Talanta*, **2000**, 52, 417.
- (94) Safavi, A.; Shams, E. Selective Determination of Ultra Trace Concentrations of Molybdenum by Catalytic Adsorptive Stripping Voltammetry. *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 396, 215.
- (95) Sander, S. Simultaneous Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of Molybdenum(VI), Uranium(VI), Vanadium(V), and Antimony(III). *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 394, 81.
- (96) Ensafi, A. A.; Khaloo, S. S. Determination of Traces Molybdenum by Catalytic Adsorptive Stripping Voltammetry. *Talanta*, **2005**, 65, 781.
- (97) Vega, M.; van den Berg, C. M. G. Determination of Vanadium in Sea Water by Catalytic Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry. *Anal. Chim. Acta*, **1994**, 293, 19.
- (98) Li, H.; Smart, R. B. Catalytic Stripping Voltammetry of Vanadium in the Presence of Dihydroxynaphthalene and Bromate. *Anal. Chim. Acta*, **1996**, 333, 131.
- (99) Bobrowski, A.; Nowak, K.; Zarebski, J. Novel Voltammetric Methods for Vanadium Determination by Exploitation of Catalytic Adsorptive Vanadium-Chloranilic Acid-Bromate System. *Anal. Chim. Acta*, **2005**, 543, 150.
- (100) Vukomanovic, D. V.; vanLoon, G. W. Voltammetric Determination of Vanadium with Adsorptive Preconcentration of the Pyrocatechol Violet Complex. *Talanta*, **1994**, 41, 387.
- (101) Greenway, G. M.; Wolfbauer, G. On-Line Determination of Vanadium by

- Adsorptive Stripping Voltammetry. *Anal. Chim. Acta*, **1995**, 312, 15.
- (102) Abbasi, S.; Khani, H.; Sahraei, R. A Highly Sensitive Adsorptive Stripping Voltammetric Method for Simultaneous Determination of Lead and Vanadium in Foodstuffs. *Food Anal. Methods*, **2012**, 5, 272.
- (103) Wang, J.; Tian, B.; Lu, J. Adsorptive-Catalytic Stripping Measurements of Ultratrace Vanadium in the Presence of Cupferron and Bromate. *Talanta*, **1992**, 39, 1273.
- (104) Kaplun, M. M.; Ivanov, V. D. Electrochemical Reduction of Vanadium(V)-Cupferron Complex, VO(Cupf)₂OH. *Electroanalysis*, **2019**, 31, 639.
- (105) Garcia, S. C.; Gioda, A.; Do Nascimento, D. B. O Problema Da Contaminação Na Determinação de Traços de Alumínio. *Quim. Nova*, **1997**, 20, 407.
- (106) Schneider, A. Voltametria adsortiva na determinação de traços e ultra-traços de Zr(IV), V(V), Ti(IV), Mo(VI), Hf(IV), Nb(V) e Ta(V) em águas naturais. Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Maria, 2014.
- (107) Kolthoff, I. M.; Liberti, A.; Liberti, A. Polarographic Behavior of Nitrosophenylhydroxylamine. *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, 70, 1885.
- (108) Elving, P. J.; Olson, E. C. Electrochemical Behavior of Aromatic N-Nitrosohydroxylamines. *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 2697.
- (109) Elving, P. J.; Olson, E. C. Spectrophotometric, Polarographic and Solubility Behavior of the Chelate Compounds of the Group IVB Metals with Aromatic N-Nitrosohydroxylamines. *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 4206.
- (110) Comba, P.; Merbach, A. The Titanyl Question Revisited. *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 1315.
- (111) Dammshäuser, A.; Wagener, T.; Croot, P. L. Surface Water Dissolved Aluminum and Titanium: Tracers for Specific Time Scales of Dust Deposition to the Atlantic? *Geophys. Res. Lett.*, **2011**.
- (112) Dammshäuser, A.; Croot, P. L. Low Colloidal Associations of Aluminium and Titanium in Surface Waters of the Tropical Atlantic. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2012**, 38.
- (113) Heimbürger, A.; Losno, R.; Triquet, S. Solubility of Iron and Other Trace Elements in Rainwater Collected on the Kerguelen Islands (South Indian Ocean). *Biogeosciences*, **2013**, 10, 6617.

