



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

JORGE LUÍS OLIVEIRA SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODO DE FILME DE
PALÁDIO DEPOSITADO SOBRE AMÁLGAMA DE PRATA
PARA DETERMINAÇÃO DE TÁLIO EM MATRIZES
AMBIENTAIS**

Salvador
2017

JORGE LUÍS OLIVEIRA SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODO DE FILME DE
PALÁDIO DEPOSITADO SOBRE AMÁLGAMA DE PRATA
PARA DETERMINAÇÃO DE TÁLIO EM MATRIZES
AMBIENTAIS**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do grau de Doutor em Química.

Orientador(a): Prof^a.Dr^a. Ana Maria Pinto dos Santos

Co-Orientador: Prof^o Dr. Oldair Donizeti Leite

Salvador

2017

Santos, Jorge Luís Oliveira
Desenvolvimento de eletrodo de filme de paládio depositado sobre amálgama de prata para determinação de tálio em matrizes ambientais / Jorge Luís Oliveira Santos. -- Salvador, 2017.
139 f.

Orientadora: Ana Maria Pinto dos Santos.
Coorientadora: Oldair Donizeti Leite.
Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química) --
Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, 2017.

1. Tálio. 2. Eletrodo de filme de paládio. 3. Eletrodo sólido de amálgama de prata. 4. Voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial. 5. Chumbo. I. dos Santos, Ana Maria Pinto. II. Leite, Oldair Donizeti. III. Título.

AGRADECIMENTOS

A DEUS por ter me inundado com o seu amor e me sustentado com sua mão poderosa.

À sociedade brasileira por ter me financiado ao longo da minha vida acadêmica. A FAPESB e ao CNPQ por terem investido neste trabalho e ao programa de pós-graduação em química da UFBA por todo o apoio dado.

À Profa. Dra. Ana Pinto dos Santos por ter sido tão atenciosa comigo e confiado na minha capacidade em desenvolver este trabalho.

Ao Prof. Dr. Oldair Donizeti Leite por todos os ensinamentos, ajuda e amizade.

À minha esposa Jeisivane Oliveira e a minha filha Maria Vitória Oliveira pelo amor, paciência e companheirismos em todos os momentos.

Aos meus Pais (João e Célia) e meus irmãos (Vagner e Júnior) por serem as minhas principais referências. Um obrigado especial, ao meu irmão Vagner Oliveira Santos juntamente com o LAMUME/UFBA pelos resultados com o AFM.

Ao Prof^o Dr. Fabio Alan Carqueija Amorim e ao Centro de Microscopia Eletrônica da UESC pela parceria e pelos resultados com o MEV e EDS.

À UFOB, na pessoa da Magnífica Reitora Prof. Dr. Iracema Santos Veloso por ter me dado todas as condições para realização desse trabalho.

“E por isso mesmo vós, empregando toda a diligência, acrescentai à vossa fé a virtude, e à virtude a ciência, e à ciência o domínio próprio, e ao domínio próprio a perseverança, e à perseverança a piedade, e à piedade a fraternidade, e à fraternidade o amor.”

II Pedro 1:5-7

SANTOS, Jorge Luís Oliveira. Desenvolvimento de eletrodos de filme de paládio depositado sobre amálgama de prata para determinação de tálio em matrizes ambientais. 139 f. 2017. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2017.

RESUMO

No presente trabalho é reportada a utilização do eletrodo de filme de paládio depositado *ex situ* sobre amálgama de prata (PdF-AgSAE) como uma nova alternativa para determinação de tálio por voltametria de redissolução anódica. Vários parâmetros experimentais que influenciam a resposta eletroanalítica foram investigados e o PdF-AgSAE foi empregado no desenvolvimento de métodos para determinação de tálio em amostras de água, solos e sedimentos. Na determinação de Tl^+ em amostras de águas naturais por voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial (DPASV) foi obtida uma faixa linear de trabalho nas concentrações de 3,0 a 100,0 $\mu g L^{-1}$ e desvio padrão relativo (RSD) $< 2,0\%$. Os valores de limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) foram estimados em 0,89 $\mu g L^{-1}$ e 2,96 $\mu g L^{-1}$, respectivamente. O PdF-AgSAE também exibiu um bom desempenho analítico na determinação simultânea de Tl^+ e Pb^{2+} em amostras de água, apresentando correntes de pico bem definidas. Para ambos os íons foram obtidas faixas lineares de trabalho nas concentrações de 5,0 a 80,0 $\mu g L^{-1}$ e desvio padrão relativo (RSD) $< 2,0\%$. Os valores de limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ), estimados para o Pb^{2+} foram 0,91 $\mu g L^{-1}$ e 3,04 $\mu g L^{-1}$ e para o Tl^+ foram 1,21 $\mu g L^{-1}$ e 4,00 $\mu g L^{-1}$, respectivamente. O método foi aplicado na determinação de Tl^+ e Pb^{2+} em águas naturais da região Oeste da Bahia e não foi detectada a presença desses íons nas amostras analisadas. Na determinação dos teores pseudototais de tálio em amostras de solos e sedimentos por DPASV, foi empregado o método de extração com água régia. A eficiência de extração foi avaliada utilizando material de referência certificado (BCR[®] - 320), sendo obtida uma recuperação de 88,6% em relação ao valor certificado para o conteúdo total de tálio. Com este método de extração foram obtidas curvas analíticas em duas faixas lineares (0,03 - 0,15 $mg L^{-1}$ e 0,2 - 4,0 $mg L^{-1}$) e LD de 0,01 $mg L^{-1}$. O método foi aplicado na avaliação da ocorrência de tálio em amostras de solos e sedimentos de uma área de mineração de manganês no Oeste da Bahia. Os teores de tálio encontrados no solo variaram entre 0,64 a 99,99 $mg kg^{-1}$ e nos sedimentos entre 3,4 a 30 $mg kg^{-1}$, com erros relativos menores que 12% em relação à espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). Também foram determinados, nas amostras de solos e sedimentos, os teores pseudototais de Mn e Fe por FAAS. No intuito de verificar similaridades entre as amostras, os resultados encontrados foram submetidos à análise por componentes principais (PCA). Nesta análise foi verificada uma correlação positiva entre os teores de Tl e Mn, indicando que a maior parte do Tl presente nas amostras, possivelmente, está associado aos óxidos de manganês oriundos das partículas de minério e/ou da fração redutível do solo e sedimentos.

Palavras-Chave: Eletrodo de filme de paládio, eletrodo sólido de amálgama de prata, Tl^+ e Pb^{2+} , voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial

SANTOS, Jorge Luís Oliveira. Development the electrodes of palladium film deposited on silver amalgam for determination of thallium in environmental matrices. 139 pp. 2017. Thesis (Doctorate in Chemistry) - Institute of Chemistry, Federal University of Bahia, Salvador, 2017.

ABSTRACT

In this work, we reported the use of *ex situ* deposited palladium film on silver solid amalgam electrodes (PdF-AgSAE) as a new alternative for determination of thallium by anodic stripping voltammetry. We investigated several experimental parameters that affecting the electroanalytical response of PdF-AgSAE and applied in the development of methods for determination of thallium in water, soil and sediment samples. A linear range of 3.0 to 100.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ and relative standard deviation (RSD) of < 2.0 % was obtained for the determination of Tl^+ in natural water samples by differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV). The limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) values were 0.89 $\mu\text{g L}^{-1}$ and 2.96 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively. The PdF-AgSAE also exhibited good analytical performance and well-defined peak currents in the simultaneous determination of Tl^+ and Pb^{2+} in water samples. Linear working ranges were obtained for both ions at concentrations of 5.0 to 80.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ and relative standard deviation (RSD) of < 2.0 %. The limits of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) found for Pb^{2+} were 0.91 $\mu\text{g L}^{-1}$ and 3.04 $\mu\text{g L}^{-1}$ and for Tl^+ were 1.21 $\mu\text{g L}^{-1}$ and 4.00 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively. We applied the method in the determination of Tl^+ and Pb^{2+} in natural waters from western region of Bahia and did not detect these ions in the analyzed samples. The determination of pseudo-total contents of thallium by DPASV in samples of soils and sediments was performed using aqua regia extraction method. The extraction efficiency was evaluated using certified reference material (BCR®-320) and we obtained a recovery of 88.6% over the certified value for the total thallium content. With this method of extraction, we obtained analytical curves in two linear ranges (0.03 - 0.15 mg L^{-1} and 0.2 - 4.0 mg L^{-1}) and LOD of 0.01 mg L^{-1} . The method was used to evaluation the occurrence of thallium in samples of soils and sediments of a manganese mining area in the western region of Bahia. The levels of thallium in the soil samples ranged from 0.64 to 99.99 mg kg^{-1} and in sediment samples between 3.4 to 30 mg kg^{-1} , with relative errors of less than 12% in relation to flame atomic absorption spectrometry (FAAS). Using FAAS, we also determined the Mn and Fe contents in soil and sediment samples. To verify similarities among the samples, we submitted the results to principal component analysis (PCA). In this analysis, we verified a positive correlation between the Tl and Mn contents, indicating that most the Tl present in the samples is possibly associated to manganese oxides from the ore particles and/or the reducible fraction of the soil and sediments.

Keywords: Palladium film electrode, silver solid amalgam electrodes, Tl^+ and Pb^{2+} , differential pulse anodic stripping voltammetry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Esquema da dupla camada elétrica e a reação redox que ocorre com o analito na superfície do eletrodo	24
Figura 2 (A) Variação linear de potencial em função do tempo, no sentido direto a varredura é catódica e no sentido inverso a varredura é anódica (B) Voltamograma cíclico típico.....	26
Figura 3 Programa de potencial em voltametria de pulso normal.	28
Figura 4 Variação da corrente capacitiva e da corrente faradaica com o tempo em um pulso de potencial. (B) Corrente e potencial durante o pulso.....	28
Figura 5 (A) Varredura de potencial obtida pela aplicação de pulso em uma rampa linear de potencial. (B) e (C) Varredura de potencial obtida pela aplicação de pulso em uma rampa de potencial em escada.	29
Figura 6 (A) Corrente capacitiva e corrente faradaica em um pulso de potencial na DPV. (B) Voltamograma típico da DPV.....	30
Figura 7 (A) Programa de voltagem das etapas de pré-concentração e redissolução anódica. (B) Voltamograma hipotético da etapa de redissolução dos íons metálicos M_1^{+n} e M_2^{+n}	33
Figura 8 Fotografia do sistema de análise com o potenciostato/galvanostato portátil.	50
Figura 9 Esquema do eletrodo sólido de amálgama de prata	51
Figura 10 A) Superfície do AgSAE antes da deposição do Filme de Pd. B) Superfície após deposição do Filme de Pd.	52
Figura 11 Mapa da área de estudo com os pontos de amostragem ao longo do rio de ondas e a localização da área da reserva de tálio.	58
Figura 12 Comparação dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos AgSAE e PdF-AgSAE obtidos em solução de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,7..	61
Figura 13 Comparação das respostas voltamétricas dos eletrodos de filme de paládio depositados <i>in situ</i> ($4,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Pd^{2+}) e <i>ex situ</i> numa solução contendo $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Tl^+ em $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Potencial de pré-concentração de $-1,2 \text{ V}$ durante 300 s, tempo de equilíbrio 20 s, velocidade de varredura de 80 mV s^{-1} , amplitude de pulso de 50 mV e tempo de pulso de 10 ms.....	62
Figura 14 Difrátogramas de raios-x da amálgama de prata e do padrão de Ag_2Hg_3 (JCPDS 71-0529).....	63
Figura 15 Difrátograma de raios-x do filme de Pd. e do padrão de Pd metálico (JCPDS 73-0006).....	64

Figura 16 Micrografias da superfície do PdF-AgSAE. ampliada 2000X (A) e ampliada 5000X (B).	65
Figura 17 Espectro da análise elementar por EDS da região destacada na micrografia.....	66
Figura 18 Imagem obtidas por AFM da superfície do filme de paládio. Imagem em 2D (A) e em 3D(B).....	67
Figura 19 Perfil da secção P-Q da imagem topográfica do filme de paládio	68
Figura 20 Voltamograma cíclico do filme de paládio em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ com varredura na velocidade de 50 mV s ⁻¹ . A área hachurada em vermelho foi utilizada na estimativa da carga total envolvida no processo de redução da monocamada de PdO	70
Figura 21 Voltamogramas do PdF-AgSAE em soluções contendo 100 µg L ⁻¹ de TI ⁺ (A) em diferentes ácidos e (B) em diferentes sais. Potencial de deposição de -1,2 V, tempo de deposição de 300 s, tempo de equilíbrio 20 s, velocidade de varredura de 80 mV s ⁻¹ , amplitude de pulso de 50 mV e tempo de pulso de 10 ms.....	72
Figura 22 Voltamogramas, obtidos por DPASV usando os eletrodos AgSAE e PdF-AgSAE (depositado <i>ex situ</i> , potencial de deposição de -1,2 V em 300 s) (A) Solução 100 µg L ⁻¹ de TI ⁺ em 0,1 mol L ⁻¹ de K ₂ SO ₄ com pH=6,7. (B) Solução 100 µg L ⁻¹ de TI ⁺ em 1,0 mmol L ⁻¹ de H ₂ SO ₄ com pH= 3,0 (- - -) Branco medido com o eletrodo AgSAE. Potencial de deposição -1,2 V, tempo de deposição 300 s, tempo de equilíbrio 20 s, velocidade de varredura 80 mVs ⁻¹ , pulso de 50 mV, tempo de pulso 10 ms.	73
Figura 23 Influência do pH na magnitude das correntes de pico obtidas nas medidas realizadas em solução 100 µg L ⁻¹ de TI ⁺ em 0,1 mol L ⁻¹ de K ₂ SO ₄	74
Figura 24 Efeito do tempo de pré-concentração na corrente de pico do TI ⁺ para uma solução contendo 100 µg L ⁻¹ de TI ⁺	75
Figura 25 Influência da velocidade de varredura na corrente de pico do TI ⁺ e dependência da corrente de pico com a raiz cúbica da velocidade de varredura (V ^{1/3}).....	77
Figura 26 Influência da amplitude de pulso na corrente de pico do TI ⁺	78
Figura 27 (A) Influência do tempo de pulso na corrente de pico do TI ⁺ (B) Dependência da corrente de pico com 1/ Tp ^{1/2} para oxidação do TI ⁺	79
Figura 28 Voltamogramas obtidos por DPASV na determinação simultânea de TI ⁺ na concentração de 20 µg L ⁻¹ e Cd ²⁺ em concentrações variadas, usando como eletrólito suporte solução 0,1 mol L ⁻¹ de K ₂ SO ₄ com pH 6,7. Velocidade de pulso 100 mV s ⁻¹ , amplitude de pulso de 50 mV e tempo de pulso de 10 ms.....	80
Figura 29 Voltamogramas obtidos por DPASV na determinação simultânea de TI ⁺ e Pb ²⁺ , ambos na concentração de 20 µg L ⁻¹ , em 0,1 mol L ⁻¹ de K ₂ SO ₄ (pH=6,7).	

Velocidade de pulso 100 mV s^{-1} , amplitude de pulso de 50 mV e tempo de pulso de 10 ms .	81
Figura 30 Voltamogramas obtidos por DPASV na determinação simultânea de TI^+ e Pb^{2+} , ambos na concentração de $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 com pH ajustado para $4,0$. Velocidade de pulso 100 mV s^{-1} , amplitude de pulso de 50 mV e tempo de pulso de 10 ms .	82
Figura 31 Voltamogramas obtidos por DPASV na determinação de TI^+ na presença dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} , em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 contendo $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA (pH= $4,0$), velocidade de pulso 100 mV s^{-1} , amplitude de pulso de 50 mV e tempo de pulso de 10 ms .	84
Figura 32 Valores da corrente de pico em medidas repetidas (n=40) de uma solução $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de TI^+ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , contendo $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ EDTA (pH=4,0). (▲) Medidas realizadas no primeiro dia. (●) Medidas realizadas no dia seguinte. ...	85
Figura 33 (A) Voltamogramas das medidas feitas por DPASV em soluções padrões de TI^+ nas concentrações de $3,0$ a $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e EDTA $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ (pH $4,0$). (B) Curva analítica construída a partir dos valores das correntes de pico do TI^+ . Potencial de pré-concentração $-1,2 \text{ V}$, tempo de deposição 300 s , tempo de equilíbrio 20 s , varredura 100 mV s^{-1} , amplitude de pulso 50 mV e tempo de pulso de 10 ms .	88
Figura 34 Influência da amplitude de pulso nas correntes de pico do TI^+ e do Pb^{2+} .	92
Figura 35 Dependência da corrente de pico com $1/(\text{Tp})^{1/2}$ para oxidação do Pb^{2+} ..	93
Figura 36 (A) Voltamogramas das medidas feitas por DPASV em soluções padrões de TI^+ e Pb^{2+} , ambos nas concentrações de $5,0$ a $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 com pH $4,0$. (B) Curvas analíticas construídas a partir dos valores das correntes de pico correspondentes ao TI^+ e Pb^{2+} . Potencial de pré-concentração $-1,2 \text{ V}$, tempo de deposição 300 s , tempo de equilíbrio 20s , varredura 100 mV s^{-1} , amplitude de pulso 50 mV e tempo de pulso de 10 ms .	95
Figura 37 Mapa com a localização da área de estudo no município de São Desidério, região Oeste da Bahia.....	101
Figura 38 Mapa de solo do município de São Desidério-Ba	102
Figura 39 Imagem da área de estudo com a indicação dos pontos de coletas de amostras.....	103
Figura 40 (A) Curva analítica para o TI na faixa entre $0,03$ a $0,15 \text{ mg L}^{-1}$ com voltamograma inserido (B) Curva analítica para o TI na faixa entre $0,2$ a $4,0 \text{ mg L}^{-1}$	108
Figura 41 Gráfico de pesos	117
Figura 42 Gráfico de escores	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Parâmetros experimentais estudados na otimização do método para determinação de Tl^+ por DPASV.....	86
Tabela 2 Etapas envolvidas na determinação de Tl^+ por voltametria de redissolução anódica e pulso diferencial.....	87
Tabela 3 Estudo de adição e recuperação de Tl^+	89
Tabela 4 Características analíticas do método proposto na determinação de Tl^+ em comparação com alguns métodos eletroanalíticos reportados na literatura.....	90
Tabela 5 Estudos de adição e recuperação na determinação simultânea de Tl^+ e Pb^{2+}	96
Tabela 6 Estudo de adição e recuperação de Tl em extratos ácidos de solos.....	109
Tabela 7 Comparação dos resultados na determinação de Tl em extratos ácidos de solos e sedimentos pelos métodos proposto e comparativo.....	109
Tabela 8 Teores de tálio extraídos pelo método de extração convencional com água régia e pelo método USEPA 3051, em amostras de solos e sedimentos de uma área de mineração de manganês na cidade de São Desidério-Ba.	111
Tabela 9 Teores de metais Tl , Fe , Mn e MO nas amostras de solos e sedimentos	114
Tabela 10 Autovalores e percentual da variância explicada	115
Tabela 11 Peso das variáveis para as componentes principais formadas.....	116

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS	Atomic Absorption Spectrometry
AFM	Microscopy Force Atomic
AgSAE	Ag Solid Amalgam Electrode
BiFE	Bismuth Film Electrode
CV	Cyclic Voltammetry
DME	Dropping Mercury Electrode
DPV	Differential Pulse Voltammetry
DPASV	Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry
EDTA	Ethylenediamine Tetraacetic Acid
GFAAS	Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry
HDME	Hanging Drop Mercury Electrode
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MFE	Mercury Film Electrode
PCA	Principal Component Analysis
PdF- AgSAE	Palladium Film Electrode on Ag Solid Amalgam Electrode
SAE	Solid Amalgam Electrode
SbFE	Antimony Film Electrode
SnFE	Tin Film Electrode

SUMÁRIO

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO GERAL E OBJETIVOS	14
1.1 INTRODUÇÃO.....	14
1.2 OBJETIVOS.....	16
1.2.1 Objetivos gerais	16
1.2.2 Objetivos específicos	16

CAPÍTULO II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 TÁLIO: TOXIDADE E MEIO AMBIENTE	17
2.2 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE TÁLIO EM AMOSTRAS AMBIENTAIS.....	20
2.3 TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS	23
2.3.1 Conceitos gerais	23
2.3.2 Voltametria cíclica	25
2.3.3 Voltametria de pulso diferencial	27
2.3.4 Voltametria de redissolução anódica	31
2.4 ELETRODOS SÓLIDOS DE AMÁLGAMA DE PRATA.....	33
2.5 ELETRODOS DE FILMES METÁLICOS.....	38
2.6 INTERAÇÃO ENTRE O PALÁDIO E ÍONS DE METAIS PESADOS.....	42

CAPÍTULO III

3. DESENVOLVIMENTO DE ELETRODO DE FILME DE PALÁDIO PARA DETERMINAÇÃO SIMULTANEA DE TÁLIO E CHUMBO POR VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA COM PULSO DIFERENCIAL	46
3.1 INTRODUÇÃO.....	46
3.2 EXPERIMENTAL.....	49
3.2.1 Preparo de soluções e Reagentes	49

3.2.2	Equipamentos	49
3.2.3	Preparo do eletrodo sólido de amálgama de prata	50
3.2.4	Preparo do eletrodo de filme de paládio	51
3.2.5	Caracterização do filme de paládio	53
3.2.6	Otimização das condições experimentais	55
3.2.7	Otimização dos parâmetros operacionais da DPASV	57
3.2.8	Procedimento analítico	57
3.2.9	Coleta das amostras de águas naturais da região Oeste da Bahia	58
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
3.3.1	Avaliação da janela útil de potenciais no eletrodo de filme de paládio e a influência do substrato no sobrepotencial de redução do hidrogênio	59
3.3.2	Avaliação da eletrodeposição do filme de paládio no AgSAE	61
3.3.3	Caracterização do filme de paládio	63
3.3.4	Otimização das condições experimentais	71
3.3.5	Otimização dos parâmetros operacionais da DPASV	75
3.3.6	Desempenho do PdF-AgSAE na detecção de Cd²⁺, Pb²⁺ e TI⁺	79
3.3.7	Estudo dos interferentes na detecção do TI⁺	82
3.3.8	Avaliação da estabilidade do filme de paládio depositado <i>ex situ</i>	84
3.3.9	Características analíticas do PdF-AgSAE na determinação de TI⁺ por DPASV	85
3.3.10	Avaliação dos parâmetros da DPASV na determinação simultânea de TI⁺ e Pb²⁺	91
3.3.11	Interferentes na determinação simultânea do TI⁺ e Pb²⁺	93
3.3.12	Características analíticas do PdF-AgSAE na determinação simultânea de TI⁺ e Pb²⁺ por DPASV	94
3.3.13	Aplicação analítica do PdF-AgSAE na deteminação de TI⁺ e Pb²⁺ em amostras de água natural	96
3.4	CONCLUSÕES	97

CAPÍTULO IV

4. DETERMINAÇÃO DE TÁLIO EM AMOSTRAS DE SOLOS E SEDIMENTOS EM ÁREA DE MINERAÇÃO DE MANGANÊS NA REGIÃO OESTE DA BAHIA.....	98
4.1 INTRODUÇÃO.....	98
4.2 EXPERIMENTAL.....	100
4.2.1 Caracterização da área de estudo.....	100
4.2.2 Procedimento de coleta e preparo das amostras.....	103
4.2.3 Métodos de digestão das amostras e obtenção dos extratos ácidos..	105
4.2.4 Análises Químicas.....	106
4.2.5 Curva de calibração e determinação de tálio nas soluções extratoras por DPASV.....	107
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	107
4.3.1 Obtenção da curva analítica e avaliação do desempenho analítico do PdF-AgSAE na determinação de TI por DPASV em extratos de amostras de solos e sedimentos.....	107
4.3.2 Avaliação dos métodos de digestão com água régia e USEPA 3051 na extração do tálio.....	110
4.3.3 Avaliação dos teores de tálio nas amostras de solos e sedimentos de área de mineração de manganês na região Oeste da Bahia.....	113
4.4 CONCLUSÕES.....	120

CAPÍTULO V

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS.....	121
5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	121
5.2 PERSPECTIVAS FUTURAS.....	122

CAPÍTULO VI

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	123
---	------------

CAPÍTULO I.

1. INTRODUÇÃO GERAL E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

O tálio é um metal raro com depósitos somente em três lugares no mundo: na China, no Cazaquistão e uma reserva recentemente descoberta no Brasil. A reserva brasileira de tálio está situada na cidade de Barreiras, região Oeste da Bahia e possui um potencial de produção superior a 60 toneladas, quantidade suficiente para suprir a necessidade global de tálio durante 6 anos. Segundo a ITAOESTE S.A, empresa responsável pela descoberta e detentora da licença de exploração, essa reserva é a primeira ocorrência no mundo de tálio associado a minérios de manganês¹.

A reserva de tálio da cidade de Barreiras-Ba ainda não foi explorada e está localizada nas proximidades do Rio de Ondas, em uma comunidade rural conhecida como Vau da Boa Esperança, na qual, os habitantes vivem da agricultura familiar de subsistência e cooperativismo que abastece as feiras locais (CARDOSO; ALMEIDA, 2010). Caso haja condições geoclimáticas favoráveis à dispersão natural do tálio, o local pode se tornar um ambiente perigoso à saúde da população ribeirinha, principalmente se o solo for negligentemente agricultado (XIAO *et al.*, 2004a).

Os efeitos tóxicos do tálio são notadamente conhecidos, sendo mais prejudicial à saúde humana do que o mercúrio, chumbo, cobre e zinco (PETER; VIRARAGHAVAN, 2005). No passado, o sulfato de tálio foi extensivamente utilizado como raticida e inseticida, mas envenenamentos acidentais e o uso com propósitos homicidas resultaram, em muitos países, na restrição do uso ou até mesmo na proibição de pesticidas à base de tálio (ATSDR, 1992). No Brasil, a resolução RDC nº 326, de 9 de novembro de 2005, da Agência nacional de Vigilância Sanitária, proibiu o uso de sais de tálio como rodenticida (BRASIL, 2005).

Em função da toxidez do tálio muitos métodos analíticos foram desenvolvidos a fim de determinar os níveis desse metal em diversas matrizes, tais como, águas

¹ <http://www.itaoste.com.br/2011-02-br.html>, acessado em 23/10/2016

naturais (FAYAZI *et al.*, 2016), solos (PANDEY *et al.*, 2015) e amostras biológicas (NASIRI-MAJD; TAHER; FAZELIRAD, 2015). Dentre as técnicas analíticas empregadas, a voltametria de redissolução anódica seguida da espectrometria atômica são as técnicas mais utilizadas na determinação de tálio (DAS *et al.*, 2006, 2007; KARBOWSKA, 2016).

A sensibilidade das técnicas voltamétricas está diretamente relacionada com o tipo de eletrodo de trabalho utilizado no método analítico. Os eletrodos de mercúrio foram os sensores eletroquímicos mais extensivamente aplicados na determinação de metais pesados (JOVANOVSKI; HRASTNIK; HOČEVAR, 2015). Entretanto, devido à sua toxicidade, nos últimos anos, muitos grupos de pesquisa em eletroanalítica têm se empenhado no desenvolvimento de sensores a base de materiais não tóxicos como alternativa aos eletrodos de mercúrio.

Entre os candidatos a substituto dos eletrodos de mercúrio, os eletrodos de filme de bismuto são os mais destacados, porque não são tóxicos e possuem características eletroanalíticas comparáveis aos eletrodos de mercúrio (REHACEK *et al.*, 2008). Porém, os eletrodos de filme de bismuto são limitados quando utilizados em soluções fortemente ácidas.

Apesar de ser bem reportado o uso de eletrodos de paládio em processos electrocatalíticos e também a grande afinidade que o paládio tem com os íons Pb^{2+} , Tl^+ , Cd^{2+} e Hg^{2+} (MALLÁT *et al.*, 1991; SCAROS; PRUNIER, 1994), não há relatos na literatura científica do uso de eletrodo de filme de paládio na determinação de metais pesados. A restrição do uso dos eletrodos de paládio na determinação de metais pesados se deve principalmente ao baixo valor do sobrepotencial de redução de hidrogênio e ao desprendimento de hidrogênio gasoso na superfície do eletrodo.

No caso de eletrodos de filme metálicos o substrato não só exerce influência na sensibilidade, mas também no valor do sobrepotencial de redução do hidrogênio (TIAN *et al.*, 2012). Nesse sentido, na presente tese é descrito o desenvolvimento de um novo eletrodo a base de filme de paládio depositado sobre amálgama de prata como sensor eletroquímico para determinação de metais pesados. Também é proposta a sua aplicação na determinação de tálio em amostras de água, solos e sedimentos dos locais de mineração de manganês, na região Oeste da Bahia.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivos gerais

Desenvolver eletrodo de filme de paládio depositado sobre amalgama de prata para aplicação na determinação de metais pesados em amostras de interesses ambientais por voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial.

1.2.2 Objetivos específicos

- Desenvolver eletrodos de filme de paládio depositado de forma *ex situ* e *in situ*;
- Preparar eletrodo sólido de amálgama de prata para ser usado como substrato na deposição do filme de paládio;
- Avaliar a influência dos substratos, tais como, amálgama de prata, carbono grafite e carbono vítreo, no valor do sobrepotencial de redução do hidrogênio no filme de paládio;
- Avaliar o desempenho do eletrodo de filme de paládio em soluções com diferentes valores de pH e na determinação simultânea de Tl^+ e Pb^{2+} em amostras de água;
- Aplicar o eletrodo de filme de paládio na determinação de Tl^+ e Pb^{2+} em amostras de águas naturais da região Oeste da Bahia;
- Verificar a ocorrência de tálio em amostras de solos e sedimentos de uma área de mineração de manganês na região oeste da Bahia;
- Verificar se há correlação entre os teores de tálio, manganês e ferro nas amostras de solos e sedimentos da área de mineração de manganês e avaliar a distribuição desses metais nas amostras através da análise de componentes principais.

CAPÍTULO II.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 TÁLIO: TOXIDADE E MEIO AMBIENTE

O elemento tálio foi descoberto em 1861 por William Crookes e em 1862 o tálio metálico foi preparado pela primeira vez por Claude-Auguste Lamy. O nome tálio é derivado da palavra grega *θαλλός* (*thallos*) que significa “ramo verde” e foi dado por Crookes em função da linha espectral de emissão na cor verde, que inicialmente identificava o elemento (KAZANTZIS, 2000).

O tálio é um metal maleável, macio, branco-azulado, possui o número atômico 81, massa atômica relativa de $204,37 \text{ g mol}^{-1}$ e por conta de sua densidade ($11,83 \text{ g cm}^{-3}$) é classificado como metal pesado. De um modo geral os sais de tálio são bastante solúveis e não hidrolisam a $\text{pH} \geq 7$ formando hidróxidos insolúveis. De acordo com Mulkey e Oehme (1993), esta propriedade potencializa a toxicidade do tálio e aumenta a sua dispersão no meio ambiente.

As concentrações médias de tálio na crosta terrestre são da ordem de $0,1\text{-}1,7 \text{ mg kg}^{-1}$ e é encontrado, principalmente, nos minérios de sulfeto de zinco, cobre, chumbo e também em carvão (PETER; VIRARAGHAVAN, 2005). Por ser um metal raro, a concentração natural do tálio nos corpos hídricos normalmente é em níveis de ng L^{-1} e em solos não contaminados geralmente não chega a $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ (XIAO *et al.*, 2004b). No entanto, em solos contaminados, esses níveis podem ser dezenas e até centenas de vezes superiores (TREMEL *et al.*, 1997; XIAO *et al.*, 2004b).

A ocorrência de tálio no solo pode ser de origem natural pelo processo de pedogênese e/ou pode ser de origem antropogênica devido o aporte de resíduos industriais (mineração, metalúrgica e etc). Nos solos não contaminados quase todo o tálio ($\sim 98\%$) é encontrado imobilizado na fração residual, associado aos aluminossilicatos. Já em solos contaminados cerca de 80% do tálio possui mobilidade e fica retido na fração redutível, associado principalmente aos óxidos de manganês (YANG *et al.*, 2005).

O tálio é encontrado na natureza em dois estados de oxidação (Tl^+ e Tl^{3+}), porém, a grande maioria dos compostos inorgânicos de tálio é formada pelo íon Tl^+ (PETER; VIRARAGHAVAN, 2005). Em contraste, nos compostos orgânicos mais estáveis o tálio está na forma de íon trivalente (GALVÁN-ARZATE; SANTAMARÍA, 1998).

No que diz respeito à toxicidade e contaminação ambiental, o íon Tl^+ tem recebido muito mais atenção que o Tl^{3+} , visto que o tálio monovalente é mais abundante e estável. Além disso, o Tl^+ é confundido com o K^+ em processos biológicos vitais, movendo-se facilmente pelas membranas celulares e se acumulando nas células (KRASNODBSKA-OSTRGA; SADOWSKA; OSTROWSKA, 2012). Entretanto, ambas as formas são tóxicas aos humanos, plantas e animais, sendo o Tl^{3+} mil vezes mais tóxico do que o Tl^+ (LAN; LIN, 2005; RALPH; TWISS, 2002).

Na literatura são reportados muitos trabalhos acerca do efeito tóxico do tálio para a saúde humana, sendo relatado principalmente seus efeitos carcinogênicos, genotóxicos e neurotóxicos (CONERLY; RIETH, 2009). O contato com os compostos de tálio causa um amplo espectro de efeitos adversos em humanos e animais. A alopecia (perda de cabelo) é um efeito característico da exposição ao tálio (BURNETT, 1990; FELDMAN; LEVISOHN, 1993). Os sintomas da alopecia geralmente ocorrem dentro de 2 semanas de exposição e é reversível quando se cessa a exposição ao tálio (BURNETT, 1990; CONERLY; RIETH, 2009).

Alguns estudos sugerem que o sistema nervoso é o alvo primário na intoxicação pelo tálio. Vários efeitos neurológicos em seres humanos têm sido relatados, incluindo letargia, parestesia nas mãos e pés, fraqueza (incluindo fraqueza facial), incapacidade de andar e problemas mentais prolongados. Dependendo da gravidade, alguns dos efeitos são reversíveis, enquanto outros são irreversíveis e podem necessitar de cuidados em longo prazo (CONERLY; RIETH, 2009).

O tálio é bem absorvido através da pele, do trato gastrointestinal e do trato respiratório, depois de ingerido é distribuído por todo o corpo (BURNETT, 1990). A depender da dose ingerida, os sintomas fisiológicos começam a surgir entre 12-48 h, os sintomas neurológicos entre 2-5 dias e a perda de cabelo pode levar até 10 dias

(DAS *et al.*, 2007). A dose letal estimada em seres humanos adultos varia de 10-15 mg kg⁻¹ de massa corpórea (CVJETKO; CVJETKO; PAVLICA, 2010).

Os vegetais também absorvem facilmente o tálio e quando absorvido é distribuído rapidamente da raiz até todo o restante da planta. Em muitos trabalhos na literatura é relatada a capacidade que vários vegetais, inclusive alguns utilizados no consumo humano, têm de hiperacumular o tálio (AL-NAJAR *et al.*, 2005; XIAO *et al.*, 2004b). La Coste *et al.* (2001) reportaram que a presença de tálio no solo em concentrações na ordem de 1,0 mg kg⁻¹ já é suficiente para tornar a maioria dos vegetais de cultivo e, principalmente, o espinafre, o repolho verde, a beterraba e o nabo impróprios para o consumo humano.

Em função da alta toxicidade do tálio, agências de proteção ambiental em diversos países do mundo têm instituído limites máximos desse metal nos seus padrões de qualidade de água e solos. A agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, acrônimo do inglês *United States Environmental Protection Agency*) estabelece para o tálio o limite máximo de 2,0 µg L⁻¹ em água para consumo humano². O conselho canadense dos ministros ambientais (CCME, acrônimo do inglês *Canadian Council of Ministers of the Environment*) estabelece para o tálio o limite máximo de 1,0 mg kg⁻¹ em solos (usos agrícolas, usos residenciais/terrenos de parques, usos comerciais e usos industriais) e o limite de 0,8 µg L⁻¹ em água doce³. Na suíça, o nível máximo admissível de tálio em solo agrícola é de 1,0 mg kg⁻¹ (PETER; VIRARAGHAVAN, 2005).

No Brasil, a resolução 357, de 17 de março de 2005, do conselho nacional do meio ambiente (CONAMA), não estabelece valores máximos permitidos para o tálio em águas doces e salobras, mas somente em águas salinas, instituindo o limite máximo de 0,1 mg L⁻¹ (BRASIL, 2005) As resoluções do CONAMA que dispõem acerca dos padrões de qualidade da água subterrânea (Resolução CONAMA 396, de 3 de abril de 2008) e do solo (Resolução CONAMA 420, de 28 de dezembro de 2009) não preveem valores máximos permitidos para o tálio (BRASIL, 2008, 2009).

A Organização Mundial de Saúde (OMS), no Programa Internacional de Segurança Química (IPCS, acrônimo do Inglês *International Program on Chemical*

²<https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/table-regulated-drinking-water-contaminants>. Acessado em 12/11/2016

³ <http://st-ts.ccme.ca/en/index.html>. Acessado em 12/11/2016

Safety), produziu um relatório detalhado dos critérios de saúde ambiental para o tálio. Neste trabalho o IPCS concluiu que, na população em geral, o consumo total de tálio é inferior a 5 µg por dia e nessas condições o tálio não constitui uma ameaça para saúde. Contudo, em locais com operações de mineração e fundição que podem liberar quantidades significativas de tálio, suas concentrações nas matérias primas, nos gases e nas águas residuais devem ser monitoradas e, se necessário, controladas. Materiais residuais contendo tálio solúvel em água devem ser selados e marcados para evitar lixiviação e poluição pela poeira (IPCS, 1996).

2.2 MÉTODOS ANALÍTICOS PARA DETERMINAÇÃO DE TÁLIO EM AMOSTRAS AMBIENTAIS.

A maior parte dos métodos analíticos que foram desenvolvidos para determinação de tálio se aplicam a análise de amostras de água (DAS *et al.*, 2007). Contudo, em condições normais, a concentração de tálio total em águas naturais é na ordem de ppb, tornando o desenvolvimento de métodos analíticos confiáveis e com sensibilidade adequada um enorme desafio (DAS *et al.*, 2007).

