



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL

LEOGIVALDO BARBOSA LIMA

Determinação de metais pesados: zinco, cádmio, chumbo e cobre, em águas de região de manguezais nos municípios de Raposa e São Luís, utilizando a Voltametria.

SÃO LUÍS
2016

LEOGIVALDO BARBOSA LIMA

Determinação de metais pesados: zinco, cádmio, chumbo e cobre, em águas de região de manguezais nos municípios de Raposa e São Luís, utilizando a Voltametria.

Monografia apresentada ao curso de Química Industrial da Universidade Federal do Maranhão, como requisito para obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Iranaldo Santos da Silva

Coorientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Brasil de Oliveira Marques

SÃO LUÍS

2016

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Lima, Leogivaldo Barbosa.

Determinação de metais pesados: zinco, cádmio, chumbo e cobre, em águas de região de manguezais nos municípios de Raposa e São Luís, utilizando a Voltametria / Leogivaldo Barbosa Lima. - 2016.

61 f.

Coorientador(a): Paulo Roberto Brasil de Oliveira Marques.

Orientador(a): Iranaldo Santos da Silva.

Monografia (Graduação) - Curso de Química Industrial, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2016.

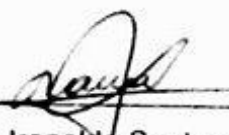
1. Análise de metais em águas. 2. Metais pesados. 3. Voltametria. I. Oliveira Marques, Paulo Roberto Brasil de. II. Silva, Iranaldo Santos da. III. Título.

LEOGIVALDO BARBOSA LIMA

Determinação de metais pesados: zinco, cádmio, chumbo e cobre, em águas de região de manguezais nos municípios de Raposa e São Luís, utilizando a Voltametria.

Aprovado em 02/ 09/ 2016

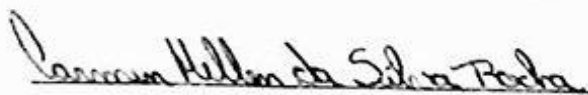
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Iranaldo Santos da Silva
Universidade Federal do Maranhão



Prof. Me Adilson Luis Pereira Silva
Universidade Estadual do Maranhão



Prof.^a Carmen Hellen da Silva Rocha
Universidade Federal do Maranhão

SÃO LUÍS
2016

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho aos meus pais,
pelos exemplos de pessoas que são e por
nunca negarem esforços para oferecerem
o melhor para mim e meus irmãos.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e pelas bênçãos concedidas, sendo sempre um guia e protetor em minha vida.

A UFMA, pela oportunidade de concluir um curso de ótimo conceito e com corpo docente qualificado.

Ao Prof. Dr. Iranaldo, que me orientou com zelo e com sua paciência cedendo espaço do seu laboratório para meus experimentos, se tornou para mim um exemplo de pessoa e de professor.

Ao Prof. Dr. Paulo Brasil, pela sua coorientação neste trabalho e por ter me lançado no mundo da pesquisa me orientando na Iniciação Científica.

Ao Prof. Me. Adilson Silva, por ter aceitado o convite de ser um dos avaliadores deste trabalho.

A Prof. Hellen, pela amizade e por ter aceitado o meu convite de avaliar o trabalho e pela sua colaboração significativa na construção deste.

As minhas irmãs e meu irmão e todos os familiares, pela ótima companhia e conselhos dados ao longo da vida.

Ao SENAR, Serviço Nacional de Aprendizagem Rural pela compreensão por todas as vezes em que precisei faltar ao meu posto de serviço para realizar alguma tarefa pertinente a este trabalho.

Aos meus amigos da Comunidade Nossa Senhora Aparecida e aos amigos de Ministérios de Música em que participo, pelas orações e preces ao meu favor, e pela amizade verdadeira.

A todas as pessoas que contribuíram de alguma forma com mensagens de incentivo e autoestima.

RESUMO

Os metais pesados podem trazer graves problemas ambientais quando se encontram em altas quantidades na natureza. Podem afetar o funcionamento das atividades biológicas nos seres humanos e provocar várias complicações no ecossistema. Vários são os estudos e várias as dúvidas e incertezas que ainda não foram elucidadas em relação às consequências que estas substâncias podem trazer, de fato, à espécie humana e ao meio ambiente. Deste modo, faz-se necessário o estudo e aprimoramentos de métodos que detectem estes metais em baixas concentrações em matérias biológicas e ambientais. Neste trabalho, as concentrações dos metais zinco, cádmio, chumbo e cobre foram determinadas em águas de região de manguezais nos municípios de Raposa e São Luís, Estado do Maranhão, utilizando eletrodo de mercúrio de gota pendente associado à técnica de voltametria de redissolução anódica. Os metais analisados zinco, cádmio, chumbo e cobre apresentaram concentrações que se encontram dentro dos valores máximos permitidos destes metais em águas naturais. A princípio as concentrações encontradas não representaram perigo eminente, mas é importante monitorar o descarte destes metais em águas, a fim de não acarretar impactos ambientais futuros.

Palavras Chave: metais pesados, voltametria, análise de metais em água

ABSTRACT

Heavy metals can have serious environmental problems when they are in high amounts in nature. Can affect the functioning of biological activity in humans and cause various complications in the ecosystem. Several studies and various doubts and uncertainties that have not yet been clarified in relation to the consequences that these substances can bring, in fact, the human species and the environment. Thus, it is necessary to study and improvements of methods that detect these metals in low concentrations in biological and environmental matters. In this work, the concentrations of zinc metal, cadmium, lead and copper were determined in mangrove area of water in the municipalities of Raposa and São Luís, State of Maranhão, using hanging mercury drop electrode associated with voltammetry technique of stripping anodic. The metals analyzed zinc, cadmium, lead and copper showed concentrations that are within the maximum permissible values of these metals in natural waters. At first the concentrations found do not represent imminent danger, but it is important to monitor the disposal of these metals in water, in order not to cause further environmental impacts.

Keywords: heavy metals, voltammetry, analysis of metals in water.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	9
1.1	Os metais pesados	9
1.1.1	O que são os “metais pesados”?	9
1.1.2	Ocorrência dos metais pesados na natureza	11
1.1.3	Efeitos tóxicos dos metais pesados	12
1.1.4	Normas Brasileiras para limites aceitáveis de metais pesados em águas	13
1.2	Métodos Eletroanalíticos	14
1.2.1	Voltametria Cíclica	15
1.2.2	Voltametria de Redissolução Anódica	16
1.2.2.1	<i>Influência do oxigênio nas análises voltamétricas</i>	17
1.2.2.2	<i>Etapa de deposição</i>	17
1.2.2.3	<i>Etapa de repouso ou tempo de equilíbrio</i>	19
2	OBJETIVOS	20
2.1	Objetivo Geral	20
2.2	Objetivos Específicos	20
3	MATERIAIS E METODOLOGIA	21
3.1	Materiais	21
3.2	Metodologia	21
3.2.1	<i>Áreas de Estudo</i>	21
3.2.2	<i>Tipo de pesquisa</i>	25
3.2.3	<i>Escolha dos parâmetros para análise dos metais</i>	25
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
4.1	Determinação das melhores condições e parâmetros para as análises	26
4.1.1	<i>Escolha do eletrólito suporte para as análises</i>	27
4.1.2	<i>Relação entre tempo de deposição e sinal de corrente</i>	31
4.2	Cálculo do Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)	37
4.3	Estudo da interferência da concentração de NaCl nas amostras em resultados das análises	38
4.4	Estudo das Curvas de Calibração dos métodos	39
4.5	Análises das amostras e quantificação dos metais dissolvidos	44
4.5.1	<i>Determinação do metal zinco</i>	44
4.5.2	<i>Determinação dos metais cádmio, chumbo e cobre</i>	46
5	CONCLUSÕES	49
	REFERÊNCIAS	50
	ANEXO A – (Resolução 430 CONAMA-MMA, de 13 de maio de 2011)	52
	APÊNDICE A- (Correção dos valores de corrente para as análises de zinco)	55

APÊNDICE B- (Correção dos valores de corrente para as análises de chumbo).....	56
APÊNDICE C- (Cálculo das novas concentrações para o metal zinco)	57
APÊNDICE D- (Cálculo das novas concentrações para o metal chumbo).....	59

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso renovável, contudo é limitado. Muitas são as formas pelas quais acontece a contaminação deste bem tão precioso à humanidade. A forma mais eminente de contaminação das águas é o despejo de efluentes industriais diretamente nos depósitos aquáticos naturais, pois estes concentram os maiores volumes de água, e posteriormente podem representar grande perigo para a população se não estiverem devidamente tratados e monitorados. Existem diversos tipos de poluentes que agredem o meio ambiente. Contudo, neste estudo abordamos especificamente os metais pesados, mais precisamente a detecção de zinco, cádmio, cobre e chumbo. Muitas vezes são despejados diretamente pelas indústrias e menos frequente, sofrendo transformação na própria natureza. Os metais pesados são chamados assim, pois são elementos tóxicos, e geralmente são requeridas pequenas quantidades no organismo, mas quando se encontram em grande quantidade podem trazer complicações para os seres humanos.

A ingestão dos metais pesados acarreta em vários distúrbios nos seres humanos, danificando toda e qualquer atividade biológica que pode se caracterizar no seio do nosso habitat natural. Atualmente muitas tecnologias estão sendo pesquisadas e testadas para auxiliar no acompanhamento de vários processos que o meio ambiente vem sofrendo, ou simplesmente, como forma de evitar que este seja ainda mais maltratado, por meio dos mais variados contaminantes e poluentes. Dentre muitos contaminantes que se encontram espalhados pelo meio ambiente, temos os metais pesados que apresentam utilização em larga escala nas indústrias, e dentre eles temos o zinco, cádmio, chumbo e cobre que foram os objetos do nosso estudo. [1]

1.1 Os metais pesados

1.1.1 O que são os “metais pesados”?

Os metais, de forma geral, apresentam grande utilização na indústria química. Os metais pesados também se destacam no uso em vários processos de fabricação. O que acontece na maioria das vezes é o descarte incorreto destes metais na natureza por meio de inúmeros efluentes industriais. Geralmente, no caso dos mares

e oceanos o que acontece é que as rochas acabam por se desgastarem e desintegrarem e liberando assim os metais que ali estão presentes.

Muitas são as definições para metais pesados nas últimas décadas. Cada definição leva em conta uma área do conhecimento, o que torna as definições ainda mais vastas. Um relatório apresentado pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), relatou as principais definições de metais pesados, levando em conta várias propriedades químicas.

- **Massa específica:** metais pesados apresentam massa específica elevada, sendo maior ou igual a um determinado valor de referência que, em função de cada publicação, varia entre 3,5 e 7,0 g/cm³;

- **Massa atômica:** metais pesados apresentam elevada massa atômica, sendo o sódio (massa atômica igual a 23) usado como referência;

- **Número atômico:** metais pesados apresentam elevado número atômico, sendo o cálcio (número atômico igual a 20) usado como referência.

De forma mais simples e de fácil entendimento, temos a definição de Lenntech [2]: *“Metal pesado é qualquer elemento metálico que tem uma densidade relativamente elevada e são tóxicos ou venenosos, mesmo em concentrações relativamente baixas.”*

Muitos metais pesados estão associados à causa de diversas doenças que acometem o homem, como o câncer, as doenças do sistema nervoso, dentre outras. Em pequenas concentrações já conseguem causar estragos na natureza e no homem, dependendo de onde e de que forma se encontrem. As indústrias químicas e afins, despejam diariamente na natureza grande quantidade de rejeitos com metais pesados em suas composições. As mineradoras no Brasil são exemplos de despreparo e descaso com esta situação. Muitos já foram os desastres que acometeram o meio ambiente, por simples desrespeito e descuido com os processos de fabricação. Se em pequenas quantidades estes metais já são perigosos, quais perigos oferecerão nestes despejos em larga escala pelas indústrias químicas em geral?

Muitos são os órgãos que monitoram e determinam máximos de exposição dos metais pesados aos seres humanos, e as quantidades de metais pesados que podem ser encontrados de forma livre na natureza, nas águas, etc. Dentre estes órgãos temos o CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente, e em nível internacional temos a ATSDR, Agency for Toxic Substances & Disease Registry.

1.1.2 Ocorrência dos metais pesados na natureza

Os metais pesados na sua maioria são encontrados de forma combinada na natureza como minerais, ou seja, nas rochas e solos em geral, que geralmente apresentam um tipo desses metais conjugado.

Para obter o metal puro realizam-se vários processos de separação e purificação. Os metais pesados são altamente reativos e desta forma são dificilmente encontrados na forma pura na natureza. Na maioria das vezes se apresentam em pequenas concentrações e como dito anteriormente, combinados com outros minerais. Na tabela abaixo, alguns locais onde estes metais são encontrados e suas proporções nestas rochas e solos.

O cádmio é sempre encontrado em associação com o zinco na crosta terrestre e é obtido como subproduto da mineração e extração do zinco.

Tabela 1. Concentração média de metais em algumas rocha e solos

Fonte: Bradl, 2005. [3]

Metal	Granito	Basalto	Xisto	Sedimento Pelágico	Solo Cultivado	Solo não Cultivado
Be (ppm)	3	0.7	3	2.6	1 – 1.2	0.76 – 1.3
Cd (ppm)	0.13	0.21	0.3	0.03	-	0.1 – 0.13
Co (ppm)	4	4.7	20	74	1.3 – 10	1 – 14
Cr (ppm)	10	185	100	90	15 – 70	11 – 78
Pb (ppm)	17	7	20	30	2.6 – 27	2.6 – 25

No processo de formação das rochas muitos metais pesados estão concentrados nos fluidos hidrotermais quentes, estes que são formados na fase final de diferenciação do magma. De maneira mais simples e abrangente, alguns dos minérios que geralmente contém metais pesados que podemos citar são os minérios de sulfetos de ferro, arsênio, chumbo, zinco, cobalto, níquel e ouro, prata e de níquel; bem como óxidos de alumínio, manganês, ouro, selênio antimônio, dentre outros.

1.1.3 Efeitos tóxicos dos metais pesados

Muitos são os efeitos dos metais pesados quando absorvidos pelo corpo humano. Moreira e Moreira [4] relatam em uma de suas obras alguns efeitos gerais desses tipos de metais quando acumulados no corpo humano e em qualquer ser vivo do planeta:

“Os metais pesados podem danificar toda e qualquer atividade biológica. Por isso há teoricamente, tantos tipos de respostas biológicas a esses metais quantos forem os tipos de atividade biológica. Todavia, o acesso variado aos componentes biológicos faz que certos tipos de respostas predominem.” [4]

Os sistemas enzimáticos são muito fortemente alterados pelos metais pesados. Todos os tipos de metais circulam naturalmente pelo meio ambiente. São liberados por vários processos naturais como o intemperismo e são transportados por outros vários processos naturais, como por exemplo a absorção pelas plantas e pelo processamento das plantas e organismos.

Os metais pesados, como o cádmio, chumbo, mercúrio e arsênio, todos estes apresentam uma grande preocupação ambiental, apresentam alta polarizabilidade, e afinidade com a cadeia lateral de sulfidril dos aminoácidos de cisteína.

Os estudos científicos sobre os efeitos tóxicos do chumbo já se iniciaram a mais de um século. Porém, ainda hoje muitas são as dúvidas sobre os malefícios deste metal ao corpo humano e ao meio ambiente de uma forma geral. As principais formas de como o chumbo encontrado no meio ambiente pode ser absorvido pelo organismo humano são as seguintes: inalação de poeira e pela ingestão de água e alimentos contaminados. O grupo que mais sofre com este tipo de contaminação são as crianças, pois são mais sensíveis à exposição ao chumbo do que os adultos, uma vez que seus órgãos e sistemas ainda estão em fase de desenvolvimento e amadurecimento.

Dentre todas as substâncias tóxicas que se encontram no meio ambiente, o chumbo é o mais difundido; milhares de pessoas são envenenadas por ano, a maior parte são crianças em grandes áreas urbanas. [4] Os ciclos naturais dos metais foram perturbados pela ação do homem, como exemplo temos a mineração e a metalurgia, que não são atividades novas, mas que ultimamente vêm causando grandes modificações no ambiente.

O acúmulo de cádmio em solos agrícolas pode vir acarretar em níveis perigosos nos alimentos. O uso de soldas de chumbo nas latas de alimentos representa um perigo potencial para a contaminação com este metal. Quando as embalagens são abertas, o seu conteúdo é exposto ao ar e o chumbo pode se mover para dentro do conteúdo.

Quando o chumbo entra na corrente sanguínea, ele se desloca para os tecidos macios. Com o tempo, começa a se depositar nos ossos, pois o Pb^{2+} e o Ca^{2+} possuem raios iônicos similares.

1.1.4 Normas Brasileiras para limites aceitáveis de metais pesados em águas

Todos os métodos analíticos são regidos por procedimentos usuais e muitas são as leis federais, estaduais e municipais que são organizadas, para o monitoramento da concentração dos metais pesados em água. O Brasil apresenta uma extensa legislação relacionada ao meio ambiente, obedecendo claro, a Constituição Federal. Os estados e municípios podem alterar ou formular outras de acordo com a sua necessidade, sempre mantendo interligação com a lei maior que é a Constituição Federal. O CONAMA, Conselho Nacional do Meio Ambiente é responsável no Brasil por elaborar novas leis e revisar todas já existentes relacionadas ao meio ambiente. Em 17 de março de 2005 entrou em vigor a Resolução 357, que dispõe sobre a classificação de corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. A Resolução 357 apresenta os limites aceitáveis de metais pesados em águas doces, salinas e salobras. No caso do nosso trabalho as amostras foram do tipo águas salinas.

Novas reformulações da Resolução 357 da CONAMA já foram realizadas no ano de 2009, Resolução 410 e no ano de 2011, Resolução 430. Modificações foram feitas principalmente em relação aos valores máximos permitidos de metais em águas naturais. A Resolução 430 de 2011 [5] está presente no Anexo A, pois é a reformulação mais atual deste tipo de legislação, e é por ela que nos norteamos neste estudo.