- (114) Skrabal, S. A.; Ullman, W. J.; Luther, G. W. Estuarine Distributions of Dissolved Titanium. *Mar. Chem.*, **1992**, 37, 83.
- (115) Skrabal, S. A. Distributions of Dissolved Titanium in Chesapeake Bay and the Amazon River Estuary. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1995**, 59, 2449.
- (116) Boyle, E. A.; Edmond, J. M.; Sholkovitz, E. R. The Mechanism of Iron Removal in Estuaries. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1977**, 41, 1313.
- (117) Skrabal, S. A. Em Changes in Fluxes in Estuaries: Implications from Science to Management; Olsen & Olsen; Fredensborg: Dinamarca, 1994.
- (118) Kraemer, D.; Kopf, S.; Bau, M. Oxidative Mobilization of Cerium and Uranium and Enhanced Release of “Immobile” High Field Strength Elements from Igneous Rocks in the Presence of the Biogenic Siderophore Desferrioxamine B. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2015**, 165, 263.
- (119) Aucour, A.-M.; Tao, F.-X.; Moreira-Turcq, P.; Seyler, P.; Sheppard, S.; Benedetti, M. F. The Amazon River: Behaviour of Metals (Fe, Al, Mn) and Dissolved Organic Matter in the Initial Mixing at the Rio Negro/Solimões Confluence. *Chem. Geol.*, **2003**, 197, 271.
- (120) Simon, C.; Osterholz, H.; Koschinsky, A.; Dittmar, T. Riverine Mixing at the Molecular Scale – An Ultrahigh-Resolution Mass Spectrometry Study on Dissolved Organic Matter and Selected Metals in the Amazon Confluence Zone (Manaus, Brazil). *Org. Geochem.*, **2019**, 129, 45.
- (121) Skrabal, S.A. Estuarine and marine geochemistry of titanium. Tese de doutorado. University of Delaware, 1993.
- (122) Merschel, G.; Bau, M.; Dantas, E. L. Contrasting Impact of Organic and Inorganic Nanoparticles and Colloids on the Behavior of Particle-Reactive Elements in Tropical Estuaries: An Experimental Study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2017**, 197, 1.
- (123) Suhrhoff, T. J.; Rickli, J.; Crocket, K.; Bura-Nakic, E.; Vance, D. Behavior of Beryllium in the Weathering Environment and Its Delivery to the Ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2019**, 265, 48.
- (124) Sholkovitz, E. R. The Flocculation of Dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during Estuarine Mixing. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **1978**, 41, 77.

- (125) Sholkovitz, E. R.; Elderfield, H. Cycling of Dissolved Rare Earth Elements in Chesapeake Bay. *Global Biogeochem. Cycles*, **1988**, 2, 157.
- (126) Jurinak, J. J. The Hydrolysis of Cations. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **1976**, 40, 6.
- (127) Schmidt, J.; Vogelsberger, W. Dissolution Kinetics of Titanium Dioxide Nanoparticles: The Observation of an Unusual Kinetic Size Effect. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 3955.
- (128) Bale, A. J.; Morris, A. W. Laboratory Simulation of Chemical Processes Induced by Estuarine Mixing: The Behaviour of Iron and Phosphate in Estuaries. *Estuar. Coast. Shelf Sci.*, **1981**, 13, 1.
- (129) Sholkovitz, E. R. Flocculation of Dissolved Organic and Inorganic Matter during the Mixing of River Water and Seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1976**, 40, 831.
- (130) Wehrli, B.; Stumm, W. Vanadyl in Natural Waters: Adsorption and Hydrolysis Promote Oxygenation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1989**, 53, 69.
- (131) Emerson, S. R.; Husted, S. S. Ocean Anoxia and the Concentrations of Molybdenum and Vanadium in Seawater. *Mar. Chem.*, **1991**, 34, 177.
- (132) Head, P. C.; Burton, J. D. Molybdenum in Some Ocean and Estuarine Waters. *J. Mar. Biol. Assoc.*, **1970**, 50, 439.
- (133) Goldberg, S.; Forster, H. S. Factors Affecting Molybdenum Adsorption by Soils and Minerals. *Soil Sci.*, **1998**, 163, 109.