Na determinação de tálio, procedimentos de separação e pré-concentração são frequentemente necessários, porque de um modo geral as técnicas analíticas não possuem sensibilidade adequada para a sua determinação direta. Na determinação de tálio por métodos espectrométricos, são reportados vários métodos de separação e pré-concentração, tais como, micro extração líquido-líquido (ESCUDERO *et al.*, 2012; ESCUDERO; WUILLOUD; OLSINA, 2013; GEORGE; VARGHESE; NIZAM, 2015; MOHAMMADI *et al.*, 2012), extração em fase sólida (BIADUÑ *et al.*, 2016; FIROUZABADI *et al.*, 2017), resina de troca iônica (LIN; NRIAGU, 1999a), resina Chelex-100 (LIN; NRIAGU, 1999b) e extração no ponto nuvem (MEERAVALI; JIANG, 2008; MEERAVALI; MADHAVI; KUMAR, 2013). Na determinação de tálio por técnicas voltamétricas, geralmente a pré-concentração é realizada no próprio eletrodo em etapa única com a medida, mas em alguns trabalhos são relatados o uso de etapas adicionais de separação e pré-concentração (BATLEY; FLORENCE, 1975; CALDERONI, 1982).

As principais técnicas analíticas utilizadas na determinação de tálio são espectrometria de absorção atômica (FIROUZABADI *et al.*, 2017; GIL *et al.*, 2009; LIN; NRIAGU, 1999b; TSAKOVSKI; IVANOVA; HAVEZOV, 1994), espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (URBÁNKOVÁ; SOMMER, 2008; VELITCHKOVA; PENTCHEVA; DASKALOVA, 2004), espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ALTUNDAG; DUNDAR, 2009; DADFARNIA; ASSADOLLAHI; SHABANI, 2007; ESCUDERO; WUILLOUD; OLSINA, 2013; MEERAVALI; JIANG, 2008) e voltametria de redissolução anódica (BOBROWSKI; PUTEK; ZARĘBSKI, 2012; CHERAGHI; TAHER; FAZELIRAD, 2013; KOKKINOS; ECONOMOU, 2014; LEZI *et al.*, 2013; NASIRI-MAJD; TAHER; FAZELIRAD, 2015; PAŁDYNA *et al.*, 2013; WĘGIEL; JEDLIŃSKA; BAŚ, 2016). Em alguns casos são usadas a hifenização da técnica de separação com a técnica de detecção, como a cromatografia iônica acoplada à espectrometria de emissão atômica ou à espectrometria de massas (COETZEE; FISCHER; HU, 2004; NOLAN *et al.*, 2004) e a cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (CHU; WANG; JIANG, 2012; MICHALSKI, 2015).

A voltametria de redissolução anódica é a técnicas mais amplamente utilizadas na determinação de tálio em amostras ambientais, pois oferece a melhor relação entre sensibilidade e seletividade quando comparado com outras técnicas (DAS *et al.*, 2006, 2007; KARBOWSKA, 2016). Os eletrodos de gota de mercúrio ou sob a forma de filmes de mercúrio (MFE) foram os primeiros e os mais utilizados na determinação de Tl^+ por voltametria de redissolução anódica (BATLEY; FLORENCE, 1975; LU; YANG; SUN, 1999; WANG; LU, 1993). Entretanto, em alguns trabalhos são reportados o uso de eletrodos de filme de bismuto (KOROLCZUK; SURMACZ; TYSZCZUK, 2007; TARASOVA, 2007), eletrodos de filme de antimônio (BOBROWSKI; PUTEK; ZARĘBSKI, 2012; ZHANG *et al.*, 2009) e mais recentemente eletrodos de filme de estanho (KOKKINOS; ECONOMOU, 2014).

A determinação de Tl^+ por voltametria é relativamente simples, pois esse íon é reduzido reversivelmente na maioria das soluções eletrolíticas, sua redução normalmente não é afetada pela presença de surfactante, forma complexos fracos, não hidrolisa facilmente e forma amálgamas estáveis com o mercúrio (CISZEWSKI, 1990). Por outro lado, a determinação simultânea de Tl^+ e Tl^{3+} por voltametria é

muito difícil, pois o Tl^{3+} reduz espontaneamente a Tl^+ em potenciais positivos. Em função disso, grande parte dos métodos voltamétricos é dedicada à determinação do teor de tálio total na forma de Tl^+ (CISZEWSKI, 1990).

Em alguns trabalhos a estratégia adotada na determinação de Tl^{3+} em amostras de água por voltametria é a utilização de eletrodos modificados com polímeros para pré-concentração seletiva (LU; SUN, 1998; ZEN; WU, 1997) e em outros foi a realização de pré-tratamento da amostra com complexantes para estabilização do tálio trivalente (BOHRER; SCHWEDT, 1998; KRASNODEBSKA-OSTREGA *et al.*, 2011).

Krasnodębska-Ostręga *et al.* (2011) desenvolveram um método para especiação de tálio em água do mar e nesse trabalho os autores dividiram a amostra em duas porções. Em uma das porções foi adicionado ácido dietileno triamino pentacético (DTPA) que forma em pH 5,5 um complexo estável e eletricamente inerte com Tl^{3+} e depois o conteúdo de Tl^+ foi determinado por voltametria de redissolução anódica. Na outra porção todo o tálio foi reduzido a Tl^+ pela adição de ácido ascórbico e depois foi determinado o conteúdo total de tálio na forma de Tl^+ . Pela diferença entre os resultados encontrados nas duas porções foi determinado indiretamente o teor de Tl^{3+} na amostra.

O maior problema na análise de especiação do tálio é a obtenção de uma amostra representativa em que a integridade das espécies de interesse permaneça intacta. O Tl^{3+} é reduzido facilmente a Tl^+ , sendo necessário a sua estabilização com DTPA e análise em no máximo 8 horas (SADOWSKA; BIADUŃ; KRASNODEBSKA-OSTREGA, 2016). A instabilidade do Tl^{3+} somado ao fato de ser encontrado em concentrações extremamente baixas (ultra traço) torna inviável a determinação dessa espécie em diversos estudos ambientais.

Além disso, nenhum método analítico utilizado na análise de especiação do tálio pode ser considerado inteiramente confiável. A ausência de material de referência certificado para especiação de tálio não permite que a exatidão dos métodos seja avaliada com maior segurança (CORNELIS *et al.*, 2001).

2.3 TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS

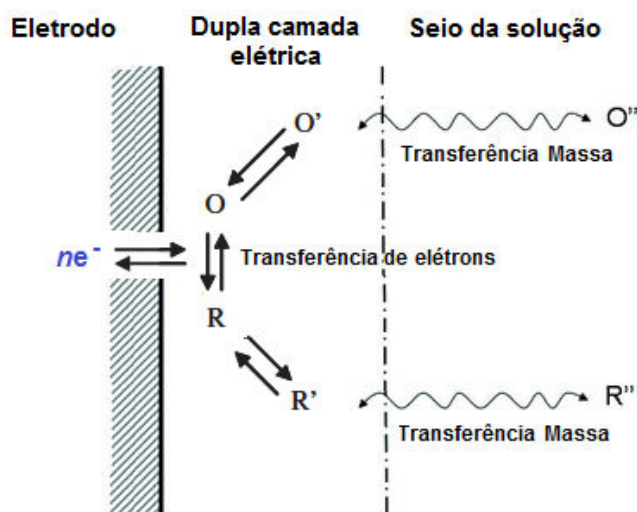
2.3.1 Aspectos gerais

A voltametria foi desenvolvida a partir da polarografia, um tipo de voltametria proposta em 1922 por Jaroslav Heyrovsky que, utilizou o eletrodo gotejante de mercúrio como eletrodo de trabalho. Esta técnica fundamenta-se na aplicação de potenciais em uma célula eletroquímica e as informações qualitativas e quantitativas das espécies químicas de interesse são obtidas pelo registro das medidas da corrente resultante das reações de oxi-redução versus o potencial aplicado (BARD; FAULKNER, 2000; WANG, 2006).

As células eletroquímicas mais empregadas em voltametria são com arranjo de três eletrodos: o de trabalho, referência e o auxiliar (SKOOG et al., 2006). As reações de interesse analítico ocorrem na superfície do eletrodo de trabalho e o potencial é aplicado em relação a outro eletrodo que possui potencial constante e conhecido, chamado de eletrodo de referência. Os eletrodos de referência mais usuais são de calomelano (Hg/HgCl) ou de prata-cloreto de prata (Ag/AgCl). O terceiro eletrodo é o eletrodo auxiliar ou contra eletrodo que é utilizado para que a corrente da eletrólise flua entre ele e o eletrodo de trabalho, evitando a passagem de corrente no eletrodo de referência.

Na reação de oxi-redução do analito, a transferência de carga ocorre na interface eletrodo-solução, região bem distinta do restante da solução, que é conhecida como a dupla camada elétrica (Figura 1).

Figura 1 Esquema da dupla camada elétrica e a reação redox que ocorre com o analito na superfície do eletrodo



Fonte: modificado de Bard e Faulkner, 2000

Na voltametria, a velocidade da reação de oxi-redução pode ser limitada pela velocidade de transporte do analito para a superfície do eletrodo (BARD; FAULKNER, 2000; SKOOG et al., 2006; WANG, 2006). O transporte do analito pode ocorrer por mecanismos de difusão, migração e convecção. No entanto, a relação entre a corrente produzida na reação redox e a concentração do analito é conseguida quando o processo de transferência de massa ocorre por difusão (BARD; FAULKNER, 2000).

Assim, as condições experimentais são ajustadas de modo que os transportes por migração e por convecção sejam minimizados. Para diminuir o transporte por migração é usado na solução analítica um eletrólito inerte em alta concentração (50 a 100 vezes maior que a concentração do analito) e o transporte convectivo é minimizado cessando-se a agitação mecânica durante as medidas.

As técnicas voltamétricas são amplamente empregadas nas análises químicas de espécies inorgânicas e orgânicas de interesse ambiental, farmacêutico e industrial (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003). As principais vantagens destas técnicas são: custo com instrumentação e análise relativamente baixo, possibilidade de medidas em campo, determinação simultânea de dois ou mais analitos, sensibilidade compatível com as técnicas cromatográficas e espectrométricas,

possibilidade da análise direta da amostra sem a necessidade de etapas prévias de purificação ou separação e a análise de materiais coloridos ou amostras contendo sólidos dispersos (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).

Existem vários tipos de voltametria e a diferença entre as técnicas depende da forma como o potencial é aplicado e de como a corrente é adquirida. Neste trabalho, foram utilizadas a voltametria cíclica, voltametria de pulso diferencial e voltametria de redissolução anódica.

2.3.2 Voltametria cíclica

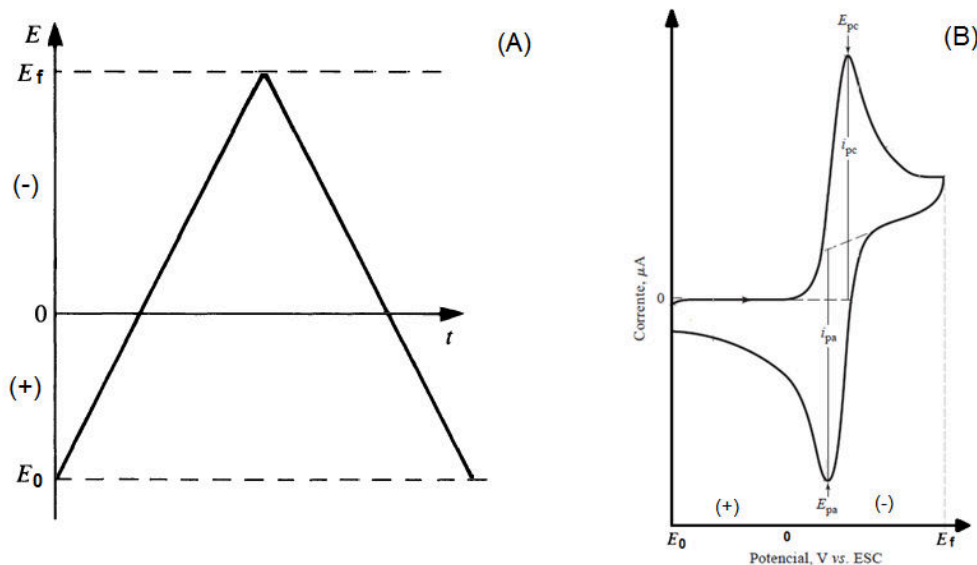
A voltametria cíclica (CV, acrônimo do inglês *Cyclic Voltammetry*) é uma das técnicas eletroanalíticas mais empregadas. Apesar de não ser frequente a aplicação em análises quantitativas devido à baixa sensibilidade, é amplamente utilizada na investigação de sistemas que contém espécies eletroativas. A CV oferece uma riqueza de informações experimentais a respeito da cinética e termodinâmica do sistema eletroquímico e por isso é aplicada no estudo do mecanismo das reações redox, na detecção de intermediários de reação, na observação e acompanhamento de reações envolvendo produtos formados nos eletrodos e no estudo de processos de adsorção e dessorção das espécies eletroativas na superfície do eletrodo (SCHOLZ, 2009).

Em experimentos com voltametria cíclica, é feita a variação de potencial em função do tempo em um sentido, como por exemplo, para regiões mais negativas (catódica) onde ocorre a redução da espécie química em solução, gerando um pico de corrente proporcional à concentração deste composto. Depois que é atingido o valor de potencial catódico no qual nenhuma reação de redução ocorre, o potencial é varrido no sentido positivo (anódico) até o valor inicial. No caso de uma reação reversível, todas as espécies reduzidas que foram geradas no sentido direto serão oxidadas no sentido inverso (PACHECO *et al.*, 2013).

Na CV o sinal analítico é obtido pela medida da corrente quando é feita uma varredura linear de potencial numa direção até um determinado potencial (E_f) e depois a varredura é feita no sentido inverso até o potencial inicial (E_0), completando

o ciclo voltamétrico (Figura 2A). O gráfico da medida da corrente em função do potencial aplicado é chamado de voltamograma (Figura 2B).

Figura 2 (A) Variação linear de potencial em função do tempo, no sentido direto a varredura é catódica e no sentido inverso a varredura é anódica (B) Voltamograma cíclico típico.



Fonte: Modificado de Skoog, 2006

Os principais parâmetros em um voltamograma cíclico são o potencial de pico catódico (E_{pc}), o potencial de pico anódico (E_{pa}), a corrente de pico catódica (i_{pc}) e a corrente de pico anódica (i_{pa}). Na varredura catódica é observada a redução da espécie eletroativa e na varredura anódica a oxidação. O E_{pc} e o E_{pa} são respectivamente o potencial de redução e oxidação da espécie eletroativa.

Para uma reação eletródica reversível, os picos de corrente catódico e anódico são aproximadamente iguais em valores absolutos e a diferença entre os potenciais de pico (ΔE_p) é dada pela equação 1 (WANG, 2006):

$$\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}| = 0,059/n \quad \text{Equação 1}$$

Onde n é o número de elétrons envolvidos na reação.

Para uma reação reversível, a cinética de transferência de carga é rápida e a reação redox é controlada pelo processo de transferência de massa por difusão.

Nesse caso, a corrente de pico (i_p) é dada pela equação de Randles e Sevcik (BRETT; BRETT, 1993; WANG, 2006).

$$i_p = 2,686 \times 10^5 A n^{3/2} D^{1/2} v^{1/2} C \quad \text{Equação 2}$$

Onde, A é a área do eletrodo (cm^2), D é o coeficiente de difusão em (cm^2/s), C é a concentração (mol/cm^3) e v é a velocidade de varredura (V/s).

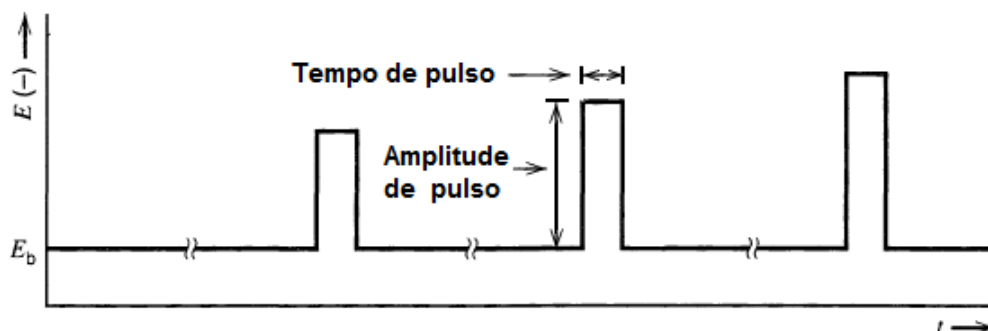
Apesar da reação de transferência de elétrons parecer reversível sob baixas velocidades de varredura, em velocidade mais altas pode haver o aumento dos valores de ΔE_p , indicando a irreversibilidade do sistema (BRETT; BRETT, 1993). Para uma reação reversível, a corrente de pico varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura de potenciais e a razão entre a corrente de pico anódica e a catódica é independente de V e igual a um (BRETT; BRETT, 1993; MONK, 2001). Nas reações irreversíveis, ocasionadas por cinéticas lentas de transferência de elétrons, os valores de ΔE_p são maiores que $0,059/n$.

2.3.3 Voltametria de pulso diferencial

Até o desenvolvimento das técnicas de pulso, a voltametria não era considerada uma ferramenta analítica importante em razão da lentidão das análises voltamétricas e principalmente devido aos altos limites de detecção (SKOOG *et al.*, 2006). As técnicas voltamétricas de pulso evoluíram da voltametria de varredura linear, sobretudo pela necessidade de melhora dos limites de detecção das técnicas voltamétricas.

Nas técnicas de pulso a variação de potencial não é linear em função do tempo, mas em pulsos de potenciais aplicados num determinado tempo. Nas técnicas voltamétricas de pulso normal, conforme mostrada na Figura 3, a varredura é feita por uma sequência de pulsos de potencial com tempo de duração constante e amplitude crescente sobre um potencial de base (E_b) constante (De SOUZA, MACHADO e AVACA, 2003).

Figura 3 Programa de potencial em voltametria de pulso normal.

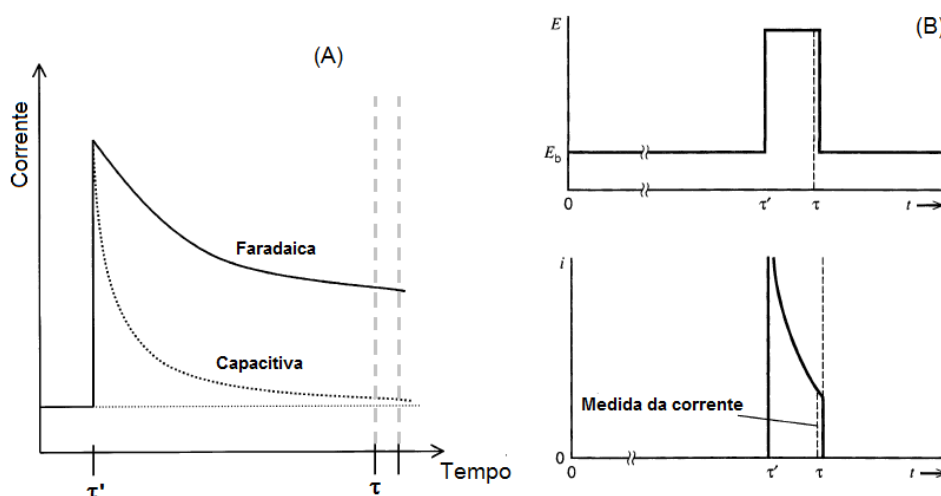


Fonte: modificado de Bard e Faulkner, 2000.

As medidas de corrente por voltametria possuem duas componentes. Uma componente é a corrente faradaica, devido à oxidação ou redução do analito na superfície do eletrodo de trabalho, e a outra componente é a corrente capacitiva devido ao acúmulo de cargas na dupla camada elétrica. A presença da corrente capacitiva é o que mais limita a sensibilidade das técnicas voltamétricas.

Nas técnicas de pulso, após a aplicação do pulso tanto a corrente capacitiva quanto a faradaica decaem, todavia, a capacitiva decai mais rapidamente (Figura 4A). Então, a medida da corrente é feita em uma fração de tempo do pulso (τ) onde a contribuição da corrente capacitiva é mínima (Figura 4B).

Figura 4 Variação da corrente capacitiva e da corrente faradaica com o tempo em um pulso de potencial. (B) Corrente e potencial durante o pulso

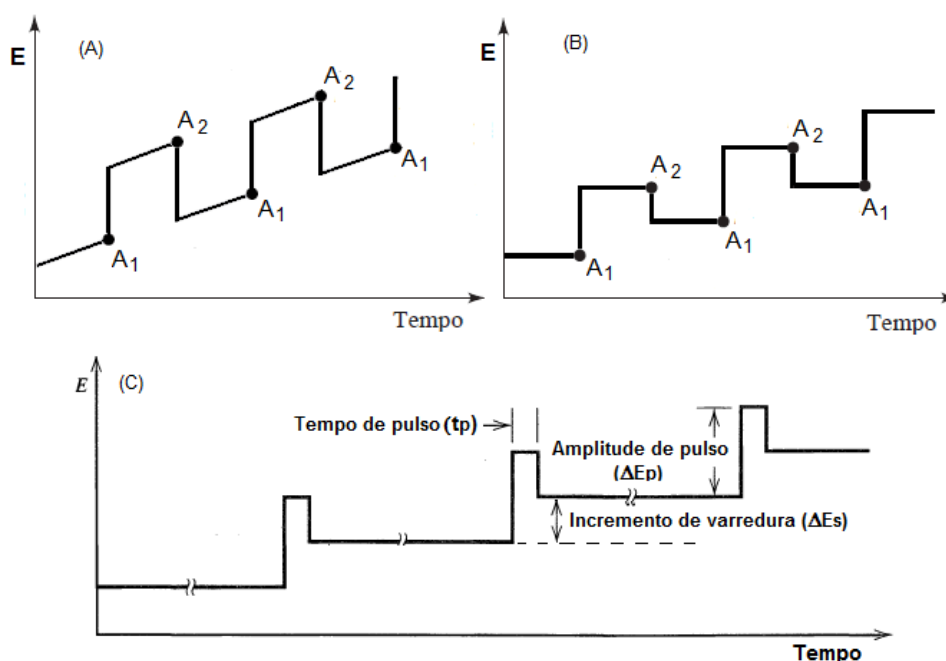


Fonte: modificado de Bard e Faulkner, 2000

A ideia de aplicar pulsos de potenciais e medir a corrente no final de cada pulso foi proposta em 1958 por Barker. Entretanto, devido às limitações eletrônicas dos instrumentos, só foi possível aplicar as técnicas de pulso mais amplamente a partir de 1990 com a introdução no mercado de microprocessadores, computadores e softwares (SCHOLZ, 2009). O modo de atribuição dos pulsos de potencial é que define se a técnica é de pulso normal, de pulso diferencial ou de onda quadrada.

A voltametria de pulso diferencial (DPV, acrônimo do inglês *Differential Pulse Voltammetry*) é mais sensível do que a voltametria de pulso normal e distinta na forma que o pulso é aplicado. Na DPV, a varredura é feita pela aplicação de pulsos de potencial sobre uma rampa linear de potencial (normalmente empregado nos instrumentos analógicos) ou aplicação de pulso sobre uma rampa de potencial em forma de escada (normalmente empregado nos instrumentos digitais) (Figura 5A, 5B e 5C).

Figura 5 (A) Varredura de potencial obtida pela aplicação de pulso em uma rampa linear de potencial. (B) e (C) Varredura de potencial obtida pela aplicação de pulso em uma rampa de potencial em escada.



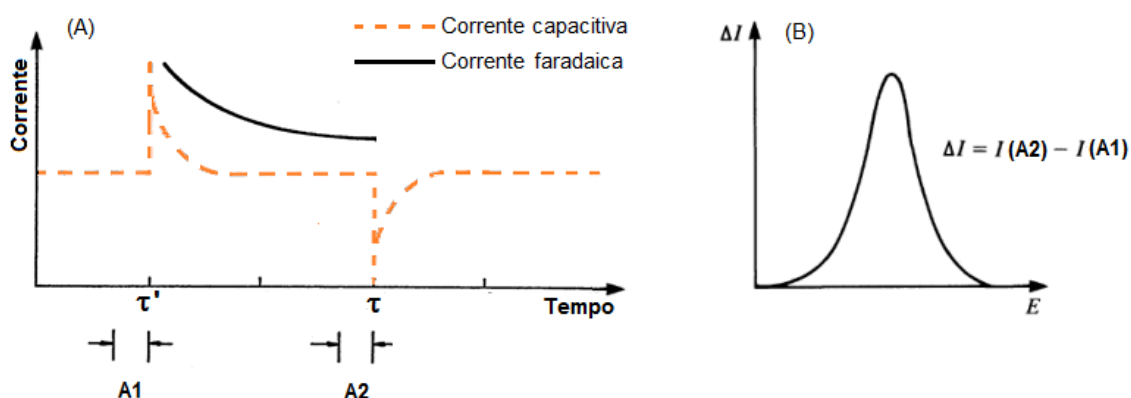
Fonte: (A) e (B) modificado de Skoog, 2006; (C) modificado de Bard e Faulkner, 2000

A maior sensibilidade da DPV, em relação à voltametria de pulso normal, fundamenta-se numa maior supressão da corrente capacitiva. Isto é conseguido

amostrando duas vezes a corrente, uma antes da aplicação do pulso (A1) e outra no fim do pulso (A2) (SCHOLZ, 2009). O objetivo de se fazer duas amostragem é fazer a correção da corrente capacitiva, já que na primeira só tem a contribuição da corrente capacitiva e na segunda a contribuição da corrente faradaica (De SOUZA, MACHADO e AVACA, 2003). Os limites de detecção encontrados em experimentos com a voltametria de pulso diferencial são da ordem de 10^{-7} a 10^{-8} mol L⁻¹.

O valor da corrente na primeira amostragem é subtraído do valor da segunda amostragem (Figura 6A) e o voltamograma é obtido pela diferença das correntes em função do potencial aplicado (Figura 6B). O voltamograma obtido na DPV é em forma de picos de corrente (Δi_p) na forma de curvas gaussianas cuja altura e área são proporcionais à concentração do analito.

Figura 6 (A) Corrente capacitiva e corrente faradaica em um pulso de potencial na DPV. (B) Voltamograma típico da DPV.



Fonte: modificado de Brett e Brett, 1993

Em sistemas reversíveis a dependência da corrente de pico com a amplitude de pulso, tempo de pulso e a concentração da espécie eletroativa é descrita pelas seguintes equações (BRETT; BRETT, 1993; SCHOLZ, 2009):

$$\Delta i_p = \frac{nFAD_{ox}^{1/2} C_{ox}}{\pi^{1/2} t_p^{1/2}} \left(\frac{1-\sigma}{1+\sigma} \right) \quad \text{Equação 3}$$

$$\sigma = \exp\left(\frac{nF\Delta E}{2RT}\right) \quad \text{Equação 4}$$

Onde: ΔI_p é a corrente de pico (μA); n é o número de elétrons envolvido na reação redox; F é a constante de Faraday (C); A é a área do eletrodo (cm^2); C_{ox} é a concentração da espécie eletroativa (mol mL^{-1}); R é a constante dos gases; T é a temperatura absoluta (K); D_{ox} é o coeficiente de difusão da espécie eletroativa ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$); $\pi = 3,141592654$; t é o tempo de duração do pulso (s) e ΔE é a amplitude de pulso (mV).

2.3.4 Voltametria de redissolução anódica

Mesmo possuindo alta sensibilidade, não é possível com a DPV a determinação direta de espécies químicas na ordem de ppb. Em concentrações muito baixas da espécie eletroativa, a corrente faradáica originada pela reação redox da espécie eletroativa é encoberta pela corrente capacitiva.

A limitação na determinação de traços por DPV é resolvida fazendo a pré-concentração do analito no próprio eletrodo de trabalho por métodos de voltametria de redissolução. As técnicas mais comuns de voltametria de redissolução são a de redissolução anódica, redissolução catódica e redissolução adsortiva.

Os métodos de redissolução abrangem duas etapas: na primeira etapa, em uma solução, o analito é pré-concentrado por eletrodeposição ou adsorção, durante um intervalo de tempo, na superfície do eletrodo de trabalho; na segunda etapa, o analito é redissolvido na mesma solução através de uma técnica de varredura de potencial, registrando-se um pico de corrente proporcional à concentração do analito.

Como na voltametria de redissolução a pré-concentração do analito é realizada na superfície do eletrodo de trabalho, a escolha adequada do eletrodo de trabalho é um fator crítico no procedimento analítico. O eletrodo de trabalho ideal deve ter uma superfície reprodutível e regenerável, uma área reprodutível e uma baixa corrente residual.

Na determinação de cátions e principalmente de cátions metálicos, a voltametria de redissolução anódica é a mais amplamente utilizada em relação a outras técnicas de redissolução. Nesse caso, os íons metálicos são pré-

eletrodepositados na superfície do eletrodo quando é aplicado durante um intervalo de tempo o potencial necessário para a sua redução.

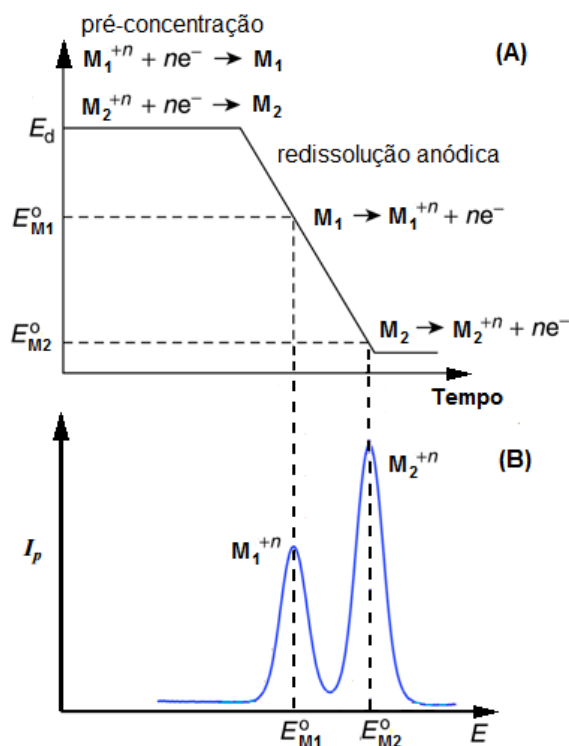
Em alguns casos, para que a deposição seja eficiente, o potencial de deposição (E_d) deve ser de 0,3 a 0,5 V mais negativo do que o potencial padrão de redução da espécie a ser depositada. No caso, da deposição de mais de uma espécie, o potencial de deposição deve ser mais negativo do que a espécie que mais dificilmente é reduzida (WANG, 2006). O tempo de deposição é selecionado de acordo com a concentração da espécie em solução e pode ir desde 0,5 minuto para níveis de concentração da ordem dos 10^{-7} M até cerca de 20 minutos para concentrações de 10^{-10} M (WANG, 2006).

A etapa de pré-concentração é realizada em regime de convecção forçada, por rotação do eletrodo ou por agitação mecânica da solução. A agitação é importante porque a quantidade da espécie eletroativa depositada é maior do que se a solução estivesse em regime estacionário, onde o transporte de massa ocorre por difusão.

No final da etapa de pré-concentração, a agitação é cessada e a solução é deixada em repouso durante alguns segundos, tempo de equilíbrio, onde são extintas as correntes de convecção. Após esse período de tempo, é feita a varredura de potencial no sentido positivo e as espécies depositadas no eletrodo são reoxidadas e redissolvidas na solução de forma sucessiva, conforme o potencial padrão de cada uma (Figura 7A).

Durante a etapa de redissolução anódica, a varredura de potencial pode ser feita por qualquer técnica de varredura, tais como, voltametria cíclica, voltametria de pulso normal, voltametria de pulso diferencial ou voltametria de onda quadrada. Por serem mais sensíveis, as duas últimas técnicas são as mais utilizadas (SKOOG *et al.*, 2006), e a corrente é medida durante a redissolução e os sinais das espécies são obtidos em forma de picos, proporcionais à concentração de cada espécie na solução (Figura 7B).

Figura 7 (A) Programa de voltagem das etapas de pré-concentração e redissolução anódica. (B) Voltamograma hipotético da etapa de redissolução dos íons metálicos M_1^{+n} e M_2^{+n} .



Fonte: modificado de Wang, 2006

2.4 ELETRODOS SÓLIDOS DE AMÁLGAMA DE PRATA.

As técnicas voltamétricas modernas, tais como, a voltametria de pulso diferencial e a voltametria de onda quadrada, quando se é otimizado previamente os parâmetros experimentais e voltamétricos, podem fornecer sensibilidade analítica análoga e, ocasionalmente, superior àquela obtida com o emprego das técnicas cromatográficas ou espectroscópicas. Porém, o desempenho das técnicas voltamétricas está relacionado, além de outros parâmetros, sobretudo à escolha adequada do eletrodo de trabalho (WANG, 2006). Isso se deve ao fato, das respostas de corrente, estarem relacionadas às reações de oxirredução que ocorrem na superfície do eletrodo ou na interface eletrodo-solução.

A escolha do eletrodo de trabalho deve ser baseada na obtenção de respostas de corrente com elevada razão sinal-ruído e boa reprodutibilidade. Também deve ser levada em consideração a extensão do intervalo de potencial de estabilidade eletroquímica do eletrodo e do eletrólito, o comportamento redox do

analito de interesse sobre a superfície escolhida, as correntes de fundo na janela de potencial de trabalho, condutividade elétrica, boa estabilidade mecânica, custos, disponibilidade e a toxicidade do material empregado (WANG, 2006).

Na voltametria os eletrodos mais utilizados para fins analíticos são condutores metálicos (líquidos ou sólidos) ou de carbono em várias formas. Mas, também são utilizados óxidos metálicos ou polímeros condutores. Na superfície do eletrodo, os íons eletroativos dissolvidos na solução analisada mudam as suas cargas através da troca de um ou mais elétrons com o condutor. Nessas reações de redução e oxidação, com os íons permanecendo em solução, o condutor deve ser quimicamente inerte, ou seja, não deve reagir com o solvente ou com o eletrólito suporte e servir somente como fonte de elétrons (BOND; SCHOLZ, 1990).

Tecnicamente o termo “eletrodo” deve incluir todas as partes mecânicas que suportam o condutor (e.g. eletrodo de disco rotativo, eletrodo de gota pendente de mercúrio e etc), também deve incluir todas as modificações químicas e físicas no condutor ou na superfície do condutor. As modificações no eletrodo podem ser, por exemplo, a deposição de um filme fino de um condutor secundário sobre um condutor primário (e.g. eletrodos de filme de bismuto depositado em carbono vítreo) ou a formação por ligações covalentes de uma monocamada de átomos ou moléculas sobre um condutor metálico (e.g. eletrodo de ouro modificado por monocamada auto-organizada de ácidos mercaptocarboxílicos) (FREIRE; PESSOA; KUBOTA, 2003).

Muitos materiais são empregados na construção de eletrodos e a escolha depende da janela de potencial na qual a reação de interesse deve acontecer. Para usos em intervalos de potenciais positivos, os mais utilizados são os eletrodos de metais nobres (e.g. ouro, platina e prata) ou de carbono nas suas diferentes formas (WANG, 2006).

Quando se trabalha em potenciais muito negativos, existe um grave obstáculo que é a redução de hidrogênio e a conseqüente formação de gás hidrogênio no eletrodo de trabalho. Isso restringe algumas medições na janela de potenciais mais negativos, dificultando, por exemplo, a determinação de zinco e várias outras espécies, devido à corrente gerada pela formação do gás de hidrogênio (MIKKELSEN; SCHRØDER, 2003). Então, na escolha do eletrodo para atuarem em

intervalos de potenciais negativos é fundamental que possuam sobrepotencial de redução de hidrogênio mais negativo do que o potencial de redução da espécie química de interesse.

Na região negativa de potenciais os eletrodos de mercúrio são os mais amplamente empregados (WANG, 2006). Os eletrodos de mercúrio são utilizados desde 1922 com o desenvolvimento da polarografia por Jaroslav Heyrovsky, sendo as principais vantagens do uso desses eletrodos a renovação da sua superfície pela renovação da gota e a sua ampla janela catódica, devido ao elevado sobrepotencial de redução de hidrogênio (BOND; SCHOLZ, 1990; WANG, 2006). As principais desvantagens dos eletrodos de mercúrio são a sua toxicidade e o uso limitado na janela de potencial positivo (devido à oxidação do mercúrio) (WANG, 2006). No entanto, esta última limitação é, normalmente, menos importante na determinação de metais pesados porque na maioria dos casos as medidas são realizadas na região de potencial negativo (MIKKELSEN; SCHRØDER, 2003).

Existem vários tipos de eletrodos de mercúrio. Destes, o eletrodo gotejante de mercúrio (DME, acrônimo do inglês *Dropping Mercury Electrode*), o eletrodo de gota pendente de mercúrio (HDME, acrônimo do inglês *Hanging Drop Mercury Electrode*) e o eletrodo de filme de mercúrio (MFE, acrônimo do inglês *Mercury Film Electrode*) são os mais frequentemente utilizados (BOND; SCHOLZ, 1990; WANG, 2006).

Entretanto, existe uma tendência no desuso de eletrodos de mercúrio e até a proibição em muitos países da Europa (SOUZA *et al.*, 2011), devido a sua alta toxicidade, exigindo cuidados na manipulação e no descarte dos resíduos de análise, e devido a sua baixa estabilidade mecânica que complica o uso em sistemas em fluxo e em dispositivos portáteis (SOUZA *et al.*, 2011; YOSYPCHUK; BAREK, 2009). Essas limitações têm motivado o desenvolvimento de materiais capazes de substituir com a mesma eficácia os eletrodos de mercúrio, porém sem causar riscos à saúde e ao meio ambiente.

Nesse contexto, os eletrodos sólidos de amálgama (SAE, acrônimo do inglês *Solid Amalgam Electrode*), em muitos casos, têm substituído com sucesso os eletrodos de mercúrio. Os SAEs possuem características eletroquímicas similares às dos eletrodos de mercúrio com as vantagens de terem baixa toxicidade e uma boa estabilidade mecânica (YOSYPCHUK; NOVOTNÝ, 2002). O uso de SAE em

eletroanalítica teve um crescimento intenso a partir do ano de 2000 a partir dos trabalhos desenvolvidos por Mikkelsen e Schroder (2000) e por Novotny e Yosypchuk (2000) que propuseram, respectivamente, o uso de amálgama dentário e amálgama de prata como eletrodos para determinação de metais pesados (SOUZA *et al.*, 2011; YOSYPCHUK *et al.*, 2012).