1.2 Métodos Eletroanalíticos

Os métodos eletroanalíticos são métodos instrumentais de análises que empregam as propriedades eletroquímicas de uma solução para determinar a concentração de um analito. As técnicas eletroanalíticas estão sendo cada vez mais usadas no mundo das pesquisas químicas, farmacêuticas e afins. Geralmente são técnicas fáceis de ser compreendidas e de baixo custo.

Os primeiros estudos voltamétricos foram feitos por Heyrovsky e Kuceras, em 1922, usando um eletrodo gotejante de mercúrio como eletrodo de trabalho e como eletrodo de referência, o Eletrodo de Calomelano Saturado, o ECS. Portanto, a primeira técnica voltamétrica desenvolvida foi a polarografia. A curva corrente *versus* voltagem obtida, foi chamada de polarograma. [6]

Muitos são os métodos eletroanalíticos, porém a Voltametria vem ganhando espaço na pesquisa científica, pois se apresenta como uma técnica de fácil entendimento, com equipamentos e materiais acessíveis, e claro a rápida detecção sem, muitas vezes, necessitar de um complexo preparo prévio da amostra.

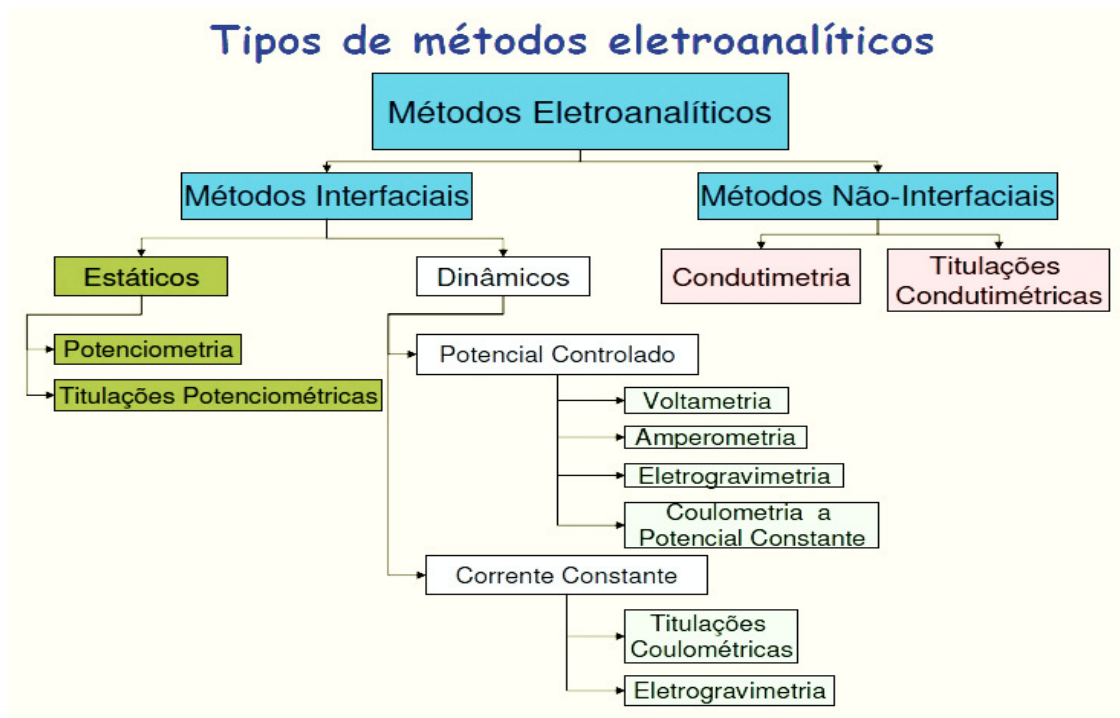
As medidas eletroquímicas para fins analíticos podem ser efetuadas sob condições de equilíbrio (corrente nula) com sensores potenciométricos ou fora do equilíbrio (passagem de corrente) com sensores amperométricos ou voltamétricos. Os sensores voltamétricos levam em consideração o fenômeno da interface entre o eletrodo e a solução; estes sensores operam na presença de corrente, e com potencial controlado.

A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas corrente-potencial, feitas durante a eletrólise dessa espécie em uma cela eletroquímica constituída de pelo menos dois eletrodos, sendo um deles um micro-eletrodo (o eletrodo de trabalho) e o outro um eletrodo de superfície relativamente grande (usualmente um eletrodo de referência). O potencial é aplicado entre os dois eletrodos em forma de varredura, isto é, variando-o a uma velocidade constante em função do tempo. O potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente. A curva corrente *vs.* potencial obtida é chamada de voltamograma. [7]

Os sensores voltamétricos são os mais sensíveis dentre os eletroquímicos para o estudo de espécies eletroativas. A voltametria estuda a relação entre a voltagem, a corrente e o tempo, durante a eletrólise em uma célula eletroquímica.

Figura 1: Tipos de Métodos Eletroanalíticos e suas subdivisões

Fonte: <http://www.ufjf.br/nupis/files/2011/07/Voltametria.pdf> [6]



Como pode se observar na figura, os métodos eletroanalíticos dividem-se em dois grupos, de acordo com o modo que acontece o contato do eletrodo/solução e a forma como é aplicada a variação de potencial. A voltametria se encaixa como sendo uma técnica de método interfacial, dinâmico e com potencial controlado, ou seja, na voltametria temos um eletrodo que interage diretamente com o eletrólito suporte, onde ocorrem as transferências de elétrons, numa faixa de potencial previamente estabelecida.

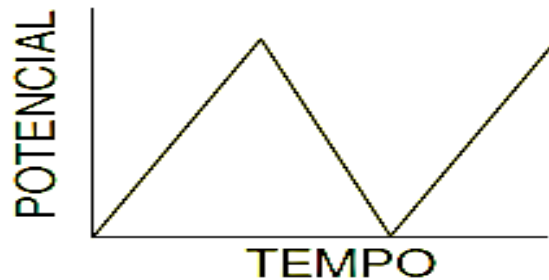
1.2.1 Voltametria Cíclica

As técnicas de voltametria de varredura rápida, senoidal e de pulso sobrepõem ondas de diferentes formas sobre a voltagem principal. [8] Este procedimento é usualmente feito com eletrodos que apresentem uma área superficial pequena e em soluções sem agitação, pois produzem uma corrente redox

muito pequena. Na voltametria cíclica a varredura é realizada em duas direções, ou seja, de 0 V a uma segunda voltagem que dependerá do experimento, e de volta a 0 V.

Figura 2: Tempo x Potencial na Voltametria Cíclica

Fonte: <http://www.ufjf.br/nupis/files/2011/07/Voltametria.pdf> [6]



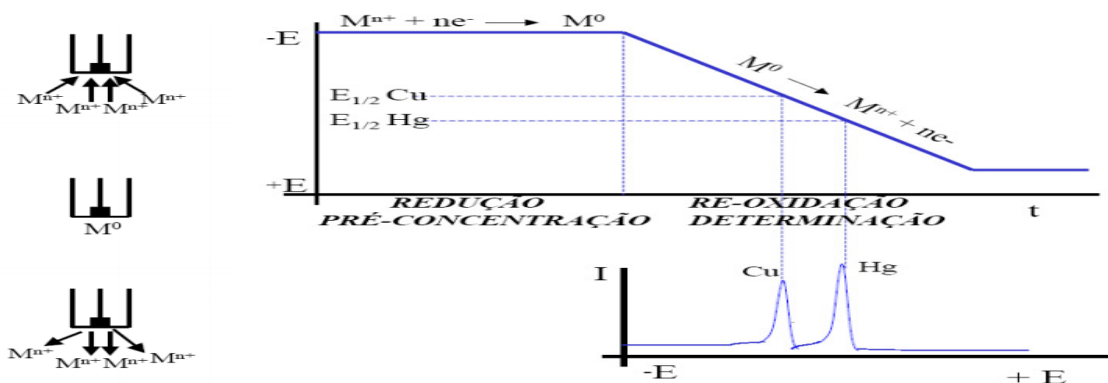
Apesar de não permitir a detecção de correntes muito baixas, lembrando que em voltametria cíclica a contribuição da corrente capacitiva não é facilmente subtraída, esta técnica via de regra é utilizada para avaliar diversos sistemas.

1.2.2 Voltametria de Redissolução Anódica

Os mais recentes eletrodos de mercúrio de gota pendente permitiram que se passasse a explorar longos períodos de “coleta” do analito de interesse, etapa esta que chamamos de préconcentração. Após esta etapa, através de uma varredura de poucos segundos todo o material que se acumulou na superfície do eletrodo é reoxidado para a solução (*stripping*). Isto possibilitou que se alcançassem limites ainda menores de concentração.

Figura 3: Representação do esquema de funcionamento da voltametria de Redissolução Anódica

<http://www.ufjf.br/nupis/files/2011/07/Voltametria.pdf> [6]



Como observado na figura 3, na etapa de preconcentração os metais presentes na solução se acumulam à superfície do eletrodo por uma atração química, na verdade uma diferença de polaridade. Logo após os metais são redissolvidos para a solução por meio do *stripping*. [9]

1.2.2.1 Influência do oxigênio nas análises voltamétricas

Quando se trabalha na região catódica, como é o caso do eletrodo de mercúrio de gota pendente, é necessária a remoção do oxigênio atmosférico dissolvido nas soluções, pois o O_2 é eletroativo e produz duas ondas voltamétricas nessa região, uma com potencial de meia onda, $E_{1/2}$, ao redor de $-0,05$ V vs. o eletrodo de calomelano saturado (ECS) e a outra com $E_{1/2}$ ao redor de $-1,0$ V vs. ECS. [10]

Tanto a formação de água oxigenada na redução do oxigênio em meio ácido como a formação de água em meio alcalino ou neutro ocorrerão no mesmo potencial ($E_{1/2} \cong -0,05$ V vs. ECS).

Como consequência, na região catódica quando se faz uma medida polarográfica ou voltamétrica na presença de O_2 a corrente de fundo será alta, e vai mascarar a corrente produzida pela espécie eletroativa. Por isso é necessário remover o O_2 dissolvido na solução antes das medidas serem feitas. Isto é feito desaerando-se a solução, pela passagem de um gás inerte, isento de O_2 . O gás é borbulhado na solução durante alguns minutos, remove o O_2 , e fica dissolvido em seu lugar. Mas como é eletroquimicamente inerte nesse intervalo de potencial (região catódica considerada acima) não produzirá nenhuma corrente polarográfica ou voltamétrica. Os gases mais usados para esse fim são: N_2 , Ar, Ne e He.

Contudo, o nitrogênio é o mais usado por apresentar menor custo e por ser facilmente obtido com pureza alta em relação à presença do oxigênio. Quando isto não ocorre, podem ser usados frascos lavadores de gás intercalados entre o cilindro de N_2 e o recipiente polarográfico, contendo redutores que removerão o O_2 , purificando assim o nitrogênio que será borbulhado na solução a ser analisada.

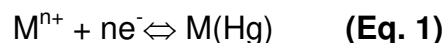
1.2.2.2 Etapa de deposição

Os eletrodos mais usados são os eletrodos de mercúrio de gota pendente, de mercúrio de gota estática, de filme de mercúrio e de carbono vítreo. Praticamente não há diferença entre os eletrodos de mercúrio de gota pendente e de gota estática, apenas na maneira de amostrar a corrente, nas células modernas. Os eletrodos de mercúrio são mais vantajosos na determinação de metais pesados pois muitos deles formam amálgamas, produzindo sinais mais reprodutíveis do que os depósitos metálicos formados na superfície de eletrodos sólidos. Os eletrodos estacionários de gota de mercúrio são usados para concentrações acima de 1 ng/mL e os de filme de mercúrio para concentrações abaixo de 1 ng/mL (“ppb”). [11]

O eletrodo de filme de mercúrio é mais sensível que o de gota, pois ele tem um volume bem menor. Mas para concentrações acima de 1 ng/mL ele pode formar compostos intermetálicos, o que produz interferências nas determinações.

Uma vez escolhido o eletrodo, a deposição é feita eletroliticamente aplicando-se o potencial de deposição (E_d) durante um determinado tempo e com agitação da solução. O tempo de deposição (T_d) é escolhido em função da espécie eletroativa, ficando geralmente entre 30 s e 3 min. Tempos muito longos devem ser evitados, pois podem produzir sinais fora da região de proporcionalidade entre a corrente e a concentração. [12] A agitação faz com que o transporte de massa por convecção mantenha a concentração da espécie eletroativa junto à superfície do eletrodo igual à do resto da solução, permitindo um depósito maior do metal em um dado tempo de deposição do que se o processo de transporte de massa fosse difusional. Essa agitação deve ser feita à velocidade constante e controlada com precisão.

Nesta etapa, ocorrerá então a redução do metal e conseqüentemente a sua deposição sobre a superfície do eletrodo. Para o caso de eletrodos de mercúrio:



Para o caso de eletrodos sólidos:



1.2.2.3 Etapa de repouso ou tempo de equilíbrio

Após completar-se a deposição do metal, a agitação cessa e durante alguns segundos deixa-se a solução em repouso, para que a concentração do metal depositado homogeneize-se, entrando em equilíbrio na superfície do eletrodo. No eletrodo de gota de mercúrio esse equilíbrio é atingido após a concentração do metal uniformizar-se pela sua difusão na gota. Isto requer cerca de 15 a 20 segundos. Para o eletrodo de filme de mercúrio este tempo é de cerca de 5 segundos, devido ao volume bem menor do filme em relação à gota. O tempo correspondente a esta etapa é chamado de tempo de repouso (T_r). [13]

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Avaliar e comprovar a aplicabilidade do Eletrodo de Gota Pendente de Mercúrio, por meio da técnica da Voltametria, na detecção de metais pesados.

2.2 Objetivos Específicos

- Analisar o teor de zinco, cádmio, chumbo e cobre em águas de regiões de manguezais nos municípios de São Luís e Raposa/MA;
- Estudar as melhores condições para a determinação dos metais zinco, cádmio, chumbo e cobre em água do mar: melhor tampão, eletrólito suporte mais favorável à análise, tempo de deposição na análise, dentre outros parâmetros.

3 MATERIAIS E METODOLOGIA

3.1 Materiais

Para as análises os materiais e equipamentos utilizados foram:

- Água Milli Q; 2 tipos de amostras referentes à região portuária do coqueiro; 2 tipos de amostras referentes à região de Raposa; Solução de HNO_3 0.1 M; Solução tampão acetato de amônia, Ac/NH_3 , pH 4,6; Solução padrão, mix de Cd (50 ppb), Pb (250 ppb) e Cu (0,5 ppm); Solução padrão de Zn (5 ppm); NaCl 5 mol/L; Polarógrafo marca Metrohm, modelo 797 VA Computrace; bomba a vácuo, marca Tecnal, modelo TE-058I; pipeta graduada de 10 mL; aspirador para pipeta graduada de 10 mL; micropipetas, marca Digipet, com volumes variados e fixos: 10-100 μL , 100 μL , 500 μL e 100-1000 μL ; microtubos tipo Eppendorf de 1 e 2 mL; Tubos tipo Falcon de 50 mL; gás N_2 industrial.

3.2 Metodologia

3.2.1 Áreas de Estudo

A área de estudo no município de São Luís compreende a região portuária do Coqueiro, cujas coordenadas do porto situa-se a $02^\circ 43' 43.5''$ S e $44^\circ 21' 44.5''$ O, sendo as coordenadas do ponto de coleta a $02^\circ 43' 11.9''$ S e $44^\circ 21' 37.7''$ O.

A área de estudo no município de Raposa compreende a região da Ilha do Facão, sendo os pontos de coleta situados a $02^\circ 26' 48.3''$ S e $44^\circ 04' 41.6''$ O.

Figura 4. Imagens de satélite das áreas e pontos de coleta: (a) área de estudo, (b) área de referência, (c) distância entre as duas áreas.

Fonte: Google Maps

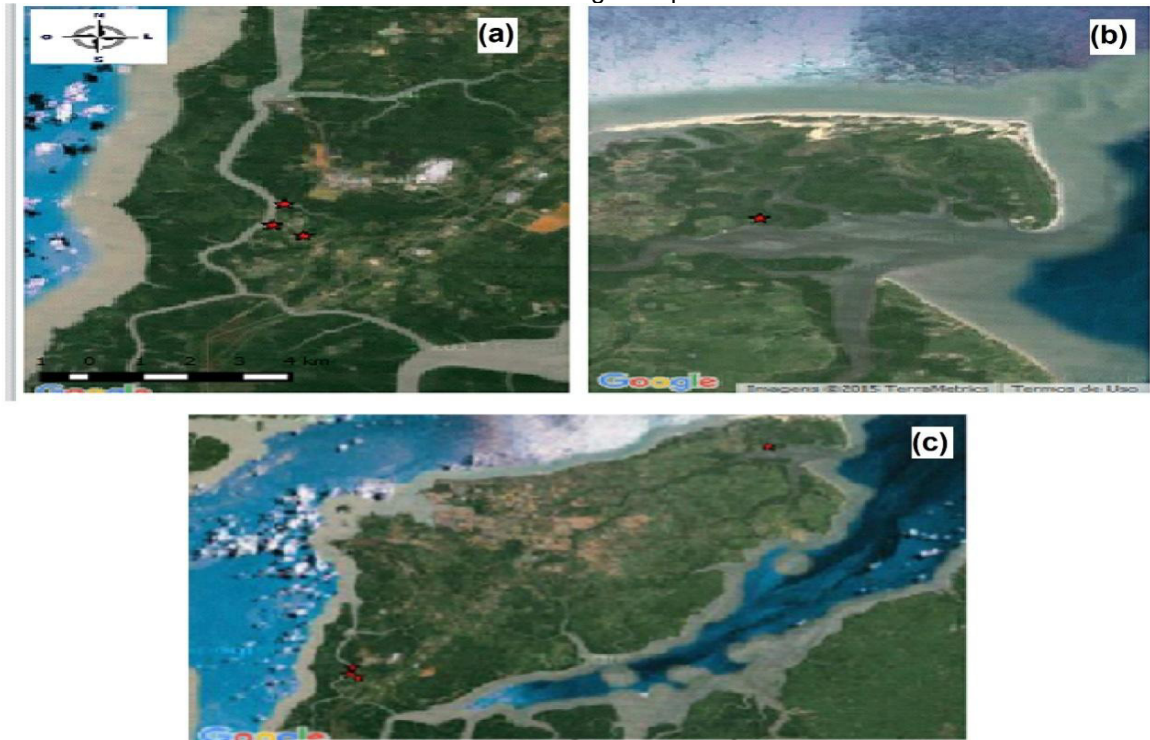


Figura 5. Área de coleta no município de Raposa
Fonte: próprio autor.