- (134) Kowalski, N.; Dellwig, O.; Beck, M.; Gräwe, U.; Neubert, N.; Nägler, T. F.; Badewien, T. H.; Brumsack, H. J.; van Beusekom, J. E. E.; Böttcher, M. E. Pelagic Molybdenum Concentration Anomalies and the Impact of Sediment Resuspension on the Molybdenum Budget in Two Tidal Systems of the North Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2013**, 119, 198.
- (135) Screen-printed electrodes. Metrohm DropSens.
<http://www.dropsens.com/en/screen_printed_electrodes_pag.html>
Acessado em 19 de janeiro de **2020**.

Anexo A - Características das amostras coletadas durante a expedição M147: estação, data de amostragem, latitude, longitude, profundidade, condutividade, salinidade, temperatura, nitrogênio orgânico total, fosfato, nitrito, silicato, nitrato.

Estação	Data de Amostragem	Latitude	Longitude	Profundidade do local [m]	Condutividade [mS cm ⁻¹]	Salinidade [psu]	Temperatura [°C]	TON [μmol/L]	Fosfato [μmol L ⁻¹]	Nitrito [μmol L ⁻¹]	Silicato [μmol L ⁻¹]	Nitrato [μmol L ⁻¹]
2	29/04/2018	-0,72944	-48,425728	21,2	0,04	0,03	29,1	13,41	0,74	<LD	151,12	13,41
3	30/04/2018	-0,45443	-48,238258	12,9	7,32	3,73	28,4	15,34	0,44	0,06	139,42	15,29
4	30/04/2018	-0,42973	-48,21693	13,2	10,62	5,54	28,5	15,30	0,49	0,11	126,41	15,19
5	30/04/2018	-0,40092	-48,184422	12,8	14,02	7,46	28,7	14,89	0,60	0,12	119,58	14,77
6	30/04/2018	-0,37623	-48,149428	12,5	19,54	10,70	28,6	14,26	1,16	0,52	100,89	13,74
8	30/04/2018	0,11757	-47,695887	19,4	30,18	17,50	27,8	1,54	0,09	0,23	48,15	1,31
11	01/05/2018	1,888858	-46,858645	1279,4	57,70	35,70	28,2	0,11	<LD	<LD	0,96	0,11
12	02/05/2018	1,541058	-49,123792	8,4	13,29	7,22	27,5	12,69	0,33	0,07	98,11	12,62
13	02/05/2018	1,506442	-49,201883	8,4	17,14	9,44	27,8	14,13	0,30	<LD	108,57	14,13
14	02/05/2018	1,240678	-49,417795	17,1	0,68	0,31	28	15,15	0,45	0,06	134,04	15,09
15	02/05/2018	0,95169	-49,647527	15,1	0,21	0,09	28,4	12,74	0,36	0,06	139,17	12,68
16	02/05/2018	1,450377	-49,324028	15,4	2,71	1,31	28	15,18	0,25	<LD	141,64	15,18
17	02/05/2018	1,44991	-49,316918	8,9	4,40	2,19	28	15,22	0,26	<LD	135,30	15,22
18	02/05/2018	1,439413	-49,285432	7,9	8,43	4,38	27,9	14,76	0,29	<LD	117,42	14,76
19	02/05/2018	1,43926	-49,287583	8,5	9,85	5,18	27,9	13,82	0,31	<LD	116,85	13,82
20	03/05/2018	1,434032	-49,309392	9,8	14,99	8,14	28	11,86	0,38	<LD	90,58	11,86
21	03/05/2018	1,462517	-49,251482	10	17,27	9,50	27,8	12,39	0,33	<LD	110,32	12,39
22	03/05/2018	2,301927	-48,586255	-	27,70	16,03	27,6	0,97	0,15	0,06	6,89	0,91