Os SAEs são preparados pela mistura do mercúrio com outro metal que pode ser feita por dois tipos de processos. Um dos processos é a amalgamação natural que é feita pela imersão de uma das extremidades de um tubo de vidro ou plástico de 0,1 a 0,8 mm de diâmetro interno, contendo 5 a 6 mm de “recheio” compacto de um pó metálico fino ($< 50 \mu\text{m}$), em um recipiente contendo cerca de 1,0 mL de mercúrio (YOSYPCHUK; BAREK, 2009; YOSYPCHUK; NOVOTNÝ, 2002). O sistema é deixado em repouso até o mercúrio penetrar entre as partículas do pó metálico e formar uma fase sólida e compacta. O tempo de repouso vai depender do tipo de metal empregado, podendo levar alguns minutos no caso da prata ou até meses no caso do cobre (SOUZA *et al.*, 2011).

A amalgamação natural é interessante no preparo de eletrodos sólidos de amálgamas de cobre, pois há uma minimização da formação de óxidos de cobre e a consequente passivação do eletrodo. Já para o preparo de eletrodos sólidos de amálgama de prata não é interessante porque normalmente é obtido, pela dificuldade na compactação do pó de prata, eletrodo com poros na sua estrutura (SOUZA *et al.*, 2011).

Outro processo é a amalgamação mecânica que é similar ao realizado em clínica odontológica, onde uma massa do pó de um metal é misturada com uma massa de mercúrio. A homogeneização é feita pela mistura mecânica em gral e pistilo do pó metálico com o mercúrio, a pasta formada é inserida e compactada em um tubo de vidro (SOUZA *et al.*, 2011).

A vantagem do preparo de eletrodos sólidos de amálgama pelo processo mecânico é a possibilidade do controle das proporções entre metal e mercúrio, produzindo eletrodos estáveis, com propriedades mecânicas e eletroquímicas que não variam ao longo de dois anos de usos diários. Além disso, o eletrodo formado não é tóxico em função da ausência de mercúrio líquido (SOUZA *et al.*, 2011).

Os metais utilizados, geralmente, na preparação das amálgamas são prata, ouro e irídio que são eletroquimicamente menos ativos que o mercúrio, e produzem eletrodos com propriedades eletroquímicas semelhantes aos eletrodos de mercúrio. Também são utilizados outros metais mais ativos como cobre, bismuto e cádmio que produzem eletrodos com características específicas, no qual o analito de interesse interage com metal empregado na construção do eletrodo. Os eletrodos sólidos de amálgama são representados pela sigla MeSAE, onde Me é o metal empregado na amalgamação (SOUZA *et al.*, 2011; YOSYPCHUK; BAREK, 2009; YOSYPCHUK; NOVOTNÝ, 2002).

A prata é o metal mais frequentemente empregado no preparo de eletrodos sólidos de amálgama. Os eletrodos sólidos de amálgama de prata (AgSAE, acrônimo do inglês *Ag Solid Amalgam Electrode*) possui superfície homogênea e de fácil renovação com polimento mecânico. A superfície do AgSAE é mais homogênea do que os eletrodos de amálgama feitos com Pt ou Ir, é quimicamente estável em soluções comumente utilizadas como eletrólito e não oxida com o ar (SOUZA; MASCARO; FATIBELLO-FILHO, 2011; YOSYPCHUK; NOVOTNÝ, 2002).

Amálgamas contendo acima de 15% em massa de prata já são sólidas (YOSYPCHUK; BAREK, 2009). Souza, Mascaro e Fatibello-Filho (2011) estudaram a resposta eletroquímica de diversos AgSAE's construídos com diferentes proporções em massa de prata e mercúrio. Os autores verificaram que o AgSAE construído com a proporção em massa de 30% de Ag e 70% de Hg possui uma melhor aplicabilidade analítica, em relação as outras proporções estudadas, por ter apresentado uma menor resistência a transferência de carga através da interface eletrodo/solução e uma maior área eletroativa.

Na literatura são reportadas diversas aplicações para o AgSAE na determinação de compostos orgânicos (FISCHER *et al.*, 2007; HORAKOVA *et al.*, 2015; SAMIEC; NAVRÁTILOVÁ, 2014; ŠELEŠOVSKÁ *et al.*, 2012; WIRZAL *et al.*, 2015), pesticidas (BANDŽUCHOVÁ *et al.*, 2013; BAREK *et al.*, 2011; CHORTI *et al.*, 2014; JANÍKOVÁ-BANDŽUCHOVÁ *et al.*, 2015) e mais frequentemente na determinação de metais pesados (ČÍŽKOVÁ *et al.*, 2007; YOSYPCHUK; NOVOTNY, 1997) e em todos os trabalhos apresentados é observado que o AgSAE possui reprodutibilidade e sensibilidade satisfatória, sendo uma ferramenta poderosa para

análises químicas e o torna um potencial substituto do eletrodo de mercúrio para determinação de uma ampla variedade de espécies químicas.

2.5 ELETRODOS DE FILMES METÁLICOS.

Nos últimos anos, o desenvolvimento de eletrodos baseados em filmes de materiais condutores tem sido crescente e este tipo de sensor tem se tornado cada vez mais importante em diversos ensaios eletroquímicos. No caso dos eletrodos de filme metálicos os metais mais amplamente empregados são de Pt, Au e Hg. Sendo os dois primeiros metais utilizados na determinação de espécies que ocorrem em intervalos de potenciais anódicos e o último na determinação em potenciais catódicos como no caso da determinação de metais pesados.

O uso de filmes como eletrodos torna possível inúmeras experiências que seriam difíceis ou impraticáveis de serem implementadas com eletrodos sólidos convencionais. Uma notável aplicação de eletrodos de filmes condutores em ensaios eletroquímicos é no desenvolvimento de experimentos espectro eletroquímicos no qual um feixe luz passa através de um eletrodo de filme opticamente transparentes (KAIM; FIEDLER, 2009). No entanto, uma variedade cada vez maior de aplicações de eletrodos de filme condutores, que dependem das propriedades do filme e de condições experimentais específicas, pode ser encontrada na literatura.

Uma condição experimental que comumente é levada em consideração, em particular, ao se optar pelo uso de eletrodos de filme metálico é o custo do metal utilizado. Devido às pequenas quantidades de metais necessárias para formar o filme, os eletrodos de filme metálico são economicamente viáveis, principalmente quando o metal utilizado é muito caro. Por exemplo, um eletrodo de platina com espessura de 300 nm e área da secção transversal de 1 cm² contém cerca de 640 µg de Pt, enquanto um eletrodo sólido de 7,9 cm com a mesma área possui 330 vezes mais platina (KISSINGER; HEINEMAN, 1996).

Angnes *et al.* (2000) propuseram o uso de CDs (*compact discs*) graváveis que possuem um filme de ouro de espessura nanométrica (50-100 nm), na fabricação de eletrodos de baixo custo, em substituição aos eletrodos convencionais de ouro. Os autores denominaram o eletrodo de *CDtrodes* e, devido à performance apresentada,

muitos outros trabalhos com diversas aplicações para esse tipo de eletrodo são reportados na literatura (DANIEL; GUTZ, 2003; HONEYCHURCH, 2013; KIRKPATRICK; ANTWI; MARTIN, 2010).

No caso dos eletrodos de filme de mercúrio (MFE) não é o custo que é levado em conta, mas a toxidez do mercúrio e as propriedades mecânicas do eletrodo. Os MFEs podem ser de tamanho relativamente pequeno, são mais estáveis que as gotas de mercúrio, podem ser aplicados em diferentes sistemas eletroquímicos (e.g. sistemas em fluxo) e também podem ser feitos em diferentes configurações (e.g. eletrodos rotativos) (ECONOMOU; FIELDEN, 2003). Os MFEs são mais robustos que os eletrodos de mercúrio convencionais e na literatura são reportados diversos usos desse tipo de eletrodo. Contudo, são mais frequentemente empregados na determinação de metais pesados por voltametria de redissolução anódica (ECONOMOU; FIELDEN, 2003).

Dos eletrodos de filme metálico, o MFE foi um dos primeiros e o mais extensivamente utilizado em eletroanalítica (JOVANOVSKI; HRASTNIK; HOČEVAR, 2015). Entretanto, mesmo contendo quantidades mínimas de mercúrio, os MFEs ainda apresentam toxidez. Devido a toxidez do mercúrio, WANG *et al.* (2000) propuseram um eletrodo de filme de bismuto (BiFE, acrônimo do inglês *Bismuth Film Electrode*) como uma alternativa para os MFEs. O bismuto não é tóxico e, além disso, as propriedades analíticas dos BiFEs em análises voltamétricas são comparáveis às atribuídas ao MFEs. Isso porque o sobrepotencial de redução do hidrogênio no bismuto também é alto e forma com os metais pesados ligas análogas às amálgamas formadas com o mercúrio (ECONOMOU, 2005).

Uma desvantagem do BiFE em comparação com MFE é uma menor janela de potencial útil, uma vez que o bismuto é mais facilmente oxidado que o mercúrio. Apesar do BiFE ter um limite anódico menor que o MFE, devido à oxidação do bismuto, entretanto, o limite catódico é praticamente o mesmo porque o sobrepotencial de redução do hidrogênio é semelhante em ambos os eletrodos (HUTTON *et al.*, 2001; WANG *et al.*, 2000). Todavia, o limite catódico do BiFE é fortemente dependente do pH da solução analítica, apresentando um maior intervalo catódico em soluções alcalinas e um menor intervalo catódico em soluções ácidas

(ECONOMOU, 2005) . Dependendo da acidez do meio e do potencial de redução do analito torna-se inviável o uso de eletrodos de filme de bismuto.

Os BiFEs são aplicados na determinação de diversos compostos orgânicos (LEZI *et al.*, 2012), no entanto, são mais vastamente aplicados na determinação de Cd^{2+} , Zn^{+} , Tl^{+} e Pb^{2+} por técnicas de voltametria com redissolução anódica em diversas matrizes (REHACEK *et al.*, 2008).

Mais recentemente que o BiFE, tem sido reportado na literatura o uso de eletrodos de filme de antimônio (SbFE, acrônimo do inglês *Antimony Film Electrode*) e eletrodos de filme de estanho (SnFE, acrônimo do inglês *Tin Film Electrode*) em substituição aos MFEs (BOBROWSKI; PUTEK; ZARĘBSKI, 2012; CZOP; ECONOMOU; BOBROWSKI, 2011; HOCEVAR *et al.*, 2007; SOSA *et al.*, 2015; TESAROVA *et al.*, 2009; ZHU; LI; LUO, 2007). Os SbFE demonstraram um desempenho analítico semelhante aos BiFEs, porém possuem a vantagem de poder ser utilizados em meios fortemente ácidos ($\text{pH} < 2$).

Outros eletrodos de filme metálicos também são relatados na literatura. Korolczuk *et al.* (2005) desenvolveram um eletrodo de filme de chumbo depositado *in situ* em eletrodo de carbono vítreo e aplicaram na determinação de Ni^{2+} e Co^{2+} em materiais certificados de água da chuva e folhas de chá. Jovanovski *et al.* (2015) desenvolveram um eletrodo de filme de cobre depositado *in situ* em eletrodo de carbono vítreo para determinação de traços de Hg^{2+} e Pb^{2+} .

Filmes de metal podem ser preparados por numerosos métodos de deposição, entre estes, estão a deposição química do metal sobre o substrato desejado, evaporação e pulverização sob vácuo (*sputtering*) e eletrodeposição sobre um substrato condutor. Os métodos químicos para deposição de filmes metálicos não fornecem filmes puros e reprodutíveis e por isso não são muito utilizados (KISSINGER; HEINEMAN, 1996).

A pulverização a vácuo e a eletrodeposição são os métodos de deposição mais utilizados. Os métodos de pulverização a vácuo não necessitam de substrato condutor e fornecem filmes mais homogêneos e finos, porém necessita de uma instrumentação específica para produção dos eletrodos. A eletrodeposição em condições experimentais controladas também pode fornecer filmes finos e homogêneos e acaba sendo em muitos casos mais viável por utilizar, em geral, a

mesma instrumentação utilizada nas medidas analíticas (KISSINGER; HEINEMAN, 1996).

A *priori*, qualquer substrato condutor pode ser utilizado para se fazer a eletrodeposição do filme metálico, no entanto, os eletrodos de carbono são os mais extensivamente utilizados como substrato condutor devido à sua inércia química, larga faixa útil de potencial, baixa corrente residual, baixo custo, ampla disponibilidade e facilidade de polimento (ECONOMOU; FIELDEN, 2003). No entanto, outros eletrodos podem ser utilizados para deposição do filme metálico dependendo do interesse analítico.

Deýlová *et al.* (2012) desenvolveram um novo eletrodo de filme de bismuto preparado por electrodeposição de bismuto sobre um substrato de amálgama de prata sólida (BiF-AgSAE) para a determinação voltamétrica de substâncias orgânicas redutíveis. Os autores fizeram estudos comparativos, na determinação de 5-nitrobenzimidazole, do BiF-AgSAE com eletrodos de filme de bismuto depositado em carbono vítreo (BiF-GCE) e com eletrodos de filme de bismuto depositado em eletrodo de ouro (BiF-AuE). No estudo comparativo, o BiF-AgSAE apresentou uma melhor sensibilidade do que os eletrodos BiF-GCE e BiF-AuE e uma reprodutibilidade melhor do que o BiF-GCE.

As propriedades do substrato não só vão influenciar na sensibilidade do filme metálico, mas também no valor do sobrepotencial de redução do hidrogênio. Segundo Tian *et al.* (2012) pouco esforço tem sido feito para desenvolver substratos que melhorem o valor do sobrepotencial de redução de hidrogênio nos eletrodos de filme de bismuto e possibilite uma maior janela catódica. Esses pesquisadores prepararam eletrodos de filme de bismuto depositado em pasta de carbono modificada com dioctil ftalato e obtiveram para esse tipo de eletrodo um sobrepotencial de redução de hidrogênio de -1,48 V em pH 4,8, valor mais alto do que os encontrados em eletrodos de filme de bismuto depositado em outros tipos de substrato.

Existem dois métodos convencionais de eletrodeposição de filmes metálicos sobre a superfície do substrato condutor. Uma é a deposição *ex situ* onde o depósito do metal é feita antes da análise, em uma etapa de preparo do eletrodo (ECONOMOU; FIELDEN, 2003). A deposição *ex situ* normalmente é realizada sob

regime de convecção forçada (rotação do eletrodo ou agitação), aplicando-se um potencial negativo ($\sim 1,2V$) no substrato condutor (eletrodo secundário) durante alguns minutos em uma solução contendo os íons do metal a ser depositado. Na deposição *in situ*, os íons do metal são adicionados diretamente na solução da amostra e o filme metálico é depositado na superfície do eletrodo secundário durante a análise (ECONOMOU, 2005; ECONOMOU; FIELDEN, 2003).

A escolha do melhor método de eletrodeposição vai depender das condições experimentais. A deposição *in situ* é mais conveniente do que a deposição *ex situ* porque abrevia o procedimento experimental. Porém, normalmente não é possível de ser utilizada em meio alcalino porque o íon metálico pode sofrer hidrólise e prejudicar o processo de deposição (ECONOMOU, 2005; ECONOMOU; FIELDEN, 2003).

2.6 INTERAÇÃO ENTRE O PALÁDIO E ÍONS DE METAIS PESADOS

O paládio é um metal do grupo da platina, foi descoberto por William Wollaston em 1803 e recebeu esse nome em homenagem ao asteroide Pallas que havia sido descoberto pouco tempo antes. Normalmente é encontrado na natureza associado com o Pt, Rh, Ru, Ir e Os. O paládio metálico é um sólido com estrutura cristalina cúbica de face centrada, é considerado um metal nobre e de difícil oxidação (UMEMURA *et al.*, 2015).

O paládio e seus compostos possuem toxicidade negligenciável e seus principais usos são na produção de componentes para indústria eletrônica, na produção de materiais odontológicos e na produção de catalisadores para indústria química e automobilística (UMEMURA *et al.*, 2015). A metade da demanda mundial de paládio é para o uso como conversores catalíticos em veículos automotores, a fim de, diminuir a emissão de gases tóxicos (SILVA; GUERRA, 2011).

As propriedades catalíticas do paládio são notáveis e bastante relatadas na literatura. O paládio oferece propriedades únicas, devido à sua capacidade para adsorver hidrogênio na sua superfície e de absorver grandes quantidades de hidrogênio na sua estrutura (ALBERS; PIETSCH; PARKER, 2001). Em temperatura

ambiente o paládio metálico tem a capacidade de absorver hidrogênio gasoso em até 900 vezes o seu volume (SILVA; GUERRA, 2011).

O paládio possui alta atividade catalítica e comportamento eletroquímico parecido com a platina (SCHOLZ, 2009). Devido à presença de correntes de absorção, adsorção e dessorção de hidrogênio em potenciais positivos aliado ao baixo valor de sobrepotencial de redução de hidrogênio, os eletrodos de paládio tem aplicações eletroanalíticas mais restritas, sendo mais extensivamente utilizados em processos eletrocatalíticos (BOLZA, 1995). Contudo, a absorção de hidrogênio em eletrodos de paládio é afetada pelo pré-tratamento realizado no eletrodo e pela composição do eletrólito utilizado (HORKANS, 1986).

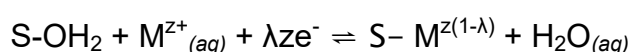
Não há registro na literatura do uso de eletrodos de paládio na determinação de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Tl^+ , muito provavelmente devido ao baixo valor do sobrepotencial de redução do hidrogênio e à dificuldade do uso desse eletrodo em janela catódica pela alta taxa de evolução de hidrogênio gasoso. Toda via, é bastante reportada na literatura a capacidade que metais como o Pb^{2+} , Cd^{2+} e Hg^{2+} , mesmo em concentrações muito baixas e em temperatura ambiente, possuem de inibir a atividade catalítica do paládio nas reações de hidrogenação em fase líquida. No entanto, as interações entre o paládio metálico e os íons de metais pesados, em algumas reações de síntese orgânicas, melhoram a atividade catalítica do paládio (e.g. catalisadores de Lindlar) (BODNAR; MALLAT; BAIKER, 1994).

A forte interação entre o Pb^{2+} e paládio metálico, por exemplo, foi explorado por Tsujino *et al.* (1992) para modificar as propriedades catalíticas do paládio em reações de oxidação, em meio aquoso, do propileno glicol e do ácido láctico para o ácido pirúvico. Esses pesquisadores fizeram a adsorção do Pb^{2+} no catalisador Pd/C, submetendo 6,315 g de um catalisador comercial de paládio suportado em carbono em soluções aquosas de acetato de chumbo, durante 2 h em sistema de refluxo a 90° C. Depois o catalisador foi filtrado e lavado. Eles verificaram nos estudos de adsorção que, nas quantidades de Pb^{2+} na razão (átomo/átomo) Pb/Pd < ou =1, houve a adsorção total do íon Pb^{2+} no catalisador. Os autores verificaram, também, por análise de Difração de Raios-X (DRX), em amostras de catalisador com íons Pb^{2+} adsorvidos nas razões Pb/Pd=0,3 e Pb/Pd=1, a formação, em ambos os casos, de ligações intermetálicas Pb-Pd.

O mecanismo de envenenamento ou promoção catalítica do paládio por íons de metais pesados ainda não é muito bem conhecido (MALLÁT; PETRÓ, 1990). Entretanto, alguns autores supõem que a inibição catalítica ocorre porque esses íons formam ligações muito fortes com o paládio, sugerindo que os íons dos metais pesados (e.g. Pb^{2+} , Cd^{2+} , Tl^+ , Cu^{2+} e Hg^{2+}) são reduzidos na superfície do paládio e são depositados na forma metálica (BODNAR; MALLAT; BAIKER, 1994; MALLÁT *et al.*, 1991). Nesse caso, o catalisador de paládio se comporta como eletrodo e os íons dos metais pesados são depositados em sua superfície pelo fenômeno de deposição em regime de subpotencial (MALLÁT; PETRÓ, 1990).

O fenômeno de deposição em regime de subpotencial é resultado de uma forte interação entre o íon metálico com a superfície do substrato metálico. A deposição em regime de subpotencial é reversível e está relacionada com a formação de monocamadas ou submonocamadas de íons metálicos (M^{z+}) adsorvidos (ad-átomos) na superfície de um substrato (S) diferente do metal que é depositado. A adsorção de M^{z+} em S ocorre em potenciais mais positivos do que aquele relacionado com o equilíbrio M^{z+}/M (potencial de Nernst). Essa aparente violação da lei de Nernst tem como explicação o fato da energia da ligação entre o átomo adsorvido e o substrato ($\text{S} - \text{M}^{z+}_{\text{ads}}$) ser maior do que a energia de ligação entre um átomo depositado em uma superfície do próprio metal ($\text{M} - \text{M}^{z+}_{\text{ads}}$) (LORENZ *et al.*, 1974; SANTOS *et al.*, 2000).

Na deposição em regime de subpotencial os íons solvatados ($\text{M}^{z+}_{\text{solv}}$) migram do seio da solução para a interface eletrodo/eletrólito, onde ocorre a formação de ad-átomos ($\text{M}^{z+}_{\text{ads}}$) na superfície do eletrodo e lá ficam parcialmente dessolvatados na parte interna da dupla camada elétrica. Simultaneamente, as espécies adsorvidas M^{z+} podem interagir com os elétrons da interface, podendo levar a um parcial ou total descarregamento da espécie e posteriormente a ligação entre o metal e o substrato (LORENZ *et al.*, 1974; SANTOS *et al.*, 2000)



Onde λ é o coeficiente de transferência parcial de carga e $z(1-\lambda)$ é o número de carga parcial. Se λ é igual a 0, a ligação do ad-átomo com o substrato é

puramente iônica; se λ for se aproximando de 1, a ligação vai assumindo um caráter covalente até o caso limite que é a ligação metal-metal.

Mallát *et al.* (1991) chamaram a atenção de que, no envenenamento em temperatura ambiente dos catalisadores de paládio com metais pesados ocorre a formação de grandes quantidades de metais pesados ligados ao paládio. Apesar de ser possível a partir dos ad-átomos a formação de grandes quantidades de metais ligados ao substrato, principalmente se o substrato for formado por partículas muito pequenas, no caso especificamente do paládio os estudos realizados por Mallát *et al.* (1991) apontam que essa não deve ser a única explicação. Os autores ressaltam ainda que, a interação entre os íons de metais pesados com o paládio ocorre em um sistema Pd-H e as interações entre os íons e esse sistema ainda não são bem conhecidos.

CAPÍTULO III.

3. DESENVOLVIMENTO DE ELETRODO DE FILME DE PALÁDIO PARA DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE TÁLIO E CHUMBO POR VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA COM PULSO DIFERENCIAL.

3.1 INTRODUÇÃO

Os metais pesados têm sido extensivamente utilizados nas indústrias dos mais diversos segmentos, estando presentes em vários produtos e tecnologias, tais como, circuitos eletrônicos, baterias, vidros, tintas, e defensivos agrícolas (DURUIBE; OGWUEGBU; EGWURUGWU, 2007). Entretanto, a exposição aos metais pesados representa uma das principais ameaças à saúde humana e ao meio ambiente. Por isso, esses metais são extensivamente estudados, seus efeitos à saúde humana são frequentemente revisados pela comunidade científica e seus níveis de concentração no meio ambiente são regulamentados por agências de governo em todo o mundo (JÄRUP, 2003). Dentre todos os metais pesados, o chumbo (Pb), cádmio(Cd), mercúrio (Hg) e arsênio (As) são considerados, mesmo em concentrações muito baixas, as principais ameaças à saúde humana devido os altos índices de contaminação por esses metais (JÄRUP, 2003).

Em vista da alta toxicidade dos metais pesados, vários métodos analíticos foram desenvolvidos para determinação dessas espécies químicas em diversas matrizes (AKAN *et al.*, 2014; ARAGAY; PONS; MERKOÇI, 2011; CHUANUWATANAKUL *et al.*, 2008; ZIMMERMAN; WEINDORF, 2010). Dentre as mais variadas técnicas analíticas, a voltametria de redissolução anódica é considerada uma das ferramentas mais poderosas na determinação de traços e ultra traços de metais pesados (ARAGAY; PONS; MERKOÇI, 2011; BARÓN-JAIMEZ; JOYA; BARBA-ORTEGA, 2013; NIU *et al.*, 2013).

A alta sensibilidade da voltametria de redissolução anódica é atribuída à associação de uma etapa de pré-concentração do analito, na superfície do eletrodo de trabalho, com a etapa da medida do sinal analítico na redissolução do analito.

Porém, o desempenho das técnicas voltamétricas está relacionado, além de outros parâmetros, sobretudo à escolha adequada do eletrodo de trabalho (WANG, 2006).

Os eletrodos de mercúrio (e.g. eletrodo de mercúrio gotejante (DME) e eletrodo de filmes de mercúrio (MFE)) foram os mais extensivamente empregados na determinação de metais pesados por voltametria de redissolução anódica (WANG, 2006). As principais vantagens do uso dos eletrodos de mercúrio são: possibilidade de renovação da sua superfície pela renovação da gota, facilidade que o mercúrio tem de formar amálgamas com os metais pesados e ampla janela catódica, devido ao elevado sobrepotencial de redução de hidrogênio (SCHOLZ, 2009; WANG, 2006).

Em função dos efeitos tóxicos do mercúrio, os eletrodos de filme de bismuto (BiFE) (NUNES; FARIA, 2008; REHACEK *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2000) têm sido empregados como a mais promissora alternativa aos eletrodos de mercúrio. As propriedades dos BiFEs em análises voltamétricas são comparáveis às atribuídas aos MFEs, isto porque, o sobrepotencial de redução do hidrogênio no bismuto também é muito negativo e forma com os metais pesados ligas análogas às amálgamas formadas com o mercúrio (ECONOMOU, 2005). Entretanto, a janela de trabalho do BiFE na região catódica é bastante dependente do pH da solução, apresentando um maior intervalo catódico em soluções alcalinas e grandes limitações quando utilizados em soluções ácidas (ECONOMOU, 2005). Dependendo da acidez do meio e do potencial de redução do analito, torna-se inviável o uso de BiFE na determinação de metais pesados.

Mais recentemente que o BiFE, tem sido reportado na literatura o uso de SbFE e SnFE na determinação de metais pesados, em substituição aos MFEs (HOCEVAR *et al.*, 2007; TESAROVA *et al.*, 2009; ZHU; LI; LUO, 2007). Os SbFEs demonstraram um desempenho analítico semelhante aos BiFEs, porém, em comparação, possuem a vantagem de serem utilizados em meios fortemente ácidos ($\text{pH} < 2$) e também apresentam uma janela útil de potencial mais ampla (SEBEZ *et al.*, 2013; SOSA *et al.*, 2015).

Em buscas nas bases de dados como a *Web of Science* e *Scopus*, até 2017 não foi encontrado relatos do uso de eletrodos de filme de paládio na determinação de Ti^+ e Pb^{2+} . Porém, é bastante reportada na literatura que, mesmo em

concentrações muito baixas e em temperatura ambiente, os íons de metais pesados possuem uma grande capacidade de alterar a atividade catalítica do paládio. O mecanismo de envenenamento ou promoção catalítica do paládio por íons de metais pesados ainda não é muito bem conhecido (MALLÁT; PETRÓ, 1990). Contudo, alguns autores supõem que a inibição catalítica ocorre porque esses íons formam ligações muito fortes com o paládio, sugerindo que os íons dos metais pesados (e.g. Pb^{2+} , Cd^{2+} , Tl^+ , Cu^{2+} e Hg^{2+}) são reduzidos na superfície do paládio e são depositados reversivelmente pelo fenômeno de deposição em regime de subpotencial (MALLÁT *et al.*, 1991; SCAROS; PRUNIER, 1994).

O paládio é um metal com alta atividade catalítica, não é tóxico e possui propriedades eletroquímicas parecidas com a da platina (SCHOLZ, 2009; UMEMURA *et al.*, 2015). São poucas as aplicações dos eletrodos de paládio em trabalhos eletroanalíticos, sendo mais extensivamente utilizados em processos electrocatalíticos. Essa limitação se deve, muito provavelmente, à presença de correntes de absorção, adsorção e dessorção de hidrogênio em potenciais anódicos, ao baixo valor do sobrepotencial de redução do hidrogênio em potenciais catódicos e à alta taxa de desprendimento de hidrogênio gasoso na superfície do eletrodo, fatores que podem interferir no sinal analítico (BOLZA, 1995). Entretanto, tem sido reportado em alguns trabalhos, o uso de eletrodos de paládio na determinação de algumas espécies orgânicas (ENSAFI *et al.*, 2015; MUKDASAI *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2013) e inorgânicas (PHAM *et al.*, 2014; SHAO; XING; LIU, 1994).

Nesse trabalho, inicialmente foi realizada a caracterização eletroquímica de diferentes tipos de eletrodos de filme de paládio (PdFE) e avaliado a resposta eletroanalítica para os metais Tl^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} . Como aplicação eletroanalítica, empregando a técnica de voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial, foram realizadas a determinação sequencial de Tl^+ e Pb^{2+} em amostras de água de rio, coletadas a jusante de uma reserva de tálcio localizada na região Oeste da Bahia.

3.2 EXPERIMENTAL

3.2.1 Preparo de soluções e Reagentes

As soluções de trabalho contendo os íons Tl^+ , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pd^{2+} foram preparadas por diluições de soluções padrões contendo 1000 mg L^{-1} dos respectivos íons. Utilizou-se soluções padrões com certificado da Merck Millipore (Certipur®), preparadas a partir de sais de nitratos diluídos em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 .

A solução de paládio $20,0 \text{ mg L}^{-1}$ para deposição *ex situ* do filme foi preparada diluindo-se $500 \mu\text{L}$ de solução padrão de Pd^{2+} a 1000 mg L^{-1} em um balão volumétrico de 25 mL , completando-se o volume com uma solução $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . A solução de deposição do filme pode ser utilizada diversas vezes, sendo descartada quando houver o desaparecimento da coloração amarelada.

Também, foram preparadas as seguintes soluções: $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2SO_4 ; $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de HCl ; $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de HNO_3 ; $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 ; $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl ; $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 e $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $EDTA$. Todas as soluções utilizadas nesse trabalho foram preparadas com reagentes de qualidade analítica e com água ultrapura, obtida através de um sistema de purificação de água Mill-Q, modelo Direct-Q® da Merck MilliPore.

3.2.2 Equipamentos

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato portátil modelo $\mu\text{STAT 400}$ da DropSens acoplado a um computador portátil gerenciado pelo *software* DropView 2.9 (Figura 8). Foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, com capacidade de 25 mL . Foi empregado como eletrodo de referência o eletrodo de $Ag/AgCl$ ($KCl 3,0 \text{ mol L}^{-1}$), o eletrodo auxiliar foi de aço inoxidável e como eletrodo de trabalho foi o filme de paládio depositado em eletrodo sólido de amálgama de prata ($AgSAE$). Também foi avaliada a possibilidade de utilizar como eletrodos de trabalho filmes de paládio depositados no eletrodo de pasta de carbono e no eletrodo de carbono vítreo.

Figura 8 Fotografia do sistema de análise com o potenciostato/galvanostato portátil.



Fonte: Acervo pessoal

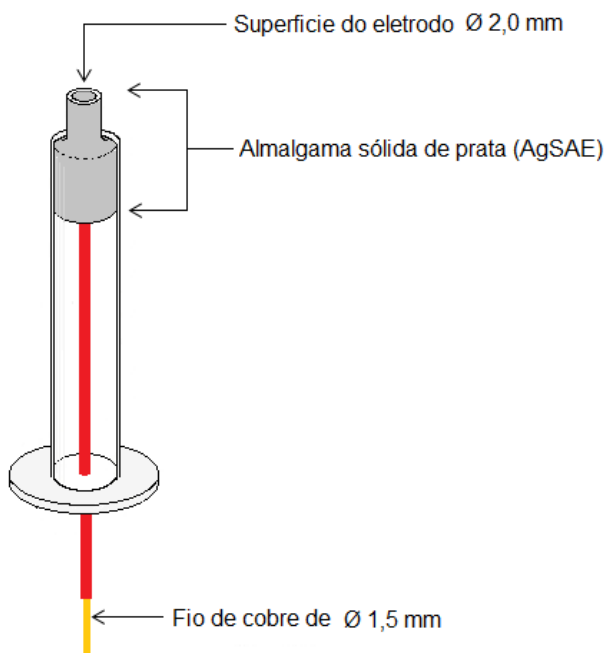
Nas medidas realizadas por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS, acrônimo do inglês *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*) foi empregado um espectrômetro de absorção atômica (AAS) equipado com amostrador automático, da marca Varian, modelo AA 240FS.

3.2.3 Preparo do eletrodo sólido de amálgama de prata

O AgSAE (Figura 9) foi preparado a partir da mistura de prata metálica em pó com mercúrio líquido em uma proporção em massa 33,3/66,6 (Ag/Hg, m/m). Antes do preparo da amálgama, para remoção de possíveis impurezas e óxidos na superfície da prata, foi realizada a limpeza da prata com ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, ácido nítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e água ultrapura, depois seca em estufa a 110°C durante 2 horas e resfriada à temperatura ambiente em dessecador. A amálgama foi preparada pela mistura mecânica, utilizando um gral e pistilo de ágata, de uma massa contendo 0,50 g de Ag e 1,00 g de Hg. A pasta de amálgama foi inserida em seringa hipodérmica de 1,00 mL e compactada com auxílio de um pistão metálico. O contato elétrico foi estabelecido com fio rígido de cobre com secção de 1,5 mm. O eletrodo permaneceu em repouso por 24 horas para a cura (endurecimento) da amálgama. Após a cura, o eletrodo foi lixado com lixa d'água de 600, 1600 e polido

com sucessivas fricções em papel sulfite A4 75 g/ m² até apresentar superfície espelhada.

Figura 9 Esquema do eletrodo sólido de amálgama de prata



Fonte: Elaborada pelo autor

3.2.4 Preparo do eletrodo de filme de paládio.

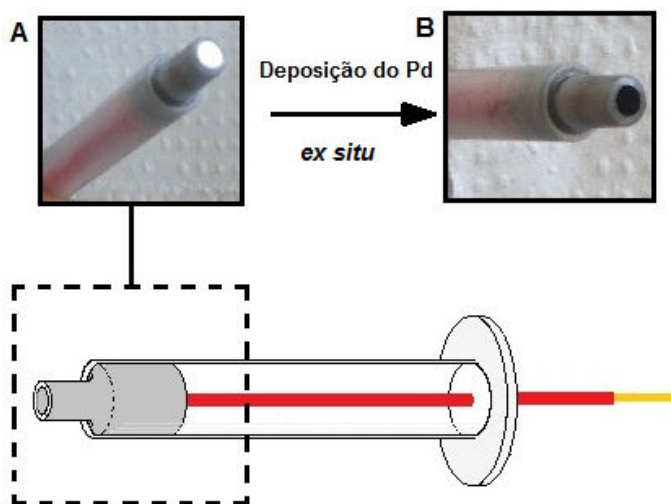
O filme de paládio foi depositado eletroquimicamente na superfície do AgSAE, do eletrodo de pasta de carbono e do eletrodo de carbono vítreo. Antes da deposição do filme de paládio, as superfícies dos eletrodos, utilizados como substrato, foram polidas e depois lavadas com água ultrapura. As superfícies do AgSAE (Figura 10 A) e do eletrodo de pasta de carbono foram polidas com lixa 1600 e depois com sucessivas fricções da superfície em papel sulfite A4 75 g/ m². A superfície do eletrodo de carbono vítreo foi polida com pasta de alumina 0,05 µm.

O filme de paládio foi depositado eletroquimicamente de dois modos diferentes: *in situ*, na qual o paládio é adicionado na solução a ser analisada e deposita-se na superfície do eletrodo junto com a espécie de interesse analítico; a outra forma, *ex situ*, o paládio é depositado na superfície do eletrodo em uma

solução à parte (solução de deposição) antes do eletrodo ser aplicado na solução a ser analisada.

Na deposição *in situ* adicionou-se à solução de análise uma alíquota do padrão de Pd^{2+} , de modo que a concentração desse íon em solução fosse de $4,0 \text{ mg L}^{-1}$. A deposição foi realizada através da aplicação de um potencial constante de $-1,2 \text{ V}$ durante o tempo de 300 s . No caso da deposição *ex situ*, foi preparada uma solução de deposição contendo 20 mg L^{-1} de Pd^{2+} em $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Na deposição *ex situ* do filme de paládio, para garantir a formação de um filme homogêneo do negro de paládio (partículas finamente divididas), conforme mostrado na Figura 10 B, foi aplicado um potencial de $-1,2 \text{ V}$ durante 300 s . No processo de deposição *ex situ*, a fim de minimizar a influência do hidrogênio na homogeneidade do filme de paládio, a solução foi agitada vigorosamente utilizando-se agitador magnético.

Figura 10 A) Superfície do AgSAE antes da deposição do Filme de Pd. B) Superfície após deposição do Filme de Pd.



Fonte: Elaborada pelo autor

Utilizando a voltametria cíclica (CV) foi realizada a avaliação da janela útil de potenciais do filme de paládio e a influência do substrato no valor do sobrepotencial de redução do hidrogênio. Nesse estudo, o filme de paládio foi depositado *ex situ* e as medidas realizadas em soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 (pH 6,7) e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de

H₂SO₄. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos realizando-se uma varredura anódica entre os potenciais -2,0 V a +0,4 V na velocidade de 100 mV s⁻¹.

3.2.5 Caracterização do filme de paládio.

A caracterização das propriedades do filme de paládio foi realizada empregando difração de raios x e microscopia de força atômica. A caracterização por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva foi realizada por medidas numa área geométrica de 0,03 m² do filme de paládio depositado no AgSAE.