Figura 6. Área de coleta na região portuária do Coqueiro, no município de São Luís.
Fonte: próprio autor.



Foram coletadas amostras de água do mar de duas regiões da grande Ilha do Maranhão. As amostras foram coletadas no município de Raposa, que faz parte da microrregião da Aglomeração Urbana de São Luís e no bairro Coqueiro, que faz parte da capital São Luís, que também faz parte da grande Ilha do Maranhão. Na Figura 4 temos uma imagem de satélite das áreas de estudo e é possível ver a distância entre as duas áreas. As amostras foram coletadas nos meses de março e maio de 2016 e armazenadas em recipientes de vidro com capacidade de 1 litro.

Na área de Raposa, mais precisamente na Ilha do Facão, é uma área pouco visitada, onde acontecem as atividades de pesca e banho. Já na área no Coqueiro, temos uma região portuária onde encontramos também a atividade de pesca e também de banho.

No laboratório as amostras foram acidificadas com HNO_3 de forma que o pH ficasse entre 1 e 2. Logo após foram filtradas em um sistema com bomba de vácuo, como mostrado na figura 7, e filtro equipado com membrana de celulose com $0,45 \mu\text{m}$ de porosidade, para separar a fração dissolvida da particulada. [14] Parte das amostras filtradas foram transferidas para tubos do tipo Falcon de 50 mL, para melhor manuseio destas. Logo após foram estudados alguns parâmetros e condições de análise para que melhor se pudessem interpretar os resultados e como forma de estudar as interferências do eletrólito suporte nas medições. A célula voltamétrica utilizada no experimento pode ser observada na figura 8.

Figura 7: Sistema de filtração à vácuo utilizado para filtração das amostras.
Fonte: próprio autor



Figura 8: Tipo de célula utilizada no experimento
Fonte: próprio autor



3.2.2 Tipo de pesquisa

O trabalho trata-se de uma coleta de amostras em campo onde foram estudadas duas áreas distintas e suas concentrações de metais tóxicos dissolvidos e seus possíveis impactos ao meio ambiente. [15] Metais pesados como o zinco, cádmio, chumbo e cobre foram determinados pelos experimentos como forma de monitorar o despejo destes metais em águas que são utilizadas para banho, pesca dentre outras atividades. As amostras foram coletadas nos meses de março e maio, onde encontrávamos no período chuvoso.

Os dados das análises foram obtidos através de um polarógrafo marca Metrohm, modelo 797 VA Computrace, por meio do método de adição de padrão, devido à complexidade da amostra.

3.2.3 Escolha dos parâmetros para análise dos metais.

As análises de zinco foram realizadas em célula de vidro própria com 10 mL de amostra e com 500 μ L do eletrólito tampão, acetato de amônio, pH 4,6. A melhor região de potencial foi estudada, visando que seria analisado somente este metal. Já as análises de cádmio, chumbo e cobre, também foram realizadas em célula de vidro própria com 10 mL de amostra, utilizando o próprio HNO_3 adicionado para acidificação como sendo o eletrólito suporte.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Determinação das melhores condições e parâmetros para as análises

A área de potencial escolhida para ser trabalhada nas análises influencia diretamente nos resultados. Como o trabalho foi realizado utilizando o eletrodo de mercúrio de gota pendente, sabe-se que o mercúrio dificilmente realiza análises nas áreas positivas de potencial, pois o mercúrio apresenta estreita faixa anódica de trabalho.

Tabela 2: Parâmetros utilizados nas análises para determinação do metal zinco.
Fonte: Elaborada pelo próprio autor

Eletrodo de trabalho	HMDE
Tamanho da gota	4
Eletrólito suporte	Tampão Ac/NH ₃
Velocidade do agitador (rpm)	2000
Forma de medição de corrente	Pulso Diferencial
Tempo de purga inicial (s)	200
Tempo de purga entre as adições (s)	60
Amplitude de pulso (V)	0,05005
Potencial de deposição (V)	-1,2
Tempo de deposição (s)	30
Tempo de equilíbrio (s)	10
Potencial inicial (V)	-1,2
Potencial final (V)	-0,6998
Velocidade de varredura (V/s)	0,0504
Potencial de pico (V)	-1,0

Tabela 3: Parâmetros utilizados nas análises para determinação dos metais cádmio, chumbo e cobre.
 Fonte: Elaborada pelo próprio autor

Eletrodo de trabalho	HMDE
Tamanho da gota	4
Eletrólito suporte	HNO ₃
Velocidade do agitador (rpm)	2000
Forma de medição de corrente	Pulso Diferencial
Tempo de purga inicial (s)	200
Tempo de purga entre adições (s)	60
Amplitude de pulso (V)	0,05005
Potencial de deposição (V)	-1,2
Tempo de deposição (s)	120
Tempo de equilíbrio (s)	10
Potencial inicial (V)	-1,2
Potencial final (V)	-0,6998
Velocidade de varredura (V/s)	0,0504
Potencial de pico (V) Cd, Pb e Cu	-0,58; -0,38 e -0,12

4.1.1 Escolha do eletrólito suporte para as análises

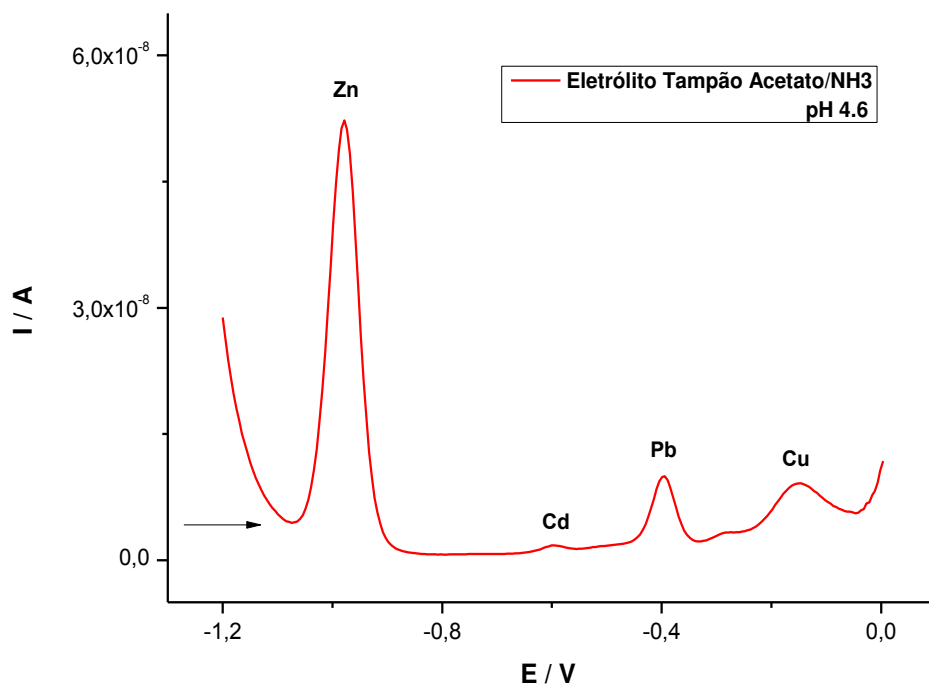
Para dar início às análises fazia-se necessário a escolha do eletrólito suporte para maximizar os sinais analíticos e também era importante estudar a melhor região de potencial para a realização destas determinações. O eletrólito suporte apresenta um papel muito importante nas análises, assim como também a região que será usada. Após breve estudo da influência do eletrólito suporte nas medidas, decidiu-se por bem, realizar as análises do zinco em uma condição e analisar o Cádmio, Chumbo e Cobre em uma outra condição diferente, devido às interferências sofridas pelo uso do tampão acetato e o sinal do próprio zinco que sempre apresentava um sinal de corrente bem mais alto do que os demais.

O eletrólito tem uma função muito importante nos estudos voltamétricos em geral, uma vez que uma das suas funções é aumentar a condutividade elétrica do solvente inicial. Por isso apresenta um papel ímpar na interpretação dos resultados das análises. No nosso estudo avaliamos os metais em questão individualmente, analisando como cada metal se comportava nos eletrólitos que a literatura

assinalava. A princípio escolheu-se trabalhar todos os metais com o eletrólito tampão acetato, pH 4,6, porém observou-se que os metais chumbo e cobre não responderam muito bem em se tratando do sinal analítico. Efetuando-se outros testes utilizando o próprio HNO_3 que foi usado para acidificação, como sendo o eletrólito suporte, observou-se que os sinais do cobre respondiam de uma forma melhor apresentando picos mais definidos, tendo em vista também que como trabalhamos com o eletrodo de mercúrio quanto mais negativa for a região de potencial melhor, pois o mercúrio trabalha em uma faixa de potencial negativo.

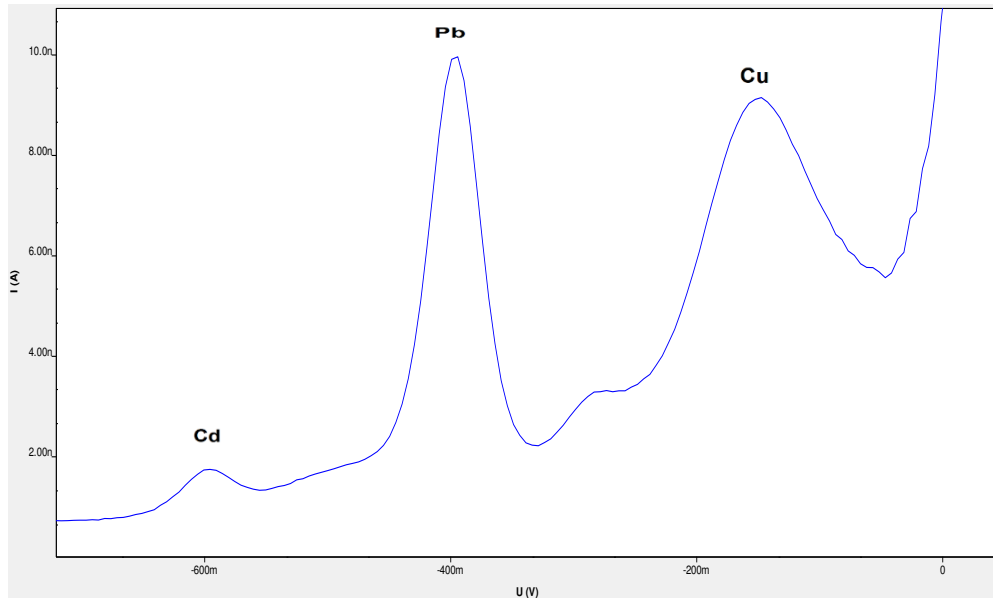
Os gráficos 1 e 2 representam os voltamogramas de uso do tampão acetato/ NH_3 , pH 4,6.

Gráfico 1: Voltamograma representando o uso do eletrólito suporte tampão acetato/ NH_3 , com pH 4.6. Parâmetros da análise polarográfica: (E_{dep} : -1,2 V vs Ag/AgCl; E_i : -1,2 V e E_f : 0,0 V; T_{dep} : 120 s; Eletrólito suporte: tampão acetato/ NH_3 , pH 4.6; amplitude do pulso: 25,02 mV; velocidade de varredura: 50,4 mV/s; tempo de purga inicial: 200 s)



Observando o gráfico 1 podemos concluir que o zinco nestas condições de análise obteve um sinal bem definido e sem partições o que representa uma boa resposta para este metal e indica um ótimo meio para a realização de suas determinações.

Gráfico 2: Ampliação do gráfico 1 representando o uso do eletrólito suporte tampão acetato/ NH_3 , com pH 4.6, mostrando os picos dos metais do cádmio, chumbo e cobre. Parâmetros da análise polarográfica: (E_{dep} : -1,2 V vs Ag/AgCl; E_i : -1,2 V e E_f : 0,0 V; T_{dep} : 120 s; Eletrólito suporte: tampão acetato/ NH_3 , pH 4.6; amplitude do pulso: 25,02 mV; velocidade de varredura: 50,4 mV/s; tempo de purga inicial: 200 s)



Já os picos de cádmio, chumbo e cobre, observados no gráfico 2, por sua vez, também apresentaram um bom sinal, porém com uma leve deformação no fim do pico do cobre e uma nova formação de pico entre o chumbo e o cobre, o que futuramente poderia representar problemas para as análises.

Gráfico 3: Voltamograma representando o uso do eletrólito suporte HNO_3 . Parâmetros da análise polarográfica: (E_{dep} : -1.2 V vs Ag/AgCl; E_i : -1.2 V e E_f : 0.0 V; T_{dep} : 120 s; Eletrólito suporte: HNO_3 ; amplitude do pulso: 25,02 mV; velocidade de varredura: 50,4 mV/s; tempo de purga inicial: 200 s)

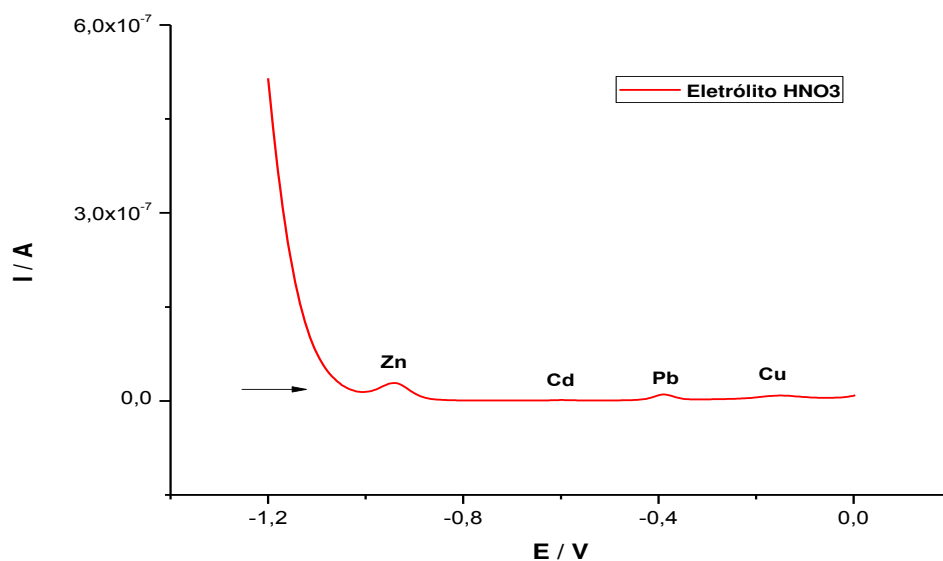


Gráfico 4: Ampliação do gráfico 3 representando o uso do eletrólito suporte HNO_3 , mostrando o pico do metal zinco. Parâmetros da análise polarográfica: ($E_{\text{dep}}:-1.2 \text{ V vs Ag/AgCl}$; $E_i: -1.2 \text{ V}$ e $E_f: 0.0 \text{ V}$; $T_{\text{dep}}: 120 \text{ s}$; Eletrólito suporte: HNO_3 ; amplitude do pulso: $25,02 \text{ mV}$; velocidade de varredura: $50,4 \text{ mV/s}$; tempo de purga inicial: 200 s)

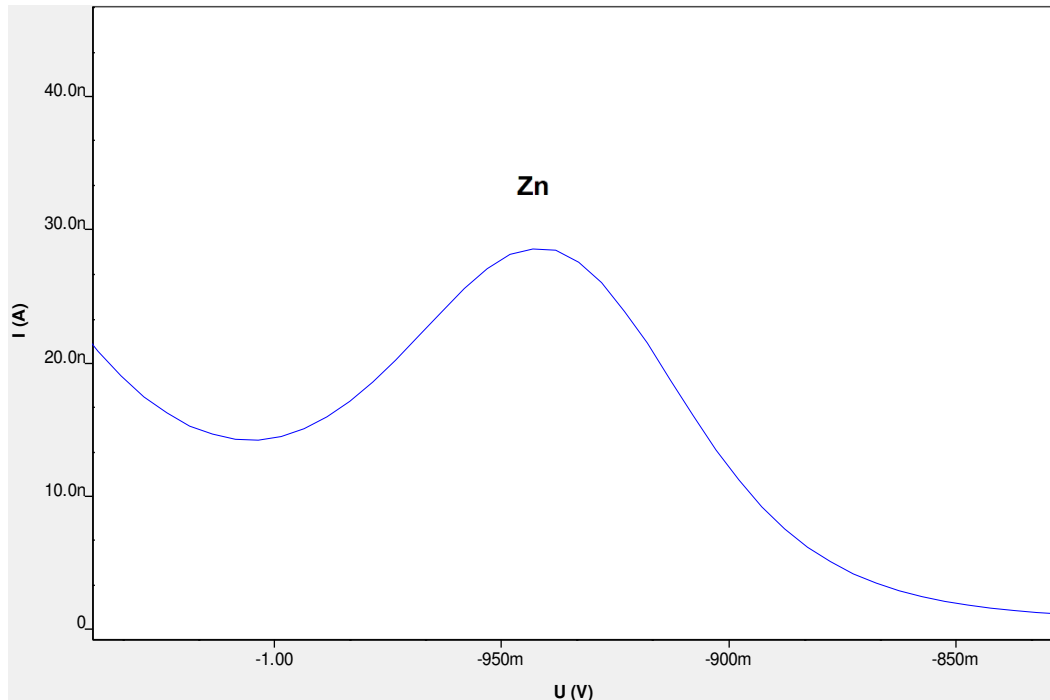
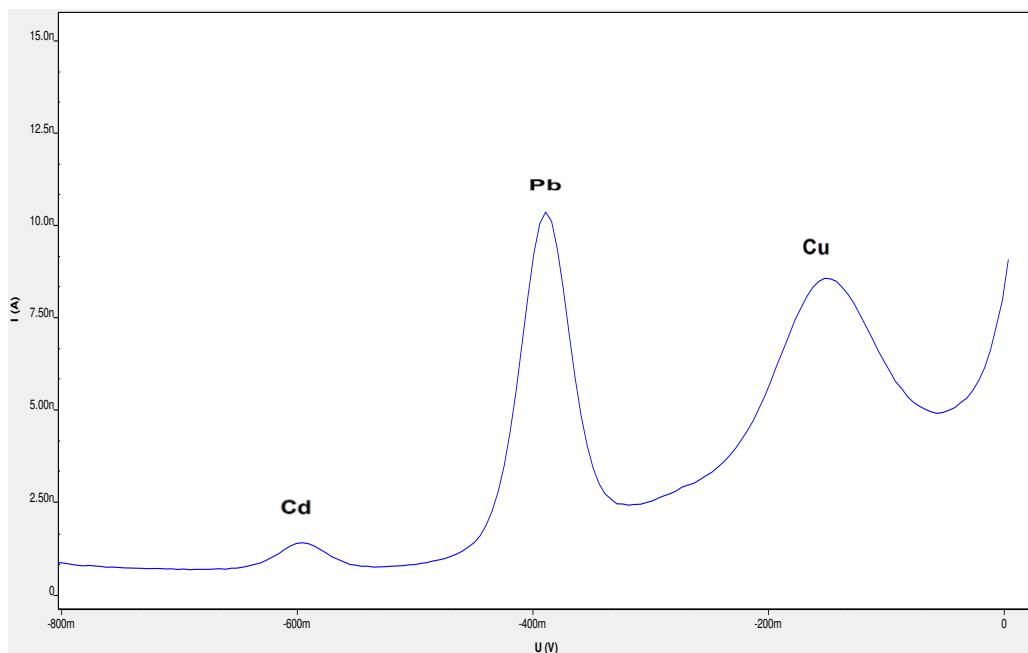