23	03/05/2018	2,315403	-48,563333	71,3	29,56	17,23	27,8	0,46	<LD	<LD	23,82	0,46
24	03/05/2018	2,562837	-48,449925	84	47,74	29,13	27,8	0,30	<LD	<LD	15,13	0,30
25	04/05/2018	3,90181	-47,596718	1941,2	57,65	35,89	27,9	<LD	<LD	<LD	0,51	<LD
26	05/05/2018	-0,63428	-46,892452	15,9	45,66	27,27	28,5	1,75	0,16	0,22	24,90	1,53
27	05/05/2018	-0,59405	-46,791203	20,3	50,49	30,43	28,7	0,09	<LD	<LD	18,46	0,09
28	05/05/2018	-0,59278	-46,902257	17,1	47,33	28,26	28,8	1,87	0,10	0,24	25,89	1,64
29	05/05/2018	-0,54169	-46,78056	20,5	51,08	30,80	28,7	0,09	<LD	<LD	15,87	0,09
30	05/05/2018	-0,53612	-46,89315	16,2	48,60	29,08	28,8	0,66	0,05	0,20	17,65	0,46
31	05/05/2018	-0,48238	-46,759297	19,3	52,47	31,76	28,7	0,12	<LD	<LD	8,64	0,12
36	06/05/2018	-0,62894	-46,782952	18,6	48,97	29,40	28,7	0,90	0,09	<LD	26,24	0,90
37	06/05/2018	-0,47988	-46,898788	21	51,57	30,71	29,4	0,06	0,07	<LD	12,90	0,06
38	06/05/2018	-0,34833	-46,775725	17,6	53,55	32,28	29	0,05	0,05	<LD	6,48	0,05
39	06/05/2018	-0,34366	-46,897378	19,1	53,47	32,37	28,8	0,19	0,10	0,07	5,76	0,12
40	06/05/2018	-0,08318	-46,776125	23,2	55,00	33,53	28,6	0,09	<LD	<LD	3,30	0,09
41	07/05/2018	-0,09922	-46,908923	24	54,59	33,22	28,7	0,29	0,31	0,08	3,49	0,21
48	07/05/2018	-0,00535	-47,026635	27,9	47,68	28,61	28,6	<LD	0,12	<LD	15,25	<LD
49	07/05/2018	0,067805	-46,871462	33,4	55,69	34,00	28,6	<LD	<LD	<LD	2,87	<LD
50	07/05/2018	0,139635	-46,719243	34,1	56,61	34,65	28,6	<LD	<LD	<LD	3,17	<LD
51	07/05/2018	0,265057	-46,634148	41,1	57,41	35,19	28,6	0,05	<LD	<LD	2,47	0,05
52	07/05/2018	0,584563	-46,557468	42,3	57,51	35,48	28,4	<LD	<LD	<LD	1,14	<LD
53	08/05/2018	0,906498	-46,487613	51,5	56,94	35,37	28	<LD	0,07	<LD	0,68	<LD
54	08/05/2018	1,24397	-46,407438	-	58,02	35,78	28,4	<LD	<LD	<LD	0,60	<LD

58	09/05/2018	0,019987	-48,41734	14,9	1,88	0,89	27,9	15,37	0,59	0,08	144,81	15,29
59	10/05/2018	0,0286	-48,193265	12	7,70	3,97	28	12,02	0,28	0,15	124,74	11,87
60	11/05/2018	0,586685	-47,99795	22,3	12,22	6,51	28,1	1,48	0,06	0,25	71,75	1,23
65	11/05/2018	1,730137	-47,976218	48,6	34,68	20,30	28,1	0,54	0,05	0,20	17,18	0,34
67	11/05/2018	1,564093	-48,097985	43,4	21,53	12,03	28,1	7,73	0,41	0,32	42,87	7,41
68	11/05/2018	1,469512	-48,15406	39,8	16,17	8,81	28,1	0,50	0,46	0,09	65,91	0,41
69	11/05/2018	1,266042	-48,280487	31,1	11,10	5,87	28,1	0,09	0,06	0,10	66,83	<LD
70	11/05/2018	1,171252	-48,334285	23,7	13,31	7,17	27,8	1,90	0,20	0,56	29,08	1,34
71	11/05/2018	1,636992	-48,587487	18,7	15,85	8,65	27,7	2,01	0,20	0,66	4,67	1,34
72	12/05/2018	2,060965	-48,84108	20,8	6,17	3,15	27,8	5,25	0,49	0,20	31,27	5,05