3.2.5.1 Caracterização físico-química

- Difração de Raios X (DRX)

A caracterização da estrutura cristalina do filme de paládio foi realizada utilizando a técnica de Difração de Raios-X (DRX). Nesse estudo foi utilizado um difratômetro de raios-x da Rigaku modelo Última IV com fonte de radiação CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) gerado a 40 kV e 30 mA. Com o equipamento configurado na geometria de Bragg-Brentano, as medidas de difração de raios-x foram realizadas nos ângulos de varredura (2θ) entre 10° a 90°, em passo de 0,02° e tempo de contagem de 2 segundos por passo. As fases cristalinas da amálgama de prata e do filme de paládio foram identificadas a partir dos difratogramas de raios-x, comparando-os com padrões de difração do banco de dados do *International Center for Diffraction Data (ICDD)/Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS)*.

Na estimativa do tamanho dos cristalitos que estruturam o filme de paládio foi utilizado o método de Debye-Scherrer. Nesse método, para o cálculo do tamanho de cristalito é levado em conta a largura à meia altura do pico de difração mais intenso. O tamanho médio do cristalito no filme de Pd foi calculado utilizando a equação de Debye-Scherre (ALEXANDER; KLUG, 1950; HOLZWARTH; GIBSON, 2011):

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos \theta_{\beta}} \quad \text{Equação 5}$$

Onde D é o tamanho médio do cristalito, k a constante que depende da forma das partículas (0,9 para cristalito com forma esférica), λ o comprimento de onda da radiação ($\text{CuK}\alpha = 0,15406 \text{ nm}$), β a largura a meia altura em radiano do pico principal e θ_β o ângulo de difração do pico principal.

O limite do tamanho de cristalito que pode ser determinado com precisão pelo método de Debye-Scherrer depende do comprimento de onda da radiação emitida pela fonte e da posição angular do pico de difração. Em instrumentos convencionais, quando empregado fonte de $\text{CuK}\alpha$, só é possível determinar com alta precisão tamanhos de partículas de até 90 nm (UVAROV; POPOV, 2013). Em partículas com tamanho superiores a 90nm os picos de difração são muito estreitos tornando difícil a avaliação da largura à meia altura. Por outro lado, nas partículas menores que 0,2 nm, é impossível determinar o tamanho porque os picos de difração são difíceis de serem identificados.

- Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada com Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS)

Na caracterização morfológica e análise da composição elementar do filme de paládio foi utilizada a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada à Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS, acrônimo do inglês *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*). As micrografias e os espectros foram obtidos com um microscópio eletrônico, modelo Quanta 250 (FEI Company) instalado no Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Estadual de Santa Cruz (UESC). O equipamento utilizado possuía além do detector de elétrons secundários, um detector de elétrons retroespalhados (para aprimorar a visualização de microestruturas da amostra) e um detector de raios-X que permite análise elementar por EDS. Nas análises por MEV e EDS, o equipamento operou com tensões de aceleração de elétrons de 15 KV e 20 KV, respectivamente.

- Microscopia de Força Atômica (AFM)

Na caracterização topográfica e determinação da rugosidade do filme de paládio foi utilizada a Microscopia de Força Atômica (AFM, acrônimo do inglês *Atomic Force Microscopy*). A AFM é uma técnica de varredura da superfície de uma amostra por uma sonda, através da qual é obtida imagens topográficas em níveis

atômicos. As imagens são obtidas através da medida das forças de interação entre os átomos da ponta da sonda e da superfície da amostra ao longo da varredura.

A AFM foi desenvolvida por Binnig; Quate e Gerber (1986) com o objetivo de resolver as limitações da espectroscopia de corrente de tunelamento (STM, acrônimo do inglês *Scanning Tunneling Microscopy*) e permitir a medida direta de amostras isolantes. Possui uma série de vantagens quando comparado à microscopia de varredura eletrônica (MEV), tais como: maior resolução, obtenção de imagens em três dimensões, não há necessidade de recobrir a amostra com material condutor, não requer métodos específicos de preparação da amostra e permite a quantificação direta da rugosidade da amostra (PINTO; RAMOS; DA FONSECA FILHO, 2015).

Na obtenção das imagens do filme de paládio por AFM foi feita a varredura da superfície do filme pelo modo de não contato. Para isso, foi utilizado microscópio de força atômica da Shimadzu modelo SPM 9700 situado no Laboratório de Microscopia Eletrônica - LAMUME, do instituto de física da Universidade Federal da Bahia (UFBA).

3.2.5.2 Caracterização eletroquímica

A estimativa da área superficial eletroativa do filme de paládio foi realizada empregando a técnica de voltametria cíclica. As medidas foram realizadas em solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 em presença de oxigênio atmosférico dissolvido. Nesse procedimento a varredura ocorreu na velocidade de 50 mV s^{-1} nos intervalos de potenciais de 0,0 a 1,4 V (sentido anódico).

3.2.6 Otimização das condições experimentais

Os estudos do comportamento eletroquímico do filme de paládio depositado no eletrodo sólido de amálgama de prata (PdF-AgSAE, acrônimo do inglês *Palladium Film Electrode on Ag Solid Amalgam Electrode*) e otimização das condições experimentais foram realizados em solução aquosa de um eletrólito suporte, contendo como íon metálico de teste o Ti^+ na concentração de $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

As medidas foram realizadas e os voltamogramas obtidos utilizando a voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial (DPASV, acrônimo em inglês de *Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry*) na presença de oxigênio dissolvido.

Os parâmetros operacionais utilizados na DPASV para otimização das condições experimentais na etapa de deposição e pré-concentração foram: potencial de deposição de -1,2 V, tempo de pré- concentração de 300 s e tempo de equilíbrio 20 s. Na etapa da redissolução anódica e medida da corrente, realizou-se varredura na faixa de potencial de -1,2 V a -0,2 V, com velocidade de 80 mV s⁻¹, amplitude de pulso de 50 mV e tempo de pulso de 10 ms. Na etapa de condicionamento e “limpeza” do eletrodo foi aplicado um potencial de 0,2 V durante 30 s.

Durante a etapa de pré-concentração, as soluções foram saturadas com oxigênio atmosférico pela agitação por 5 min em agitador magnético, e com o auxílio do oxímetro foi verificado teores de oxigênio próximos de 2,9 mg L⁻¹.

3.2.6.1 *Estudo da influência do tipo de eletrólito*

O estudo do efeito do eletrólito suporte sobre a resposta do eletrodo foi realizado por DPASV. Como eletrólitos suporte foram estudados os seguintes ácidos: HCl, HNO₃ e H₂SO₄, nas concentrações de 1,0 mmol L⁻¹. Também foram avaliadas as soluções de KCl, KNO₃ e K₂SO₄, nas concentrações de 0,1 mol L⁻¹.

3.2.6.2 *Estudo da influência do pH na resposta do eletrodo*

A influência do pH sobre a resposta do eletrodo foi avaliada utilizando a DPASV. As medidas foram realizadas em solução de TI⁺ 100 µg L⁻¹ em K₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹ em diferentes valores de pH, ajustados entre 4,0 a 10,0 com solução de H₂SO₄ e NaOH concentrados.

3.2.6.3 *Estudo do tempo de pré-concentração*

A influência do tempo de pré-concentração na magnitude da corrente de pico foi avaliada realizando medidas numa solução 100 µg L⁻¹ de TI⁺ em 0,1 mol L⁻¹ de

K_2SO_4 após tempos de pré-concentração de 120 s, 180 s, 240 s e 300 s. A pré-concentração foi realizada no potencial de -1,2 V com a solução mantida em agitação.

3.2.7 Otimização dos parâmetros operacionais da DPASV.

Os parâmetros estudados para a técnica de pulso diferencial foram velocidade de varredura, amplitude de pulso e tempo de duração do pulso. Os experimentos foram realizados numa solução $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Tl^+ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 com $\text{pH} = 6,7$. As medidas foram realizadas nas seguintes etapas: 1) condicionamento do eletrodo, no qual foi aplicado um potencial de +0,2 V durante 30 s; 2) pré-concentração do Tl^+ em potencial de -1,2 V durante 300 s; 3) tempo de equilíbrio de 20 s e 4) redissolução anódica e medida da corrente. As etapas 1 e 2 ocorreram sob agitação magnética, enquanto a 3 e 4 com a solução estática.

A otimização dos parâmetros da técnica de DPASV foi realizada de forma univariada, sendo inicialmente avaliada a velocidade de varredura na faixa entre 10 a 100 mV s^{-1} e fixadas a amplitude de pulso em 50 mV e o tempo de pulso em 10 ms. Em seguida, a amplitude de pulso foi avaliada no intervalo entre 10 a 100 mV, enquanto a velocidade de varredura e o tempo de pulso foram fixados em 100 mV s^{-1} e 10 ms. Por fim, avaliou-se o tempo de pulso na faixa entre 10 a 40 ms e foram fixados a velocidade de varredura e a amplitude de pulso em 100 mV s^{-1} e 50 mV, respectivamente.

3.2.8 Procedimento analítico

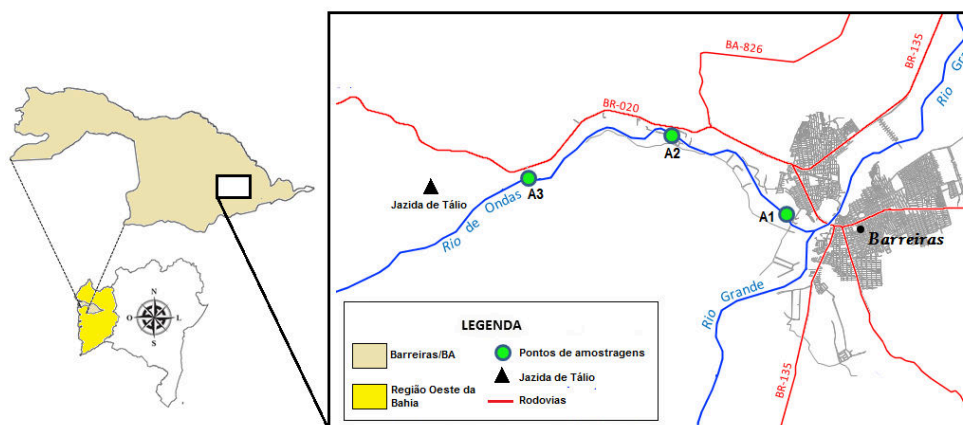
Em béquer de 25 mL, foi adicionada uma alíquota de 25 mL de amostra com pH já ajustado para 4,0 pela adição de gotas de solução de H_2SO_4 concentrado. Depois adicionou-se 0,4356g de K_2SO_4 anidro ao béquer e a dissolução realizada em agitador magnético. No caso da determinação do Tl^+ , também foi adicionado 250 μL de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA. Procedimento similar foi adotado para o branco e para as soluções padrões na construção da curva analítica.

Os teores de oxigênio atmosférico dissolvido nas soluções de análise foram mantidas constantes ($2,9 \text{ mg L}^{-1}$) e a contribuição da corrente de redução do oxigênio nas correntes de pico dos analitos foi devidamente corrigida.

3.2.9 Coleta das amostras de águas naturais da região Oeste da Bahia

As amostras de água do Rio de Ondas, Barreiras-Ba foram coletadas no mês de outubro do ano de 2015, período de seca. Foram coletadas amostras em três pontos do Rio de Ondas (A1, A2 e A3), ao longo do trecho entre a reserva de tálio e o encontro com Rio Grande (Figura 11). O ponto de coleta da amostra A1 possui localização geográfica $12^\circ 08' 49''\text{S}$ e $45^\circ 00' 54''\text{O}$, na região do Rio de Ondas conhecida como “prainha”; O ponto de coleta da amostra A2 possui localização geográfica $12^\circ 07' 13''\text{S}$ e $45^\circ 03' 22''$, na região do Rio de Ondas conhecida como “Cotia”; O ponto de coleta da amostra A3 com localização geográfica $12^\circ 08' 09''\text{S}$ e $45^\circ 06' 23''\text{O}$ é na região conhecida como “Refrigel”.

Figura 11 Mapa da área de estudo com os pontos de amostragem ao longo do rio de ondas e a localização da área da reserva de tálio.



Fonte: Elaborado pelo autor

Também foram coletadas amostras de água no Rio das Fêmeas, na cidade São Desidério-Ba, numa localidade conhecida como Povoado das Perdizes. O ponto de coleta de água no Rio das Fêmeas possui coordenadas geográficas $12^\circ 26' 59.96''\text{S}$ e $45^\circ 19' 15.92''\text{O}$ e situa-se a 700 m de uma mina de manganês que teve suas atividades de mineração encerradas a mais de 20 anos.

As amostras de água para determinação de Ti^+ e Pb^{2+} por DPASV foram mantidas sob-refrigeração a 4°C em frascos de polietileno previamente lavados com solução de HNO_3 10% e água ultrapura. As amostras foram analisadas no mesmo dia da coleta. Parte das amostras de água, destinadas a análise posterior por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS), foram estabilizadas por acidificação a $\text{pH}<2$ com HNO_3 e depois congeladas (CROMPTON, 2015; SPANO *et al.*, 2005; TATSU; TURNER, 2014).

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.3.1 Avaliação da janela útil de potenciais no eletrodo de filme de paládio e a influência do substrato no sobrepotencial de redução do hidrogênio.

As propriedades do substrato exercem influência não somente na sensibilidade do filme metálico, como também, no valor do sobrepotencial de redução do hidrogênio (TIAN *et al.*, 2012). Uma vez que o paládio apresenta um baixo valor para o sobrepotencial de redução de hidrogênio, inicialmente buscou-se estudar a influência do tipo de substrato no valor do sobrepotencial. Nesse estudo o filme de paládio foi depositado *ex situ* e como substrato foram utilizados o eletrodo de amalgama de prata (AgSAE), eletrodos de pasta de carbono e eletrodo de carbono vítreo.

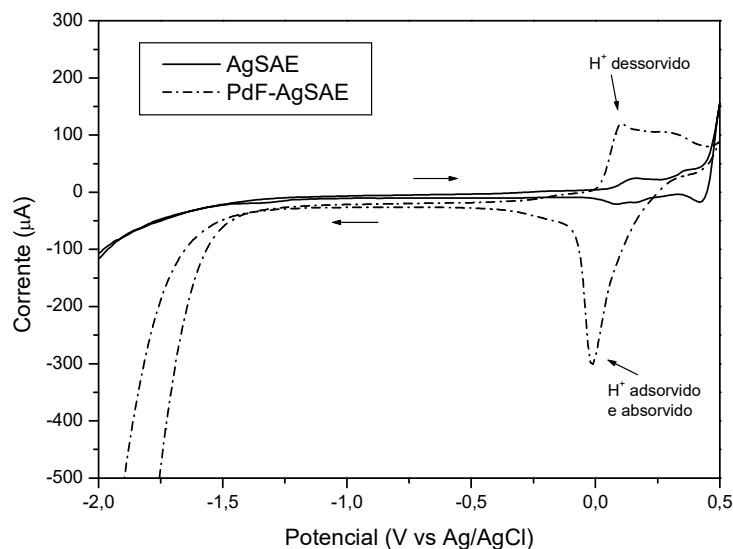
Nas condições experimentais utilizadas nesse trabalho, os filmes de paládio depositados tanto no eletrodo de pasta de carbono quanto no eletrodo de carbono vítreo, apresentaram em soluções eletrolíticas $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 e $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 valores de sobrepotencial de redução de hidrogênio menos negativo que $-0,7\text{V}$ e produção de hidrogênio na superfície do eletrodo. Assim, para os propósitos desse trabalho, tornou-se inviável a utilização do filme de paládio nesses substratos.

Já as medidas, realizadas com o filme de paládio depositado no AgSAE, apresentaram melhores valores para o sobrepotencial de redução do hidrogênio, possibilitando o uso desse eletrodo na janela catódica (entre $-1,5\text{V}$ a $-0,1\text{V}$). Nas medidas realizadas na solução de eletrólito de suporte ácido (H_2SO_4 $0,001 \text{ mol L}^{-1}$) houve a formação de hidrogênio gasoso somente em potenciais mais negativos que

-1,2 V e no eletrólito salino (K_2SO_4 0,1 mol L⁻¹) em potenciais mais negativos que -1,5 V. Esses valores podem ser atribuídos à influência do substrato no filme de paládio e, possivelmente, ao fato da amálgama de prata possuir um valor de sobrepotencial de redução de hidrogênio alto e similar aos demonstrados pelos eletrodos de mercúrio (YOSYPCHUK; BAREK, 2009; YOSYPCHUK; NOVOTNÝ, 2002). Esse trabalho prosseguiu utilizando o AgSAE como substrato para o depósito do filme de paládio.

Na Figura 12 são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos com o AgSAE e com o eletrodo sólido de amálgama de prata modificado com filme de paládio (PdF-AgSAE) em solução 0,1 mol L⁻¹ de K_2SO_4 . O eletrodo sem o filme de paládio mostrou um intervalo de potencial útil entre -1,7 V a + 0,2 V similar ao relatado na literatura para esse tipo de eletrodo (SOUZA *et al.*, 2011). Enquanto, o eletrodo com o filme de paládio apresentou intervalo mais estreito entre -1,5 V a -0,1 V. A corrente de pico catódico observada no potencial de 0.0 V, possivelmente, está relacionada com o processo de adsorção e absorção de H^+ . Já a corrente de pico anódico no potencial de 0.1 V está relacionada com a dessorção de H^+ (GABRIELLI *et al.*, 2004; GRDEŇ *et al.*, 2008; SHERIDAN *et al.*, 2013; TATEISHI *et al.*, 1991).

Figura 12 Comparação dos voltamogramas cíclicos dos eletrodos AgSAE e PdF-AgSAE obtidos em solução de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,7.



3.3.2 Avaliação da eletrodeposição do filme de paládio no AgSAE.

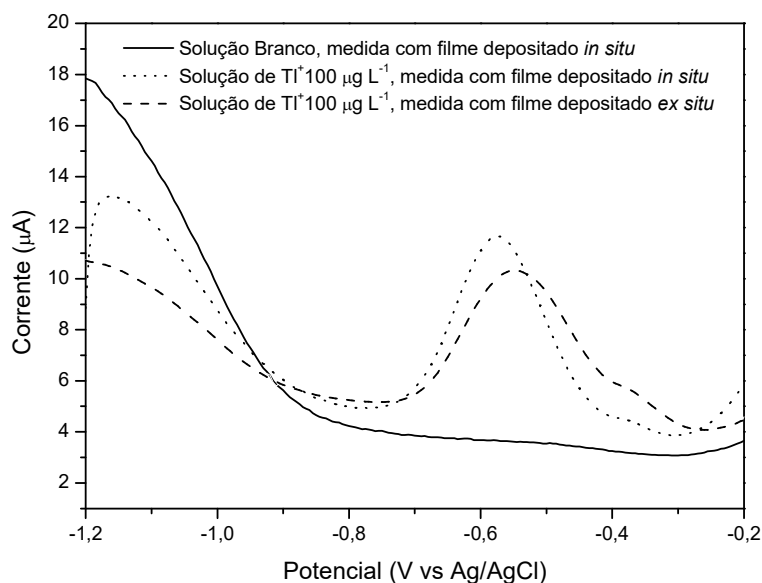
Na deposição *in situ*, foram realizados estudos para verificar a influência da concentração de Pd^{2+} no sinal analítico do Ti^+ . Verificou-se que o aumento das concentrações de Pd^{2+} de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ a $4,0 \text{ mg L}^{-1}$, provocou aumento na corrente de pico do Ti^+ . Entretanto, nas soluções com concentrações de Pd^{2+} superiores a $4,0 \text{ mg L}^{-1}$, foi observado desprendimento de hidrogênio gasoso na superfície do eletrodo de trabalho, prejudicando as medidas eletroquímicas.

Na deposição *ex situ*, empregando-se uma solução $20,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Pd^{2+} , foi avaliada qualitativamente a influência do tempo de deposição na formação do filme de paládio. Neste estudo, foi aplicado um potencial de deposição constante de $-1,2 \text{ V}$, variando-se os tempos de deposição em 60, 120, 180, 240, 300, 360 e 420 s. Foi verificado visualmente que, apenas no tempo de 300 s houve a formação de um filme negro de paládio (paládio finamente dividido) homogêneo. Em tempos de deposição inferiores a 300 s, o filme não recobriu totalmente a superfície do eletrodo e em tempos superiores, o filme formado apresentou aspecto não homogêneo. Desse modo, neste trabalho foi selecionado um tempo de 300 s para a deposição *ex situ* do filme de paládio.

Na avaliação da reprodutibilidade do filme de paládio, depositado *ex situ*, foram feitas medidas ($n=10$) em solução contendo $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de TI^+ , utilizando três filmes distintos, depositados sob a mesma condição. Considerando todas as medidas ($n=30$) realizadas com os três filmes, o coeficiente de variação (RSD) encontrado foi de aproximadamente 2,0 %. Este resultado demonstra que se respeitada todas as condições de deposição do paládio no AgSAE é possível ter uma boa reprodutibilidade na deposição do filme.

Nas condições estabelecidas, comparando as correntes de pico do TI^+ obtidas com os filmes de paládio depositados *in situ* e *ex situ* (Figura 13), constatou-se que não houve diferença significativa entre as intensidades das correntes de pico obtidas em ambos os filmes. Sendo assim, nesse trabalho, optou-se pela utilização do filme de paládio depositado *ex situ*, devido à possibilidade do uso de um único filme em várias determinações.

Figura 13 Comparação das respostas voltamétricas dos eletrodos de filme de paládio depositados *in situ* ($4,0 \text{ mg L}^{-1}$ de Pd^{2+}) e *ex situ* numa solução contendo $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de TI^+ em $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . Potencial de pré-concentração de $-1,2 \text{ V}$ durante 300 s , tempo de equilíbrio 20 s , velocidade de varredura de 80 mV s^{-1} , amplitude de pulso de 50 mV e tempo de pulso de 10 ms .

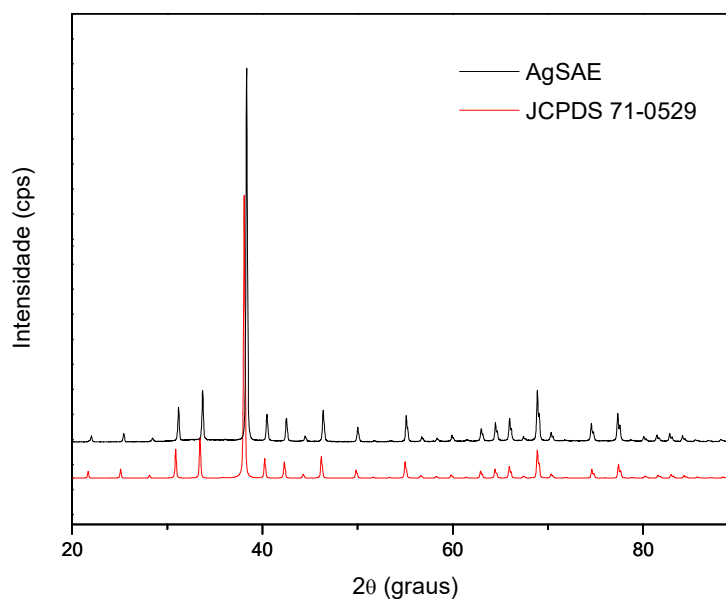


3.3.3 Caracterização do filme de paládio

3.3.3.1 Caracterização físico-química

A Figura 14 apresenta o difratograma de raios-x para a amálgama de prata. Os picos de difração da amálgama de prata foram concordantes com os picos da ficha JCPDS Card n° 71-0529 que se refere ao padrão de Ag_2Hg_3 , demonstrando que esta é a fase cristalina predominante na amálgama de prata utilizada no preparo do AgSAE. O resultado da difração de raios-x encontrado para a amálgama de prata foi similar ao encontrado por Souza *et al* (2011) e Fadrná (2004) em amálgamas de prata na proporção em massa de 30/70 (Ag/Hg; m/m).

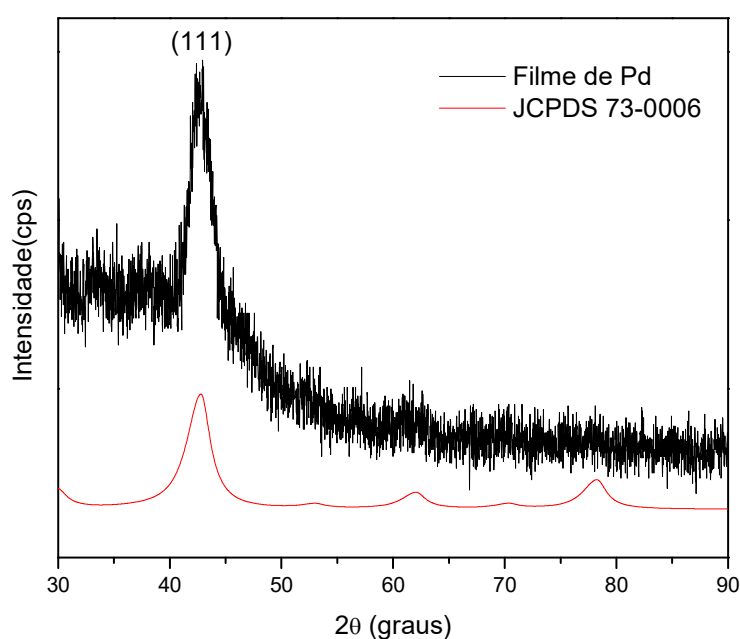
Figura 14 Difratogramas de raios-x da amálgama de prata e do padrão de Ag_2Hg_3 (JCPDS 71-0529).



A difração de raios-x do filme de paládio (Figura 15) mostra um padrão de difração de estrutura cúbica de face centrada típica de paládio metálico (JCPDS Card n° 73-0006). O tamanho médio de cristalito do filme de paládio foi obtido a partir do pico de difração (111), aplicando-se a equação de Debye-Scherrer. O tamanho médio de cristalito obtido para o filme de paládio foi de 4,73 nm, sugerindo

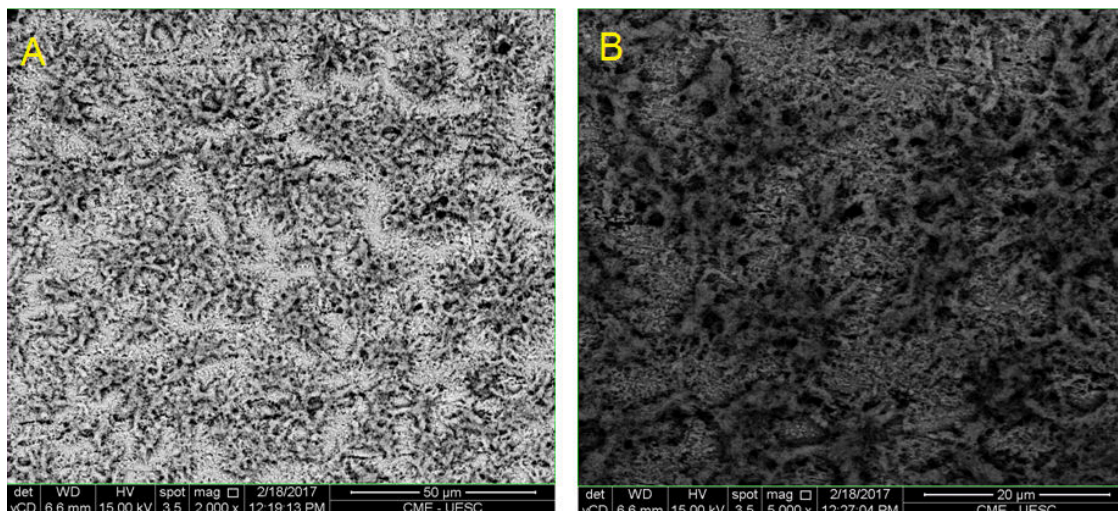
que o filme de paládio pode ser nano estruturado. O difratograma de raios X e o valor do tamanho médio de cristalitos encontrados para o filme de paládio foram análogos aos encontrados por Patil *et al.* (2004) em filme de paládio depositado por spin-coating em substrato de vidro.

Figura 15 Difratograma de raios-x do filme de Pd. e do padrão de Pd metálico (JCPDS 73-0006)



As características morfológicas da superfície do filme de paládio foram avaliadas através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A Figura 16 (A e B) apresenta as micrografias da superfície do PdF-AgSAE, nas quais é possível notar que o filme de paládio possui aspecto bastante poroso. Essa característica morfológica é interessante, pois eleva a rugosidade da superfície eletródica, promovendo com isso o aumento da área eletroativa em relação a sua área geométrica e sensibilidade do eletrodo (URBANOVÁ *et al.*, 2010; URBANOVÁ; VYTRÁS; KUHN, 2010).

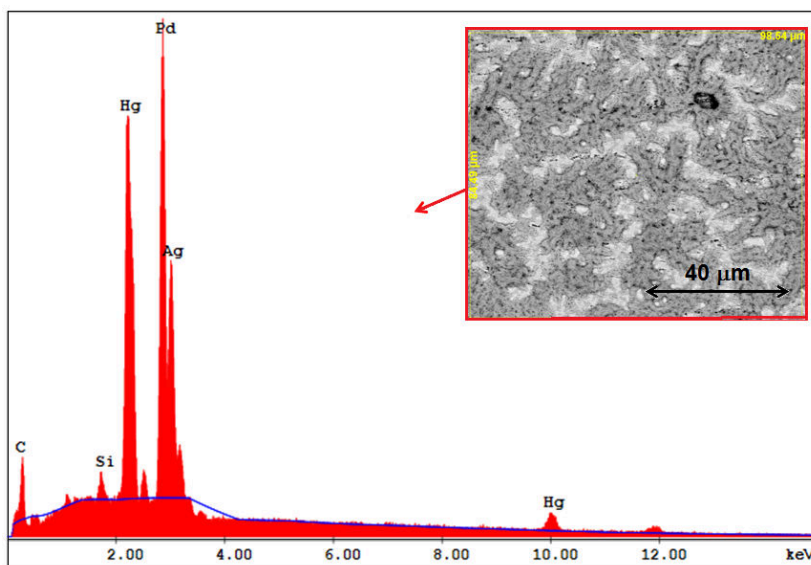
Figura 16 Micrografias da superfície do PdF-AgSAE. ampliada 2000X (A) e ampliada 5000X (B).



As análises de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS, *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*), realizadas numa tensão de aceleração de 20 kV, em uma área da superfície do eletrodo de filme de paládio, mostraram a presença de C, Si, Hg, Ag e Pd (Figura 17). Os elementos Hg e Ag provêm da amálgama de prata utilizada como substrato na deposição do filme de paládio. Os resíduos de Si se deve a alguma contaminação na superfície do eletrodo e o C provavelmente decorre da fita condutora de carbono que foi utilizada na fixação do eletrodo no suporte de amostra (TANG et al., 2012).

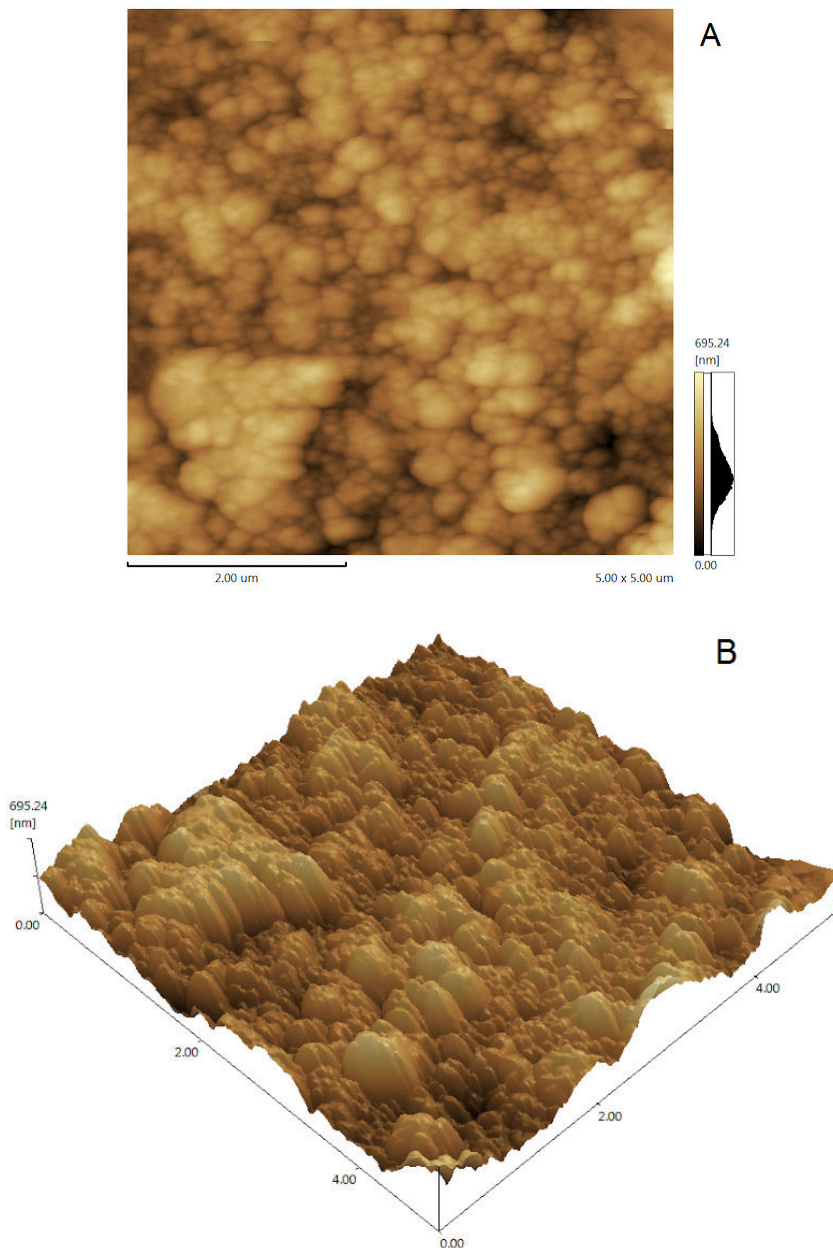
Na análise semiquantitativa, os percentuais em massa normalizados para os elementos Pd, Hg e Ag foram de 80,06 %, 12,83 % e 7,12 %, respectivamente. Os resultados encontrados para os percentuais em massa de Hg e Ag demonstra uma proporção em massa de 35/65 (Ag/Hg; m/m), concordando com os percentuais utilizados na preparação da amálgama de prata. Provavelmente, esses dois elementos foram detectados porque não houve um recobrimento total da superfície do substrato pelo filme de paládio ou porque na análise elementar por EDS, a depender da tensão de aceleração, o feixe de elétrons consegue atravessar filmes e detectar os elementos constituintes do substrato (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007; PASCUAL et al., 1989).

Figura 17 Espectro da análise elementar por EDS da região destacada na micrografia.



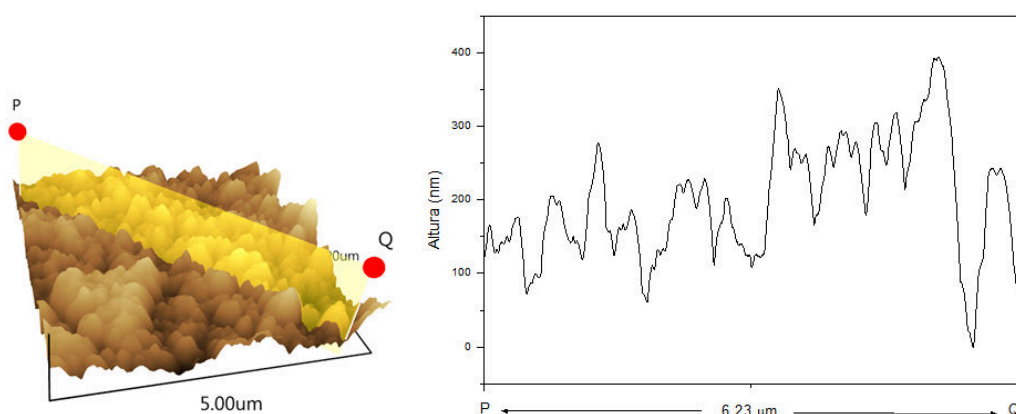
A avaliação da topografia da superfície do filme de paládio foi realizada através da imagem de uma área de $5,0\ \mu\text{m} \times 5,0\ \mu\text{m}$, obtida por microscópio de força atômica (Figura 18A e 18B). Na imagem gerada pela AFM da área de $25\ \mu\text{m}^2$ ($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$) da superfície do filme de paládio, foram contadas 1653 partículas, das quais, 99% possuem altura entre 312 a 444 nm. Na imagem topográfica (Figura 18 B) é possível observar a distribuição das partículas e as suas alturas ao longo da superfície do filme.

Figura 18 Imagem obtidas por AFM da superfície do filme de paládio. Imagem em 2D (A) e em 3D (B).



Foi traçado o perfil de uma secção (P-Q) da imagem topográfica (Figura 19), onde pode ser observada a variação da altura na topografia da superfície. A partir do gráfico da secção P-Q foi obtido o valor 65 nm para a rugosidade média (R_a), demonstrando a boa regularidade na textura do filme de paládio.

Figura 19 Perfil da secção P-Q da imagem topográfica do filme de paládio



3.3.3.2 Caracterização eletroquímica

Um dos parâmetros mais importantes na caracterização da superfície dos eletrodos sólidos é a determinação da área eletroativa. Diferentemente dos eletrodos de mercúrio e de amálgama de prata (SOUZA; MASCARO; FATIBELLO-FILHO, 2011), a superfície dos eletrodos sólidos não é perfeitamente lisa e a sua área real em muitos casos pode exceder a área geométrica (ŁUKASZEWSKI; SOSZKO; CZERWIŃSKI, 2016). No caso dos eletrodos sólidos de metais nobres (e.g Pt, Au, Rh e etc) a área da superfície eletroativa pode assumir valores 1000 vezes maiores que a sua área geométrica (BEDEN et al., 1990; ŁUKASZEWSKI; SOSZKO; CZERWIŃSKI, 2016). O aumento da área superficial eletroativa, por exemplo, pela deposição de um filme condutor poroso, resulta no aumento da sensibilidade do eletrodo e conseqüentemente em melhorias no limite de detecção do método (URBANOVÁ et al., 2010; URBANOVÁ; VYTRĚŠAS; KUHN, 2010).

A determinação da área superficial eletroativa do filme de paládio foi realizada através da medição por voltametria cíclica da carga envolvida na redução de uma monocamada de PdO formada em toda a superfície do eletrodo. Sendo este método considerado o mais comum e conveniente, para determinação eletroquímica da área superficial eletroativa em eletrodos de paládio (CORREIA et al., 1997; FANG et al., 2010; GRDEŃ et al., 2008; ŁUKASZEWSKI; SOSZKO; CZERWIŃSKI, 2016).