Gráfico 5: Ampliação do voltamograma representando o uso do eletrólito suporte HNO_3 , mostrando os picos dos metais cádmio, chumbo e cobre. Parâmetros da análise polarográfica: ($E_{\text{dep}}:-1,2 \text{ V vs Ag/AgCl}$; $E_i: -1,2 \text{ V}$ e $E_f: 0,0 \text{ V}$; $T_{\text{dep}}: 120 \text{ s}$; Eletrólito suporte: HNO_3 ; amplitude do pulso: $25,02 \text{ mV}$; velocidade de varredura: $50,4 \text{ mV/s}$; tempo de purga inicial: 200 s)



O gráfico 3 nos mostra uma alta corrente inicial de análise, o que pode ser justificado pelo baixo pH da amostra. Nestas condições o pico do zinco apresenta

uma corrente inicial muito alta, prejudicando assim a definição do pico. Este fato pode ser comprovado observando o gráfico 4, que apresentou um pico bem mais baixo e com as bases bem menos definidas do que se comparado com o gráfico 1. Já o gráfico 5, mostra picos bem mais definidos para o cádmio, chumbo e cobre, sem a formação de novo pico entre o chumbo e o cobre. Por essa razão ficou decidido trabalhar com o zinco em eletrólito suporte tampão acetato/ NH_3 pH 4.6, e os demais metais juntos utilizando o eletrólito suporte HNO_3 .

4.1.2 Relação entre tempo de deposição e sinal de corrente

Nas análises realizadas neste trabalho, foi estudado qual a interferência do tempo de deposição na obtenção do sinal analítico de cada metal em questão. Foi realizada uma análise para confirmar o que a literatura sempre afirmou com relação a linearidade que existe entre o tempo de deposição utilizado para as análises x sinal da corrente [16]. A análise foi feita adicionando à célula 10 mL de água MilliQ e 500 μL de tampão acetato. Depois de ajustadas as condições de medida, foi adicionado à célula um mix com os metais Zn, Cd, Pb e Cu nas concentrações de 1 ppb. As medições foram feitas com 30, 60, 120, 180, 240 e 300 segundos. Este estudo serviu também para termos noção do tempo de deposição de cada um destes metais, que foi utilizado no experimento. Os resultados desta análise estão listados abaixo.

Tabela 4: Valores relacionados do tempo de deposição e a intensidade da corrente dos metais Zinco, Cádmio, Chumbo e Cobre

Fonte: Elaborada pelo próprio autor baseado em resultados de análises

<i>T. de dep</i> (s)	<i>Zinco</i>	<i>Cádmio</i>	<i>Chumbo</i>	<i>Cobre</i>
	<i>Ip (nA)</i>	<i>Ip (nA)</i>	<i>Ip (nA)</i>	<i>Ip (nA)</i>
0	0,876	0,172	0,155	0,487
30	7,14	0,705	0,636	2,07
60	13,8	1,22	1,18	3,53
120	25,2	2,23	2,09	6,45
180	37,1	3,3	3,18	9,39
240	48,6	4,24	4,1	12,2
300	59,7	5,26	5,08	14,5

Equações 1, 2 e 3: Razão entre os picos de correntes dos metais com relação o metal zinco.

Fonte: Elaboradas pelo próprio autor.

$$\frac{Ip(Zn)}{Ip(Cu)} = \frac{25,20}{6,45} = 3,90 \quad (Eq. 1)$$

$$\frac{Ip(Zn)}{Ip(Cd)} = \frac{25,20}{2,23} = 11,30 \quad (Eq. 2)$$

$$\frac{Ip(Zn)}{Ip(Pb)} = \frac{25,20}{2,09} = 12,05 \quad (Eq. 3)$$

A tabela 4, por sua vez, também nos dá uma dimensão da proporção entre os sinais analíticos, sendo uma ferramenta importante no momento da escolha do tempo de deposição para análise de cada metal nas amostras. Como mostrado na tabela 4 e comprovado pelas equações 1, 2 e 3 acima, calculadas dividindo os valores das intensidades de corrente do zinco que teve o maior sinal, pelo valor das médias das intensidades de corrente dos outros metais, correspondente ao tempo de 120 segundos, pode-se concluir que o sinal de corrente do zinco é aproximadamente 4 vezes maior do que o metal que apresentou o segundo maior sinal que foi o cobre, e aproximadamente 11 vezes maior do que o sinal do cádmio e 12 vezes maior do que o sinal do chumbo.

Observando os resultados preliminares entre a relação **tempo de deposição x corrente**, podemos observar uma certa correlação entre os valores de tempo e sinais de corrente, expostos na Tabela 4. O Gráfico 6 por sua vez, nos mostra que esta análise apresenta um caráter linear, ou seja, quanto maior o tempo de deposição maior será o sinal gerado da corrente, confirmando assim o que a literatura já predizia. [16]

No entanto, para via de confirmação, foi traçado um gráfico com as variáveis: **Tempo de deposição x Corrente**. Isto para que se possa comprovar, por meio do coeficiente de correlação, o R, que esta relação é proporcional e linear. Os gráficos foram traçados separadamente para cada metal e, juntos posteriormente, pois dessa forma ficou mais apropriado para a avaliação do comportamento de cada espécie.

Gráfico 6: Voltamograma: Influência do tempo de deposição na obtenção do sinal analítico. Parâmetros da análise polarográfica: (E_{dep} : -1,2 V vs Ag/AgCl; E_i : -1,2 V e E_f : 0,1398 V; T_{dep} : 120 s; Eletrólito suporte: tampão acetato/ NH_3 , pH 4,6; amplitude do pulso: 25,02 mV; velocidade de varredura: 50,4 mV/s; tempo de purga inicial: 200 s; adição inicial de mix padrão: 1 ppb de cada metal)

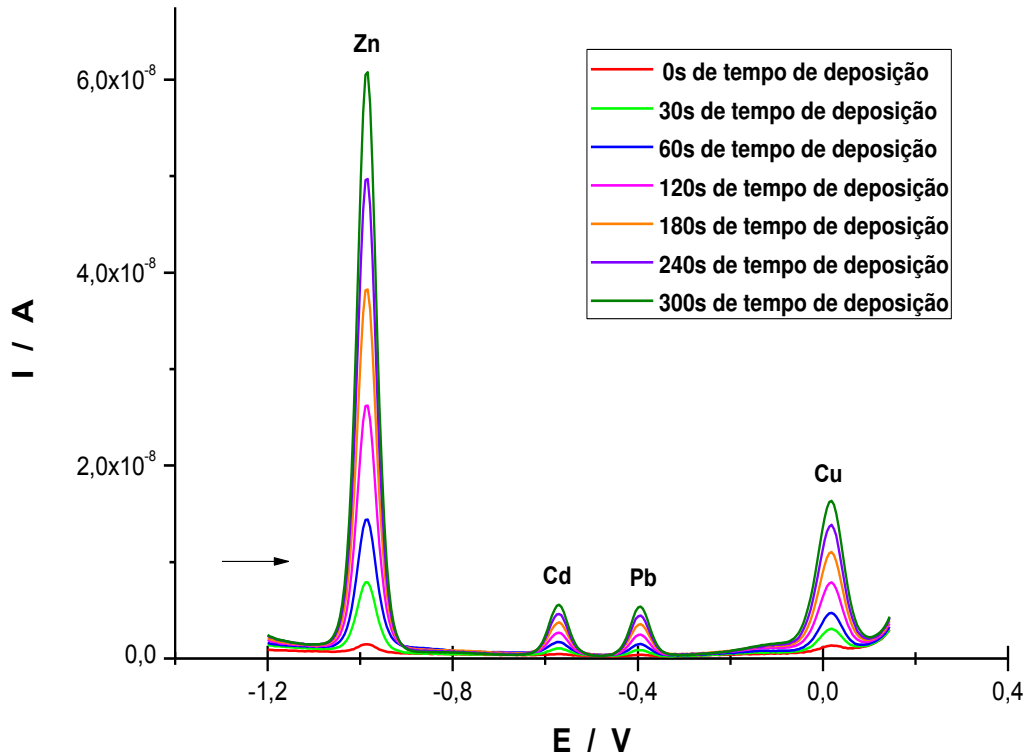
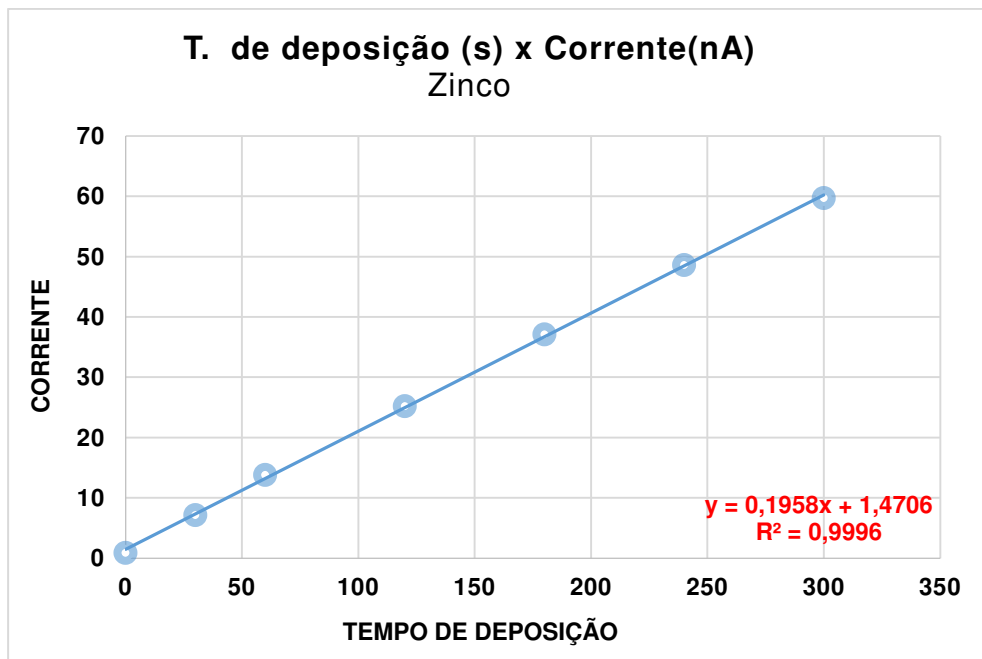


Gráfico 7: Relação entre tempo de deposição e intensidade da corrente para o metal zinco.



O gráfico 7, revela a linearidade das variáveis tempo de deposição e corrente, obtendo um ótimo coeficiente de correlação, comprovando que o zinco é um metal facilmente identificado e mensurado em análises desta natureza.

Gráfico 8: Relação entre tempo de deposição e intensidade da corrente para o metal cádmio.

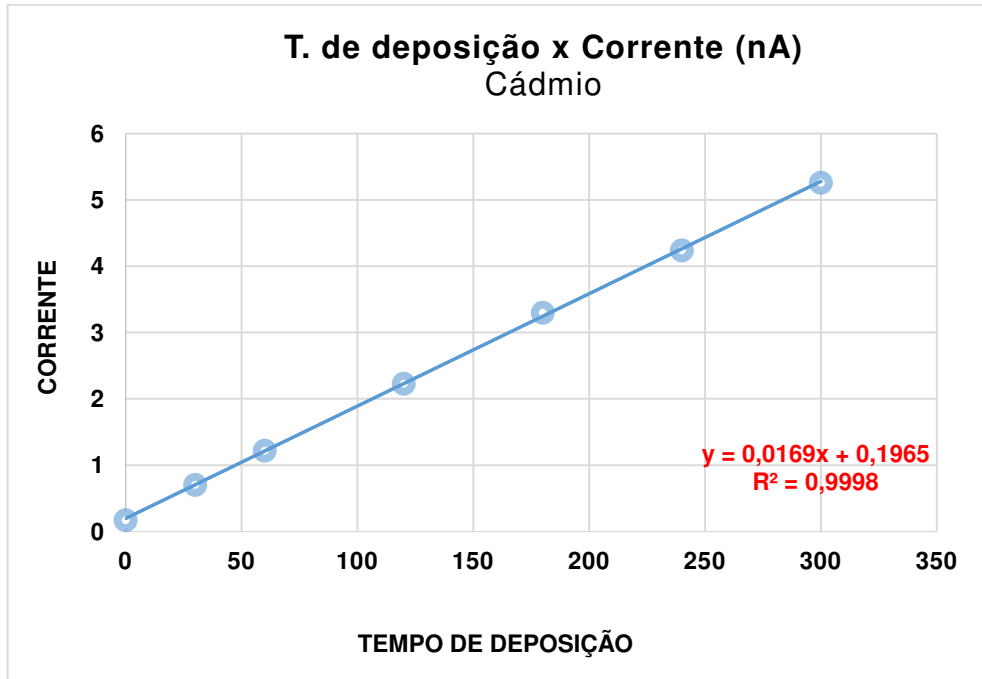


Gráfico 9: Relação entre tempo de deposição e intensidade da corrente para o metal chumbo.