73	12/05/2018	2,293023	-48,977837	21,1	5,51	2,79	27,8	3,34	0,26	0,19	10,68	3,15
74	12/05/2018	2,67758	-50,108152	11	21,05	11,99	27,1	12,28	0,47	0,18	78,50	12,10
75	12/05/2018	3,099573	-50,505018	18,1	17,48	9,73	27,4	9,08	0,24	<LD	95,28	9,08
76	12/05/2018	3,784033	-50,802508	23	21,68	12,41	27	6,84	0,20	0,17	64,51	6,67
77	13/05/2018	4,311945	-51,012172	16,8	21,23	12,14	26,9	5,33	0,15	0,28	55,05	5,05
78	13/05/2018	4,722643	-51,37035	-	21,89	12,60	26,8	0,14	0,15	<LD	25,76	0,14
79	13/05/2018	5,120723	-51,086012	70,6	36,13	21,65	27,2	8,46	0,18	0,46	61,04	8,00
80	13/05/2018	6,017267	-51,804355	88,7	43,41	26,18	27,8	0,15	<LD	<LD	15,17	0,15
81	14/05/2018	6,318202	-51,223595	2986,1	56,84	35,52	27,7	<LD	<LD	<LD	0,75	<LD
82	14/05/2018	6,576272	-49,781775	3918,7	57,01	36,03	27,1	<LD	<LD	<LD	0,76	<LD
83	14/05/2018	6,42827	-49,858615	3867,5	57,06	36,03	27,2	<LD	<LD	<LD	0,74	<LD
88	15/05/2018	4,439605	-50,695947	67,2	36,93	21,84	27,9	0,09	<LD	<LD	40,71	0,09

89	15/05/2018	4,14991	-50,590873	64,2	22,16	12,55	27,6	2,92	<LD	<LD	73,25	2,92
90	15/05/2018	3,883313	-50,488282	52,7	21,56	12,13	27,8	4,88	<LD	<LD	78,80	4,88
91	15/05/2018	3,488742	-50,161403	37	33,88	19,90	27,8	3,29	<LD	<LD	70,54	3,29
92	16/05/2018	3,30654	-50,293373	26,1	27,85	16,06	27,7	2,68	0,15	0,07	40,80	2,61
93	16/05/2018	2,91291	-49,859758	24,6	24,18	13,70	27,9	7,76	0,27	<LD	70,09	7,76
94	16/05/2018	3,12845	-49,662773	41,9	37,38	22,09	28,1	<LD	<LD	<LD	58,76	<LD
95	16/05/2018	3,054655	-49,02386	73,3	43,44	25,83	28,5	0,14	<LD	<LD	23,93	0,14
96	16/05/2018	3,278458	-48,884553	94,3	57,50	35,49	28,3	<LD	0,05	<LD	0,66	<LD
97	16/05/2018	4,010427	-48,314758	1111,1	57,73	35,76	28,2	<LD	0,07	<LD	0,44	<LD
98	17/05/2018	2,282733	-48,65815	42,9	32,63	18,76	28,7	0,20	<LD	<LD	28,13	0,20
99	17/05/2018	2,074995	-48,284095	51,5	40,86	24,05	28,6	<LD	<LD	<LD	15,15	<LD
100	17/05/2018	0,977792	-47,720658	47,5	42,95	25,11	29,3	<LD	<LD	<LD	6,42	<LD
101	18/05/2018	1,369055	-47,390715	55,7	56,87	35,13	28,2	<LD	0,06	<LD	1,16	<LD
102	18/05/2018	0,540898	-48,022115	20,4	22,36	12,40	28,6	6,67	0,51	<LD	87,64	6,67
103	18/05/2018	1,635013	-48,596967	17,2	21,24	11,63	29	12,11	0,87	<LD	85,16	12,11
104	18/05/2018	1,387942	-48,65282	13,6	10,46	5,46	28,5	15,64	0,42	<LD	123,76	15,64
105	19/05/2018	0,86822	-48,471102	12,9	22,49	12,37	29,1	0,18	0,12	<LD	56,29	0,18
106	19/05/2018	0,397552	-48,3071	9,6	27,97	15,85	28,8	12,38	0,65	<LD	122,70	12,38
107	19/05/2018	0,231315	-48,027777	15,6	6,32	3,18	28,5	12,37	0,39	<LD	140,85	12,37