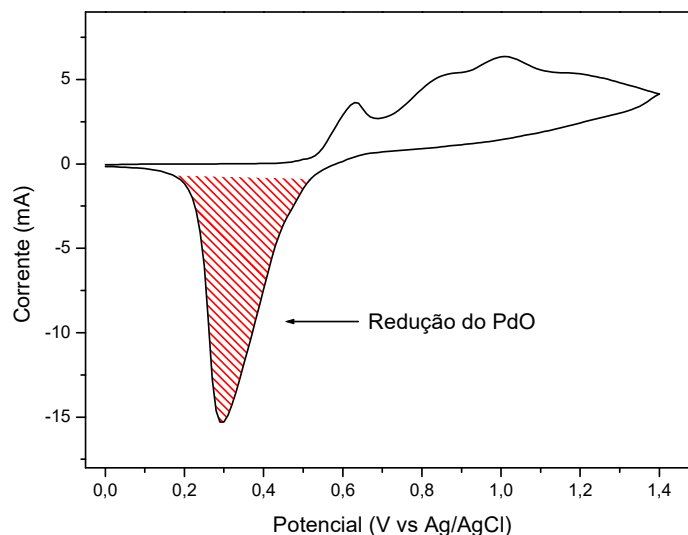
Nesta abordagem, a monocamada de PdO foi formada no potencial de limite anódico de 1,4 V e assumiu-se o valor de $424 \mu\text{C cm}^{-2}$ como a densidade de carga associada à redução desta monocamada (CORREIA et al., 1997; FANG et al., 2010; GRDEŃ et al., 2008; ŁUKASZEWSKI; SOSZKO; CZERWIŃSKI, 2016). Os voltamogramas cíclicos foram obtidos fazendo a varredura numa solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ contendo oxigênio atmosférico dissolvido e o valor da carga envolvida na redução da monocamada de PdO foi encontrado pela integração da área do pico catódico conforme a equação 6 (CORREIA et al., 1997; FANG et al., 2010):

$$Q = \frac{1}{\nu} \int_{E_1}^{E_2} I dE \quad \text{Equação 6}$$

Onde ν é a velocidade de varredura na voltametria cíclica, I é a corrente no intervalo de potencial (E_1 a E_2) correspondente ao pico de redução do PdO.

Conforme apresentado na Figura 20, no voltamograma cíclicos obtido na varredura da solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com o eletrodo de filme de paládio, observa-se no potencial de 0,3 V um pico catódico correspondente a redução da monocamada de PdO.

Figura 20 Voltamograma cíclico do filme de paládio em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com varredura na velocidade de 50 mV s^{-1} . A área hachurada em vermelho foi utilizada na estimativa da carga total envolvida no processo de redução da monocamada de PdO



A partir da integração da área do pico catódico, o valor encontrado para carga correspondente a redução da monocamada de PdO foi de $39,68 \text{ mC}$ ($39680 \text{ } \mu\text{C}$) e a área superficial eletroativa (S_a) do filme de paládio foi estimada em $93,6 \text{ cm}^2$ ($S_a=39680 \text{ } \mu\text{C} / 424 \text{ } \mu\text{C cm}^{-2}$). A grande área superficial eletroativa em relação a área geométrica ($S_g=0,03\text{cm}^2$) indica que o filme de paládio possui uma estrutura bastante porosa.

A formação da porosidade no filme de paládio pode estar associada ao fato do paládio ter sido depositado em potencial catódico ($-1,2\text{V}$) no qual houve a redução do hidrogênio e desprendimento de gás na superfície do eletrodo (ZACH; PENNER, 2000). Segundo Li *et al.* (2007), em filmes metálicos depositados em potenciais catódicos onde ocorre a redução do hidrogênio, as bolhas do gás funcionam como um molde dinâmico para eletrodeposição do metal. As estruturas resultantes são filmes metálicos com alta porosidade e grande superfície eletroativa.

3.3.4 Otimização das condições experimentais

3.3.4.1 Estudo da influência da composição do eletrólito suporte na resposta do PdF-AgSAE

Os eletrólitos suportes são soluções iônicas utilizadas em células eletroquímicas com a finalidade de diminuir a resistência da célula tornando o potencial ôhmico ou também chamado de queda de IR insignificante. Com isso, o potencial da célula é praticamente igual ao potencial aplicado pelo potenciostato. (AGOSTINHO *et al.*, 2004).

Alguns cuidados devem ser tomados na escolha do eletrólito suporte, devendo ser asseguradas algumas características, tais como: alta solubilidade; alto grau de ionização, eletroinatividade na janela de potencial de interesse, ou seja, não pode oxidar e nem reduzir na faixa de potencial de trabalho; não deve reagir com o analito de interesse ou nenhum de seus subprodutos e deve ser estável no solvente a ser empregado (AGOSTINHO *et al.*, 2004).

As respostas dos eletrodos de paládio dependem da composição do eletrólito suporte, devido à presença de ânions que podem ser fortemente adsorvidos na superfície do eletrodo (GRDENÍ *et al.*, 2008). Por esse motivo, foi realizado o estudo da influência do tipo de eletrólito suporte na resposta do PdF-AgSAE.

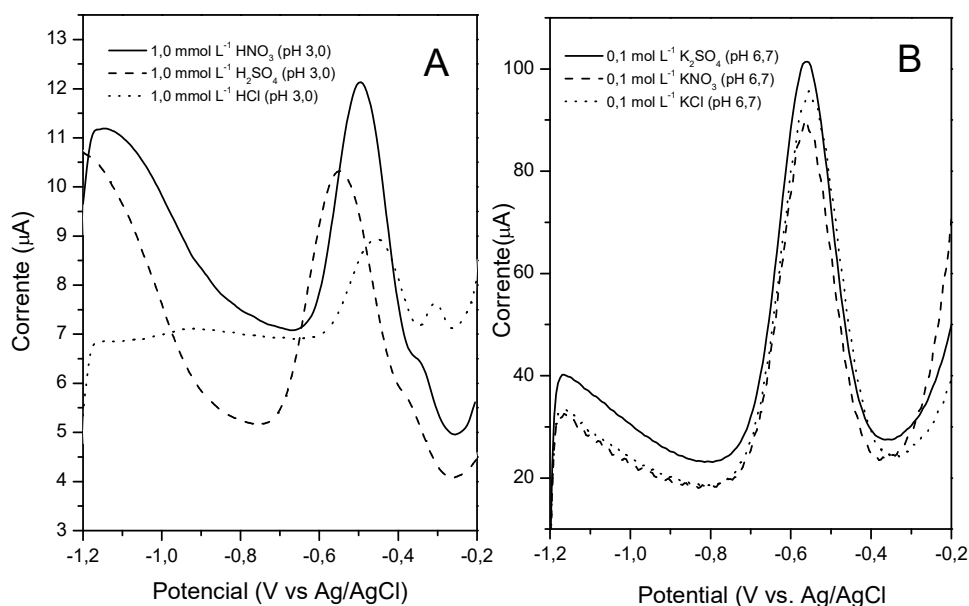
Inicialmente, foi verificada a influência do uso de eletrólitos ácidos na corrente de pico do Tl^+ . Como pode ser observado na Figura 21 A, o sinal analítico diminuiu na ordem dos seguintes ácidos: HNO_3 , H_2SO_4 e HCl , todos na concentração de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$. Este resultado corrobora com dados da literatura a qual reporta que, em soluções aquosas e ácidas, os ânions cloretos interagem mais fortemente com a superfície do eletrodo de paládio do que o sulfato e o nitrato, intervindo então na resposta do eletrodo (GRDENÍ *et al.*, 2008).

O PdF-AgSAE apresentou uma resposta em ácido nítrico um pouco maior que em ácido sulfúrico, mas a corrente de fundo também foi maior, fazendo com que a relação da corrente de pico com a corrente de fundo tornasse desfavorável o uso desse eletrólito.

Também foi verificada a influência de alguns eletrólitos salinos na corrente de pico do Tl^+ . Como mostrado na Figura 21 B, em soluções de KCl e KNO_3 , ambas $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, as correntes de pico do Tl^+ foram ligeiramente menores do que em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 . Entretanto, a diferença entre os sinais obtidos com os diferentes sais não foi tão significativa quanto os obtidos com os diferentes ácidos.

A menor diferença e a maior magnitude dos sinais analíticos obtidos com o uso de eletrólito salinos, em relação aos sinais obtidos com os eletrólitos ácidos, sugere que a atividade dos íons na superfície do PdF-AgSAE é fortemente dependente do pH da solução.

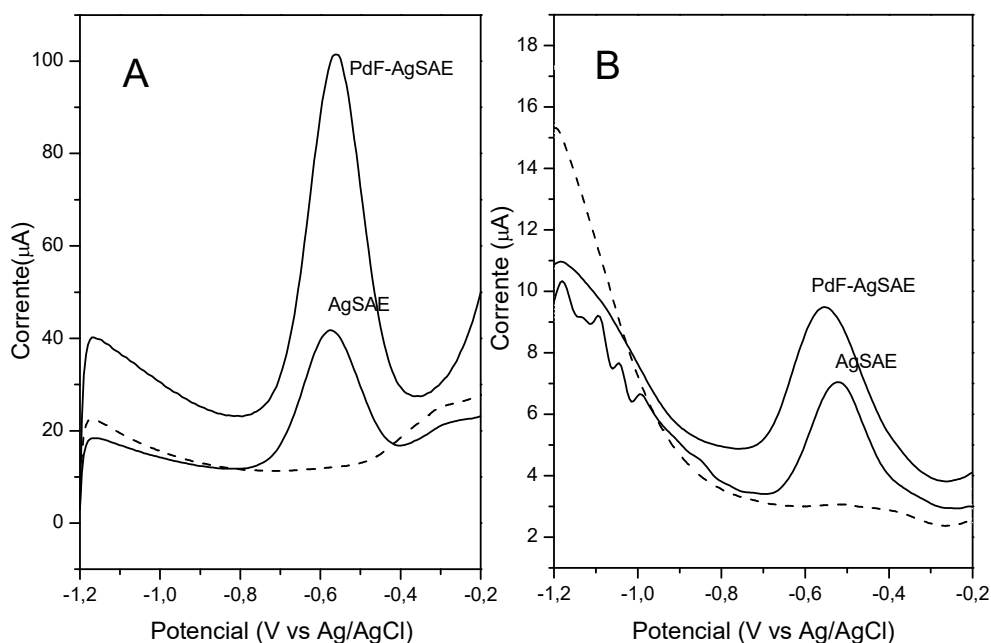
Figura 21 Voltamogramas do PdF-AgSAE em soluções contendo $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Tl^+ (A) em diferentes ácidos e (B) em diferentes sais. Potencial de deposição de $-1,2 \text{ V}$, tempo de deposição de 300 s , tempo de equilíbrio 20 s , velocidade de varredura de 80 mV s^{-1} , amplitude de pulso de 50 mV e tempo de pulso de 10 ms .



Comparando as respostas do PdF-AgSAE e do AgSAE, para uma solução $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Tl^+ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 (pH 6,7), observa-se que, neste caso, o filme de paládio proporcionou um incremento de aproximadamente 150 % na resposta do AgSAE (Figura 22 A). Também foram verificadas as respostas do PdF-AgSAE e do AgSAE para uma solução $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Tl^+ em $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2SO_4

(pH 3,0). Nesse caso, foi verificado que, o filme de paládio proporcionou um incremento de 36 % na resposta do eletrodo (Figura 22 B). Estes resultados, evidenciam a dependência da resposta do eletrodo de filme de paládio com o pH da solução.

Figura 22 Voltamogramas, obtidos por DPASV usando os eletrodos AgSAE e PdF-AgSAE (depositado *ex situ*, potencial de deposição de -1,2 V em 300 s) (A) Solução $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de TI^+ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 com pH=6,7. (B) Solução $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de TI^+ em $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de H_2SO_4 com pH= 3,0 (- - -) Branco medido com o eletrodo AgSAE. Potencial de deposição -1,2 V, tempo de deposição 300 s, tempo de equilíbrio 20 s, velocidade de varredura 80 mVs^{-1} , pulso de 50 mV, tempo de pulso 10 ms.

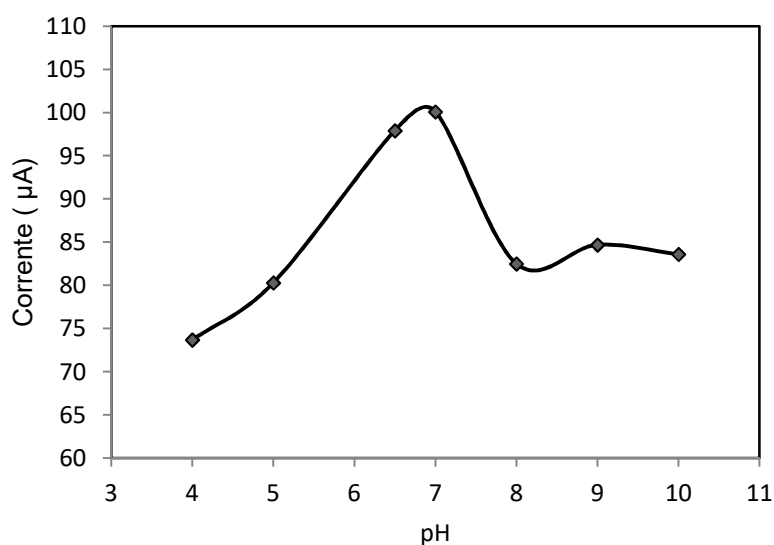


3.3.4.2 Estudo da influência do pH na resposta do PdF-AgSAE

O estudo do efeito do pH na resposta do eletrodo foi realizado utilizando soluções $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de TI^+ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , com valores de pH entre 4,0 a 10,0, ajustado pela adição de gotas de H_2SO_4 e KOH concentrados. Na faixa de pH estudada, não foi observado o deslocamento no valor do potencial da corrente de pico relativo ao TI^+ , demonstrando que o potencial de redução desse íon não é afetado pela variação de pH do meio.

Na Figura 23, é mostrada a variação no pico de corrente do Tl^+ com a variação do pH da solução de análise. Observa-se que houve uma diminuição da resposta do PdF-AgSAE em valores de pH inferiores ou superiores a 7,0, provavelmente em decorrência da hidratação ou hidroxilação do paládio, tal como, relatado na literatura (SINGH *et al.*, 2011).

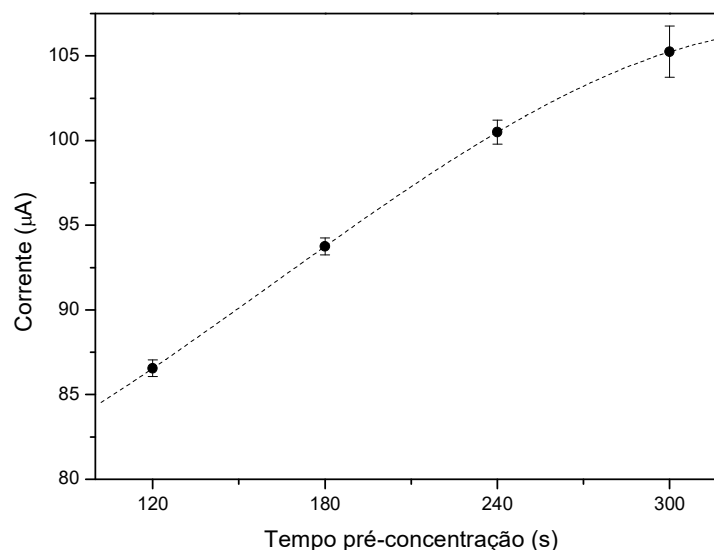
Figura 23 Influência do pH na magnitude das correntes de pico obtidas nas medidas realizadas em solução $100 \mu g L^{-1}$ de Tl^+ em $0,1 mol L^{-1}$ de K_2SO_4 .



3.3.4.3 Estudo da influência do tempo de pré-concentração na resposta do PdF-AgSAE

Foi investigada, no intervalo de 120 s a 300 s, a dependência da corrente de pico com o tempo de pré-concentração (Figura 24). Com base nas medidas realizadas em triplicata numa solução contendo Tl^+ na concentração de $100 \mu g L^{-1}$, foi verificado que a corrente de pico aumentou linearmente até o tempo de 300 s. Para tempos de deposição superiores a 300 s não foi observado um aumento tão acentuado na corrente de pico. Assim, nesse trabalho foi empregado um tempo de 300 s por apresentar um melhor compromisso entre tempo de análise e sinal analítico.

Figura 24 Efeito do tempo de pré-concentração na corrente de pico do Tl^+ para uma solução contendo $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Tl^+ .



3.3.5 Otimização dos parâmetros operacionais da DPASV.

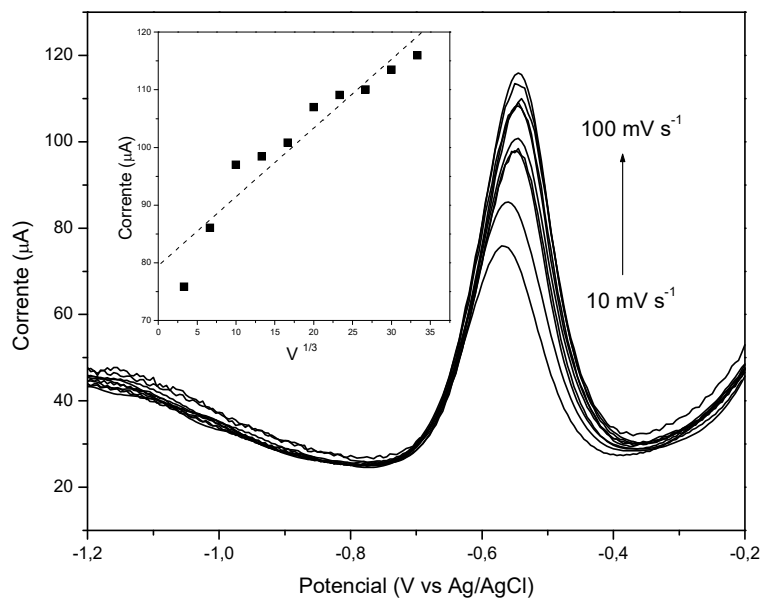
Os parâmetros operacionais estabelecidos na utilização da voltametria de pulso diferencial, tais como: amplitude de pulso, tempo de pulso e velocidade de varredura exercem forte influência na sensibilidade do método. Deste modo, a otimização destes parâmetros é de fundamental importância no desenvolvimento de métodos analíticos que utilizam essa técnica. Contudo, na otimização desses parâmetros a obtenção das condições que ofereçam uma corrente de pico maior não é bastante, sendo necessária a obtenção de uma condição experimental que estabeleça um bom compromisso entre altos valores da corrente de pico, resolução dos picos e níveis adequados de corrente de fundo (*Background*) (PELZER *et al.*, 1989; RILEY; WATSON; JAMES, 1987).

No presente trabalho, os parâmetros operacionais da DPASV, tais como, velocidade de varredura, amplitude de pulso e tempo do pulso, foram otimizados de modo univariado. Na otimização foi levado em conta a magnitude da corrente de pico, largura a meia altura do pico e a corrente de fundo. Todos os voltamogramas foram obtidos a partir de uma solução padrão $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Tl^+ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 (pH=6,7) como eletrólito suporte.

No estudo da influência da velocidade de varredura, a amplitude do pulso e o tempo de pulso foram fixados em 50 mV e 10 ms, respectivamente. A Figura 25 mostra a variação da magnitude da corrente de pico com a variação da velocidade de varredura na faixa entre 10 a 100 mV s⁻¹. Como pode ser notado na Figura 25, o aumento da velocidade de varredura resultou no aumento da corrente de pico e não provocou variações significativas na largura a meia altura dos picos e na corrente de fundo. Assim, a velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹ foi escolhida para execução dos estudos posteriores, pois proporciona uma maior corrente de pico e um tempo de análise menor.

De acordo com Aoki; Tokuda e Matsuda (1984), o estudo da velocidade de varredura de potenciais (V) em DPV, usando eletrodo estacionário e planar, pode fornecer, ainda que grosseiramente, estimativas sobre a reversibilidade do processo de oxirredução na superfície do eletrodo. Quando o processo é reversível ou quase reversível a corrente de pico independe da variação da velocidade de varredura, enquanto em processos totalmente irreversíveis a corrente de pico possui uma relação linear com a raiz cúbica da velocidade de varredura ($V^{1/3}$). Construindo o gráfico da corrente de pico versus $V^{1/3}$ (Inserção na Figura 25) podemos observar que não houve uma relação linear entre esses dois parâmetros, indicando que o processo de oxirredução do TI⁺ na superfície do eletrodo não é irreversível podendo ser reversível ou quase reversível.

Figura 25 Influência da velocidade de varredura na corrente de pico do Tl^+ e dependência da corrente de pico com a raiz cúbica da velocidade de varredura ($V^{1/3}$).

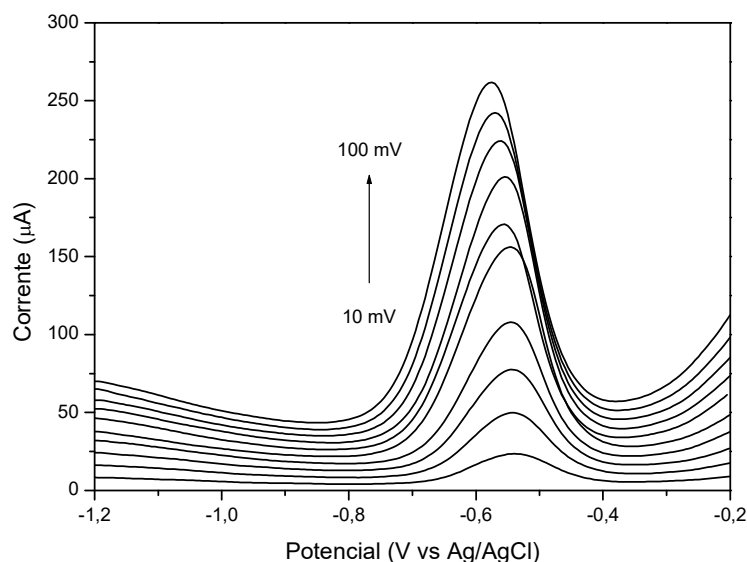


No estudo da influência da amplitude de pulso, a velocidade de varredura e o tempo de pulso foram fixados em 100 mV s^{-1} e 10 ms , respectivamente. Através da Figura 26 é observado que aumentando a amplitude do pulso houve aumento da magnitude da corrente de pico do Tl^+ , mas também houve aumento da corrente de fundo e da largura a meia altura do pico, sendo esse último responsável pela diminuição da resolução do método.

Apesar do aumento da corrente de pico ser proporcional ao aumento da amplitude de pulso pelo termo $(1 - \sigma)/(1 + \sigma)$ da equação 3, seção 2.3.3, não se deve aumentar a amplitude de pulso indiscriminadamente. O aumento da amplitude de pulso deve obedecer a valores limites que são dependentes dos níveis de resolução aceitáveis, não sendo viável o uso de valores acima de 100 mV porque pode inviabilizar a determinação simultânea de duas espécies químicas que possuam potenciais de redução próximos (BRETT; BRETT, 1993). Isso porque, dois picos adjacentes só podem ser resolvidos se a amplitude do pulso for menor do que o intervalo entre os potenciais dos dois picos. Nesse trabalho foi escolhida a amplitude de pulso de 50 mV , pois nessa amplitude é possível obter voltamogramas com boa resolução na determinação simultânea de metais que possuem valores de potenciais

das correntes de pico próximos, tais como, tálio, chumbo e cádmio (BARD; FAULKNER, 2000).

Figura 26 Influência da amplitude de pulso na corrente de pico do Tl^+

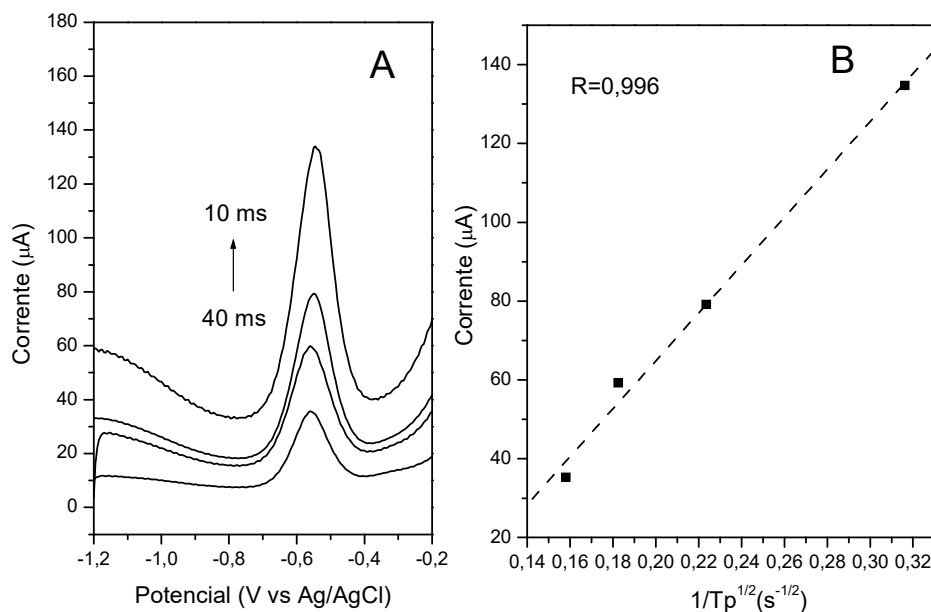


No estudo da influência do tempo de pulso, a amplitude de pulso e a velocidade de varredura foram fixadas em 50 mV e 100 mV s⁻¹, respectivamente. Através da Figura 27 A observa-se que na medida em que o tempo de pulso aumenta há uma diminuição da magnitude da corrente de pico do Tl^+ . Desse modo, foi escolhido um tempo de pulso de 10 ms, pois nesse tempo foi obtida uma maior corrente de pico para o Tl^+ .

Na voltametria de pulso diferencial, a dependência da corrente de pico com o tempo de pulso (T_p), quando mantida constante as outras variáveis experimentais, proporciona um critério confiável e simples para verificar a reversibilidade do processo de oxirredução do analito na superfície do eletrodo. Para sistemas reversíveis com transferência de massa controlada por difusão a relação entre a corrente de pico e o inverso da raiz quadrada do tempo de pulso ($1/T_p^{1/2}$) é linear (MOLINA *et al.*, 2010). Construindo o gráfico da corrente de pico versus $1/T_p^{1/2}$ foi obtida uma curva com coeficiente de correlação linear $R= 0,9960$ (Figura 27 B), demonstrando que o processo de oxirredução do Tl^+ na superfície do eletrodo é

reversível e a transferência de massa para superfície ocorre pelo processo de difusão.

Figura 27 (A) Influência do tempo de pulso na corrente de pico do Tl^+ (B) Dependência da corrente de pico com $1/Tp^{1/2}$ para oxidação do Tl^+ .



3.3.6 Desempenho do PdF-AgSAE na detecção de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Tl^+

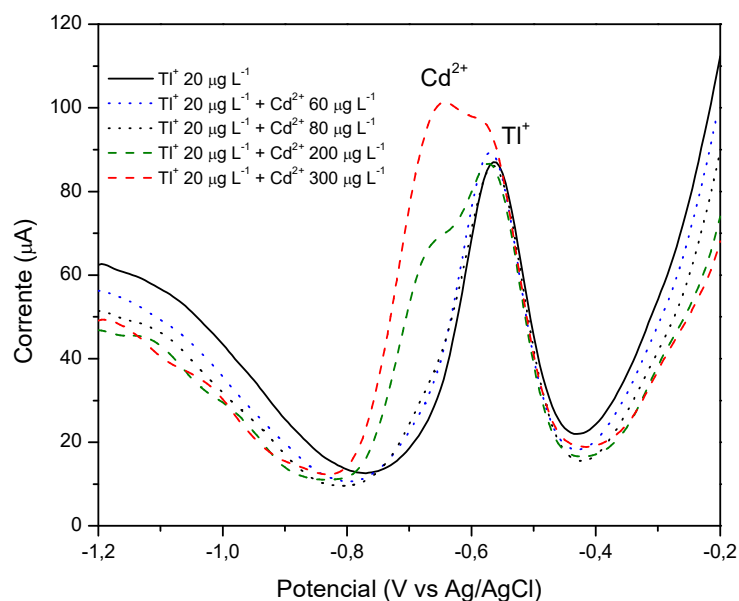
Nesse estudo buscou-se avaliar o comportamento do PdF-AgSAE na detecção dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Tl^+ e a possibilidade da determinação simultânea desses íons por DPASV. Inicialmente foi verificado o comportamento do PdF-AgSAE na detecção do Tl^+ na presença de um outro íon (e.g. Cd^{2+} e Pb^{2+}) em solução de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6,7).

Nas condições experimentais estabelecidas nesse trabalho, o PdF-AgSAE demonstrou pouca sensibilidade na detecção do íon Cd^{2+} , apresentando corrente de pico para esse íon apenas em concentrações superiores a 200 µg L^{-1} . Na determinação simultânea do Cd^{2+} e Tl^+ , foi verificado que o potencial de redução apresentado pelo Cd^{2+} ($-0,64 \text{ V}$) tem um valor muito próximo ao apresentado pelo Tl^+ ($-0,56 \text{ V}$), tornando difícil a discriminação das correntes de picos relativos aos dois

íons. Esse resultado corrobora com os relatos encontrados na literatura que aponta o Cd^{2+} como principal interferente na determinação de Tl^+ justamente por possuírem potenciais de redução com valores muito próximos (SPANNO *et al.*, 2005).

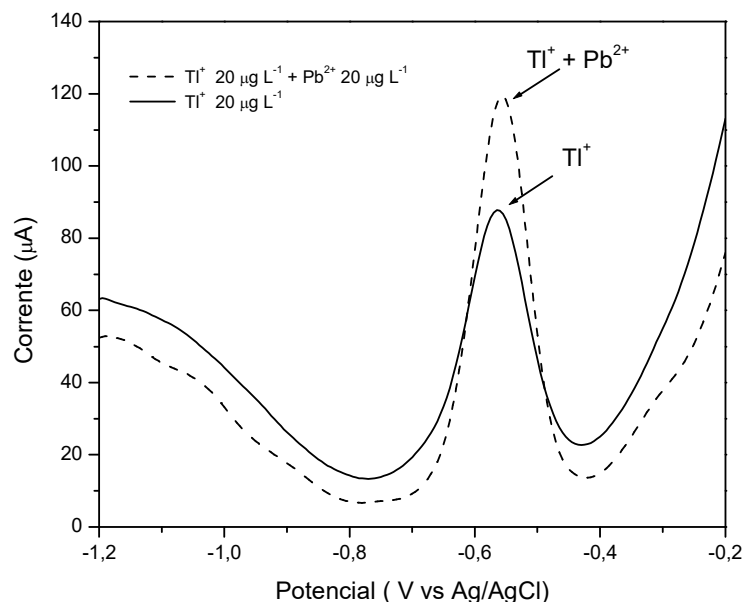
Foi verificada a influência da presença do Cd^{2+} , em diversas concentrações, no sinal obtido nas medidas em soluções contendo $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Tl^+ . Conforme a Figura 28 nota-se que, somente em concentrações superiores a $200 \mu\text{g L}^{-1}$, o Cd^{2+} provoca perturbações no sinal do Tl^+ .

Figura 28 Voltamogramas obtidos por DPASV na determinação simultânea de Tl^+ na concentração de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ e Cd^{2+} em concentrações variadas, usando como eletrólito suporte solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 com pH 6,7. Velocidade de pulso 100 mV s^{-1} , amplitude de pulso de 50 mV e tempo de pulso de 10 ms .



O PdF-AgSAE apresentou uma boa sensibilidade na detecção do Pb^{2+} . Porém, em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 (pH=6,7), apresentou o mesmo potencial de redução do Tl^+ , inviabilizando, *a priori*, a determinação simultânea desses dois íons. Na Figura 29 é mostrada a corrente de pico obtida em uma solução $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Tl^+ em comparação com a obtida na medida de uma outra solução contendo Pb^{2+} e Tl^+ , ambos na concentração de $20 \mu\text{g L}^{-1}$. Observa-se na Figura 29 que, em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 (pH=6,7), a sobreposição das correntes de picos do Tl^+ e Pb^{2+} torna impossível a discriminação dos sinais relativos a esses íons.

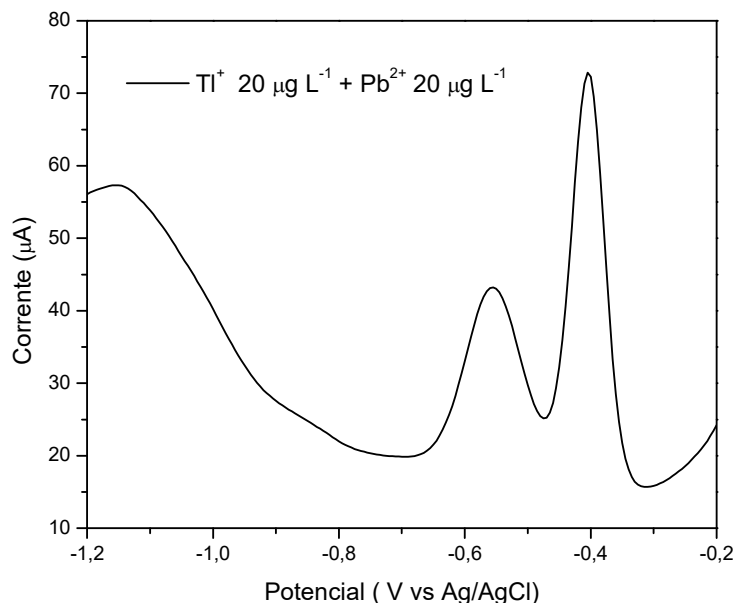
Figura 29 Voltamogramas obtidos por DPASV na determinação simultânea de Tl^+ e Pb^{2+} , ambos na concentração de $20 \mu\text{g L}^{-1}$, em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 ($\text{pH}=6,7$). Velocidade de pulso 100 mV s^{-1} , amplitude de pulso de 50 mV e tempo de pulso de 10 ms .



Na literatura é reportado que o potencial de redução do Pb^{2+} é condicionado ao pH do meio. O potencial de redução do Pb^{2+} sofre deslocamentos para valores mais positivos em função da diminuição do pH do meio, esse comportamento advém da formação em meio ácido de espécies de Pb^{2+} com maior labilidade (NGILA *et al.*, 2005).

A fim de evitar a sobreposição das correntes de picos do Tl^+ e Pb^{2+} , o pH da solução de análise foi ajustado para o valor de 4,0 com H_2SO_4 concentrado. Conforme pode ser observado na Figura 30 em pH 4,0 o potencial de redução do Pb^{2+} foi deslocado para $-0,4 \text{ V}$, possibilitando a distinção entre a corrente de pico desse íon e a corrente de pico do Tl^+ .

Figura 30 Voltamogramas obtidos por DPASV na determinação simultânea de Tl^+ e Pb^{2+} , ambos na concentração de $20 \mu\text{g L}^{-1}$, em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 com pH ajustado para 4,0. Velocidade de pulso 100 mV s^{-1} , amplitude de pulso de 50 mV e tempo de pulso de 10 ms .



3.3.7 Estudo dos interferentes na detecção do Tl^+

Os principais interferentes na determinação de Tl^+ por técnicas voltamétricas são os íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} , porque os dois primeiros possuem potenciais de redução próximos ao potencial do Tl^+ e o terceiro pode formar espécies intermetálicas com o Tl^+ (BONELLI; TAYLOR; SKOGERBOE, 1980; LEE *et al.*, 2008; LEZI *et al.*, 2013; LUKASZEWSKI; ZEMBRZUSKI, 1992; SPANO *et al.*, 2005).

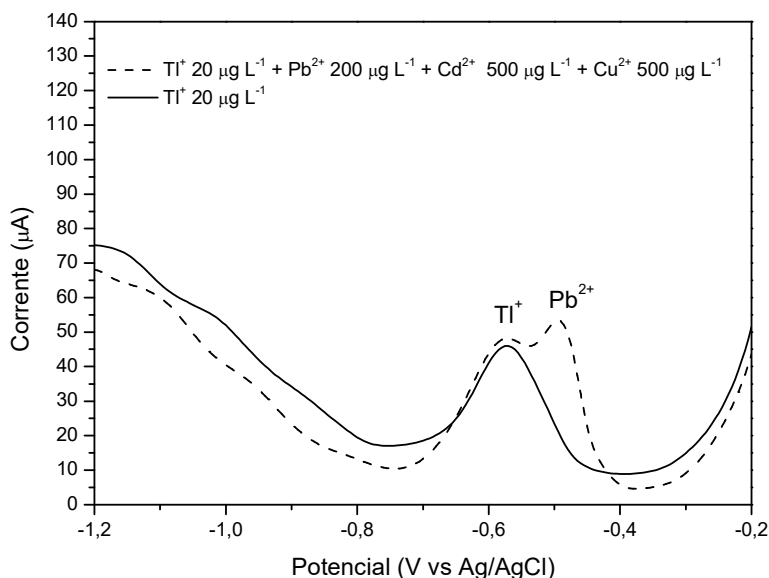
No caso da adoção de uma estratégia de supressão das interferências desses metais ($M^{2+} = Cd^{2+}$, Pb^{2+} e Cu^{2+}) por complexação seletiva, exige-se a escolha adequada dos valores de pH do meio e da concentração do complexante (L). A melhor escolha desses valores deve ser aquela que assegure a formação do complexo $M^{2+}L$, evitando ao mesmo tempo, qualquer diminuição drástica da corrente de pico.

Na determinação do Tl^+ por voltametria, normalmente é utilizado o EDTA com concentração na ordem de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em meio ácido (pH~4,0) para eliminar as interferências causadas principalmente pelo Cd^{2+} e Pb^{2+} . (CALDERONI, 1982;

CISZEWSKI; LUKASZEWSKI, 1988; CISZEWSKI; ŁUKASZEWSKI, 1985; JAKUBOWSKA; ZEMBRZUSKI; LUKASZEWSKI, 2008; LEZI *et al.*, 2013; SPANO *et al.*, 2005; VANDENBALCK; PATRIARCHE, 1987). Isso porque, o EDTA em meio moderadamente ácido, na faixa de pH entre 4-5, não forma complexo com o Tl^+ , mas forma complexos estáveis com o Cd^{2+} e Pb^{2+} (TEMMERMAN; VERBEEK, 1968; VANDENBALCK; PATRIARCHE, 1987). Desse modo, nesse trabalho optou-se em realizar as medidas em solução de eletrólito de suporte $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 em $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA com $pH = 4,0$ por ser a condição mais apropriada para supressão dos interferentes.