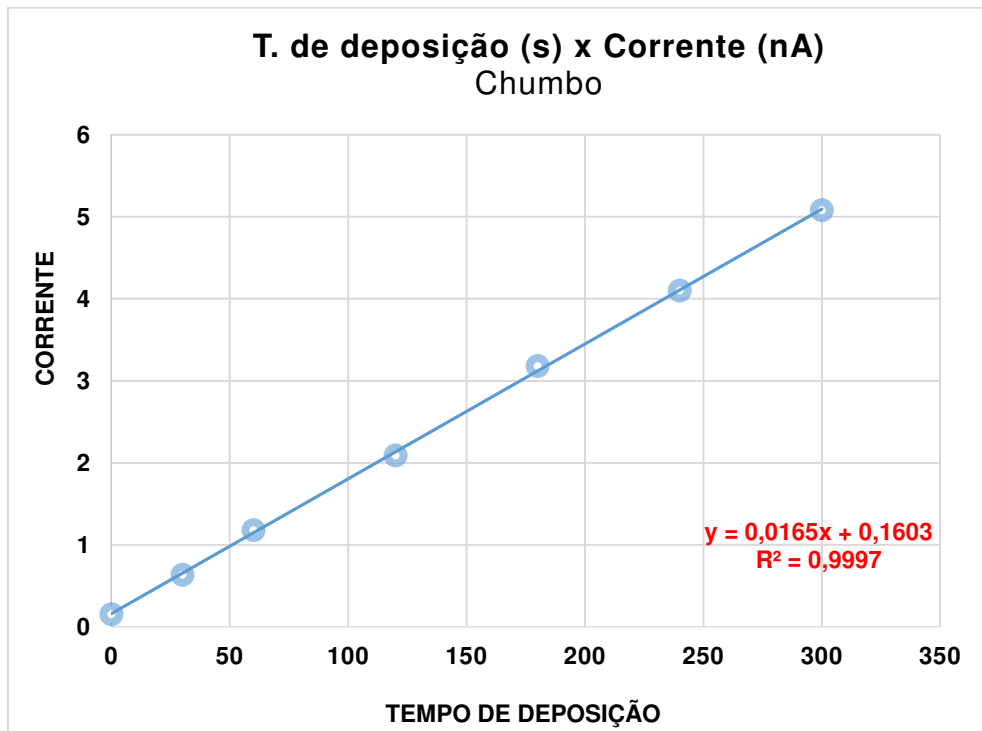
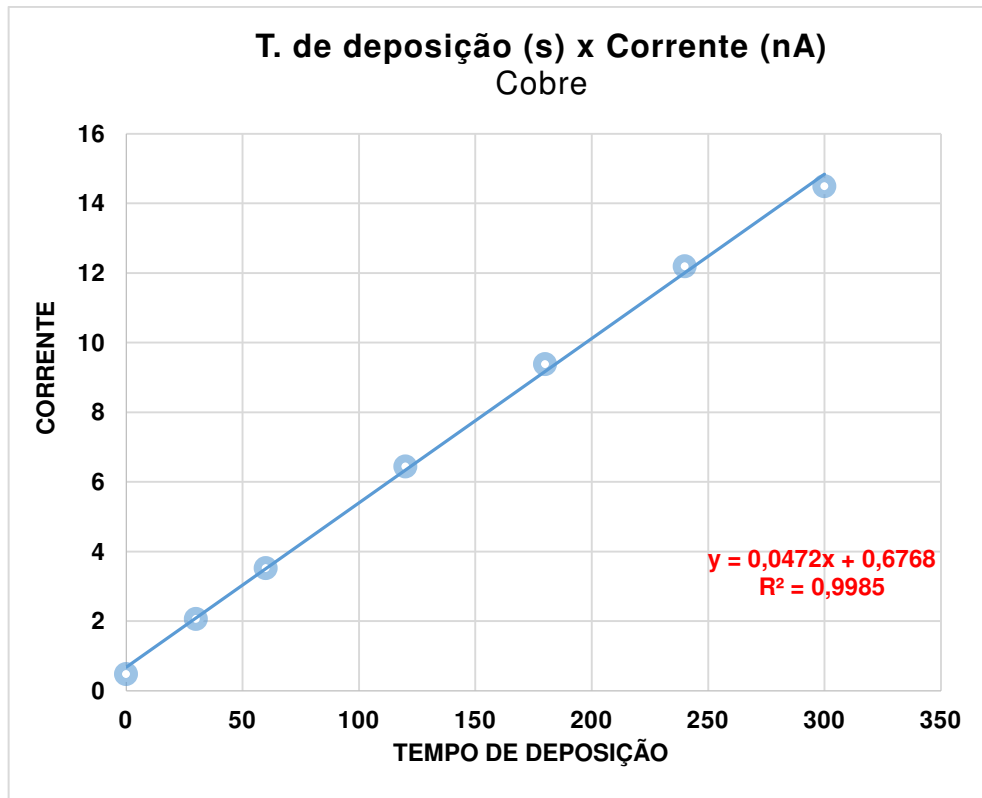
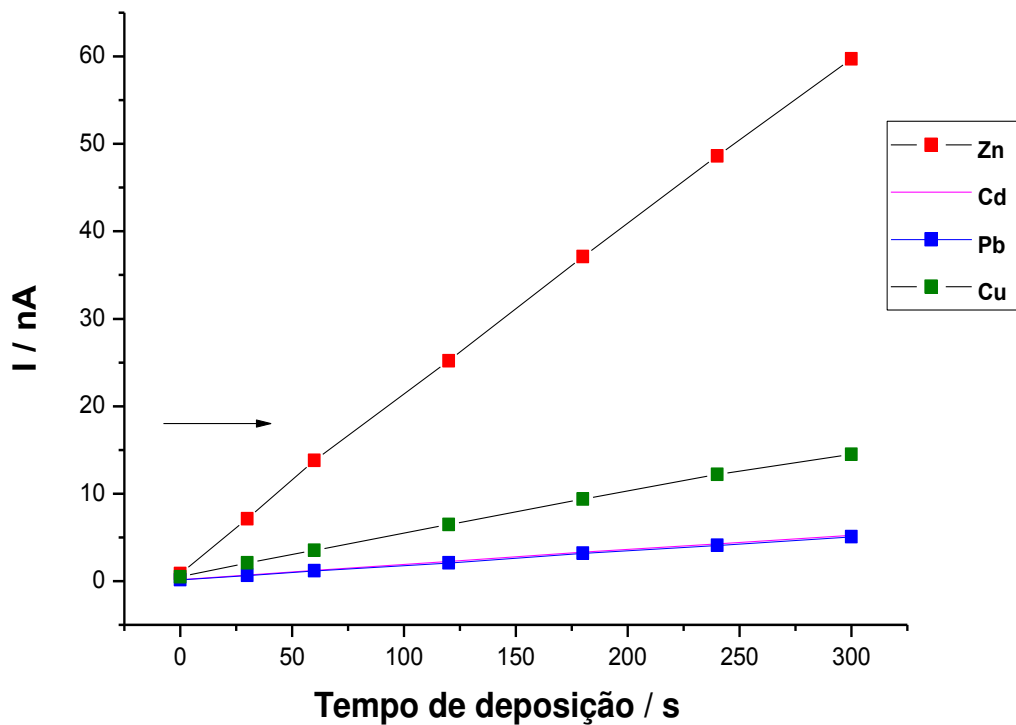


Gráfico 10: Relação entre tempo de deposição e intensidade da corrente para o metal cobre.



Como observado nos gráficos **tempo de deposição x corrente**, gráficos 7, 8, 9, 10, os metais que apresentaram maior linearidade foram o zinco, cádmio e chumbo, apresentando $R = 0,999$. O cobre, por sua vez foi o que apresentou o menor valor de $R = 0,998$, e indica da mesma forma um comportamento linear. Tendo em mãos estes resultados, podemos comprovar e afirmar o que a literatura diz sobre a relação tempo de deposição x intensidade da corrente: **“quanto maior o tempo de deposição em uma análise voltamétrica, maior será o sinal de corrente medido na análise.”** [16] Este resultado serve também para termos uma noção da faixa de tempo de deposição em que podemos trabalhar, de forma que até este tempo de 300 segundos, e muito provavelmente até tempos um pouco maiores, podemos analisar estes metais sem risco de perda da concentração limite da linearidade do método.

Gráfico 11: Comparação entre os valores de intensidade de corrente dos metais Zn, Cd, Pb e Cu.



O gráfico 11 nos dá uma dimensão geral e ainda mais conclusiva para o tempo de deposição que deveríamos usar para cada metal nestas análises. Observando que o zinco apresentava um sinal bem preponderante sobre os demais, achou-se desnecessário analisá-lo em altos intervalos de tempo de deposição. Porém os demais metais apresentaram correntes bem menores e semelhantes nestas concentrações e condições de análises. O cádmio e o chumbo apresentaram comportamentos bem similares, inclusive os sinais chegaram a ficar sobrepostos. Também, não muito diferente o cobre se aproximou mais dos sinais do cádmio e chumbo e, portanto, assim foi decidido trabalhar com o zinco em tempo de deposição de 30 segundos e os demais metais com tempo de deposição de 120 s, obtendo assim sinais mais altos e mais fáceis de serem analisados, evitando discrepância de sinais no momento da montagem dos gráficos, facilitando assim a leitura e análise dos mesmos.

4.2 Cálculo do Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

O limite de detecção é a menor quantidade medida de um analito que pode ser determinado por um dado procedimento e com certo grau de confiança. Neste trabalho os limites de detecção foram calculados fazendo a leitura 10 vezes do branco e registrando os sinais dos voltamogramas e posteriormente detectando o valor de corrente do pico de cada metal. É importante saber qual o menor valor de concentração do analito que pode ser detectado pelo método. [17]

Equações 4 e 5: Fórmulas para o cálculo dos valores de Limite de Detecção e Limite de Quantificação em uma análise. [17]

$$LD = 3 * SD_{branco} / slope \quad Eq. 4$$

$$LQ = 10 * SD_{branco} / slope \quad Eq. 5$$

Pode-se observar que ambos são inversamente proporcionais ao valor do *slope*, que nada mais é que o coeficiente linear: *quanto maior o slope ou coeficiente linear, menor serão os sinais de detecção e de quantificação medidos.*

Tabela 5: Valores para as 10 réplicas do branco e cálculo do Limite de Detecção e Limite de Quantificação.

	Zn	Cd	Pb	Cu
Branco 01	7,25	0,131	0,295	1,710
Branco 02	7,27	0,140	0,285	1,700
Branco 03	7,29	0,122	0,294	1,640
Branco 04	7,10	0,104	0,314	1,960
Branco 05	7,21	0,143	0,320	1,720
Branco 06	7,35	0,151	0,300	1,660
Branco 07	7,31	0,145	0,306	1,560
Branco 08	7,22	0,141	0,316	1,480
Branco 09	7,33	0,161	0,337	1,400
Branco 10	7,17	0,153	0,321	1,400
Média	7,25	0,14	0,31	1,62
SD	0,0770	0,0165	0,0157	0,1706
CV	1,06%	11,88%	5,07%	10,51%
3*SD	0,231	0,050	0,047	0,512
10*SD	0,77	0,165	0,157	1,706
slope	2,059	2,474	0,9852	1,956
LD (µg/L)	0,11	0,02	0,05	0,26
LQ (µg/L)	0,37	0,06	0,15	0,87

4.3 Estudo da interferência da concentração de NaCl nas amostras em resultados das análises

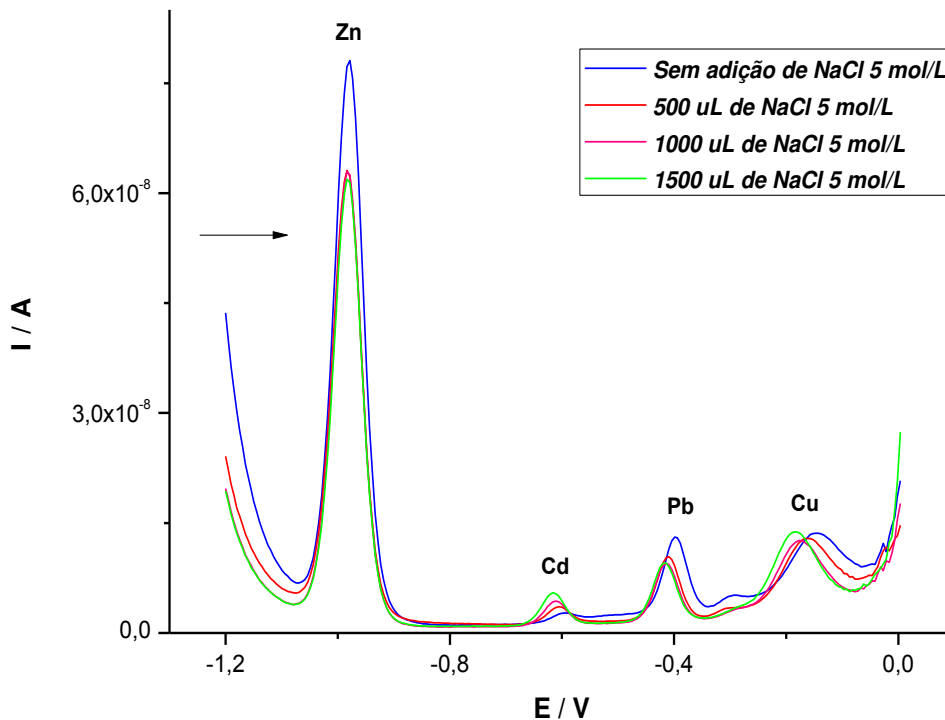
Uma vez que o trabalho tem como objeto de estudo águas salinas de duas regiões da grande ilha de São Luís, achou-se interessante fazer um estudo pontual sobre a interferência da concentração do Cloreto de Sódio (NaCl) nas amostras nos resultados dos experimentos. Primeiramente na célula foram adicionados somente a amostra acidificada com HNO₃ e 25 µL do mix de Cd, Pb e Cu (50 ppb, 250 ppb e 0,5 ppm). Fez-se uma varredura nas condições de análise especificadas e obtivemos um sinal com 3 picos bem definidos. Posteriormente foram adicionados 1500 µL de NaCl 5 mol/L, sendo 500 µL a cada varredura. E novamente obtivemos mais três sinais cujos picos dos metais cádmio, chumbo e cobre foram deslocados, mantendo inalterados os picos do zinco, como podemos observar estes resultados na tabela 6 e no gráfico 12, que seguem logo abaixo.

Tabela 6: Valores de potenciais de pico para os metais com as adições de 500 µL de NaCl 5 mol/L e medidas estatísticas.

Fonte: Elaborado pelo próprio autor baseado em resultados de análises

Varredura	Zn (E _{pico} / V)	Cd (E _{pico} / V)	Pb (E _{pico} / V)	Cu (E _{pico} / V)
Sem adição/ NaCl 5 mol/L	- 0,978	- 0,596	- 0,399	- 0,153
1ª Adição de 500 µL/ NaCl 5 mol/L	- 0,983	- 0,606	- 0,409	- 0,168
2ª Adição de 500 µL/ NaCl 5 mol/L	- 0,983	- 0,611	- 0,414	- 0,178
3ª Adição de 500 µL/ NaCl 5 mol/L	- 0,983	- 0,616	- 0,414	- 0,188
MÉDIA	-0,9818	-0,607	-0,409	-0,173
SD	0,0025	0,0085	0,0071	0,018

Gráfico 12: Voltamograma: Influência da concentração de NaCl na amostra nos resultados das varreduras. Parâmetros da análise polarográfica: (E_{dep} : -1,2 V vs Ag/AgCl; E_i : -1,2 V e E_f : 0,0 V; T_{dep} : 120 s; Eletrólito suporte: HNO_3 ; amplitude do pulso: 25,02 mV; velocidade de varredura: 50,4 mV/s; tempo de purga inicial: 200 s; tempo de purga entre as adições: 60 s; adição inicial de mix padrão Cd, Pb e Cu: 25 μ L)



A cada adição de 500 μ L de NaCl, pode-se observar que os picos dos metais cádmio, chumbo e cobre sofreram um deslocamento no valor do potencial de pico, sendo que o cobre foi o que apresentou maior variação de pico. Já o zinco não sofreu deslocamento após a adição do NaCl. Estes resultados podem ser observados no gráfico 12. Este fato pode representar problemas para a análise dependendo do analito em questão, pois a concentração de NaCl pode causar deformações ainda maiores nos picos. Este deslocamento provavelmente se deve ao átomo de Cl já que promove uma perturbação na estrutura dos demais íons, pois apresenta um elevado raio atômico e alta eletronegatividade.

4.4 Estudo das Curvas de Calibração dos métodos

A curva de calibração do método para determinação de zinco foi feita adicionando-se 10 mL de água MilliQ e 500 mL de tampão acetato. Logo após a

análise foi realizada, utilizando os mesmos parâmetros que foram utilizados para as determinações deste metal nas amostras. As adições foram de 50 μ L de solução de zinco 5 ppm, 8 adições no total, em 3 réplicas. Foram gerados o voltamograma e a curva de calibração, que podem ser visualizados nos gráficos 13 e 14, respectivamente.

Gráfico 13: Voltamograma referente as adições de padrão para a construção da curva de calibração para o metal zinco. Parâmetros da análise polarográfica: (E_{dep} : -1,2 V vs Ag/AgCl; E_i : -1,2 V e E_f : -0,6998 V; T_{dep} : 30 s; Eletrólito suporte: Tampão acetato/ NH_3 ; amplitude do pulso: 50,05 mV; velocidade de varredura: 50,4 mV/s; tempo de purga inicial: 200 s; tempo de purga entre as adições: 60 s; adição de 50 μ L de solução de Zn 5 ppm)

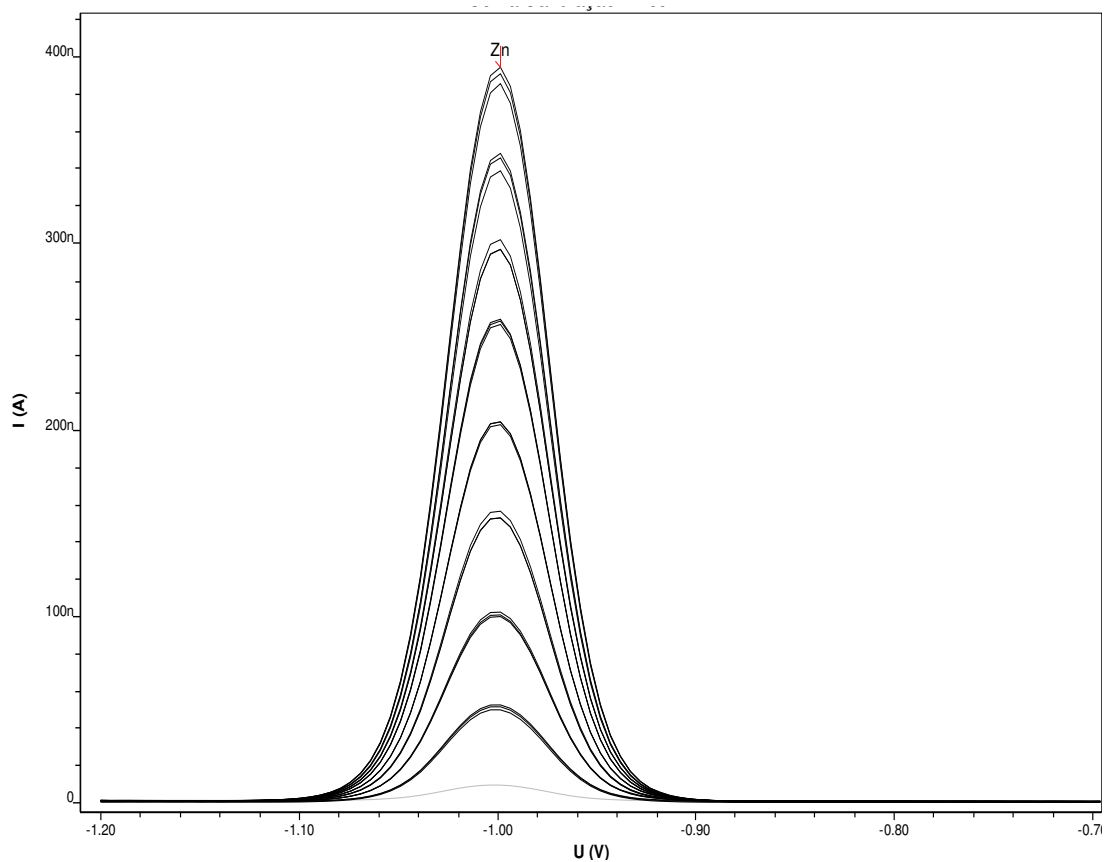
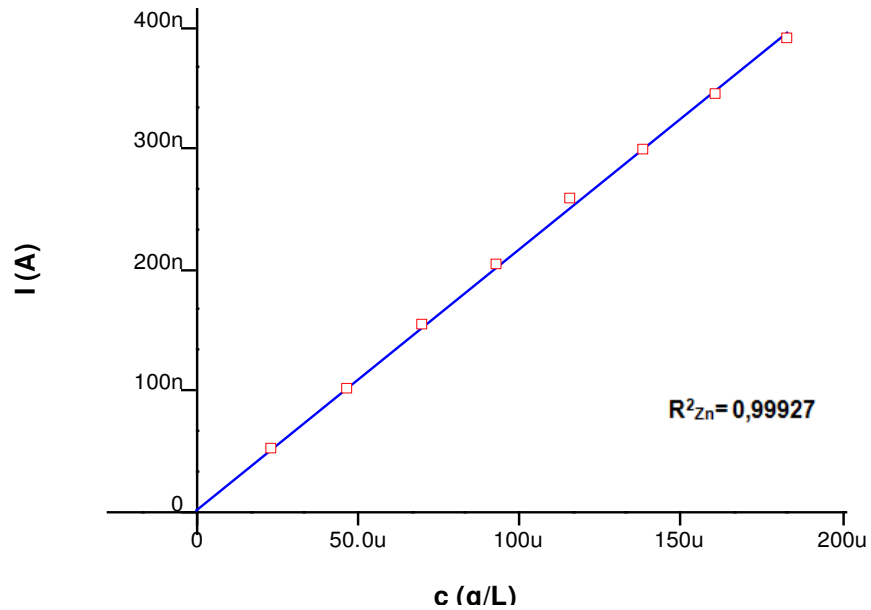


Gráfico 14: Curva de calibração referente às adições de padrão para o metal zinco.



A curva de calibração do zinco apresentou uma ótima linearidade, apresentando um coeficiente de correlação $R = 0,99937$ o que valida o método para análise deste metal nas amostras. A curva de calibração do método para determinação de cádmio, chumbo e cobre foi feita adicionando-se 10 mL de água MilliQ, utilizando o eletrólito suporte HNO_3 já presente nas amostras acidificadas. Logo após a análise foi realizada, utilizando os mesmos parâmetros que foram utilizados para as determinações destes metais nas amostras. As adições foram de 25 μL do mix com cádmio (50 ppb), chumbo (0,25 ppm) e cobre (0,5 ppm). 5 adições foram feitas, em 3 réplicas. Foram gerados o voltamograma, gráfico 15, e as curvas de calibração nos gráficos 16, 17 e 18.

Gráfico 15: Voltamograma referente às adições de padrão para a construção da curva de calibração para os metais cádmio, chumbo e cobre. Parâmetros da análise polarográfica: (E_{dep} : -1,2 V vs Ag/AgCl; E_i : -0,8 V e E_f : -0,18 V; T_{dep} : 120 s; Eletrólito suporte: HNO_3 ; amplitude do pulso: 50,05 mV; velocidade de varredura: 50,4 mV/s; tempo de purga inicial: 200 s; tempo de purga entre as adições: 60 s; adição de 25 μL de solução mix de cádmio, chumbo e cobre)

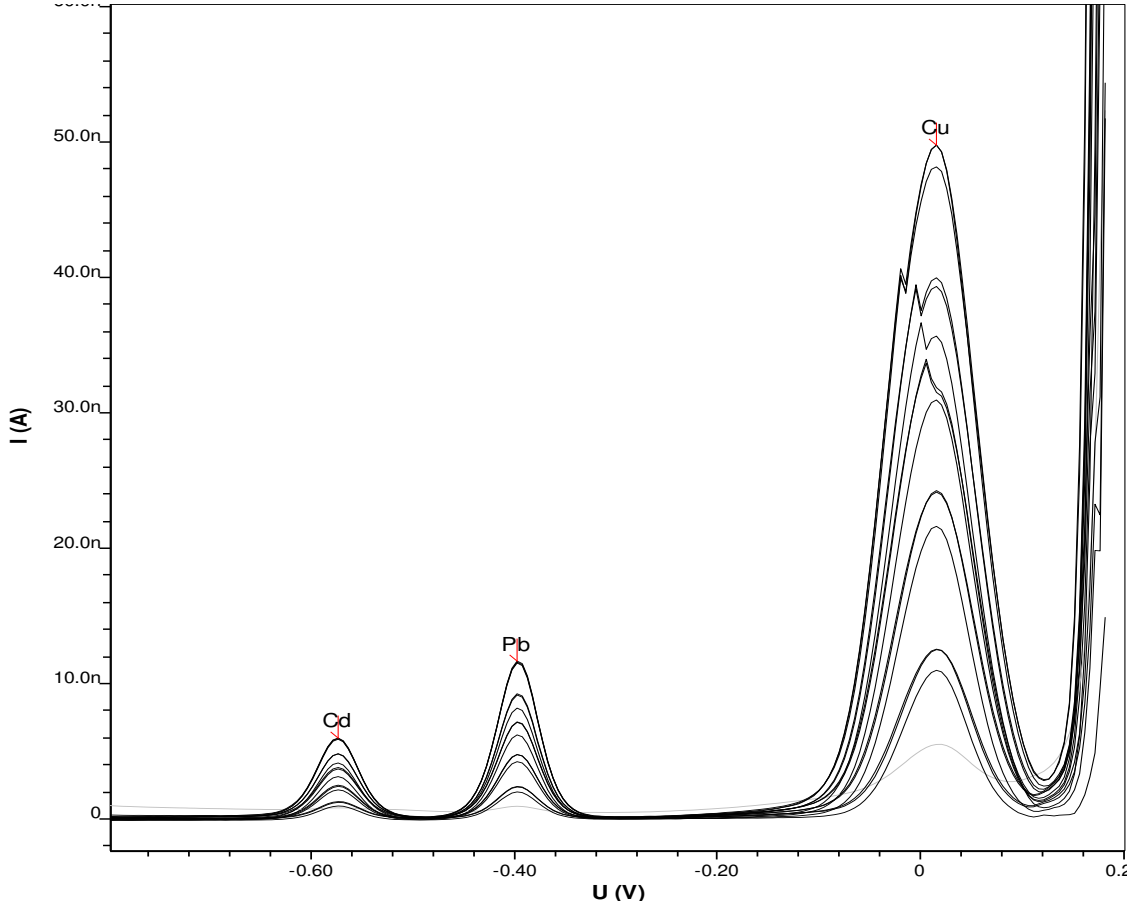


Gráfico 16: Curva de calibração referente às adições de padrão para o metal cádmio.

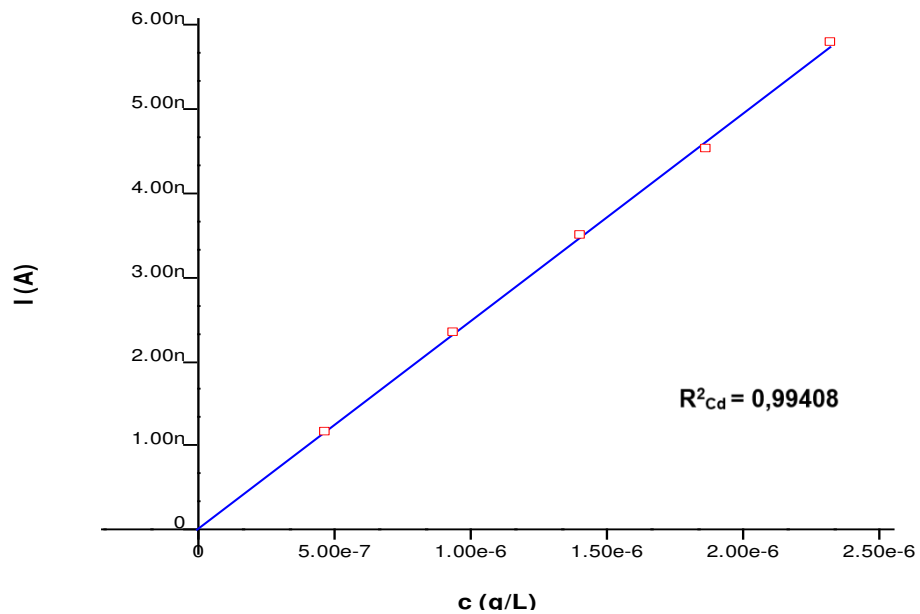


Gráfico 17: Curva de calibração referente às adições de padrão para o metal chumbo.

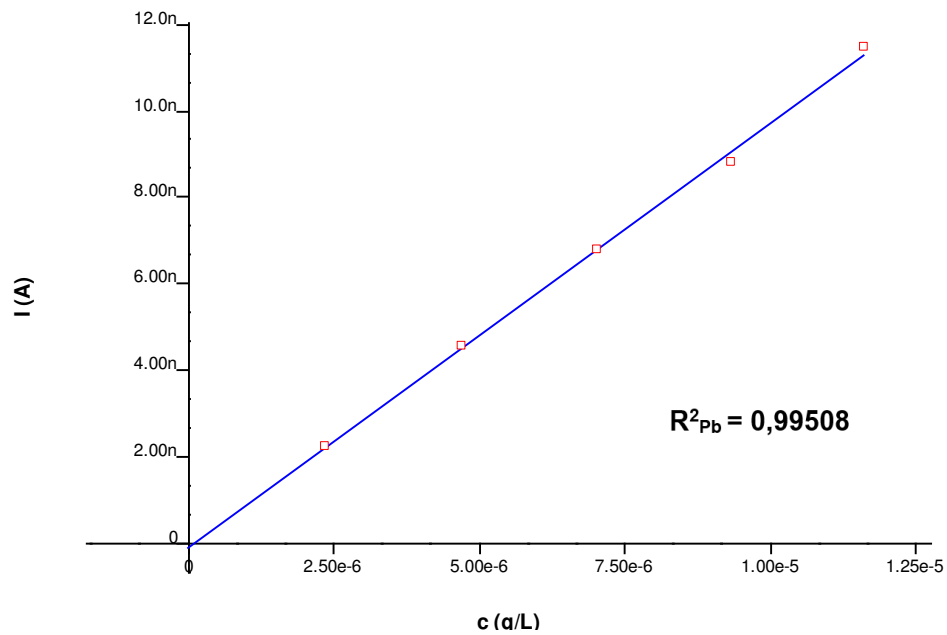
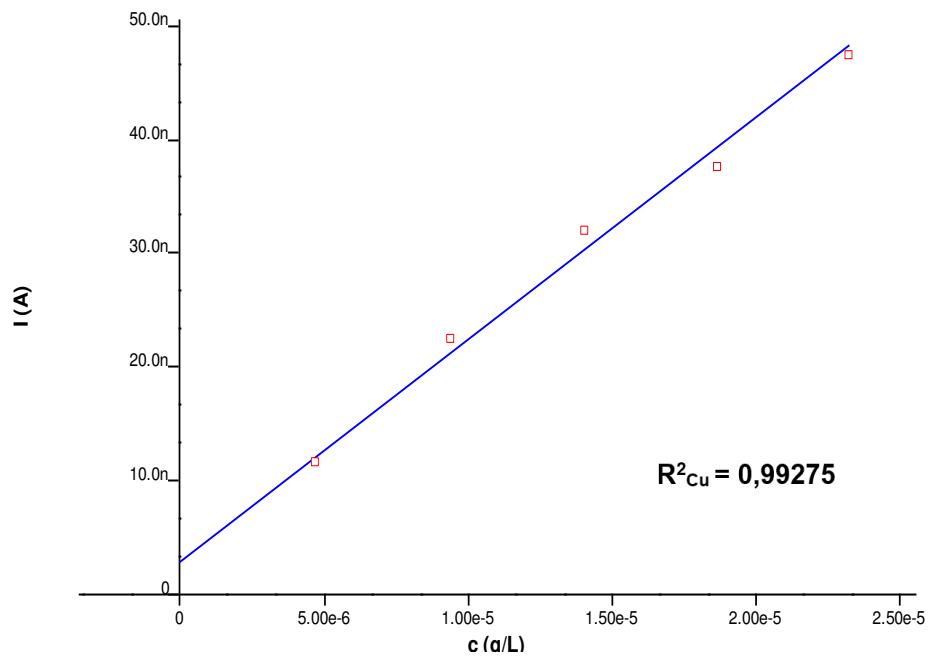


Gráfico 18: Curva de calibração referente às adições de padrão para o metal cobre.



A curva de calibração para os metais cádmio, chumbo e cobre, apresentou picos bem definidos e uma linearidade boa, com valores de R de 0,99408 para o cádmio, 0,99508 para o chumbo e 0,99275 para o cobre, que apresentou uma variação no final da análise. Isto pode ser observado nos gráficos 15, 16, 17 e 18.

Uma espécie de pico duplo estava se formando no potencial referente ao cobre. Isto pode ser explicado pela formação de intermetálicos durante a análise. As curvas dos quatro metais apresentaram bons coeficientes de correlação e picos bem definidos, favorecendo a análise e deixando assim o método mais confiável e aceitável. [18]

4.5 Análises das amostras e quantificação dos metais dissolvidos

O método utilizado para as análises foi o método de adição de padrão, uma vez que as amostras são complexas e o efeito de matriz pode trazer interferências significativas nas análises. [17]

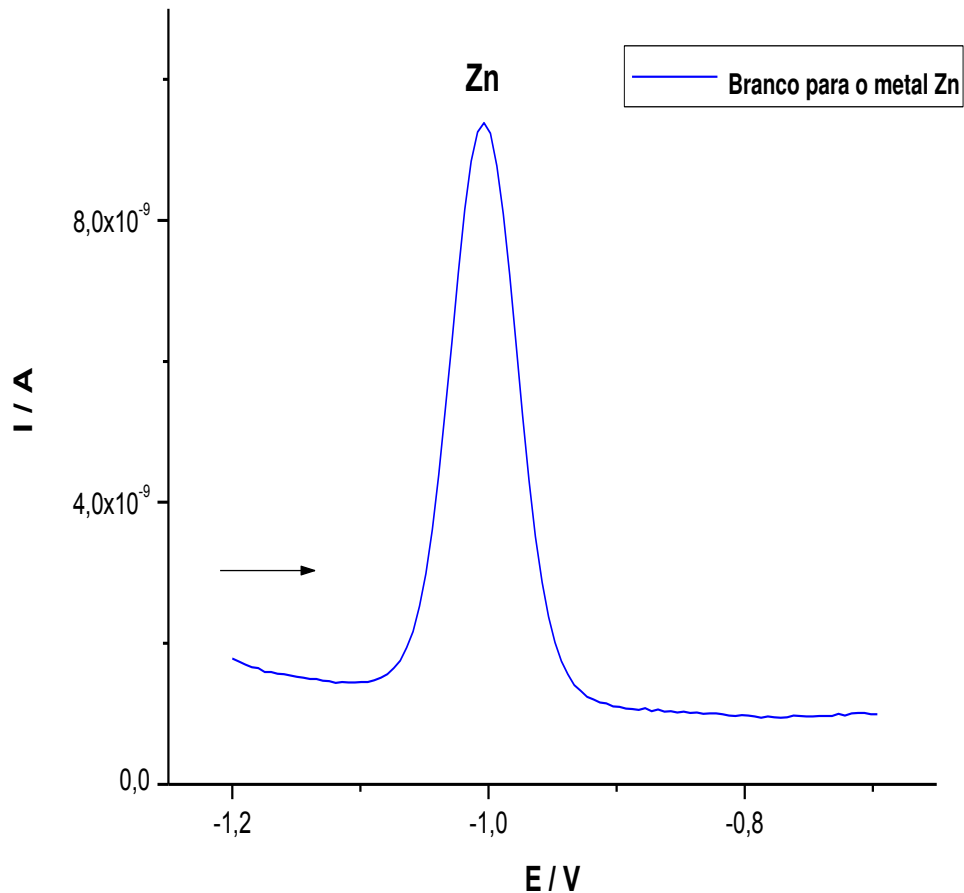
As amostras foram analisadas em duplicata, sendo cada adição de padrão analisada em triplicata. As amostras 1 foram coletadas na região de Raposa e as amostras 2, na região do porto, no bairro Coqueiro. Foram divididas, cada amostra, em dois grupos pois foram coletadas em meses diferentes: 1 e 1.1; 2 e 2.1. As concentrações das determinações foram medidas em $\mu\text{g/L}$.

4.5.1 Determinação do metal zinco

Os parâmetros para determinação do zinco nas amostras já foram estudados e discutidos anteriormente no trabalho. O cuidado com a contaminação das vidrarias e das próprias amostras foi tomado em todas as etapas do processo, sempre deixando as células utilizadas em solução de ácido nítrico, 10%, geralmente de um dia para outro e limpas com água MilliQ, no mínimo 10 vezes.

O branco para a análise foi mensurado na célula com 10 mL de amostra e 500 μL de tampão acetato. O gráfico 19 mostra o resultado da análise do branco, que obteve um sinal razoável de corrente para este metal, igual a 8,13 nA. As determinações seguintes foram feitas levando em consideração a este valor de branco, ou seja, todas as demais correntes encontradas foram subtraídas deste branco, e posteriormente às amostras foram feitos novos cálculos através da curva de adição de padrão, para descobrir as novas concentrações deste metal nas amostras.

Gráfico 19: Sinal do branco obtido para a determinação do metal zinco. Parâmetros da análise polarográfica: (E_{dep} : -1,2 V vs Ag/AgCl; E_i : -1,2 V e E_f : -0,7 V; T_{dep} : 30 s; Eletrólito suporte: tampão acetato/ NH_3 ; amplitude do pulso: 50,05 mV; velocidade de varredura: 50,4 mV/s; tempo de purga inicial: 200 s;)



Os resultados das análises estão listados na tabela 7, após todos os cálculos das novas concentrações encontrados pela curva de adição de padrão, subtraindo todos os valores médios de corrente pelo branco, e fazendo o cálculo de diluição para encontramos as novas concentrações. Os cálculos de correção de pico encontram-se no Apêndice A, e os cálculos das novas concentrações no Apêndice C.

Tabela 7: Resultados das determinações de zinco nas amostras de água de manguezais em Raposa (1 e 1.1) e Coqueiro (2 e 2.1).