A Figura 31 mostra o mascaramento dos íons Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} pelo EDTA numa solução contendo $20 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Tl^+ . Conforme apresentado na Figura 31, na concentração de EDTA e pH do meio, escolhidas neste trabalho, a presença dos íons Cd^{2+} e Cu^{2+} em concentrações de até $500 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ não provocou interferência na corrente de pico do Tl^+ . Embora, em concentrações superiores a $200 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, o sinal analítico do Pb^{2+} não tenha sido totalmente suprimido pelo EDTA, em $pH 4,0$ o Pb^{2+} não provoca interferência pois apresenta corrente de pico em potencial distinto do Tl^+ .

Figura 31 Voltamogramas obtidos por DPASV na determinação de Tl^+ na presença dos íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} , em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 contendo $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA ($pH=4,0$), velocidade de pulso 100 mV s^{-1} , amplitude de pulso de 50 mV e tempo de pulso de 10 ms .



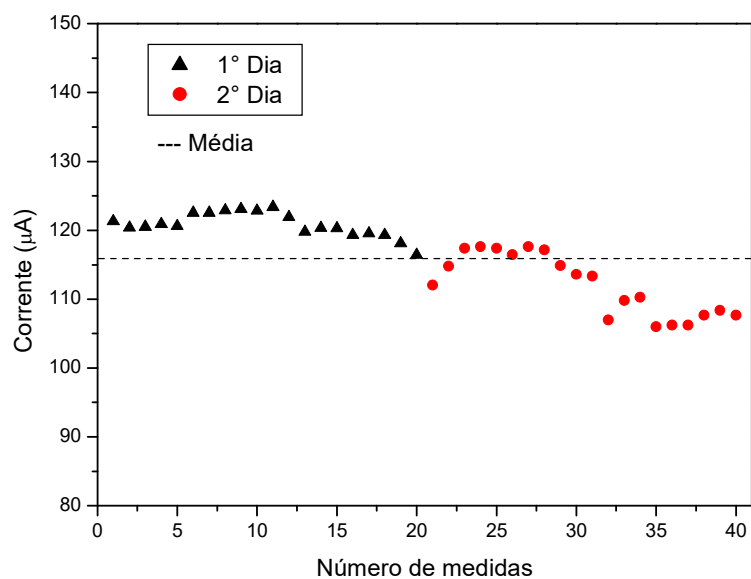
3.3.8 Avaliação da estabilidade do filme de paládio depositado *ex situ*.

Assim como reportado em alguns trabalhos (KEFALA; ECONOMOU; VOULGAROPOULOS, 2004; NIGOVIĆ; ŠIMUNIĆ; HOCEVAR, 2009; WANG et al., 2001), a estabilidade em curto prazo do filme de paládio depositado *ex situ* foi avaliada realizando-se 40 medidas sucessivas em uma solução contendo $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Tl^+ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 e $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA ($pH=4$). As primeiras 20 medidas foram realizadas em um dia e as outras 20 medidas realizadas no dia seguinte.

A Figura 32 apresenta os valores da corrente de pico que foram obtidas na repetição das medidas ao longo de dois dias. O valor de RSD (%) das medidas realizadas no 1º dia foi menor (1,49 %), quando comparado com aquele obtido para o 2º dia (4,0 %). Esses resultados demonstram que o filme de paládio oferece uma boa estabilidade até as primeiras 20 medidas e o seu uso é satisfatório, do ponto de vista analítico, até 40 determinações. Desse modo, recomenda-se que nos trabalhos

que exijam precisão com RSD menor que 4 %, seja realizada recalibração do procedimento ou, uma nova deposição do filme de paládio, a cada 20 medidas.

Figura 32 Valores da corrente de pico em medidas repetidas (n=40) de uma solução $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ti^+ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 , contendo $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ EDTA (pH=4,0). (\blacktriangle) Medidas realizadas no primeiro dia. (\bullet) Medidas realizadas no dia seguinte.



3.3.9 Características analíticas do PdF-AgSAE na determinação de Ti^+ por DPASV

Os parâmetros eletroquímicos selecionados para construção da curva analítica e determinação do Ti^+ por DPASV estão sumarizados na Tabela 1.

Tabela 1 Parâmetros experimentais estudados na otimização do método para determinação de Tl^+ por DPASV.

Parâmetros eletroquímicos avaliados		
Parâmetro	Estudado	Selecionado
Tipo de deposição do filme de Pd	<i>In situ</i> , <i>ex situ</i>	<i>ex situ</i>
Tempo de deposição do filme de Pd (s)	60 - 420	300
Janela útil de potencial (V)	-2,0 a 0,5	-1,2 a -0,2
Potencial de pré-concentração do Tl^+ (V)	-	-1,2
Tempo de pré-concentração (s)	120-300	300
Amplitude de pulso (mV)	10-100	50
Varredura ($mV s^{-1}$)	10-100	100
Tempo de pulso (ms)	10-40	10
Tipo de Eletrólito	H ₂ SO ₄ , HCl, HNO ₃ , K ₂ SO ₄ , KCl, KNO ₃	K ₂ SO ₄
EDTA ($mo L^{-1}$)	-	10 ⁻³
pH	4-10	4

As medidas foram realizadas em quatro etapas sendo as duas primeiras com a solução sob agitação magnética e as duas últimas estáticas (Tabela 2). Na primeira etapa é aplicado um potencial de + 0,2 V durante 30 segundos para assegurar que nenhum metal ficará depositado na superfície do filme de paládio, provocando possíveis interferências. Esta etapa é importante para promover a remoção total do Tl^+ da superfície do eletrodo, porque foi observado que nem todo o Tl^+ oxidado na etapa de redissolução anódica deixa a superfície do eletrodo provocando efeito de memória. Na segunda etapa é aplicado um potencial de -1,2 V durante 300 s para pré-concentração do Tl^+ na superfície do eletrodo. Na terceira etapa é desligada a agitação magnética, mas continua sendo aplicado durante 20 segundos o potencial de -1,2 V, para garantir a estabilização da dupla camada

elétrica. Na quarta etapa é feita a medida da corrente durante a redissolução anódica do tálio na varredura entre os potenciais de -1,2 V a -0,2 V.

O tempo total estimado para cada medida foi de aproximadamente 6 minutos, proporcionando ao método uma frequência analítica de 10 amostras por hora.

Tabela 2 Etapas envolvidas na determinação de Tl^+ por DPASV

Etapas	Processo	Potencial aplicado (V)	Tempo (s)
1°	Condicionamento e limpeza do eletrodo (sob agitação)	0,2	30
2°	Pré-concentração do tálio (sob agitação)	-1.2	300
3°	Tempo de equilíbrio (sem agitação)	-1.2	20
4°	Redissolução anódica e Leitura (sem agitação)	-1.2 a -0,2	10

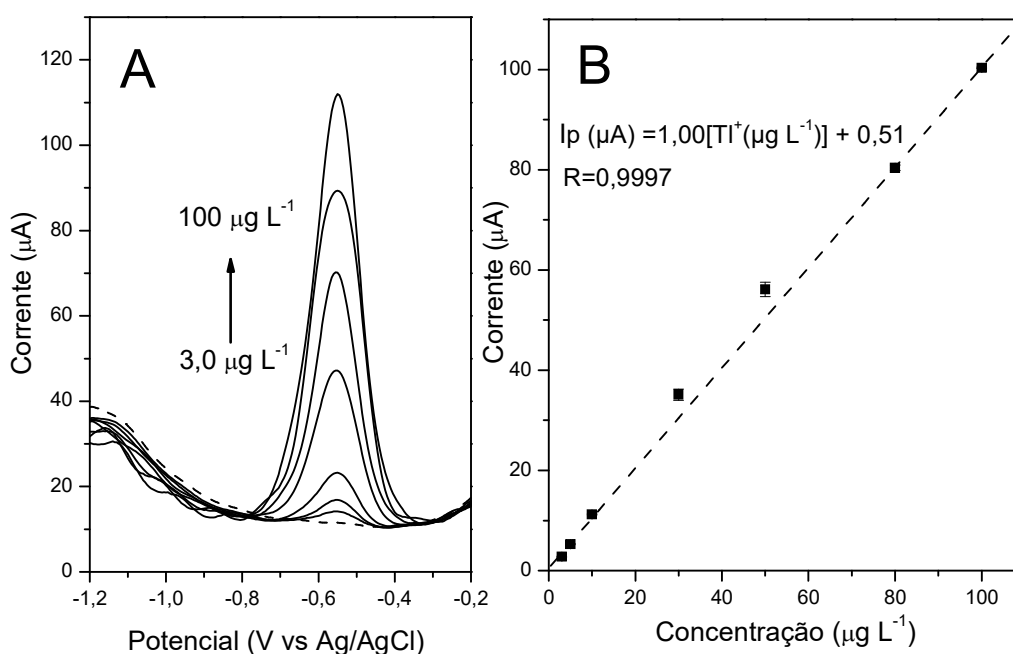
Empregando uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 contendo $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA em $\text{pH} = 4,0$ como eletrólito suporte, foram obtidos voltamogramas de pulso diferencial para soluções padrões de tálio, sendo observada linearidade entre a corrente de pico e a concentração de Tl^+ no intervalo entre $3,0$ a $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Na Figura 33(A) são apresentados os voltamogramas obtidos nas medidas por DPASV para as diferentes concentrações de Tl^+ . Onde é possível observar que houve aumento da corrente de pico (I_p), proporcional ao aumento da concentração de tálio, sem deslocamento do potencial de pico.

Os voltamogramas apresentaram valores de corrente de fundo associados à redução do oxigênio dissolvido durante a varredura em potenciais negativos. Contudo, os teores de oxigênio dissolvido nas soluções de calibração foram mantidos constantes ($2,9 \text{ mg L}^{-1}$) e a sua contribuição na corrente de pico do Tl^+ , na curva analítica, foi devidamente corrigida.

A partir dos voltamogramas foi obtida uma curva analítica, mostrada na Figura 33(B), sendo a equação da reta $I_p (\mu\text{A}) = 1,00 [Tl^+ (\mu\text{g L}^{-1})] + 0,51$ e coeficiente de correlação linear $R = 0,9997$. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ)

foram estimados a partir dos desvios padrão do branco e do coeficiente angular da curva analítica, conforme as recomendações da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) (THOMPSON; ELLISON; WOOD, 2002). Os valores encontrados para o LD e o LQ foram $0,89 \mu\text{g L}^{-1}$ e $2,96 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Figura 33 (A) Voltamogramas das medidas feitas por DPASV em soluções padrões de Ti^+ nas concentrações de $3,0$ a $100 \mu\text{g L}^{-1}$, em K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e EDTA $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,0). (B) Curva analítica construída a partir dos valores das correntes de pico do Ti^+ . Potencial de pré-concentração $-1,2 \text{ V}$, tempo de deposição 300 s , tempo de equilíbrio 20 s , varredura 100 mV s^{-1} , amplitude de pulso 50 mV e tempo de pulso de 10 ms .



A repetibilidade do método foi avaliada realizando sucessivas medidas ($n=10$) em soluções padrões de Ti^+ . Para soluções contendo Ti^+ nas concentrações de $5,0$; $20,0$ e $100,0 \mu\text{g L}^{-1}$ foram obtidos coeficientes de variação (RSD %) de $0,53 \%$, $0,79 \%$ e $1,95 \%$, respectivamente.

Na avaliação da exatidão do método foi empregado estudo de adição e recuperação. Nesse estudo, foi feita a adição de padrões de Ti^+ em três concentrações ($10 \mu\text{g L}^{-1}$, $50 \mu\text{g L}^{-1}$ e $100 \mu\text{g L}^{-1}$) nas amostras de água naturais coletadas no Rio de Ondas, Barreiras-Ba. Os resultados obtidos nos estudos de recuperação são apresentados na Tabela 3. Os valores variaram entre 101 a 109% ,

demonstrando a ausência de efeito de matriz destas amostras sobre os resultados na determinação do Tl^{+} .

Tabela 3 Estudo de adição e recuperação de Tl^{+}

Adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
10	10,43 \pm 0,08	105,1
50	54,34 \pm 1,05	108,7
100	100,73 \pm 1,03	100,7

O desempenho analítico do método proposto na determinação de Tl^{+} foi comparado com o de outros métodos eletroanalíticos reportados na literatura. Conforme apresentado na Tabela 4, o método proposto apresentou limite de detecção similar aos reportados nas referências e em alguns casos até menor. Além disso, o método proposto também demonstrou uma melhor precisão em relação aos demais trabalhos. Apesar do método apresentado por Lee *et al.* (2008) ter limite de detecção menor, esses autores utilizaram tempo de pré-concentração de 600s, o dobro do tempo utilizado nesta proposta (300s). O método apresentado por Spano *et al.* (2005b) também tem um menor limite de detecção, porém o método proposto possui uma melhor precisão.

Tabela 4 Características analíticas do método proposto na determinação de Tl^+ em comparação com alguns métodos eletroanalíticos reportados na literatura

Ref.	Eletrodo de Trabalho	Técnica	Matriz	Tempo * (S)	Faixa Linear ($\mu g L^{-1}$)	LD ($\mu g L^{-1}$)	RSD (%)
Método Proposto	Filme de Pd	DPASV	Água	300	3-100	0,89	1,95
(NASIRI-MAJD; TAHER; FAZELIRAD, 2015)	Polímero impresso com íon	DPASV	Água	300	3-240	0,76	2,7
(KOKKINOS; ECONOMOU, 2014)	Filme de Sn	SWASV	Água	240	0–80	1,1	5,2
(CHERAGHI; TAHER; FAZELIRAD, 2013)	Pasta de carbono modificado com éter <i>dicicloexil</i> - [18]- coroa-6	DPASV	Água	300	3–250	0,86	2,7
(LEZI <i>et al.</i> , 2013)	Eletrodos impressos modificados com precursores de bismuto	DPASV	Água	120	5-40	0,9-1,6	6,0-9,1
(LEE <i>et al.</i> , 2008)	Grafite modificado com filme de bismuto	SWASV	Água	180 ^a 600 ^b	1–10 e 10–100	0,03 e 1,00	-
(DONG <i>et al.</i> , 2006)	Carbono vítreo modificado com filme de <i>p-allylcalix[4]arene</i>	LV	Água	150	5–250	1,0	8,2
(SPANNO <i>et al.</i> , 2005)	Microeletrodo de grafite	SWASV	Água	300	5–350	0,01	<9

DPASV= Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry, SWASV= Square-Wave Anodic Stripping Voltammetry, LV= Linear Voltammetry; * Tempo de pré-concentração (s); ^a Tempo de pré-concentração usado no protocolo analítico; ^bTempo de pré-concentração, usado para obtenção do LD pelo método da relação sinal-ruído.

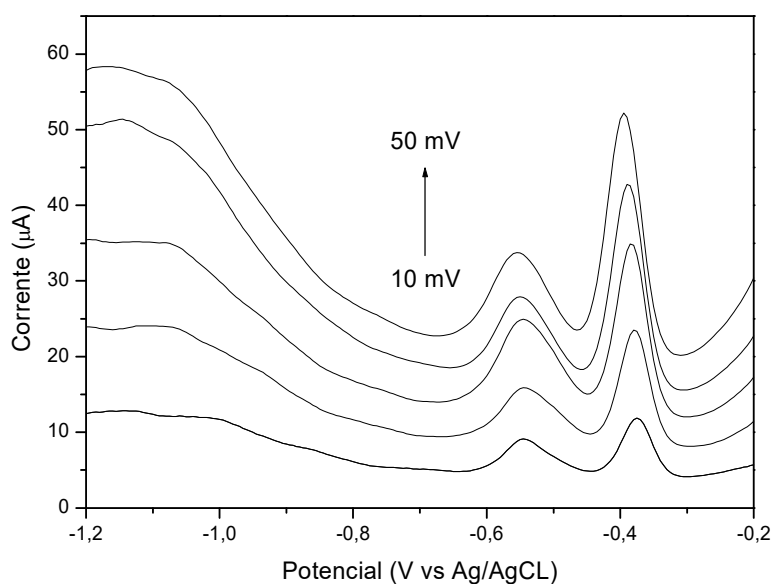
3.3.10 Avaliação dos parâmetros da DPASV na determinação simultânea de Tl^+ e Pb^{2+}

Pelos motivos já discutidos nas seções anteriores foi adotado como eletrólito suporte K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4,0, não sendo adicionado EDTA em função do interesse na determinação simultânea de Tl^+ e Pb^{2+} .

Na determinação simultânea de metais por voltametria de pulso diferencial o parâmetro voltamétrico mais crítico é a amplitude de pulso, principalmente se os potenciais dos metais forem próximos. Se esse parâmetro não for bem selecionado a resolução dos picos pode ficar prejudicada, não ocorrendo, portanto, uma boa separação dos picos. Foi avaliado o efeito do potencial de pulso na determinação simultânea de Tl^+ e Pb^{2+} , nesse caso, a velocidade de varredura foi fixada em 100 mV s^{-1} e o tempo de pulso em 10 ms.

Na Figura 34 é mostrado o efeito da amplitude de pulso na resolução do voltamograma obtido na determinação simultânea de uma solução contendo Tl^+ e Pb^{2+} , ambos na concentração de $20 \mu\text{g L}^{-1}$. Conforme mostrado na Figura 34, a amplitude de pulso foi variada entre os potenciais de 10 a 50 mV, pois estes potenciais são menores que a diferença entre os potenciais de pico do Tl^+ e do Pb^{2+} . Nesse trabalho resolveu-se manter amplitude de pulso de 50 mV porque a resolução foi similar às obtidas com os outros valores de amplitude de pulso. Além disso, as correntes de pico obtidas na amplitude de pulso de 50 mV foram ligeiramente maiores que as obtidas com as outras amplitudes.

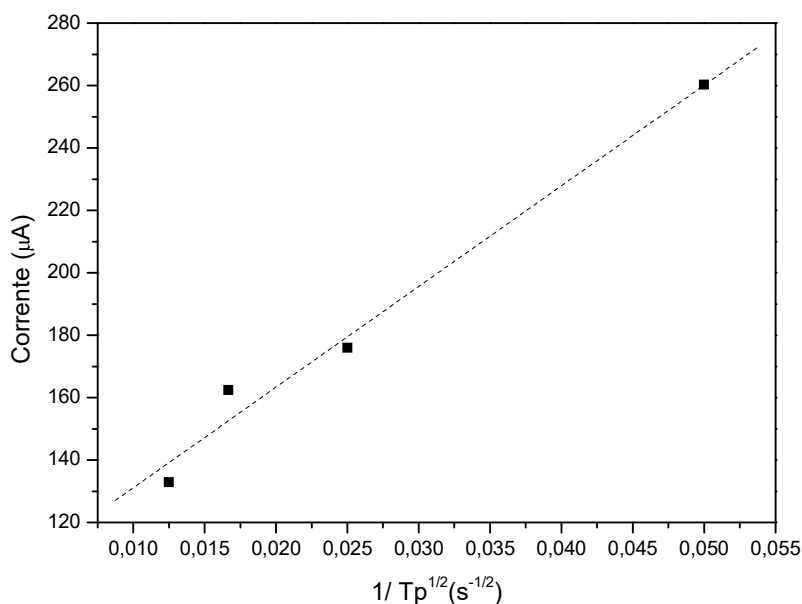
Figura 34 Influência da amplitude de pulso nas correntes de pico do Tl^+ e do Pb^{2+} .



A avaliação da influência do tempo de pulso (T_p) na magnitude nas correntes de pico do Tl^+ e Pb^{2+} foi realizada em uma solução contendo ambos os íons na concentração de $20 \mu\text{g L}^{-1}$. Nesse estudo, o tempo de pulso foi variado de 10 a 40 ms e foi observado a diminuição das correntes de pico com o aumento do tempo de pulso. Assim sendo, o tempo de pulso foi mantido em 10 ms.

Também foi verificada a dependência linear entre a corrente de pico relativa ao Pb^{2+} e o inverso da raiz quadrada do tempo de pulso ($1/T_p^{1/2}$). A Figura 35 representa a curva obtida a partir dos valores das correntes de pico do Pb^{2+} versus $1/T_p^{1/2}$. A linearidade da curva ($R= 0,9917$) evidencia que, assim como no Tl^+ (seção 3.3.5), o processo de oxirredução do Pb^{2+} na superfície do eletrodo é reversível e a transferência de massa é controlada por difusão.

Figura 35 Dependência da corrente de pico com $1/(T_p)^{1/2}$ para oxidação do Pb^{2+}



Os valores de velocidade de varredura de potenciais e tempo de pulso selecionados para esse trabalho foram os mesmos do estudo anterior, pois o Pb^{2+} apresentou comportamento similar ao Tl^+ quando esses parâmetros foram variados.

3.3.11 Interferentes na determinação simultânea do Tl^+ e Pb^{2+}

O principal interferente na determinação simultânea de Tl^+ e Pb^{2+} por DPASV é o Cd^{2+} , porque em meio ácido ($pH=4,0$) este íon possui potencial de redução próximo ao do Tl^+ . Assim sendo, foi verificada a influência da adição de Cd^{2+} em diversas concentrações (40, 80 e 200 $\mu g L^{-1}$) no sinal analítico do Tl^+ e Pb^{2+} , ambos na concentração de 20 $\mu g L^{-1}$, numa solução 0,1 mol L^{-1} de K_2SO_4 com $pH=4$.

Nesse estudo foi constatado que a presença de Cd^{2+} , na faixa de concentração estudada, não afeta o sinal do Pb^{2+} e em concentrações acima de 80 $\mu g L^{-1}$ provoca perturbações no sinal do Tl^+ . Deste modo, não é recomendado a determinação simultânea de Tl^+ e Pb^{2+} em amostras que contenha altos teores de Cd^{2+} .

Em amostras com alto teor de Cd^{2+} recomenda-se a determinação sequencial em $\text{pH}=4$, sendo determinado primeiro o Pb^{2+} e depois da adição de $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ EDTA o Tl^+ .

3.3.12 Características analíticas do PdF-AgSAE na determinação simultânea de Tl^+ e Pb^{2+} por DPASV.

As medidas foram realizadas a uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} , tempo de pulso de 10 ms e amplitude de pulso de 50 mV. Como eletrólito suporte foi utilizado $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 com pH ajustado para 4,0 através da adição de H_2SO_4 .

As medidas foram realizadas em quatro etapas conforme descrito na secção 3.3.8. Nesse caso, na etapa de condicionamento e limpeza do eletrodo foi aplicado um potencial de + 0,2 V durante 60 s. O aumento do tempo na etapa de limpeza foi necessário, porque em intervalos de tempo inferiores nem todo o Pb^{2+} oxidado no processo de redissolução anódica deixa a superfície do eletrodo, provocando efeito de memória.

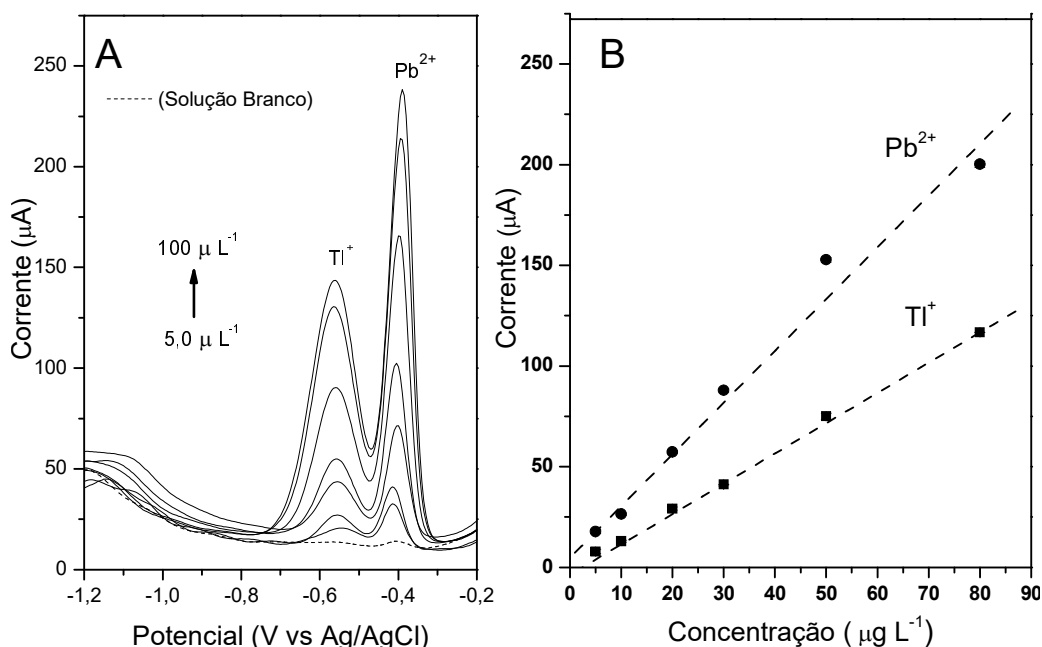
Definidas as condições de trabalho, foram obtidos voltamogramas das soluções padrões contendo Tl^+ e Pb^{2+} em diferentes concentrações (Figura 36 A). Na determinação simultânea de Tl^+ e Pb^{2+} , para ambos os íons, foi observado linearidade entre as correntes de pico ($I_p/\mu\text{A}$) na faixa de concentração entre 5,0 a $80,0 \mu\text{g L}^{-1}$.

As curvas analíticas foram obtidas pela medida em triplicata de soluções contendo Tl^+ e Pb^{2+} na faixa de concentração de 5,0 a $80,0 \mu\text{g L}^{-1}$, conforme mostradas na Figura 46 B. Os sinais analíticos foram corrigidos em relação a contribuição da corrente de fundo da redução do oxigênio. O comportamento linear para o Pb^{2+} é descrito pela equação $I_p (\mu\text{A}) = 2,69 [\text{Pb}^{2+} (\mu\text{g L}^{-1})] + 0,04$ e coeficiente de correlação linear $R = 0,9919$. Para o Tl^+ , a curva analítica é descrita pela equação $I_p (\mu\text{A}) = 1,50 [\text{Tl}^+ (\mu\text{g L}^{-1})] - 0,02$ e coeficiente de correlação linear $R = 0,9999$.

Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram determinados a partir dos desvios padrão do branco e o coeficiente angular da curva analítica, conforme as recomendações da IUPAC (THOMPSON; ELLISON; WOOD, 2002). Os

valores de LD e LQ encontrados para o Pb^{2+} foram $0,91 \mu\text{g L}^{-1}$ e $3,04 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. O LD e o LQ encontrados para o Tl^+ foram $1,21 \mu\text{g L}^{-1}$ e $4,00 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. O valor de LD encontrado para o Pb^{2+} foi menor do que o encontrado para o Tl^+ , evidenciando a maior sensibilidade do método na detecção de Pb^{2+} .

Figura 36 (A) Voltamogramas das medidas feitas por DPASV em soluções padrões de Tl^+ e Pb^{2+} , ambos nas concentrações de $5,0$ a $100 \mu\text{g L}^{-1}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de K_2SO_4 com pH $4,0$. (B) Curvas analíticas construídas a partir dos valores das correntes de pico correspondentes ao Tl^+ e Pb^{2+} . Potencial de pré-concentração $-1,2 \text{ V}$, tempo de deposição 300 s , tempo de equilíbrio 20 s , varredura 100 mV s^{-1} , amplitude de pulso 50 mV e tempo de pulso de 10 ms .



A repetibilidade do método foi avaliada através de sucessivas medidas ($n=10$) em soluções contendo Tl^+ e Pb^{2+} , ambos nas concentrações de $10,0$; $50,0$ e $80,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Nessas condições os coeficientes de variação (RSD %) obtidos tanto para o Tl^+ quanto para o Pb^{2+} foram menores que $2,0 \%$.

Na avaliação da exatidão foi realizado estudo de adição e recuperação. Foram feitas adições de padrões de Tl^+ e Pb^{2+} , ambos os íons em três concentrações diferentes ($10 \mu\text{g L}^{-1}$, $50 \mu\text{g L}^{-1}$ e $80 \mu\text{g L}^{-1}$), em amostras de água

coletadas no Rio de Ondas, Barreiras-Ba. Os resultados das recuperações são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 Estudos de adição e recuperação na determinação simultânea de Tl^+ e Pb^{2+} .

Adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Tl^+		Pb^{2+}	
	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)	Encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
10	11,07±0,34	110,8	8,56±0,25	85,6
50	52,37±1,15	104,7	54,64±0,32	109,3
80	80,46±0,46	100,6	73,44±0,69	91,8

3.3.13 Aplicação analítica do PdF-AgSAE na determinação de Tl^+ e Pb^{2+} em amostras de água natural

O método proposto foi aplicado na determinação de Tl^+ e Pb^{2+} em amostras de águas naturais por DPASV. As amostras foram coletadas no Rio de Ondas e no Rio das Fêmeas, Região Oeste da Bahia. As análises foram em triplicatas e os resultados obtidos com o método proposto foram comparados com os obtidos com um método comparativo. Na análise da água foi utilizado como método comparativo o USEPA 7010 (da *United State Environmental Protect Agency*).

Em todas as amostras analisadas, as concentrações de Tl^+ e Pb^{2+} estavam abaixo do limite de detecção de ambos os métodos. Como as atividades de mineração do tálio na cidade de Barreiras-Ba ainda não foram iniciadas, isso pode justificar o fato de não ter sido detectado tálio nas amostras de água do Rio de Ondas.

Os resultados evidenciam que o Rio de Ondas não está impactado pela presença de altos níveis de Tl^+ e Pb^{2+} e que nas condições naturais a presença de Tl^+ no minério manganésífero do Vau da Boa Esperança não tem representado grandes riscos à saúde da população pelo consumo da água.

3.4 CONCLUSÕES

Nesse trabalho foi desenvolvido um novo eletrodo de filme de paládio, preparado *ex situ* sobre eletrodo de amálgama de prata como substrato. O eletrodo apresentou um bom desempenho analítico e uma boa estabilidade, podendo ser utilizado em soluções ácidas. Além disso, os sinais analíticos obtidos foram altamente reprodutíveis e muito bem definidos.

Também foi demonstrado que o eletrodo de filme de paládio é adequado na determinação simultânea de Tl^+ e Pb^{2+} e pode ser aplicado na determinação desses íons em amostras de águas naturais. Desse modo, o eletrodo de filme de paládio se mostrou promissor na determinação de metais pesados (Tálio e chumbo), podendo ser empregado como alternativa aos eletrodos de mercúrio.

CAPÍTULO IV.

4. DETERMINAÇÃO DE TÁLIO EM AMOSTRAS DE SOLOS E SEDIMENTOS EM ÁREA DE MINERAÇÃO DE MANGANÊS NA REGIÃO OESTE DA BAHIA.

4.1 INTRODUÇÃO

A mineração é uma atividade de grande importância econômica no Brasil, sendo esse setor responsável por 20% das exportações e a sua produção contribui com cerca de 5,0% do PIB industrial do país (IBRAM, 2015). No cenário global, o Brasil é o maior produtor de minério de ferro e nióbio e o segundo maior produtor de manganês e tântalo do mundo. Apesar da relevância econômica, a mineração é uma das atividades antrópicas que mais causam impactos e é uma das formas em que metais potencialmente tóxicos são liberados no meio ambiente (SALOMONS, 1995). Nesse quadro, os resíduos sólidos são os principais responsáveis pelos impactos causados pelas atividades mineradoras (SALOMONS, 1995).

Em 2011, foi noticiada pela mídia nacional a descoberta de uma jazida de tálio na cidade de Barreiras-Ba, em uma localidade conhecida como Vau da Boa Esperança. Além de ser um metal raro, com jazidas apenas na China e no Cazaquistão, o que também tem chamado atenção na reserva de tálio da cidade de Barreiras é o fato inédito da descoberta desse metal associado ao minério de manganês. Na crosta terrestre, o tálio normalmente é encontrado associado a alguns minerais de potássio (e.g. feldspatos alcalinos e micas) e sulfetos tais como a galena (PbS), calcopirita (CuFeS₂), esfalerita (ZnS) e pirita (FeS) (TATSI; TURNER, 2014).

Embora, a jazida de tálio tenha sido descoberta associada aos minérios manganésíferos procedentes da cidade de Barreiras-Ba, a ocorrência do tálio pode abranger outras localidades da região Oeste da Bahia, nas quais estudos geológicos e geoquímicos mais detalhados são incipientes. Recentemente, BONFIM *et al.* (2016) realizaram estudos preliminares em busca de similaridades geológicas e metalogenéticas do minério de manganês procedentes da mina Perdizes no

município de São Desidério-Ba com o minério da cidade de Barreiras-Ba. Nesse estudo, além dos autores terem encontrado tálio nas amostras de minério de manganês da mina Perdizes, verificaram que as concentrações de tálio eram superiores as amostras do Vau da Boa Esperança.

A mina Perdizes foi a maior área minerada em manganês do Oeste da Bahia e a sua produção era destinada principalmente a indústria siderúrgica brasileira. A mina teve as suas operações encerradas há duas décadas, porém a área não foi reabilitada e se apresenta em estágio de degradação ambiental com a presença de pilhas de rejeitos a céu aberto e fortes sinais de erosão pela presença de voçorocas e ravinas nas cavas de mineração. Nesse contexto, as atividades de mineração na mina perdizes podem ter contaminado o solo com tálio e outros metais pesados.

Em estudos ambientais, a determinação do conteúdo total de metais pesados em solos e/ou sedimentos contaminados não é um parâmetro adequado na avaliação de riscos, pois fornece pouca e às vezes nenhuma informação sobre o comportamento geoquímico e biodisponibilidade desses metais. Isso porque, somente uma parte do conteúdo total terá mobilidade suficiente e estará disponível para ser assimilado pelas plantas ou lixiviado para os corpos hídricos (KABATA-PENDIAS, 2010). A outra parte fica aprisionada na estrutura dos silicatos e não possui mobilidade, sendo considerada não disponível no ambiente.

Na avaliação da disponibilidade de metais pesados em solos e sedimentos, normalmente são empregados métodos de digestão de amostra que envolve a extração em etapa única ou extração sequencial. Os métodos de extração sequencial fornecem informações mais detalhadas acerca da mobilidade dos metais pesados e da sua quantidade nos diferentes compartimentos do solo ou sedimento (DAVIDSON *et al.*, 1998; PUEYO *et al.*, 2003; TESSIER; CAMPBELL; BISSON, 1979; ŽEMBERYOVÁ; BARTEKOVÁ; HAGAROVÁ, 2006), entretanto esses métodos são bastante laboriosos e demorados. Em análise de rotina e nas avaliações preliminares da disponibilidade dos metais pesados, a extração em etapa única se mostra mais convenientes devido a sua rapidez e simplicidade.

Existem vários métodos de digestão de amostra e extração em etapa única, utilizando diversos tipos de regentes e soluções extratoras. Contudo, na grande maioria deles, são utilizados ácidos ou misturas de ácidos, sob aquecimento, como

solução extratora. Os extratores ácidos mais utilizados são o ácido nítrico 65 % (HNO_3) e a água régia ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$), considerados pseudototais, pois não atacam os aluminossilicatos da matriz e extraem apenas a quantidade de metais que poderiam tornar-se disponível no ambiente (FLORIAN; BARNES; KNAPP, 1998).

A escolha adequada do método de digestão da amostra é uma etapa crítica no processo de avaliação de contaminação de solos e sedimentos por metais pesados. No entanto, não há consenso entre as agências ambientais internacionais acerca do método mais apropriado na avaliação da disponibilidade de metais pesados. Na União Europeia é recomendado o uso de água régia na extração de metais pesados em solos e sedimentos contaminados (GLEYZES; TELLIER; ASTRUC, 2002; PELOZATO *et al.*, 2011; QUEVAUVILLER, 2002; TÓTH *et al.*, 2016), porque este método consegue fornecer uma boa estimativa do máximo de metais que podem ser disponibilizados para as plantas ou lixiviados para as águas subterrâneas (DIAZ-BARRIENTOS *et al.*, 1991). Na América do Norte e no Brasil (BRASIL, 2009), o método de extração recomendado para a avaliação da disponibilidade de metais pesados em solos e sedimentos contaminados são os métodos USEPA 3050 e 3051 da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, *United States Environmental Protection Agency*) que utilizam como solução extratora o ácido nítrico 65 % (CHEN; MA, 1998; DA SILVA; DO NASCIMENTO; BIONDI, 2014; PELOZATO *et al.*, 2011).

Nesse trabalho buscou-se avaliar a ocorrência e disponibilidade do tálio em solos e sedimentos oriundos da mina Perdizes utilizando para isso o protocolo convencional de extração com água régia e determinação por DPASV e por FAAS, em comparação com o método de extração USEPA 3051 e determinação por GFAAS (Graphite furnace atomic absorption spectrometry).