Fonte: Elaborada pelo próprio autor baseado em resultados de análises

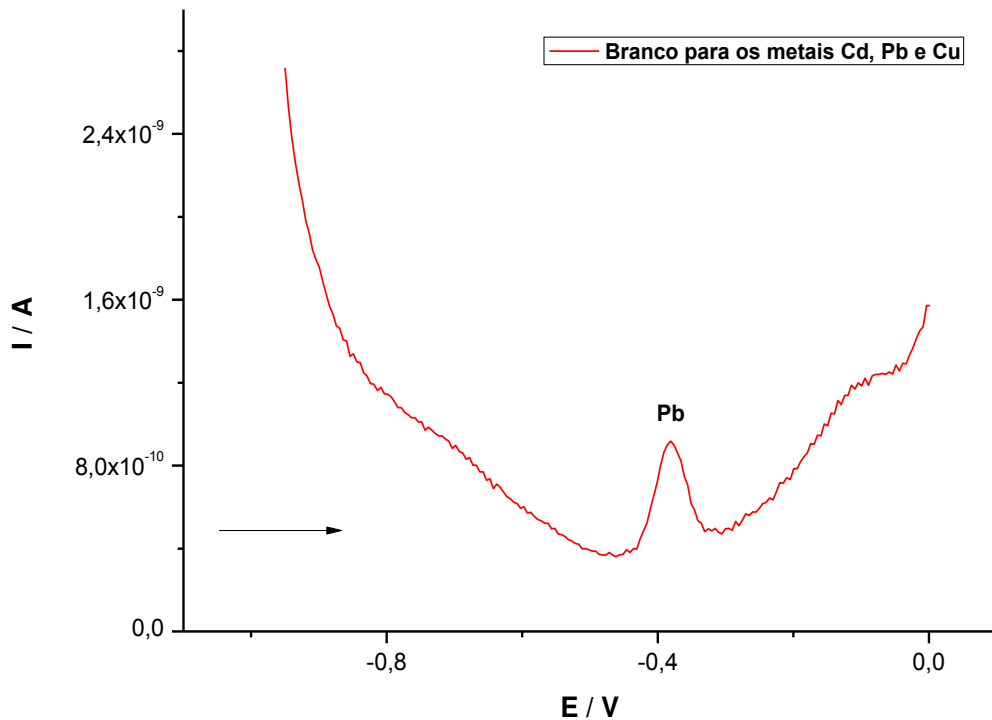
AMOSTRA 1			AMOSTRA 2	
ANÁLISE 1 [$\mu\text{g/L}$]	11,31		ANÁLISE 1 [$\mu\text{g/L}$]	8,43
ANÁLISE 2 [$\mu\text{g/L}$]	11,88		ANÁLISE 2 [$\mu\text{g/L}$]	8,02
Média	11,34		Média	8,22
AMOSTRA 1.1			AMOSTRA 2.1	
ANÁLISE 1 [$\mu\text{g/L}$]	9,23		ANÁLISE 1 [$\mu\text{g/L}$]	15,87
ANÁLISE 2 [$\mu\text{g/L}$]	9,01		ANÁLISE 2 [$\mu\text{g/L}$]	16,38
Média	9,12		Média	16,12

4.5.2 Determinação dos metais cádmio, chumbo e cobre

Os parâmetros para determinação do zinco nas amostras já foram estudados e discutidos anteriormente no trabalho. O cuidado com a contaminação das vidrarias e das próprias amostras foi tomado em todas as etapas do processo, sempre deixando as células utilizadas em solução de ácido nítrico, 10%, geralmente de um dia para outro e limpas com água MilliQ, no mínimo 10 vezes.

O branco para a análise foi mensurado na célula com 10 mL de amostra. O gráfico 16 mostra o resultado da análise do branco, que obteve um sinal razoável de corrente, igual a 0,5 nA, correspondente ao pico do chumbo. As determinações seguintes foram feitas levando em consideração a este valor de branco, ou seja, todas as demais correntes encontradas para o chumbo foram subtraídas deste branco, e posteriormente foram feitos novos cálculos através da curva de adição de padrão, para descobrir as novas concentrações deste metal nas amostras.

Gráfico 16: Sinal do branco para os metais cádmio, chumbo e cobre. Parâmetros da análise polarográfica: (E_{dep} : -1,2 V vs Ag/AgCl; E_i : -0,95 V e E_f : -0,0 V; T_{dep} : 120 s; Eletrólito suporte: HNO_3 ; amplitude do pulso: 50,05 mV; velocidade de varredura: 50,4 mV/s; tempo de purga inicial: 200 s)



Os metais cádmio e cobre não tiveram seus valores de concentração encontrados no software corrigidos, uma vez que não foi encontrado pico de corrente significativo para estes metais no branco registrado. Os cálculos de correção de pico do chumbo encontram-se no Apêndice B, e os cálculos das novas concentrações no Apêndice D. Os resultados das análises estão listados na tabela 8.

Tabela 8: Resultados das determinações de cádmio, chumbo e cobre nas amostras de água de manguezais em Raposa (1 e 1.1) e Coqueiro (2 e 2.1)

Fonte: Elaborada pelo próprio autor baseado em resultados de análises

AMOSTRA 1			AMOSTRA 1			AMOSTRA 1	
ANÁLISE 1 [µg/L de Cd]	0,036		ANÁLISE 1 [µg/L de Pb]	5,155		ANÁLISE 1 [µg/L de Cu]	1,161
ANÁLISE 2 [µg/L de Cd]	0,048		ANÁLISE 2 [µg/L de Pb]	5,203		ANÁLISE 2 [µg/L de Cu]	1,134
Média	0,042		Média	5,17		Média	1,14
AMOSTRA 1.1			AMOSTRA 1.1			AMOSTRA 1.1	
ANÁLISE 1 [µg/L de Cd]	0,006		ANÁLISE 1 [µg/L de Pb]	1,64		ANÁLISE 1 [µg/L de Cu]	0,64
ANÁLISE 2 [µg/L de Cd]	0,019		ANÁLISE 2 [µg/L de Pb]	1,52		ANÁLISE 2 [µg/L de Cu]	0,54
Média	0,012		Média	1,58		Média	0,59
AMOSTRA 2			AMOSTRA 2			AMOSTRA 2	
ANÁLISE 1 [µg/L de Cd]	0,029		ANÁLISE 1 [µg/L de Pb]	4,46		ANÁLISE 1 [µg/L de Cu]	0,71
ANÁLISE 2 [µg/L de Cd]	0,021		ANÁLISE 2 [µg/L de Pb]	5,17		ANÁLISE 2 [µg/L de Cu]	1,35
Média	0,025		Média	4,81		Média	1,03
AMOSTRA 2.1			AMOSTRA 2.1			AMOSTRA 2.1	
ANÁLISE 1 [µg/L de Cd]	0,015		ANÁLISE 1 [µg/L de Pb]	5,55		ANÁLISE 1 [µg/L de Cu]	0,45
ANÁLISE 2 [µg/L de Cd]	0,017		ANÁLISE 2 [µg/L de Pb]	5,66		ANÁLISE 2 [µg/L de Cu]	0,63
Média	0,016		Média	5,60		Média	0,54

Observando os resultados das análises e consultando a Resolução 430, de 2011 da CONAMA (ver Anexo A), observamos que os metais estão presentes em concentrações bem abaixo dos limites aceitáveis de detecção nestas amostras, não representando assim, perigo eminente de intoxicação e/ou impactos ambientais de alta magnitude em atividades realizadas nestas regiões.

5 CONCLUSÕES

Após todas as análises das amostras e comparação com a legislação vigente no Brasil, no que tange aos valores máximos permitidos de metais pesados em águas salinas, concluímos que as áreas em questão apresentam-se dentro destes limites, e que não oferecem perigo eminente a população vizinha a estas regiões, no que se refere à contaminação por metais pesados. Não foram encontrados outros sinais de fortes impactos ambientais como, por exemplo, mortandade de espécies que vivem nestas águas, formação de algas, etc.

No entanto, é necessário ficar alerta para o despejo destes efluentes no meio ambiente, uma vez que em longo prazo algumas modificações poderão ser sentidas, principalmente no que se remete ao desenvolvimento das espécies que vivem nestas regiões. Importante salientar também, que por mais preservada e inabitável que seja a região, é muito difícil não encontrarmos ao menos pequenas concentrações destes metais em águas na grande Ilha do Maranhão, uma vez que temos diariamente grande quantidade de esgotos domésticos sendo jogados *in natura* em águas naturais.

Concluímos por fim, que a Voltametria, aliada ao eletrodo de mercúrio de gota pendente se fez um método eficiente nos estudos das concentrações destes metais em águas, pois é um método em que, apesar da amostra apresentar um efeito de matriz muito alto, utilizando os métodos e técnicas adequadas pode-se realizar uma análise com uma rápida resposta e com alta confiabilidade, sendo fatores decisivos à escolha da técnica para análises de metais pesados em amostras desta natureza.

REFERÊNCIAS

- 1 DUFFUS, J. H. "Heavy metals"- a meaningless term. IUPAC, Pure and Applied Chemistry. Nº 72, 2002.
- 2 SOUSA, R. O. C. de; Metais pesados no dia a dia: estudo da presença de metais pesados em materiais do cotidiano e sua exposição à saúde humana. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
- 3 BRADL, H. A. Heavy metals in the environment. Vol. 6, University of Applied Sciences Trier Neubrucke, Germany. 2005.
- 4 MOREIRA, F. R; MOREIRA, J. C; Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. Rev Panam Salud Publica. 2004; 15(2): 119-29
- 5 <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em 30 de junho de 2016.
- 6 <http://www.ufjf.br/nupis/files/2011/07/Voltametria.pdf>. Acesso em 23 de março de 2016.
- 7 <http://brasilecola.uol.com.br/quimica/metais-pesados.htm>. Acesso em 23 de março de 2016
- 8 MOLINA-HOLGADO, J.M. PINILLA-MACIAS, L. HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ; Voltammetric determination of lead with a chemically modified carbon paste electrode with diphenylthiocarbazone. Analytica chimica acta, 1995; nº 309, 117-122.
- 9 PACHECO, W. F. *et al*; Voltamétrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. Revista Virtual Química, 2013, 516-537.
- 10 SPIRO, T. G; STIGLIANI, W. M, Química Ambiental, 2ª edição, PEARSON, São Paulo, 2009.
- 11 VOGEL, A. I, Análise química quantitativa, 6ª edição, LTC, Rio de Janeiro, 2008.
- 12 SKOOG, D. A; HOLLER, F.J; NIEMAN, T.A. Princípios de análise instrumental, 5. Ed, Bookman, Porto Alegre, 2002.
- 13 SKOOG, D. A; WEST, D. M; HOLLER, F.J; CROUCH, S. R. Fundamentos de química analítica. Pioneira Thomson Learning, São Paulo, 2006.

- 14 CAMPOS, M. L. A. M.; BRENDON, A.; VIEL, F. C. Métodos de baixo custo para purificação de reagentes e controle da contaminação para a determinação de metais traços em águas naturais. *Quim. Nova*, Vol. 25, Nº 5, 808-813, 2002.
- 15 VAISTMAN, E. P; VAISTMAN, D. S; *Química & meio ambiente*, 1ª edição, EDITORA INTERCIÊNCIA, Rio de Janeiro, 2006.
- 16 RUFINO, É. C. G; FARIA, L. A de; Efeito da corrente e do tempo de eletrodeposição e do eletrólito nas curvas de polarização dos óxidos de β - PbO_2 . Sociedade Brasileira de Química. 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química.
- 17 RIBANI, M. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Quim. Nova*, Vol. 27, No. 5, 771-780, 2004.
- 18 PIMENTEL, M. F; NETO, B. de B; Calibração: uma revisão para químicos analíticos. *Química Nova*, 1996, nº 19, 268-277.

ANEXO A – (RESOLUÇÃO 430 CONAMA-MMA, DE 13 DE MAIO DE 2011) [5]

Correlações:

· ***Complementa e altera a Resolução nº 357/2005.***

Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.

O **CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE-CONAMA**, no uso das competências que lhe são conferidas pelo inciso VII do art. 8º da Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, regulamentada pelo Decreto nº 99.274, de 6 de junho de 1990 e suas alterações, tendo em vista o disposto em seu Regimento Interno, Anexo à Portaria nº 168, de 13 de junho de 2005, resolve:

Art. 1º Esta Resolução dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, alterando parcialmente e complementando a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.

Parágrafo único. O lançamento indireto de efluentes no corpo receptor deverá observar o disposto nesta Resolução quando verificada a inexistência de legislação ou normas específicas, disposições do órgão ambiental competente, bem como diretrizes da operadora dos sistemas de coleta e tratamento de esgoto sanitário.

Art. 2º A disposição de efluentes no solo, mesmo tratados, não está sujeita aos parâmetros e padrões de lançamento dispostos nesta Resolução, não podendo, todavia, causar poluição ou contaminação das águas superficiais e subterrâneas.

Art. 3º Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.

Parágrafo único. O órgão ambiental competente poderá, a qualquer momento, mediante fundamentação técnica:

- I - acrescentar outras condições e padrões para o lançamento de efluentes, ou torná-los mais restritivos, tendo em vista as condições do corpo receptor; ou;
- II - exigir tecnologia ambientalmente adequada e economicamente viável para o tratamento dos efluentes, compatível com as condições do respectivo corpo receptor. [6]

TABELA IV - CLASSE 1 - AGUAS SALINAS	
PADRÕES	
PARÂMETROS INORGÂNICOS	VALOR MÁXIMO
Alumínio dissolvido	1,5 mg/L Al
Arsênio total	0,01 mg/L As
Bário total	1,0 mg/L Ba
Berílio total	5,3 µg/L Be
Boro total	5,0 mg/L B
Cádmio total	0,005 mg/L Cd
Chumbo total	0,01 mg/L Pb
Cianeto livre	0,001 mg/L CN
Cloro residual total (combinado + livre)	0,01 mg/L Cl
Cobre dissolvido	0,005 mg/L Cu
Cromo total	0,05 mg/L Cr
Ferro dissolvido	0,3 mg/L Fe

Fluoreto total	1,4 mg/L F
Fósforo Total	0,062 mg/L P
Manganês total	0,1 mg/L Mn
Mercúrio total	0,0002 mg/L Hg
Níquel total	0,025 mg/L Ni
Nitrato	0,40 mg/L N
Nitrito	0,07 mg/L N
Nitrogênio amoniacal total	0,40 mg/L N
Polifosfatos (determinado pela diferença entre fósforo ácido hidrolisável total e fósforo reativo total)	0,031 mg/L P
Prata total	0,005 mg/L Ag
Selênio total	0,01 mg/L Se
Sulfetos (H ₂ S não dissociado)	0,002 mg/L S
Tálio total	0,1 mg/L Tl
Urânio Total	0,5 mg/L U
Zinco total	0,09 mg/L Zn

APÊNDICE A- (Correção dos valores de corrente para as análises de zinco)

	1_1	DILUIÇÃO	CORREÇÃO	1_2	DILUIÇÃO	CORREÇÃO
AMOSTRA	14,6	0	6,47	15,48	0	7,35
ADIÇÃO 1	30,46	0,0236	22,33	32,55	0,0236	24,42
ADIÇÃO 2	48,6	0,0471	40,47	48,54	0,0471	40,41
ADIÇÃO 3	58,95	0,0704	50,82	65,56	0,0704	57,43

	1.1_1	DILUIÇÃO	CORREÇÃO	1.1_2	DILUIÇÃO	CORREÇÃO
AMOSTRA	14,99	0	6,86	13,33	0	5,20
ADIÇÃO 1	37,79	0,0236	29,66	30,54	0,0236	22,41
ADIÇÃO 2	57,71	0,0471	49,58	45	0,0471	36,87
ADIÇÃO 3	77,22	0,0704	69,09	60,71	0,0704	52,58

	2_1	DILUIÇÃO	CORREÇÃO	2_2	DILUIÇÃO	CORREÇÃO
AMOSTRA	7	0	7,00	6,3	0	6,3
ADIÇÃO 1	23,98	0,0236	15,85	21,13	0,0236	13,00
ADIÇÃO 2	40,42	0,0471	32,29	35,76	0,0471	27,63
ADIÇÃO 3	56,33	0,0704	48,20	50,07	0,0704	41,94

	2.1_1	DILUIÇÃO	CORREÇÃO	2.1_2	DILUIÇÃO	CORREÇÃO
AMOSTRA	19,72	0	11,59	19,38	0	11,25
ADIÇÃO 1	38,23	0,0236	30,10	34,71	0,0236	26,58
ADIÇÃO 2	55,24	0,0471	47,11	51,22	0,0471	43,09
ADIÇÃO 3	74,13	0,0704	66,00	66,39	0,0704	58,26

BRANCO=	8,13nA
---------	--------

APÊNDICE B- (Correção dos valores de corrente para as análises de chumbo)

	1_1	DILUIÇÃO	CORREÇÃO	1_2	DILUIÇÃO	CORREÇÃO
AMOSTRA	6,504	0	6,004	5,263	0	4,763
ADIÇÃO 1	7,499	0,6234	6,999	5,93	0,6234	5,43
ADIÇÃO 2	8,236	1,2437	7,736	6,404	1,2437	5,904
ADIÇÃO 3	8,853	1,861	8,353	7,153	1,861	6,653

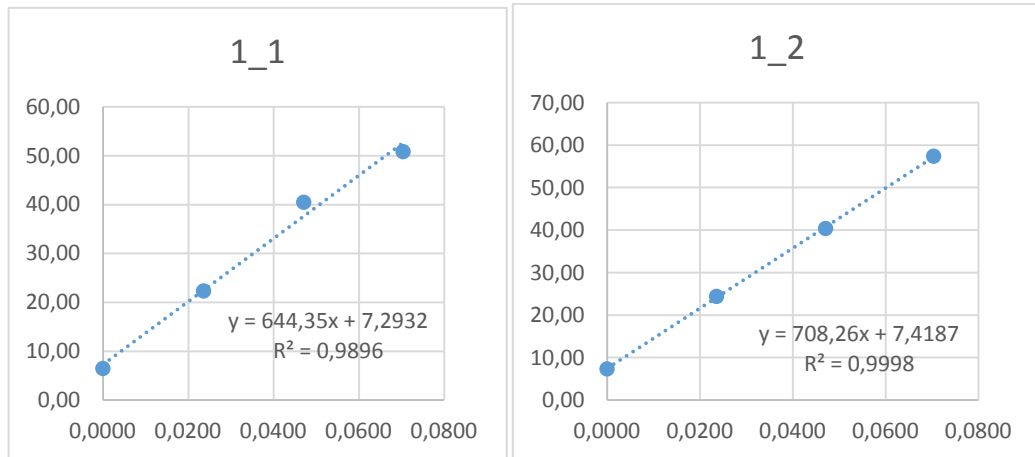
	1.1_1	DILUIÇÃO	CORREÇÃO	1.1_2	DILUIÇÃO	CORREÇÃO
AMOSTRA	2,543	0	2,043	1,986	0	1,486
ADIÇÃO 1	3,476	0,6234	2,976	2,598	0,6234	2,098
ADIÇÃO 2	4,115	1,2437	3,615	3,216	1,2437	2,716
ADIÇÃO 3	4,953	1,861	4,453	3,806	1,861	3,306

	2_1	DILUIÇÃO	CORREÇÃO	2_2	DILUIÇÃO	CORREÇÃO
AMOSTRA	5,157	0	4,657	5,469	0	4,969
ADIÇÃO 1	5,851	0,6234	5,351	5,788	0,6234	5,288
ADIÇÃO 2	6,379	1,2437	5,879	6,463	1,2437	5,963
ADIÇÃO 3	7,138	1,861	6,638	7,185	1,861	6,685

	2.1_1	DILUIÇÃO	CORREÇÃO	2.1_2	DILUIÇÃO	CORREÇÃO
AMOSTRA	7,199	0	6,699	8,16	0	7,66
ADIÇÃO 1	7,801	0,6234	7,301	9,29	0,6234	8,79
ADIÇÃO 2	8,431	1,2437	7,931	10,14	1,2437	9,64
ADIÇÃO 3	9,452	1,861	8,952	10,72	1,861	10,22

BRANCO=	0,5nA
---------	-------

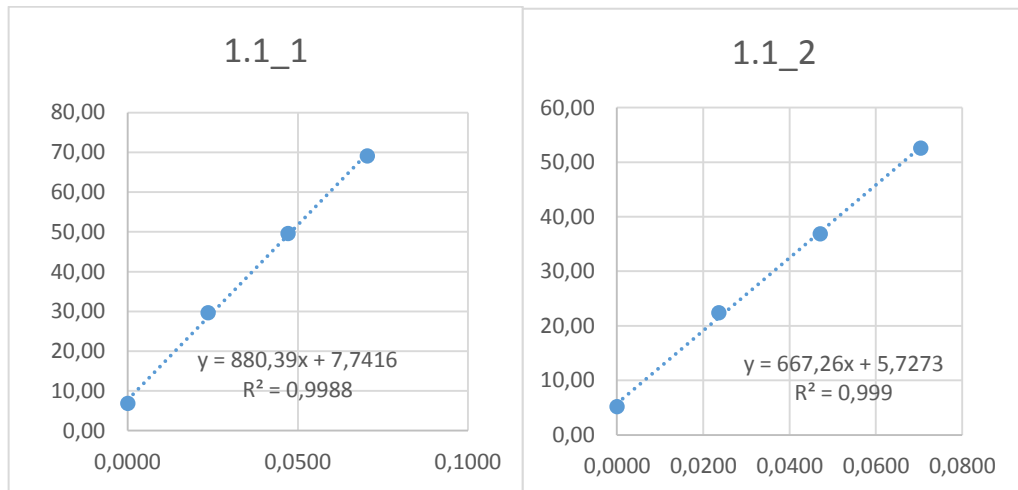
APÊNDICE C- (Cálculo das novas concentrações para o metal zinco)



$$X_{1,1} = 7,2932 / 644,35 \times 1,05 = 0,01131 \text{ ppm} = 11,31 \mu\text{g/L}$$

$$X_{1,2} = 7,4187 / 708,26 \times 1,05 = 0,01188 \text{ ppm} = 11,88 \mu\text{g/L}$$

$$X_1 = 11,31 + 11,88 / 2 = 11,6 \mu\text{g/L}$$

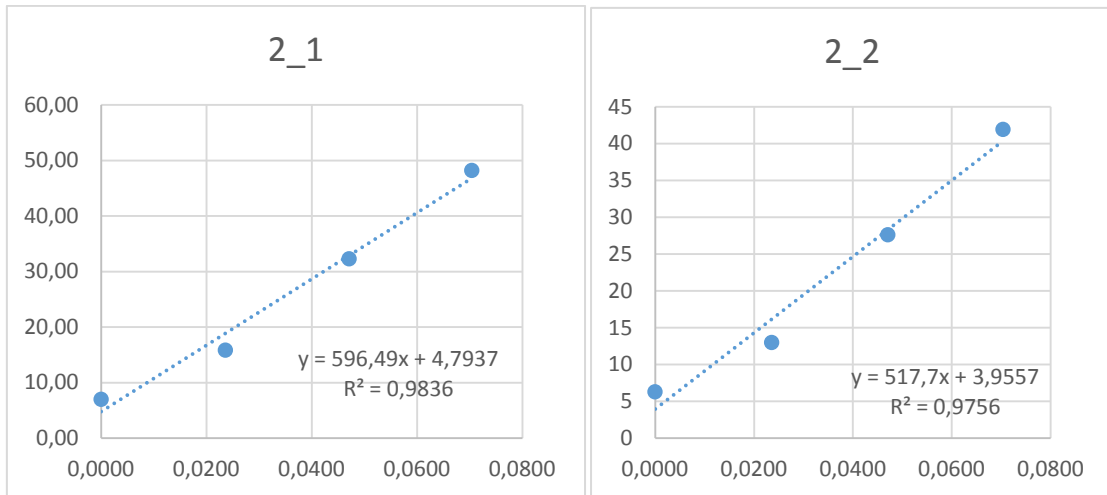


$$X_{1,1,1} = 7,7416 / 880,39 \times 1,05 = 0,00923 \text{ ppm} = 9,23 \mu\text{g/L}$$

$$X_{1,1,2} = 5,7273 / 667,26 \times 1,05 = 0,00901 \text{ ppm} = 9,01 \mu\text{g/L}$$

$$X_{1,1} = 9,23 + 9,01 / 2 = 9,12 \mu\text{g/L}$$

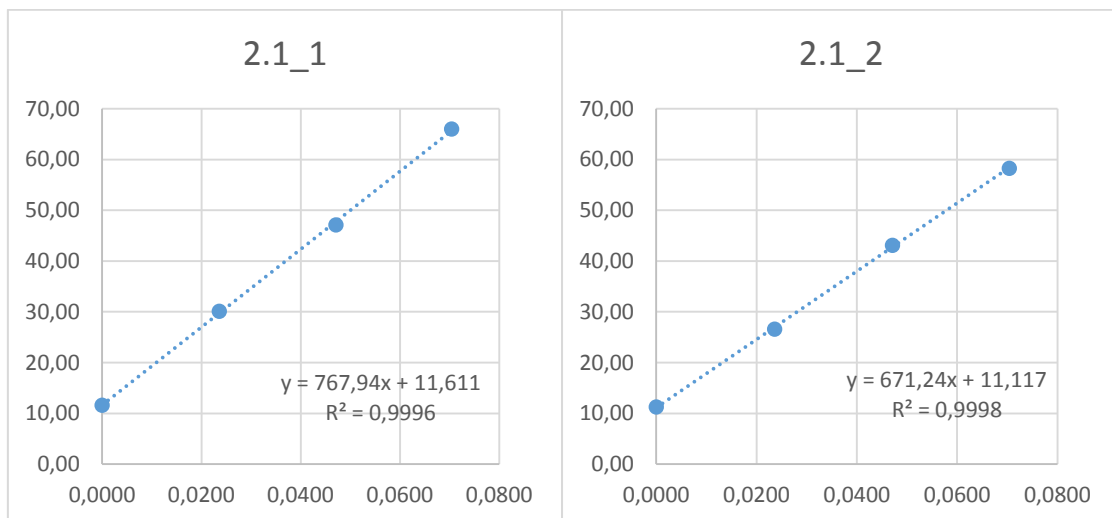
$$\text{Concentração final zinco/ amostra 1} = 11,6 + 9,12 / 2 = 10,36 \mu\text{g/L}$$



$$X_{2,1} = 4,7937 / 596,49 \times 1,05 = 0,00843 \text{ ppm} = 8,43 \mu\text{g/L}$$

$$X_{2,2} = 3,9557 / 517,7 \times 1,05 = 0,00802 \text{ ppm} = 8,02 \mu\text{g/L}$$

$$X_2 = 8,43 + 8,02 / 2 = 8,22 \mu\text{g/L}$$



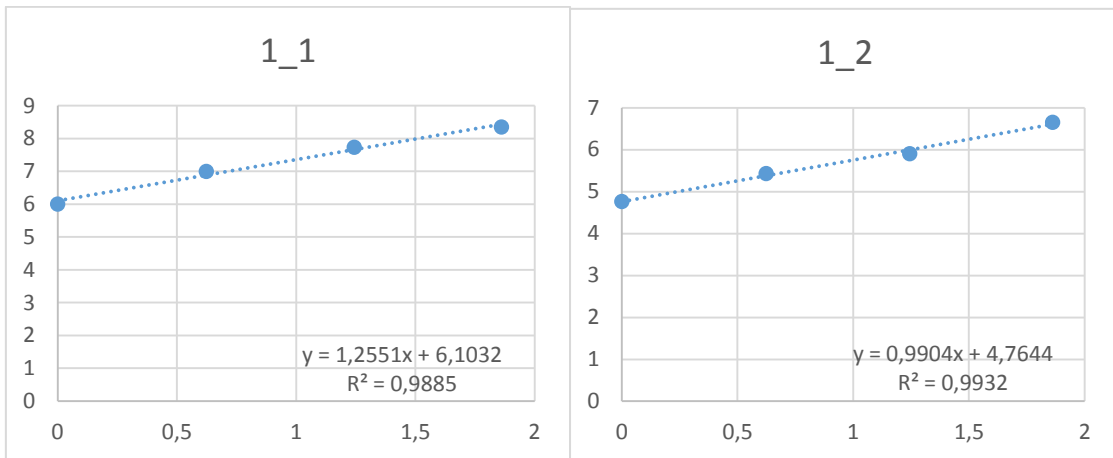
$$X_{2,1,1} = 11,611 / 767,94 \times 1,05 = 0,01587 \text{ ppm} = 15,87 \mu\text{g/L}$$

$$X_{2,1,2} = 11,117 / 671,24 \times 1,05 = 0,01638 \text{ ppm} = 16,38 \mu\text{g/L}$$

$$X_{2,1} = 15,87 + 16,38 / 2 = 16,125 \mu\text{g/L}$$

$$\text{Concentração final zinco/ amostra 2} = 8,22 + 16,125 / 2 = 12,17 \mu\text{g/L}$$

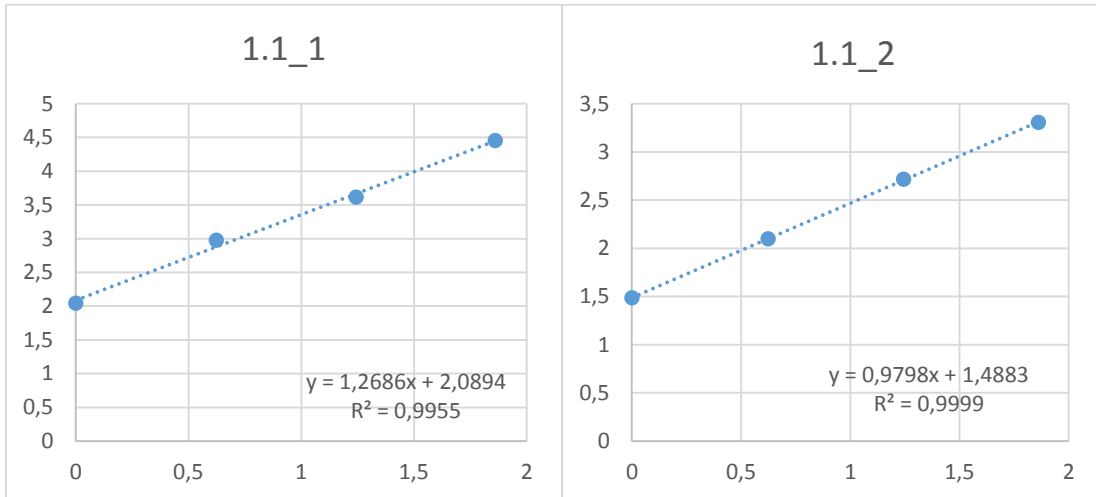
APÊNDICE D- (Cálculo das novas concentrações para o metal chumbo)



$$X_{1,1} = 6,1032 / 1,2551 = 4,86 \mu\text{g/L}$$

$$X_{1,2} = 4,7644 / 0,9904 = 4,81 \mu\text{g/L}$$

$$X_1 = 4,86 + 4,81 / 2 = 4,83 \mu\text{g/L}$$

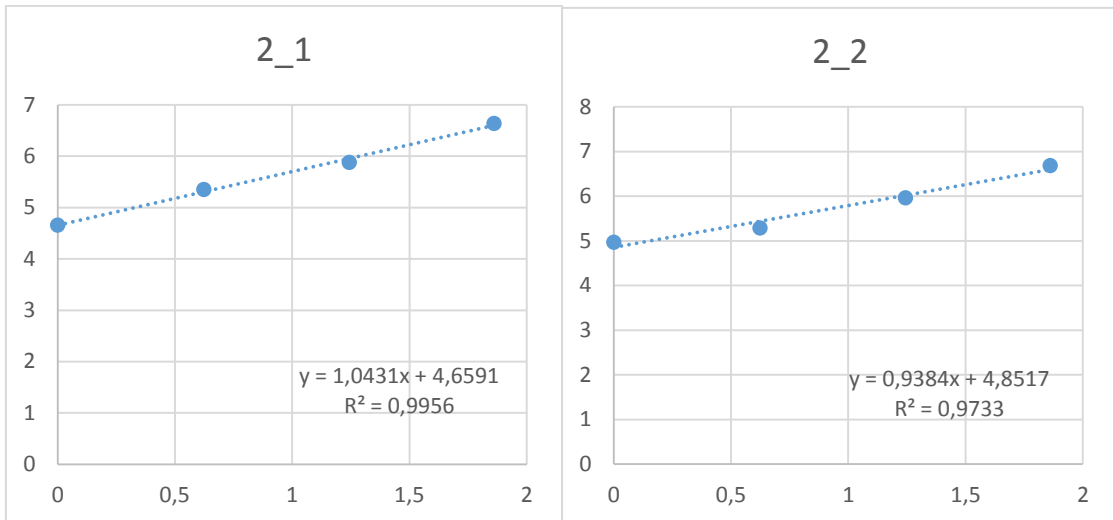


$$X_{1,1,1} = 2,0894 / 1,2686 = 1,64 \mu\text{g/L}$$

$$X_{1,1,2} = 1,4883 / 0,9798 = 1,52 \mu\text{g/L}$$

$$X_{1,1} = 1,64 + 1,52 / 2 = 1,58 \mu\text{g/L}$$

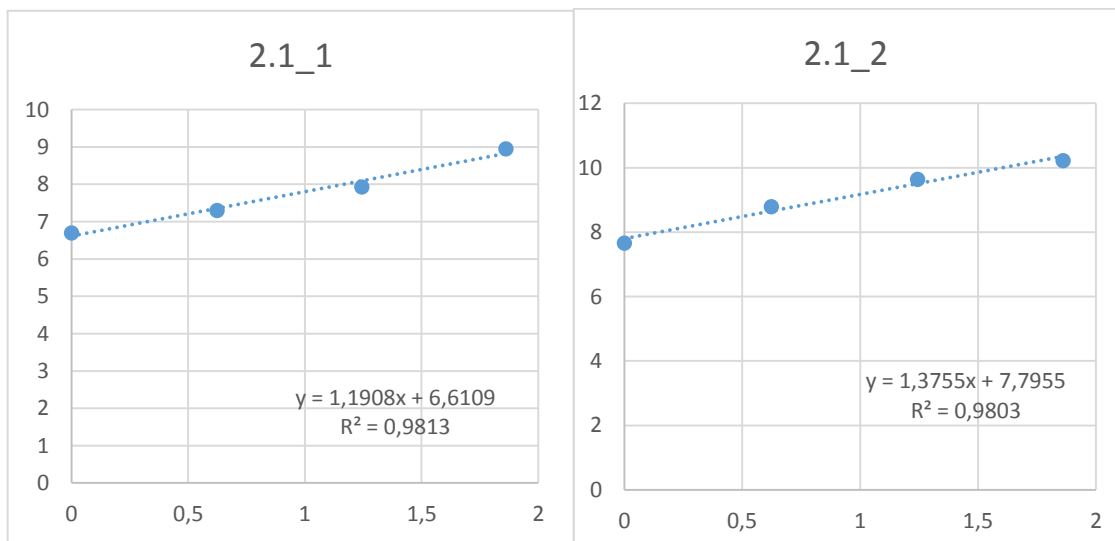
$$\text{Concentração final chumbo amostra 1} = 4,83 + 1,58 / 2 = 3,20 \mu\text{g/L}$$



$$X_{2,1} = 4,6591 / 1,0431 = 4,46 \mu g/L$$

$$X_{2,2} = 4,8517 / 0,9384 = 5,17 \mu g/L$$

$$X_2 = 4,46 + 5,17 / 2 = 4,81 \mu g/L$$



$$X_{2,1} = 6,6109 / 1,1908 = 5,55 \mu g/L$$

$$X_{2,2} = 7,7955 / 1,3755 = 5,66 \mu g/L$$

$$X_{2,1} = 5,55 + 5,66 / 2 = 5,60 \mu g/L$$

$$\text{Concentração final chumbo amostra 2} = 5,55 + 5,60 / 2 = 5,57 \mu g/L$$