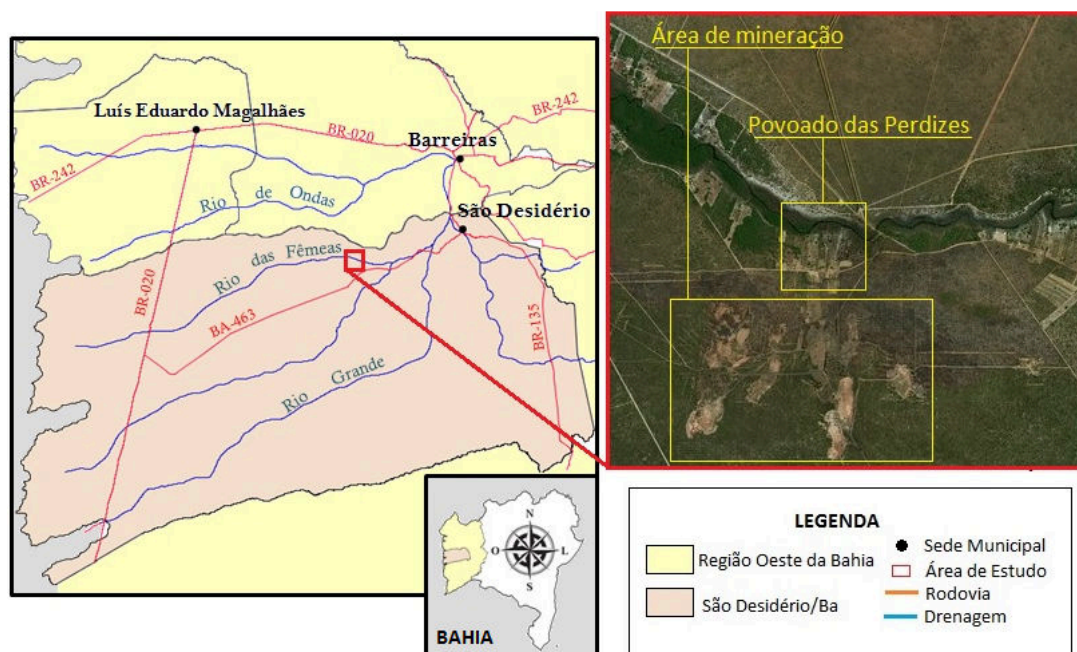
4.2 EXPERIMENTAL

4.2.1 Caracterização da área de estudo

A área de estudo compreende um empreendimento minerado em manganês (Mina Perdizes), no povoado das Perdizes, no distrito de Estiva, município de São

Desidério na região Oeste da Bahia, exatamente ao lado da margem direita do Rio das Fêmeas, numa distância aproximada de 40 km em linha reta do depósito de tálio da cidade de Barreiras-BA (Figura 37).

Figura 37 Mapa com a localização da área de estudo no município de São Desidério, região Oeste da Bahia.



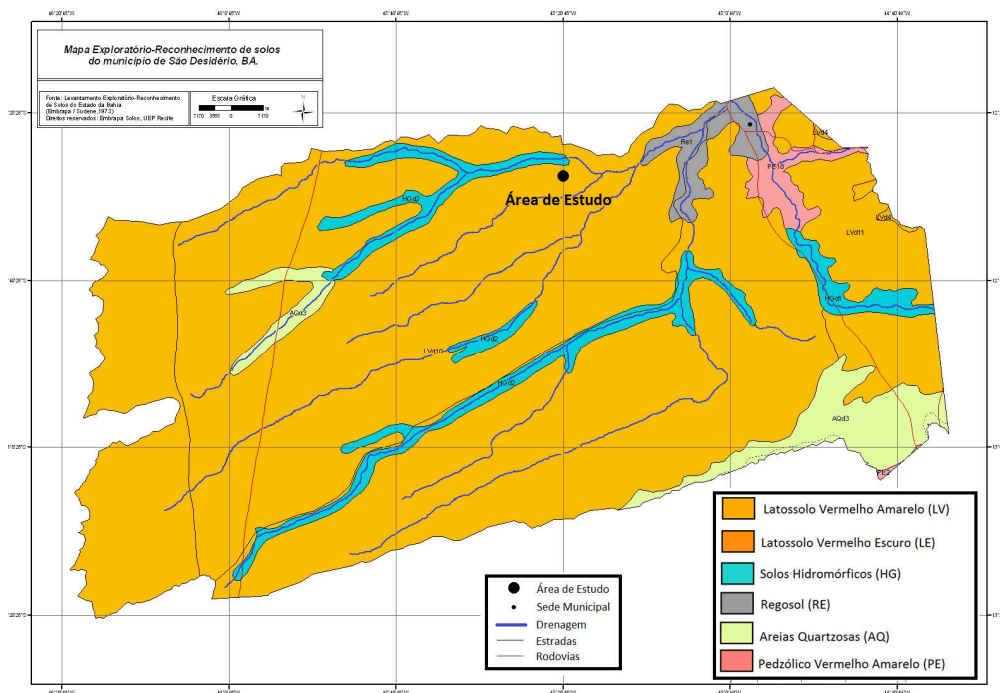
Fonte: Elaborada pelo autor.

A área de estudo está situada nos limites hidrográficos da Bacia do Rio das Fêmeas que deságua no Rio Grande, sendo este último um dos principais afluentes da margem esquerda do Rio São Francisco. Para a série histórica de 1977 a 2007, a precipitação média anual para a bacia do Rio das Fêmeas foi de $1121,83 \text{ mm ano}^{-1}$, com máxima de $1585,40 \text{ mm}$ e a mínima de $662,83 \text{ mm}$, e vazão média anual de $52,17 \text{ m}^3/\text{s}$ (ALBUQUERQUE; CHAVES, 2011).

O material pedogênico predominante na área de estudo é o Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico de textura arenosa (Figura 38), com baixos valores de capacidade de troca iônica (CTC) e elevada acidez devido à baixa saturação por bases e alta saturação por alumínio (DE FREITAS *et al.*, 2014). Esta propriedade é resultante do elevado grau de intemperismo do solo que favoreceu o processo pedogenético de latolização que consiste basicamente na remoção da sílica e dos

cátions básicos (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , entre outros) do perfil do solo, com consequente enriquecimento relativo de óxidos de ferro e de alumínio (FONTES; GÓES; PEREZ FILHO, 2016).

Figura 38 Mapa de solo do município de São Desidério-Ba



Fonte: Modificado de Embrapa Solos UEP Recife

A região onde se encontra a Mina Perdizes também compreende áreas de intensa atividade agrícola com a presença, principalmente, das culturas de soja, milho e algodão. O município de São Desidério-BA tem a maior área territorial plantada do país, com 600 mil hectares de plantação, e se destaca pela grande produção de soja e algodão, sendo um dos maiores produtores do Brasil⁴.

Do ponto de vista ambiental, a área de estudo encontra-se atualmente como um passivo ambiental, com várias cavas desativadas e não reconformadas do ponto de vista geotécnico, além da presença de pilhas volumosas de rejeitos e de materiais inertes, dispostos ao lado da cava Algodão da Mina Perdizes. Essas pilhas estão situadas a uma distância de 720 m da margem direita do Rio das Fêmeas,

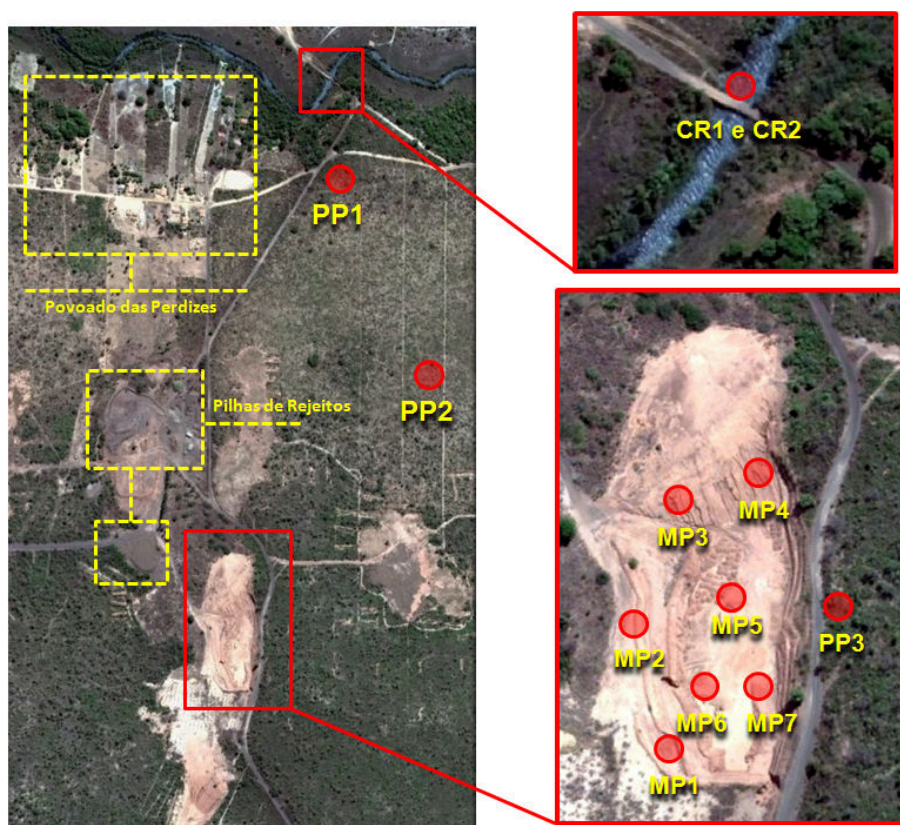
⁴ <http://www.secom.ba.gov.br/2015/11/129048/Municipio-baiano-de-Sao-Desiderio-lidera-ranking-de-producao-agricola-no-pais.html>. Acessado em 10/11/2016.

com riscos do transporte desse material para o rio. No período da realização desses estudos a Mina Perdizes estava desativada, a área não havia sido reabilitada, encontrava-se abandonada e com livre acesso de pessoas.

4.2.2 Procedimento de coleta e preparo das amostras

As amostras de solos e sedimentos foram coletadas exatamente na Cava Algodão (lavra principal) da Mina Perdizes, nas adjacências da mina e no leito dos Rio das Fêmeas, localizado no município de São Desidério, região Oeste da Bahia. Todos os pontos de amostragens foram georreferenciados e são apresentados na Figura 39.

Figura 39 Imagem da área de estudo com a indicação dos pontos de coletas de amostras.



Fonte: modificado do Google Earth.

As amostras de solos foram coletadas numa profundidade de 0-20 cm que corresponde à zona das raízes, em três regiões de amostragens (pontos MP e

pontos PP), equidistantes (~500m) das pilhas de rejeitos. O ponto PP1 fica localizado nas proximidades do Povoado das Perdizes, o ponto PP2 fica fora da área das atividades de mineração, o ponto PP3 próximo da área de mineração e os pontos MP (MP1, MP2, MP3, MP4, MP5, MP6 e MP7) ficam dentro da área de mineração. Em função da heterogeneidade da área de mineração, devido à grande movimentação do solo, foram coletadas amostras no fundo da cava principal de mineração (MP5, MP6 e MP7), nos taludes da cava (MP3 e MP4) e nas bordas da cava numa área sem movimentação de solo (MP1 e MP2).

Por haver indícios do uso do rejeito da mineração na pavimentação das estradas, a amostra do ponto PP1 foi coletada no trecho da estrada que fica no Povoado das Perdizes e a amostra PP3 foi coletada no trecho da estrada que fica ao lado da cava de mineração. A distância entre esses dois pontos de amostragens foi de 1,0 km e as amostras foram coletadas a 0,5 m das margens da pista de rolamento.

As amostras de sedimento foram coletadas no leito do Rio das Fêmeas, no trecho que passa pelo povoado das Perdizes. Com o auxílio de uma draga de Petersen, foram coletadas amostras de sedimentos nas regiões mais rasas (CR1) e no centro da calha do rio (CR2), em um ponto de amostragem (ponto CR) que fica situado a 12°26'59.96" de latitude Sul e a 45°19'15.92" de longitude Oeste.

Com o cuidado de descartar a porção do material coletado que teve contato com a parte metálica dos equipamentos utilizados na amostragem, as amostras de sedimento e solos foram acondicionadas em sacos plásticos, rotuladas e transportadas para o laboratório. No laboratório, as amostras foram colocadas em bandejas de plástico para a retirada de pedaços de madeira, folhas e etc. Depois, as amostras foram secas em estufas numa temperatura de 105° C, trituradas em almofariz de ágata e passadas numa peneira, reservando-se a fração com granulometria inferior a 200 mesh. Depois de peneiradas as amostras foram armazenadas em frascos plásticos para análises posteriores.

4.2.3 Métodos de digestão das amostras e obtenção dos extratos ácidos.

4.2.3.1 Digestão parcial com água régia

O preparo das amostras de solos e sedimentos para determinação do TI, Fe e Mn foi realizado pela digestão parcial das amostras, utilizando o método de extração com água régia e adição de peróxido de hidrogênio na degradação da matéria orgânica. No extrato, a redução do tálio total à Tl^+ foi feita com adição de ácido ascórbico e os interferentes, tais como Pb^{2+} e Cd^{2+} , na determinação do Tl^+ por DPASV foram mascarados pela adição de EDTA em pH 4,0.

Seguindo o procedimento descrito por Jakubowska *et al.* (2005), foi pesada em balança analítica 1,0 g de amostra peneirada (#200) e reservada em balão equipado com condensador de refluxo. Depois, foi adicionada uma alíquota de 40 mL de água régia (preparada numa proporção 3:1 de ácido clorídrico a 37 % e ácido nítrico a 65 %) e a mistura ficou em repouso durante 48 horas.

Após o repouso, a amostra foi aquecida durante 2 horas, filtrada e lavada com solução $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido nítrico. O filtrado foi reservado num Becker e evaporado em chapa de aquecimento a 70°C . Na fase final da evaporação foram adicionadas cinco porções de 0,5 mL de peróxido de hidrogênio 30 % a fim de mineralizar toda matéria orgânica. Para a obtenção do extrato, o resíduo foi dissolvido em 1,0 mL de ácido clorídrico 37 %. Adicionou-se 2,5 mL de ácido ascórbico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e após alguns minutos foi feita a adição de 6,25 mL de EDTA $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. O pH foi ajustado para 4,5 com amônia e a solução foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 25 mL e avolumada com água ultrapura (mili-Q®). O mesmo procedimento foi realizado para o preparo da amostra do branco (extrato sem amostra).

Na avaliação da eficiência do método de extração do tálio foi utilizado o material de referência certificado BCR®-320 de sedimento de rio da IRMM (*Institute for reference Materials and Measurements*, Bélgica).

4.2.3.2 Digestão parcial pelo método USEPA 3051

A digestão parcial das amostras pelo método USEPA 3051, foi realizada transferindo 0,5 g da amostra peneirada para um tubo de Teflon[®] e adição de 10 mL de HNO₃ 65 % P.A. Em seguida foi levado ao forno micro-ondas (modelo Mars 6[®] da CEM corporation) e aquecido em sistema fechado a 175° C por 4,5 minutos. Após a digestão, o tubo foi aberto e o extrato da amostra foi filtrado. O filtrado foi transferido para balão volumétrico de 25 mL e o volume completado com água ultrapura (mili-Q[®]). O mesmo procedimento foi realizado para o preparo do branco e os teores de tálio nos extratos foram determinados por GFAAS, em espectrômetro de absorção atômica da Varian modelo AA 240 FS, equipado com amostrador automático.

4.2.4 Análises Químicas

4.2.4.1 Determinação dos teores pseudototais de Tl, Mn e Fe em amostras de solos e sedimentos

Os teores pseudototais de Tl nas amostras de solos e sedimentos foram determinados por DPASV e FAAS a partir dos extratos obtidos com água régia. Nas medidas por DPASV foi usado o potencioestato/galvanoestato portátil modelo μ Start 400 da Dropsens, conectado a um computador portátil e os dados obtidos através do *software* Dropview 2.9. Na célula eletroquímica foi utilizado um arranjo convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho o PdF-AgSAE, o eletrodo auxiliar de aço inox e o eletrodo de referência Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹). Os parâmetros voltamétricos utilizados, bem como as etapas envolvidas foram as mesmas descritas na seção 3.3.9. Nas medidas por FAAS foi empregado um espectrômetro de absorção atômica da Varian modelo AA 240FS com correção de *background* utilizando lâmpada de deutério.

4.2.4.2 *Determinação do teor da Matéria Orgânica (MO) em amostras de solos e sedimentos*

A matéria orgânica nas amostras de solos e sedimentos foi determinada através do método gravimétrico da perda de massa por ignição (ESCOSTEGUY; GALLIASSI; CERETTA, 2007; SILVA; TORRADO; ABREU JUNIOR, 1999). Nesse método foi pesada 4 g da amostra previamente seca a 105°C, levada para mufla e aquecida por 5 h a 250°C. O teor da matéria orgânica é determinado pela diferença entre o peso inicial e final.

4.2.5 Curva de calibração e determinação de tálio nas soluções extratoras por DPASV

A curva de calibração foi preparada através de medidas em soluções contendo Tl^+ nas concentrações de 0,03 a 4,0 mg L⁻¹. Para obtenção das soluções utilizadas na calibração foram diluídas alíquotas de solução padrão 1000 mg L⁻¹ de Tl^+ (AccuStandart®, USA). As diluições foram realizadas em balão volumétrico de 25 mL e como solvente utilizou-se solução idêntica à obtida no preparo do extrato do branco na digestão parcial com água régia. O mesmo procedimento adotado na medida das soluções padrões foi usado na medida do extrato das amostras e no extrato do branco.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

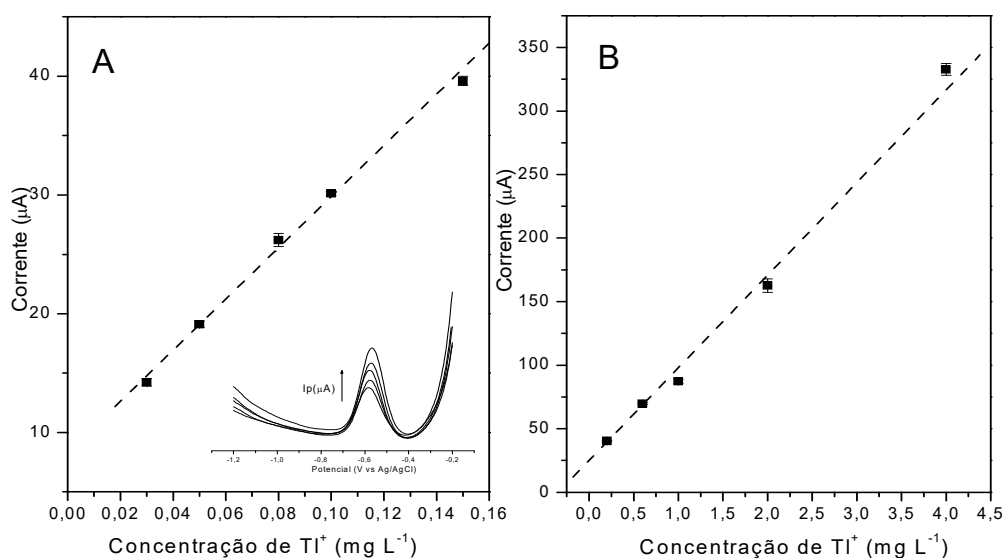
4.3.1 Obtenção da curva analítica e avaliação do desempenho analítico do PdF-AgSAE na determinação de TI por DPASV em extratos de amostras de solos e sedimentos.

Com as condições de trabalho estabelecidas foram obtidos voltamogramas de pulso diferencial para soluções padrão de tálio nas concentrações de 0,03 a 4,0 mg L⁻¹. Com base nos voltamogramas foi observado linearidade em duas faixas de concentrações, de 0,03 a 0,15 mg L⁻¹ e de 0,2 a 4,0 mg L⁻¹. As curvas analíticas,

conforme apresentadas nas Figuras 40 (A) e (B), foram construídas a partir da triplicata dos valores de corrente de pico (I_p) registrados nos voltamogramas das soluções padrões.

Para curva na Figura 40 (A) foi obtida a equação da reta $I_p (\mu\text{A}) = 215,55 [\text{TI}^+ (\text{mg L}^{-1})] + 8,31$ com coeficiente de correlação linear $R = 0,9982$ e LD de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$. Para a curva na figura (B) foi obtida a equação da reta $I_p (\mu\text{A}) = 72,85 [\text{TI}^+ (\text{mg L}^{-1})] + 25,11$ com correlação linear $R = 0,9944$.

Figura 40 (A) Curva analítica para o TI na faixa entre $0,03$ a $0,15 \text{ mg L}^{-1}$ com voltamograma inserido (B) Curva analítica para o TI na faixa entre $0,2$ a $4,0 \text{ mg L}^{-1}$



Foi avaliado a repetibilidade do método por sucessivas medidas ($n=6$) em soluções contendo TI nas concentrações de $0,08$; $0,60$ e $4,00 \text{ mg L}^{-1}$. Nessas condições os coeficientes de variação (RSD %) obtidos para o TI foram menores que $3,0\%$.

Na avaliação da exatidão do método proposto, inicialmente, foram feitas adições de padrões de TI em três níveis de concentrações ($1,0$; $2,0$ e $4,0 \text{ mg L}^{-1}$) em extratos de amostras de solo do tipo Latossolo Vermelho Amarelo ausentes de tálio, obtidos por digestão com água régia conforme descrito na seção 4.2.3.1. Os valores de recuperação encontrados num intervalo de confiança de 95% foram na faixa de

88,2 % a 108,5 % (Tabela 6), evidenciando a exatidão do método e baixa interferência da matriz.

Tabela 6 Estudo de adição e recuperação de TI em extratos ácidos de solos

Adicionado (mg L ⁻¹)	Encontrado (mg L ⁻¹)*	Recuperação (%)
1,00	0,88 ± 0,01	88,2
2,00	2,17 ± 0,01	108,5
4,00	4,32 ± 0,01	108,1

* Média (n=3) ± IC (95% de confiança)

A exatidão também foi avaliada realizando a comparação entre os resultados encontrados com o método proposto e um método comparativo com exatidão reconhecida. No método comparativo utilizou-se a Espectroscopia de Absorção Atômica com Atomização em Chama (FAAS).

Nesse estudo o método proposto e o comparativo foram aplicados na determinação de tálio em extratos ácidos (água régia) das amostras MP2, PP3, PP1 e CR2 coletados no Povoado das Perdizes, São Desidério-Ba. Os resultados encontrados, expressos em intervalos a um nível de confiança de 95%, estão apresentados na Tabela 7

Tabela 7 Comparação dos resultados na determinação de TI em extratos ácidos de solos e sedimentos pelos métodos proposto e comparativo.

Extrato Amostra	TI (mg L ⁻¹)		Erro relativo (%)
	Método proposto	Método comparativo	
MP2	0,13 ± 0,01	0,12 ± 0,02	8,33
PP3	4,11 ± 0,12	4,68 ± 0,13	-12,18
PP1	3,33 ± 0,05	3,69 ± 0,04	-9,76
CR2	0,14 ± 0,04	0,15 ± 0,03	-6,67

n=3

Os valores para concentração de tálio nos extratos das amostras obtidos tanto com o método proposto quanto com o FAAS foram concordantes e aplicando o teste- t pareado ao nível de confiança de 95 % foi verificado que não há diferença significativa entre os resultados encontrados pelos dois métodos, considerando que o t calculado foi de -1,39 e o valor crítico de t é 3,18. Os resultados nos estudos de exatidão demonstram que a metodologia desenvolvida apresenta exatidão satisfatória, permitindo a determinação segura de tálio por DPASV.

4.3.2 Avaliação dos métodos de digestão com água régia e USEPA 3051 na extração do tálio.

Nesse estudo comparou-se a capacidade das metodologias de digestão com água régia e USEPA 3051 na extração do tálio em amostras de solos e sedimentos coletadas numa área de mineração de manganês, na região Oeste da Bahia. Após a extração do tálio com a água régia, os extratos foram analisados por DPASV empregando o eletrodo de filme de paládio (PdF-AgSAE) e também por FAAS. Na extração pelo método USEPA 3051, a técnica utilizada na análise dos extratos foi a GFAAS.

A partir dos valores das concentração de tálio determinadas nos extratos das amostras, foram estimados os teores de tálio por massa seca e os resultados são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 Teores de tálio extraídos pelo método de extração convencional com água régia e pelo método USEPA 3051, em amostras de solos e sedimentos de uma área de mineração de manganês na cidade de São Desidério-Ba.

Amostra	Extração com água régia		USEPA 3051	
	DPASV*	FAAS*	GFAAS*	
	-----mg kg ⁻¹ -----			
Solos	MP1	0,64±0,03	0,88±0,03	0,59±0,17
	MP2	3,29± 0,11	2,84±0,82	0,61±0,03
	MP3	5,30±0,33	4,10±0,90	1,07±0,05
	MP7	1,51±0,13	1,26±0,75	0,82±0,14
	PP3	99,99±1,66	113,94±3,26	2,91±0,41
	PP1	80,14±0,66	88,87±1,03	1,75±0,10
Sedimentos	CR1	31,14±1,23	29,94±1,11	1,46±0,17
	CR2	3,40± 0,50	3,56±0,82	0,36±0,17
	BCR 320	0,44±0,05	----	----

* Média (n=3) ± IC (95% de confiança)

Como pode ser observado na Tabela 8, os teores de tálio obtidos a partir da digestão parcial das amostras pelo método USEPA 3051 e pelo método convencional com água régia foram muito discrepantes, revelando que esses dois métodos não possuem a mesma capacidade de extração. Nas amostras de solos e sedimentos da área de estudo, o método de extração com água régia se mostrou mais eficiente na extração de tálio quando comparado ao método USEPA 3051.

A grande diferença entre os teores de TI extraídos pelos dois métodos pode ser um indicativo de que, a maior parte do TI está ligada aos óxidos de manganês presentes nas amostras de solo e sedimentos. Isso porque, nos depósitos

manganesíferos da região Oeste da Bahia, as espécies de manganês predominantes são a pirolusita (MnO_2) e a criptomelana ($\text{K}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$) (TEIXEIRA *et al.*, 2010). e esses óxidos são insolúveis em HNO_3 , extrator utilizado no método USEPA 3051. O MnO_2 e $\text{K}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ são solúveis em ácido clorídrico (DEAN, 1990), o que justifica a maior extração de Tl em água régia.

Na literatura são encontrados alguns trabalhos que apresentam estudos comparativos dos métodos de extração com água régia e USEPA 3051. Em parte destes trabalhos é relatado que, apesar desses dois métodos serem considerados extratores pseudototais de metais pesados, não possuem capacidade de extração semelhante (ABREU; BERTON; ANDRADE, 1996; FLORIAN; BARNES; KNAPP, 1998; SOUZA *et al.*, 2012). Na maioria dos trabalhos, o método de extração com água régia mostrou-se mais eficiente do que o USEPA 3051, apresentando maiores valores de recuperação para os metais estudados.

Em um estudo comparativo da extração de metais pesados em amostras de solos, sedimentos e lama pelo método USEPA 3051 e pelo método convencional com água régia, Florian, Barnes e Knapp (1998) concluíram que a extração com água régia é mais eficaz do que com ácido nítrico. Sastre *et al.* (2002) recomendam, em amostras ambientais com baixo teor de matéria orgânica ($\text{MO} < 70\%$), a digestão com água régia em condições de refluxo na extração de metais pesados, pois oferece valores de metais extraíveis próximos ao teor total.

A fim de avaliar a eficiência do método de extração do tálio pela água régia, também foi feita a análise em material de referência certificado (CRM) de sedimentos de rio (BCR[®] - 320, da *Community Bureau of Reference*) que possui valor certificado de $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$ para o teor total de tálio. Como pode ser visto na Tabela 8, o teor de tálio encontrado para o CRM foi de $0,44 \text{ mg kg}^{-1}$, demonstrando que a extração com água régia forneceu para esse tipo de material uma recuperação de 88,6% do conteúdo total.

Embora o CRM BCR-320 não possua valor certificado para fração de tálio solúvel em água régia, o valor encontrado se mostra coerente quando comparado aos outros metais contidos no CRM e que possuem valores certificados para o conteúdo solúvel em água régia. Como exemplo, é possível verificar no certificado do CRM BCR-320 que o Cd presente no sedimento possui uma recuperação em

água régia de 88,7 % em relação ao conteúdo total, o Zn de 87,6 %, o Cu de 95,2 %, o Ni de 73 % e o Pb de 71 %.

O valor encontrado para recuperação do tálio no CRM mostra-se coerente quando comparado aos valores obtidos por Waidmann, Stoeppler e Heininger (1992) que reportaram, em amostras de sedimentos de Rio Elba na Alemanha, frações de tálio solúveis em água régia na faixa entre 43 % a 86 % do conteúdo total de tálio.

4.3.3 Avaliação dos teores de tálio nas amostras de solos e sedimentos de área de mineração de manganês na região Oeste da Bahia.

Os teores pseudototais de Tl nas amostras de solos e sedimentos, coletados na área de mineração de manganês, foram encontrados empregando a extração com água régia e determinação por DPASV. No intuito de buscar correspondências entre os teores de Tl e de outros metais provenientes das atividades de mineração, também foram determinados os teores de Fe e Mn nas amostras de solos e sedimentos. Os teores pseudototais de Fe e Mn foram encontrados empregando a extração com água régia e determinação por FAAS.

Os resultados encontrados para os teores de Tl, Mn e Fe, bem como, o teor de MO nas amostras de solos e sedimentos são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 Teores de metais Tl, Fe, Mn e MO nas amostras de solos e sedimentos

Amostra	Tl	Mn	Fe	MO
	(mg kg ⁻¹)	-----%-----		
PP2	< LD*	0,03	3,35	0,00
PP1	80,14± 0,66	10,18	4,69	1,65
PP3	99,99± 1,66	9,68	3,59	1,30
MP7	1,51± 0,13	0,08	2,85	0,56
MP6	8,05± 0,39	0,04	3,03	0,67
MP5	10,13±0,18	0,37	4,92	1,37
MP4	13,82±1,38	0,39	5,33	1,25
MP3	5,30± 0,33	0,26	3,96	0,96
MP2	3,29± 0,11	0,20	3,08	1,09
MP1	0,64± 0,03	0,02	3,34	0,90
CR1	31,14± 1,23	2,79	1,80	2,65
CR2	3,40± 0,50	0,38	0,37	2,84

*LD = Limite de detecção do método

Como pode ser observado na Tabela 9, os teores de Fe e MO nas amostras de solos foram de 2,85-5,33 % e 0,56-1,65 %, respectivamente. Esses valores são típicos de Latossolo Vermelho-Amarelo distrófico da região Oeste da Bahia (DE FREITAS *et al.*, 2014; KER, 1997; VOLKOFF; CESAR, 1977). Também é possível observar que, as amostras com maiores teores de Tl foram as mesmas que apresentaram maiores teores de Mn, evidenciando uma correlação entre as quantidades desses dois metais.

Os resultados encontrados foram análogos aos de Lukaszewski e Zembrzusi, (1992) na determinação de tálio em diversas amostras de solos digeridas com água régia. Esses autores apontaram que, a quantidade de tálio extraída nas amostras de solo poderia estar relacionada com o teor de manganês, pois as amostras com os maiores teores deste elemento foram as que apresentaram as maiores recuperações para o tálio.

Com o propósito de identificar padrões na distribuição das amostras e verificar quais variáveis são responsáveis pelas similaridades ou diferenças entre as amostras de solos e sedimentos coletadas na área de estudo, os resultados encontrados para os teores de TI, Mn, Fe e MO foram submetidos à análise de componentes principais (PCA, *Principal Component Analysis*).

Para PCA foi construída uma matriz (30x4), onde as variáveis (TI, Mn, Fe e MO) foram dispostas em colunas e as amostras com suas réplicas dispostas em linhas, totalizando com isso 120 dados. Como as variáveis foram medidas em diferentes escalas e possuem diferentes ordens de magnitude, os dados da matriz foram auto-escalados a fim de padronizar suas ordens de grandeza no mesmo nível e para que todas as variáveis medidas tenham o mesmo peso na PCA. Neste pré-tratamento, os dados foram centrados na média e divididos pelo desvio padrão de cada coluna. Depois que os dados foram auto-escalados foi realizada a PCA.

Na tabela 10 são apresentados os resultados dos autovalores e as porcentagens da variância explicada por cada componente gerada na PCA. Para escolha das componentes principais (PC) que melhor explicarão o conjunto das variáveis originais foi utilizado o critério sugerido por Kaiser (1960) que consiste em aproveitar as PCs cujo autovalor seja maior do que 1. Conforme a Tabela 10 e seguindo os critérios de Kaiser (1960) as quatro variáveis em estudo podem ser resumidas em duas PC que, juntas explicam 92,98 % da variância do conjunto de dados originais. Desse modo, as PC1 e PC2 foram escolhidas neste estudo.

Tabela 10 Autovalores e percentual da variância explicada

CP	Autovalor	% da variância explicada	% da variância explicada acumulada
1	2,053326	51,3331	51,3332
2	1,166592	41,6479	92,9811
3	0,263720	6,5930	99,5741
4	0,017036	0,4259	100,000

A Tabela 11 mostra a contribuição de cada variável em relação às componentes principais formadas. O valor absoluto de cada peso é um indicativo da contribuição das variáveis nas componentes principais e os valores em negrito

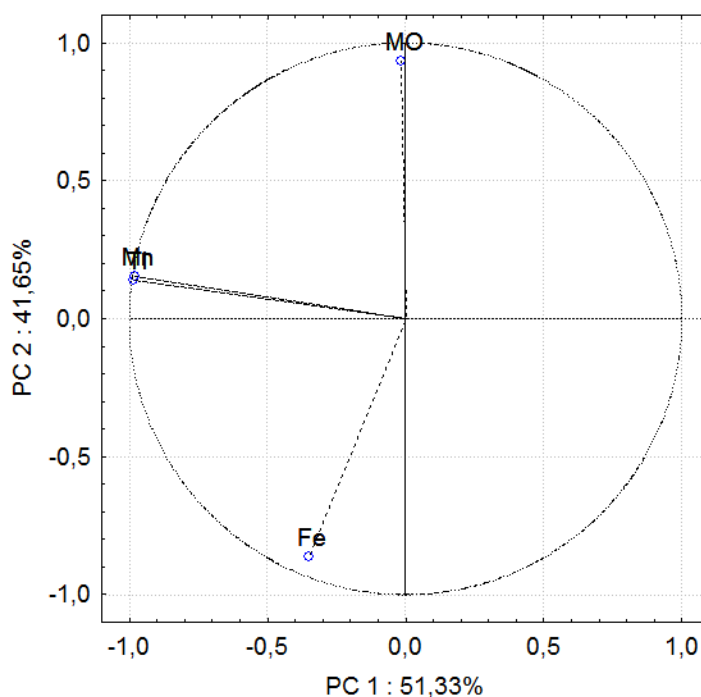
indicam a contribuição máxima de cada variável. Através da Tabela 11, podemos notar que na PC1 as variáveis TI e Mn são as que apresentam os maiores valores de peso. Desse modo, são as variáveis responsáveis por explicar a maior variância dos dados nessa componente e as que mais contribuem na discriminação das amostras pela PC1. Na PC2 as variáveis que possuem os maiores pesos são Fe e MO, sendo estas as principais responsáveis pela discriminação das amostras pela PC2.

Tabela 11 Peso das variáveis para as componentes principais formadas

Variável	PC1	PC2	PC3	PC4
TI	-0,98	0,14	-0,06	0,09
Mn	-0,98	0,16	-0,07	-0,09
Fe	-0,35	-0,86	0,36	-0,00
MO	-0,01	0,94	0,35	0,00

Na análise da PC1 versus PC2 foram obtidos gráficos de pesos (Figura 41) e gráficos de escores (Figura 42). De acordo com o gráfico de pesos (Figura 41) é possível observar que as variáveis TI e Mn possuem correlação positiva entre si, indicando que nas amostras de solos e sedimentos o aumento do teor de TI está acompanhado do aumento do teor de Mn.

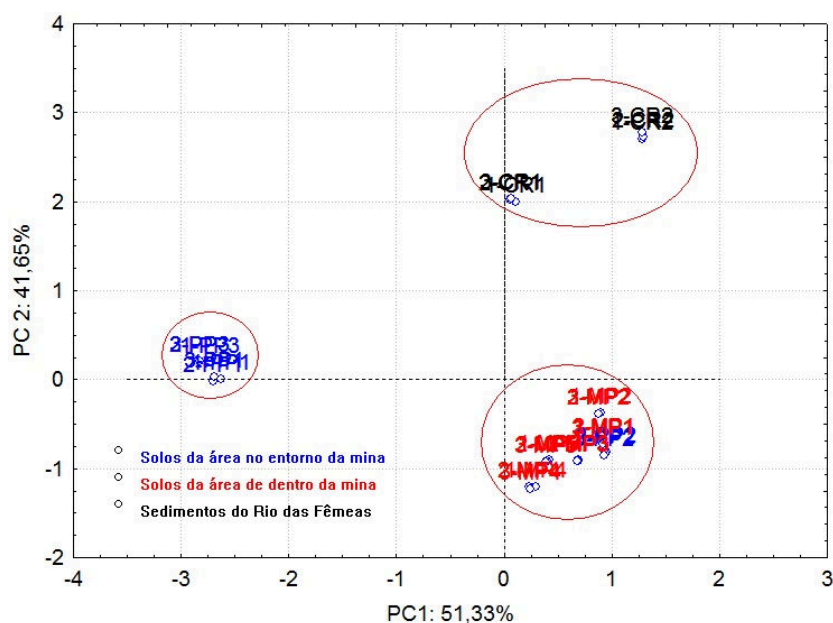
Figura 41 Gráfico de pesos



No gráfico de escore (Figura 42) observa-se que houve separação entre três grupos de amostras. Em relação a CP1, o grupo formado pelas amostras PP3 e PP1, por apresentar altos teores de TI e Mn, aparece discriminado do grupo das demais amostras de solo. O comportamento anômalo, exibido pelas amostras PP3 e PP1 em relação às demais amostra de solo, sugere que nestes dois pontos de coleta o solo está fortemente contaminado com material proveniente da mineração de manganês.

O grupo das amostras de sedimentos do Rio das Fêmeas (CR1 e CR2) foi separado dos grupos das amostras de solo pela CP2. Essa separação se deve ao fato das amostras de sedimentos terem apresentado baixos teores de Fe e maiores teores de MO. Em função dos altos teores de TI e Mn apresentados pela CR1 esta amostra também pode ser distinguida da amostra CR2 através da PC1.

Figura 42 Gráfico de escores



Conforme observado na Tabela 9, as amostras que apresentaram os maiores teores para o TI e Mn foram a PP3 e a PP1. Embora, as amostras PP3 e PP1 tenham sido coletadas em pontos de amostragem distantes (~1 km), apresentaram valores semelhantes para os teores de TI e Mn e demonstraram grande similaridade na PCA.

As amostras PP3 e a PP1 foram coletadas nas margens da estrada que dá acesso à área de mineração e ao Povoado das Perdizes, onde há um forte indicativo de que a estrada foi pavimentada com rejeito de mineração. Os altos valores encontrados para os teores de TI, em ambas as amostras, provavelmente é resultado da mistura mecânica das partículas de mineração com o solo. Essa conjectura pode ser confirmada pelos baixos teores de TI e Mn encontrados na amostra PP2 que foi coletada em um ponto equidistante da pilha de rejeito, longe da estrada (distância de 450 m) e num local sem sinais de rejeitos de mineração misturados ao solo.

As amostras de solos coletadas na área de mineração (MPn, n=1,2,3,4,5,6 e 7) apresentaram teores de TI entre 0,64 a 13,81 mg kg⁻¹ e de Mn entre 0,02 a 0,39%. Esses valores foram mais baixos do que os encontrados nas amostras PP1 e PP3, o que pode ser justificado pelo fato de não haver grandes quantidades de minérios de manganês ou rejeitos de mineração misturados ao solo da cava da mina.

As amostras de sedimentos do Rio das Fêmeas também apresentaram um alto teor para o Tl, destacando-se a amostra coletada nas margens do rio (CR1) com teor de 31 mg kg^{-1} . Os altos teores de Tl encontrados nas amostras de sedimentos podem ser decorrentes do aporte do rejeito de mineração que foi utilizado na pavimentação da estrada. Pois, o ponto onde essas amostras foram coletadas é adjacente à estrada e nesse local é visível a presença de rejeito de mineração no leito do rio.

Na amostra que foi retirada no meio da calha do rio (CR2), os teores de Tl e Mn foram em média nove vezes menores em relação à CR1. Esse resultado, possivelmente, se deve ao fato de que no meio da calha o fluxo do rio é bem maior, arrastando e dispersando mais as partículas de minério.

Embora, o Tl associado aos sedimentos do rio possa ser liberado na coluna d'água, a sua capacidade de transferência para o corpo hídrico vai depender de fatores ambientais, tais como, variações de pH na água do rio, potencial redox do meio e presença de matéria orgânica. Conforme pode ser visto na seção 3.3.13, não foi detectado Tl^+ nas amostras de água coletadas no Rio das Fêmeas. Esse resultado evidencia que, nas condições ambientais da área de estudo, o Tl presente nas amostras de solos e sedimentos possui pouca mobilidade.

O fato de não ter sido detectado Tl nas amostras de água do Rio das Fêmeas, pode ser um indicativo de que o Tl extraível com a água régia não está na fração trocável ou lixiviável do solo, mas provavelmente na fração redutível. Segundo Yang *et al.* (2005), em solos ácidos e com baixo teor de matéria orgânica, como no caso do Latossolo Vermelho Amarelo da área de estudo, a maior parte (~80%) do tálio de origem antropogênica fica incorporado nas frações mais lábeis do solo, principalmente retido na fração redutível do que nos sítios de adsorção superficiais (fração trocável). Isso porque, na fração redutível o Tl faz ligações fortes com os óxidos e hidróxido de Mn e Fe e na fração trocável, as hidroxilas e outros radicais da superfície do solo são mais facilmente saturados por H^+ e outros cátions (por exemplo, Al^{3+} , Fe^{3+} , etc.) que possuem maior habilidade de troca iônica do que o Tl^+ (JAKUBOWSKA *et al.*, 2007; YANG *et al.*, 2005; YUAN-HUI, 1982).

Na fração redutível do solo, o tálio está associado preferencialmente ao manganês do que ao ferro, devido à alta afinidade do tálio com o óxido de

manganês (YANG *et al.*, 2005; YUAN-HUI, 1982). JIA *et al.* (2013) estudando o transporte do tálio para plantas em solos rizosféricos, verificaram que a maior parte do TI lábil estava localizada na fração redutível e nesta fração houve uma correlação significativamente positiva entre TI e Mn, mas a mesma correlação não foi observada entre o TI e Fe.

Apesar de não ser possível, somente a partir dos teores de tálio extraíveis com água régia, inferir a respeito da distribuição do tálio nas frações do solo, os resultados encontrados demonstram que, possivelmente, a maior parte do tálio contido nas amostras de solos e sedimentos da área de estudo está associada ao óxido de manganês das partículas do rejeito da mineração e/ou da fração redutível do solo. Em ambos os casos, o tálio possui mobilidade e um grande potencial de se tornar disponível nos compartimentos ambientais ou ser assimilado pelas plantas cultivadas nesse solo.

4.4 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi constatada a ocorrência de TI nas amostras de solos e sedimentos oriundas de uma área de mineração de manganês da região Oeste da Bahia. As concentrações de TI em quase todas as amostras foram muito acima de $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$, limite preconizado pelas agências ambientais na América do Norte e Europa. Na avaliação da capacidade de extração do TI através do método USEPA 3051 e pelo método convencional com água régia, este último mostrou-se mais eficiente fornecendo as maiores quantidades de TI extraível.

Na PCA verificou-se uma forte correlação entre os teores de TI e Mn, indicando que o TI está ligado ao óxido de manganês das partículas de minério de manganês e da fração redutível do solo e sedimentos. Esses resultados preliminares demonstraram que, a exploração do minério de manganês pode ter disponibilizado o tálio em vários compartimentos ambientais.

CAPÍTULO V.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que o sobrepotencial de redução do hidrogênio no filme de paládio assumiu valores mais negativos quando foi depositado sobre amálgama de prata, tornando possível a aplicação desse tipo de eletrodo na determinação de metais pesados, tais como, tálio e chumbo. O PdF-Ag-SAE apresentou uma boa reprodutibilidade do sinal analítico e uma excelente estabilidade, podendo ser utilizado um único filme, depositado *ex situ*, em até 40 medidas. Também se mostrou bastante robusto, podendo ser utilizado em soluções ácidas.

Na determinação de Tl^+ em amostras de água por DPASV, o PdF-AgSAE exibiu características analíticas similares e até superiores a outros eletrodos reportados na literatura científica. E, por não ser tóxico e ter um bom desempenho analítico na determinação de Tl^+ e Pb^{2+} , o filme de paládio revelou-se como uma alternativa promissora aos eletrodos de mercúrio.

Nas análises das amostras de águas naturais da Região Oeste da Bahia, não foi detectada a presença de Tl^+ nas amostras dos dois rios avaliados (Rio de Ondas e Rio das Fêmeas). Com esse resultado, foi constatado que, em condições ambientais normais, os processos naturais de intemperismo no minério de manganês/tálio não são suficientes para disponibilizar esse metal em concentrações consideráveis nas águas superficiais.

Na avaliação da ocorrência de tálio em amostras de solos e sedimentos de uma área de mineração de manganês da região Oeste da Bahia, foi encontrado tálio em quase todas as amostras analisadas. Apesar de não ter no Brasil normativas que dispõem os limites máximos de tálio em solos brasileiros, as concentrações encontradas na maioria das amostras foram superiores a $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$, valor máximo estabelecido por agências de proteção ambiental internacionais. Para a avaliação de risco da transferência do tálio para outros compartimentos ambientais, bem como,

para cadeia alimentar são necessárias pesquisas contínuas, especialmente no que toca a distribuição do tálio nas diversas frações do solo e a sua ocorrência em plantas e vegetais da localidade.

5.2 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Aplicar o eletrodo na determinação de tálio em matrizes biológicas e em alimentos;
- Avaliar a ocorrência de tálio em plantas e nas culturas que são produzidas na região Oeste da Bahia;
- Avaliar a presença de tálio nos organismos vivos, bem como, na população que habita próximo à área de mineração;
- Realizar estudo da biodisponibilidade do tálio utilizando métodos de extração sequencial.

CAPÍTULO VI.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, M. F.; BERTON, R. S.; ANDRADE, J. C. Comparison of methods to evaluate heavy metals in organic wastes. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 27, n. 5–8, p. 1125–1135, 1 mar. 1996.

AGOSTINHO, S. M. L. et al. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Química nova**, v. 27, p. 813–817, 2004.

AKAN, J. C. et al. Determination of Heavy Metals in Blood, Urine and Water Samples by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrophotometer and Fluoride Using Ion-Selective Electrode. **J Anal Bioanal Tech**, v. 5, n. 217, p. 2, 2014.

AL-NAJAR, H. et al. Effect of thallium fractions in the soil and pollution origins on Tl uptake by hyperaccumulator plants: a key factor for the assessment of phytoextraction. **International journal of phytoremediation**, v. 7, p. 55–67, 2005.

ALBERS, P.; PIETSCH, J.; PARKER, S. F. Poisoning and deactivation of palladium catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 173, n. 1–2, p. 275–286, set. 2001.

ALBUQUERQUE, A. C. L. S.; CHAVES, H. M. L. Estimativa de recarga da bacia do Rio das Fêmeas através de métodos manuais e automáticos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.15, p.1123-1129 2011.

ALEXANDER, L.; KLUG, H. P. Determination of Crystallite Size with the X-Ray Spectrometer. **Journal of Applied Physics**, v. 21, n. 2, p. 137–142, 1950.

ALTUNDAG, H.; DUNDAR, M. S. Speeding up of a thallium speciation using ion exchange column system. **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 18, n. 11, p. 2102–2107, 2009.

ANGNES, L. et al. Gold Electrodes from Recordable CDs. **Analytical Chemistry**, v. 72, n. 21, p. 5503–5506, 1 nov. 2000.

AOKI, K.; TOKUDA, K.; MATSUDA, H. Theory of differential pulse voltammetry at stationary planar electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 175, n. 1–2, p. 1–13, set. 1984.

ARAGAY, G.; PONS, J.; MERKOÇI, A. Recent trends in macro-, micro-, and nanomaterial-based tools and strategies for heavy-metal detection. **Chemical reviews**, v. 111, n. 5, p. 3433–3458, 2011.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). **Toxicological profile for thallium. U.S. Public Health Service**; 1992.

BANDŽUCHOVÁ, L. et al. Sensitive voltammetric method for determination of herbicide triasulfuron using silver solid amalgam electrode. **Electrochimica Acta**, v. 113, p. 1–8, dez. 2013.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. [s.l.] Wiley, 2000.

BAREK, J. et al. Voltammetric determination of the herbicide Bifenox in drinking and river water using a silver solid amalgam electrode. **Environmental Chemistry Letters**, v. 9, n. 1, p. 83–86, 2011.

BARÓN-JAIMEZ, J.; JOYA, M. R.; BARBA-ORTEGA, J. **Anodic stripping voltammetry–ASV for determination of heavy metals**. Journal of Physics: Conference Series. **Anais...IOP Publishing**, 2013

BATLEY, G. E.; FLORENCE, T. M. Determination of thallium in natural waters by anodic stripping voltammetry. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 61, n. 2, p. 205–211, maio 1975.

BEDEN, B. et al. The electrooxidation of CO: a test reaction in electrocatalysis. **Electrochimica acta**, v. 35, n. 4, p. 691–704, 1990.

BIADUÑ, E. et al. Direct speciation analysis of thallium based on solid phase extraction and specific retention of a Tl (III) complex on alumina coated with sodium dodecyl sulfate. **Microchimica Acta**, v. 183, n. 1, p. 177–183, 2016.

BINNIG, G.; QUATE, C. F.; GERBER, C. Atomic force microscope. **Physical review letters**, v. 56, n. 9, p. 930, 1986.

BOBROWSKI, A.; PUTEK, M.; ZARĘBSKI, J. Antimony Film Electrode Prepared In Situ in Hydrogen Potassium Tartrate in Anodic Stripping Voltammetric Trace Detection of Cd(II), Pb(II), Zn(II), Tl(I), In(III) and Cu(II). **Electroanalysis**, v. 24, n. 5, p. 1071–1078, 2012.

BODNAR, Z.; MALLAT, T.; BAIKER, A. **Catalysis of Organic Reactions**. [s.l.] Taylor & Francis, 1994.

BOHRER, D.; SCHWEDT, G. Anodic stripping voltammetric determination of thallium as [TlBr₄]-rhodamine B complex. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 362, n. 2, p. 224–229, 1998.

BOLZA, A. E. Phenomenological aspects related to the electrochemical behaviour of smooth palladium electrodes in alkaline solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 380, n. 1, p. 127–138, 1995.

BOND, A. M.; SCHOLZ, F. A Survey of Electrodes used for Voltammetric Analysis. **Zeitschrift für Chemie**, v. 30, n. 4, p. 117–129, 1990.

BONELLI, J. E.; TAYLOR, H. E.; SKOGERBOE, R. K. A direct differential pulse anodic stripping voltammetric method for the determination of thallium in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 118, n. 2, p. 243–256, ago. 1980.

BONFIM, D. B. et al. Mineralizações Manganosíferas Supergênicas Enriquecidas em Tálcio na Mina Perdizes, São Desidério, Oeste do Estado da Bahia: Tipologia, Mineralogia e Associação Metálica Do Minério. **Revista de Geologia**, v. 29, n. 2, 2016.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. Resolução RDC nº 326, de 9 de novembro de 2005. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 14 de novembro de 2005.

BRASIL. Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos 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. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 18 de março de 2005, Seção 1, p. 58-63.

_____. Resolução CONAMA nº 396 de 3 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 7 de abril de 2008, Seção 1, p. 64-68.

_____. Resolução CONAMA nº 420 de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 30 de dezembro de 2009, p. 81-84.

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications**. [s.l.] Oxford University Press, 1993.

BURNETT, J. W. Thallium poisoning. **Cutis**, v. 46, n. 2, p. 112-113, 1990..

CALDERONI, G. Determination of thallium at subtrace level in rocks and minerals by coupling differential pulse anodic-stripping voltammetry with suitable enrichment methods. **Talanta**, v. 29, n. 5, p. 371–375, maio 1982.

CARDOSO, E. S.; ALMEIDA, M. G. DE. A ESSÊNCIA DO LUGAR E DA PAISAGEM: UM OLHAR SOBRE OS BEIRADEIROS DO RIO DE ONDAS–BARREIRAS-BAHIA. **Revista GeoNordeste**, n. 1, 2010.

CHEN, M.; MA, L. Q. Comparison of four USEPA digestion methods for trace metal analysis using certified and Florida soils. **Journal of Environmental Quality**, v. 27, n. 6, p. 1294–1300, 1998.

CHERAGHI, S.; TAHER, M. A.; FAZELIRAD, H. Voltammetric sensing of thallium at a carbon paste electrode modified with a crown ether. **Microchimica Acta**, v. 180, n. 11–12, p. 1157–1163, 2013.

CHORTI, P. et al. Voltammetric Determination of Insecticide Thiamethoxam on Silver Solid Amalgam Electrode. **Electrochimica Acta**, v. 140, p. 5–10, set. 2014.

CHU, Y.L.; WANG, R.Y.; JIANG, S.J. Speciation Analysis of Thallium by

Reversed-phase Liquid Chromatography-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 59, n. 2, p. 219-225, 2012.

CHUANUWATANAKUL, S. et al. Determination of trace heavy metals by sequential injection-anodic stripping voltammetry using bismuth film screen-printed printed carbon electrode. **Analytical sciences: the international journal of the Japan Society for Analytical Chemistry**, v. 24, n. 5, p. 589, 2008.

CISZEWSKI, A. Determination of thallic and thallic ions by differential pulse anodic stripping voltammetry without preliminary separation. **Talanta**, v. 37, p. 995–999, 1990.

CISZEWSKI, A.; LUKASZEWSKI, Z. Electrochemical masking for removal of the titanium matrix effect in DPASV determination of thallium. **Talanta**, v. 35, n. 3, p. 191–197, mar. 1988.

CISZEWSKI, A.; ŁUKASZEWSKI, Z. Electrochemical masking of large amounts of copper in dpasv and the determination of thallium in the presence of a large excess of copper. **Talanta**, v. 32, n. 12, p. 1101–1104, dez. 1985.

ČÍŽKOVÁ, P. et al. Verification of Applicability of Mercury Meniscus Modified Silver Solid Amalgam Electrode for Determination of Heavy Metals in Plant Matrices. **Electroanalysis**, v. 19, n. 2–3, p. 161–171, 2007.

COETZEE, P. P.; FISCHER, J. L.; HU, M. Simultaneous separation and determination of TI (I) and TI (III) by IC-ICP-OES and IC-ICP-MS. **Water Sa**, v. 29, n. 1, p. 17–22, 2004.

CONERLY, O.; RIETH, S. **Toxicological review of thallium and compounds U.S. Environmental Protection Agency**. Washington, DC: [s.n.].

CORNELIS, R. et al. Trends in certified reference materials for the speciation of trace elements. **Fresenius' journal of analytical chemistry**, v. 370, n. 2–3, p. 120–125, 2001.

CORREIA, A. N. et al. Active surface area determination of Pd-Si alloys by H-adsorption. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 3, p. 493–495, 1997.

CROMPTON, T. R. **Determination of Metals in Natural Waters, Sediments and Soils**. [s.l.] Elsevier, 2015.

CVJETKO, P.; CVJETKO, I.; PAVLICA, M. Thallium toxicity in humans. **Arhiv za higijenu rada i toksikologiju**, v. 61, p. 111–119, 2010.

CZOP, E.; ECONOMOU, A.; BOBROWSKI, A. A study of in situ plated tin-film electrodes for the determination of trace metals by means of square-wave anodic stripping voltammetry. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 5, p. 2206–2212, 1 fev. 2011.

DA SILVA, Y. J. A. B.; DO NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M. Comparison of USEPA digestion methods to heavy metals in soil samples. **Environmental**

Monitoring and Assessment, v. 186, n. 1, p. 47–53, 2014.

DADFARNIA, S.; ASSADOLLAHI, T.; SHABANI, A. M. H. Speciation and determination of thallium by on-line microcolumn separation/preconcentration by flow injection–flame atomic absorption spectrometry using immobilized oxine as sorbent. **Journal of hazardous materials**, v. 148, n. 1, p. 446–452, 2007.

DANIEL, D.; GUTZ, I. G. R. Quick production of gold electrode sets or arrays and of microfluidic flow cells based on heat transfer of laser printed toner masks onto compact discs. **Electrochemistry Communications**, v. 5, n. 9, p. 782–786, set. 2003.

DAS, A. K. et al. Determination of thallium in biological samples. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 385, n. 4, p. 665–670, 2006.

DAS, Arabinda K. et al. Determination of thallium in water samples. **Microchemical journal**, v. 86, n. 1, p. 2–8, 2007.

DAVIDSON, C. M. et al. A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land. **Analytica Chimica Acta**, v. 363, n. 1, p. 45–55, 11 maio 1998.

DE FREITAS, P. L. et al. IDENTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE LATOSSOLOS DE TEXTURA ARENOSA E MÉDIA DA REGIÃO OESTE DA BAHIA. **Cadernos de Geociências**, v. 11, n. 1–2, p. 83–93, 2014.

DEAN, J. A. Lange's handbook of chemistry. **Material and manufacturing process**, v. 5, n. 4, p. 687–688, 1990.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. [s.l.] EdiPUCRS, 2007.

DEYLOVÁ, D. et al. Bismuth film electrode at a silver solid amalgam substrate as a new tool for voltammetric determination of electrochemically reducible organic compounds. **Talanta**, v. 102, p. 68–74, 2012.

DIAZ-BARRIENTOS, E. et al. Comparison of two methods of sample preparation for determination by atomic absorption spectro-photometry of heavy metals in soils and sediments. **Communications in Soil Science & Plant Analysis**, v. 22, n. 15–16, p. 1559–1568, 1991.

DONG, H. et al. Determination of thallium and cadmium on a chemically modified electrode with Langmuir–Blodgett film of p-allylcalix [4] arene. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 115, n. 1, p. 303–308, 2006.

DURUIBE, J. O.; OGWUEGBU, M. O. C.; EGWURUGWU, J. N. Heavy metal pollution and human biotoxic effects. **Int J Phys Sci**, v. 2, n. 5, p. 112–118, 2007.

ECONOMOU, A. Bismuth-film electrodes: recent developments and potentialities for

electroanalysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 24, n. 4, p. 334–340, 2005.

ECONOMOU, A.; FIELDEN, P. R. Mercury film electrodes: developments, trends and potentialities for electroanalysis. **Analyst**, v. 128, n. 3, p. 205–213, 2003.

ENSAFI, A. A. et al. A new electrochemical sensor for the simultaneous determination of acetaminophen and codeine based on porous silicon/palladium nanostructure. **Talanta**, v. 134, p. 745–753, 2015.

ESCOSTEGUY, P. A. V.; GALLIASSI, K.; CERETTA, C. A. Determinação de matéria orgânica do solo pela perda de massa por ignição, em amostras do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, n. 2, p. 247–255, 2007.

ESCUADERO, L. B. et al. Dispersive liquid–liquid microextraction and preconcentration of thallium species in water samples by two ionic liquids applied as ion-pairing reagent and extractant phase. **Talanta**, v. 88, p. 277–283, 15 jan. 2012.

ESCUADERO, L. B.; WUILLOUD, R. G.; OLSINA, R. A. Sensitive determination of thallium species in drinking and natural water by ionic liquid-assisted ion-pairing liquid–liquid microextraction and inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 244–245, p. 380–386, 15 jan. 2013.

FADRNÁ, R. Polished silver solid amalgam electrode: Further characterization and applications in voltammetric measurements. **Analytical letters**, v. 37, n. 15, p. 3255–3270, 2004.

FANG, L. et al. Determination of the real surface area of palladium electrode. **Chinese Journal of Chemical Physics**, v. 23, n. 5, p. 543, 2010.

FAYAZI, M. et al. Synthesis and application of a novel nanostructured ion-imprinted polymer for the preconcentration and determination of thallium(I) ions in water samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 309, p. 27–36, 15 maio 2016.

FELDMAN, J.; LEVISOHN, D. R. Acute alopecia: clue to thallium toxicity. **Pediatric dermatology**, v. 10, n. 1, p. 29–31, 1993.

FIROUZABADI, Z. D. et al. Preconcentration and speciation of thallium by ferrofluid based dispersive solid phase extraction and flame atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 130, p. 428–435, jan. 2017.

FISCHER, J. et al. Voltammetric Determination of Nitrophenols at a Silver Solid Amalgam Electrode. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 2, p. 226–234, 2007.

FLORIAN, D.; BARNES, R. M.; KNAPP, G. Comparison of microwave-assisted acid leaching techniques for the determination of heavy metals in sediments, soils, and sludges. **Fresenius' journal of analytical chemistry**, v. 362, n. 7–8, p. 558–565, 1998.

FONTES, E. DE O.; GÓES, L. M.; PEREZ FILHO, A. Potencialidades do sistema físico ambiental do território da soja e do algodão, extremo oeste da Bahia–Brasil.

REVISTA GEONORTE, v. 3, n. 5, p. 607–621, 2016.

FREIRE, R. S.; PESSOA, C. A.; KUBOTA, L. T. Emprego de monocamadas auto-organizadas no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. **Química Nova**, v. 26, p. 381–389, 2003.

GABRIELLI, C. et al. Investigation of hydrogen adsorption and absorption in palladium thin films II. Cyclic voltammetry. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 151, n. 11, p. A1937–A1942, 2004.

GALVÁN-ARZATE, S.; SANTAMARÍA, A. **Thallium toxicity** **Toxicology Letters**, 1998.

GEORGE, L.; VARGHESE, A.; NIZAM, A. Determination of thallium in environmental samples by surfactant assisted dispersive liquid-liquid microextraction combined with first order derivative spectrophotometry. **European Journal of Chemistry**, v. 6, n. 2, p. 183–188, 2015.

GIL, R. A. et al. Speciation analysis of thallium using electrothermal AAS following on-line pre-concentration in a microcolumn filled with multiwalled carbon nanotubes. **Microchimica Acta**, v. 167, n. 3–4, p. 187–193, 2009.

GLEYZES, C.; TELLIER, S.; ASTRUC, M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 21, n. 6–7, p. 451–467, 7 jun. 2002.

GRDEN, M. et al. Electrochemical behaviour of palladium electrode: Oxidation, electrodisolution and ionic adsorption. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 26, p. 7583–7598, nov. 2008.

HOCEVAR, S. B. et al. Antimony film electrode for electrochemical stripping analysis. **Analytical chemistry**, v. 79, n. 22, p. 8639–8643, 2007.

HOLZWARATH, U.; GIBSON, N. The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'. **Nature Nanotechnology**, v. 6, n. 9, p. 534, 2011.

HONEYCHURCH, K. C. Underpotential Deposition of Lead at Silver Electrodes Manufactured from Compact Discs and its Determination in Environmental Water Samples. **Advances in Analytical Chemistry**, v. 3, n. A, p. 28–33, 2013.

HORAKOVA, E. et al. Voltammetric Determination of 2-Nitrobiphenyl and 4-Nitrobiphenyl Using a Mercury Meniscus Modified Silver Solid Amalgam Electrode. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 10, p. 2155–2169, 2015.

HORKANS, J. The hydrogen region of the cyclic voltammetry of Pd: the effect of pH and anion. **Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry**, v. 209, n. 2, p. 371–376, 1986.

HUTTON, E. A. et al. An introduction to bismuth film electrode for use in cathodic electrochemical detection. **Electrochemistry Communications**, v. 3, n. 12, p. 707–711, 2001.

IMBRAM (Instituto Brasileiro de Mineração). **Informações sobre a economia mineral brasileira 2015**, Brasil, Brasília, setembro de 2015

IPCS (International Programme on Chemical Safety). **Thallium environmental health criteria**, v. 182, World Health Organization, Geneva, Switzerland, 1996.

JAKUBOWSKA, M. et al. Thallium in fractions of soil formed on floodplain terraces. **Chemosphere**, v. 66, n. 4, p. 611–618, jan. 2007.

JAKUBOWSKA, M.; ZEMBRZUSKI, W.; LUKASZEWSKI, Z. Thallium Determination at the Single Picomole per Liter Level by Flow-Injection Differential-Pulse Anodic Stripping Voltammetry. **Electroanalysis**, v. 20, n. 10, p. 1073–1077, 2008.

JANÍKOVÁ-BANDŽUCHOVÁ, L. et al. Voltammetric Analysis of Herbicide Picloram on the Silver Solid Amalgam Electrode. **Analytical Letters**, p. null-null, 11 abr. 2015.

JÄRUP, L. Hazards of heavy metal contamination. **British medical bulletin**, v. 68, n. 1, p. 167–182, 2003.

JIA, Y. et al. Thallium at the interface of soil and green cabbage (*Brassica oleracea* L. var. *capitata* L.): Soil–plant transfer and influencing factors. **Science of The Total Environment**, v. 450–451, p. 140–147, 15 abr. 2013.

JOVANOVSKI, V.; HRASTNIK, N. I.; HOČEVAR, S. B. Copper film electrode for anodic stripping voltammetric determination of trace mercury and lead. **Electrochemistry Communications**, v. 57, p. 1–4, ago. 2015.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. [s.l.] CRC press, 2010.

KAIM, W.; FIEDLER, J. Spectroelectrochemistry: the best of two worlds. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 12, p. 3373–3382, 2009.

KAISER, H. F. The application of electronic computers to factor analysis. **Educational and psychological measurement**, 1960.

KARBOWSKA, B. Presence of thallium in the environment: sources of contaminations, distribution and monitoring methods. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, n. 11, p. 640, 2016.

KAZANTZIS, G. Thallium in the Environment and Health Effects. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 22, n. 4, p. 275–280, 2000.

KEFALA, G.; ECONOMOU, A.; VOULGAROPOULOS, A. A study of Nafion-coated bismuth-film electrodes for the determination of trace metals by anodic stripping voltammetry. **Analyst**, v. 129, n. 11, p. 1082–1090, 2004.

KER, J. C. Latossolos do Brasil: uma revisão. **Revista Geonomos**, v. 5, n. 1, 1997.

KIRKPATRICK, D. C.; ANTWI, C.; MARTIN, R. S. Use of recordable compact discs to fabricate electrodes for microchip-based analysis systems. **Analytical Methods**, v. 2, n. 7, p. 811–816, 2010.

KISSINGER, P.; HEINEMAN, W. R. **Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, Second Edition, Revised and Expanded.** [s.l.] Taylor & Francis, 1996.

KOKKINOS, C.; ECONOMOU, A. Tin film sensor with on-chip three-electrode configuration for voltammetric determination of trace Tl(I) in strong acidic media. **Talanta**, v. 125, p. 215–20, jul. 2014.

KOROLCZUK, M.; SURMACZ, W.; TYSZCZUK, K. Determination of thallium in a flow system by anodic stripping voltammetry at a bismuth film electrode. **Electroanalysis**, v. 19, p. 2217–2221, 2007.

KOROLCZUK, M.; TYSZCZUK, K.; GRABARCZYK, M. Adsorptive stripping voltammetry of nickel and cobalt at in situ plated lead film electrode. **Electrochemistry communications**, v. 7, n. 12, p. 1185–1189, 2005.

KRASNOBDSKA-OSTRGA, B.; SADOWSKA, M.; OSTROWSKA, S. Thallium speciation in plant tissues - Tl(III) found in *Sinapis alba* L. grown in soil polluted with tailing sediment containing thallium minerals. **Talanta**, v. 93, p. 326–329, 2012.

KRASNOBDSKA-OSTRGA, B. et al. Indirect Anodic Stripping Voltammetric Determination of Tl(I) and Tl(III) in the Baltic Seawater Samples Enriched in Thallium Species. **Electroanalysis**, v. 23, n. 3, p. 605–610, 2011.

LA COSTE, C.; ROBINSON, B.; BROOKS, R. Uptake of thallium by vegetables: Its significance for human health, phytoremediation, and phytomining. **Journal of Plant Nutrition**, v. 24, n. 8, p. 1205–1215, 2001.

LAN, C. H.; LIN, T. S. Acute toxicity of trivalent thallium compounds to *Daphnia magna*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 61, p. 432–435, 2005.

LEE, G.-J. et al. Square-wave voltammetric determination of thallium using surface modified thick-film graphite electrode with Bi nanopowder. **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 12, p. 1920–1923, dez. 2008.

LEZI, N. et al. Electroanalysis of organic compounds at bismuth electrodes: a short review. **Sensing in electroanalysis**, v. 7, p. 71–78, 2012.

LEZI, N. et al. Voltammetric determination of trace Tl(I) at disposable screen-printed electrodes modified with bismuth precursor compounds. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 182, p. 718–724, jun. 2013.

LI, Y. et al. Hydrogen bubble dynamic template synthesis of porous gold for nonenzymatic electrochemical detection of glucose. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 5, p. 981–988, 2007.

LIN, T.-S.; NRIAGU, J. Thallium speciation in the Great Lakes. **Environmental science & technology**, v. 33, n. 19, p. 3394–3397, 1999a.

LIN, T.-S.; NRIAGU, J. O. Thallium speciation in river waters with Chelex-100 resin. **Analytica Chimica Acta**, v. 395, n. 3, p. 301–307, 1999b.

LORENZ, W. J. et al. The formation of monolayer metal films on electrodes. **Journal**

of **The Electrochemical Society**, v. 121, n. 9, p. 1167–1177, 1974.

LU, T.-H.; SUN, I.-W. Anodic Stripping Voltammetric Determination of Thallium(III) Using a Tosflex/Mercury Film Electrode. **Electroanalysis**, v. 10, n. 15, p. 1052–1056, 1998.

LU, T.-H.; YANG, H.-Y.; SUN, I. W. Square-wave anodic stripping voltammetric determination of thallium(I) at a Nafion/mercury film modified electrode. **Talanta**, v. 49, n. 1, p. 59–68, jun. 1999.

ŁUKASZEWSKI, M.; SOSZKO, M.; CZERWIŃSKI, A. Electrochemical Methods of Real Surface Area Determination of Noble Metal Electrodes—an Overview. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 11, p. 4442–4469, 2016.

LUKASZEWSKI, Z.; ZEMBRZUSKI, W. Determination of thallium in soils by flow-injection-differential pulse anodic stripping voltammetry. **Talanta**, v. 39, n. 3, p. 221–227, mar. 1992.

MALLÁT, T. et al. Bulk alloy formation during metal ion poisoning of palladium. **Applied Catalysis**, v. 69, n. 1, p. 85–95, jan. 1991.

MALLÁT, T.; PETRÓ, J. Selective hydrodehalogenation of an olefinic compound on doubly poisoned palladium—carbon catalyst; the mechanism of metal ion poisoning. **Applied Catalysis**, v. 57, n. 1, p. 71–81, jan. 1990.

MEERAVALI, N. N.; JIANG, S.-J. Ultra-trace speciation analysis of thallium in environmental water samples by inductively coupled plasma mass spectrometry after a novel sequential mixed-micelle cloud point extraction. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 23, n. 4, p. 555–560, 2008.

MEERAVALI, N. N.; MADHAVI, K.; KUMAR, S. J. Microwave assisted aqua regia extraction of thallium from sediment and coal fly ash samples and interference free determination by continuum source ETAAS after cloud point extraction. **Talanta**, v. 104, p. 180–186, 30 jan. 2013.

MICHALSKI, S. S. R. Simultaneous Determination of Inorganic Forms of Arsenic, Antimony, and Thallium by HPLC–ICP–MS. **Spectroscopy**, v. 30, n. 2, 2015.

MIKKELSEN, Ø.; SCHRØDER, K. Dental Amalgam in Voltammetry. Some Preliminary Results. **Analytical Letters**, v. 33, n. 15, p. 3253–3269, 1 jan. 2000.

MIKKELSEN, Ø.; SCHRØDER, K. H. Amalgam Electrodes for Electroanalysis. **Electroanalysis**, v. 15, n. 8, p. 679–687, 2003.

MOHAMMADI, S. Z. et al. Speciation of Tl (III) and Tl (I) in hair samples by dispersive liquid–liquid microextraction based on solidification of floating organic droplet prior to flame atomic absorption spectrometry determination. **Arabian Journal of Chemistry**, 2012.

MOLINA, Á. et al. Characterization of slow charge transfer processes in differential pulse voltammetry at spherical electrodes and microelectrodes. **Electrochimica**

Acta, v. 55, n. 18, p. 5163–5172, jul. 2010.

MONK, P. M. S. **Fundamentals of electroanalytical chemistry**. [s.l.] Wiley, 2001.

MUKDASAI, S. et al. Electrodeposition of palladium nanoparticles on porous graphitized carbon monolith modified carbon paste electrode for simultaneous enhanced determination of ascorbic acid and uric acid. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 218, p. 280–288, 2015.

MULKEY, J. P.; OEHME, F. W. A review of thallium toxicity. **Veterinary and human toxicology**, v. 35, p. 445–453, 1993.

NASIRI-MAJD, M.; TAHER, M. A.; FAZELIRAD, H. Synthesis and application of nano-sized ionic imprinted polymer for the selective voltammetric determination of thallium. **Talanta**, v. 144, p. 204–9, 1 nov. 2015.

NGILA, J. C. et al. Voltammetric investigation of the distribution of hydroxo-, chloro-, EDTA and carbohydrate complexes of lead, chromium, zinc, cadmium and copper: potential application to metal speciation studies in brewery wastewater. **Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia**, v. 19, n. 1, p. 125–138, 2005.

NIGOVIĆ, B.; ŠIMUNIĆ, B.; HOCEVAR, S. Voltammetric measurements of aminosalicylate drugs using bismuth film electrode. **Electrochimica acta**, v. 54, n. 24, p. 5678–5683, 2009.

NIU, X. et al. Review: electrochemical stripping analysis of trace heavy metals using screen-printed electrodes. **Analytical Letters**, v. 46, n. 16, p. 2479–2502, 2013.

NOLAN, A. et al. Determination of Tl (I) and Tl (III) by IC-ICP-MS and application to Tl speciation analysis in the Tl hyperaccumulator plant *Iberis intermedia*. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 19, n. 6, p. 757–761, 2004.

NOVOTNY, L.; YOSYPCHUK, B. Solid Silver Amalgam Electrodes. **Chem. Listy**, v. 94, p. 1118–1120, 2000.

NUNES, L. M. S.; FARIA, R. C. The Influence of the Electrodeposition Conditions on the Electroanalytical Performance of the Bismuth Film Electrode for Lead Determination. **Electroanalysis**, v. 20, n. 20, p. 2259–2263, 1 out. 2008.

PACHECO, W. F. et al. Voltamétrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013.

PAŁDYNA, J. et al. Indirect speciation analysis of thallium in plant extracts by anodic stripping voltammetry. **Electroanalysis**, v. 25, n. 8, p. 1926–1932, 2013.

PANDEY, G. P. et al. Development of surfactant assisted kinetic method for trace determination of thallium in environmental samples. **Microchemical Journal**, v. 118, p. 150–157, jan. 2015.

PASCUAL, R. et al. Determinação de espessura de filmes finos pela técnica de EDS no microscópio eletrônico de varredura. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 8, n. 1–2, p. 129–132, 1989.

PATIL, K. R. et al. Preparation of thin films comprising palladium nanoparticles by a solid-liquid interface reaction technique. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, n. 2, p. 333–338, 15 ago. 2004.

PELOZATO, M. et al. Comparação entre métodos de extração de cádmio, cobre e zinco de solos catarinenses derivados de basalto e granito-migmatito. **Revista de Ciências Agroveterinárias**, v. 10, n. 1, p. 54–61, 2011.

PELZER, J. et al. Optimization of parameters for differential pulse voltammetry at the hanging mercury drop electrode. **Electroanalysis**, v. 1, n. 5, p. 437–440, 1989.

PETER, A.L. J.; VIRARAGHAVAN, T. Thallium: a review of public health and environmental concerns. **Environment international**, v. 31, n. 4, p. 493-501, 2005..

PHAM, X.-H. et al. Electrochemical detection of nitrite using urchin-like palladium nanostructures on carbon nanotube thin film electrodes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 193, p. 815–822, 2014.

PINTO, E. P.; RAMOS, G. Q.; DA FONSECA FILHO, H. D. O Microscópio de Força Atômica (AFM): importante ferramenta no estudo da morfologia de superfícies na escala nanométrica. **Estação Científica (UNIFAP)**, v. 3, n. 2, p. 41–50, 2015.

PUEYO, M. et al. Prediction of trace element mobility in contaminated soils by sequential extraction. **Journal of Environmental Quality**, v. 32, n. 6, p. 2054–2066, 2003.

QUEVAUVILLER, P. **Methodologies in soil and sediment fractionation studies: single and sequential extraction procedures**. [s.l.] Royal Society of Chemistry, 2002.

RALPH, L.; TWISS, M. R. Comparative Toxicity of Thallium(I), Thallium(III), and Cadmium(II) to the Unicellular Alga *Chlorella* Isolated from Lake Erie. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 68, n. 2, p. 261–268, 2002.

REHACEK, V. et al. Bismuth film electrodes for heavy metals determination. **Microsystem Technologies**, v. 14, n. 4–5, p. 491–498, 2008.

RILEY, T.; WATSON, A.; JAMES, A. M. **Polarography and other voltammetric methods**. [s.l.] Published on behalf of ACOL Thames Polytechnic, London, by Wiley, 1987.

SADOWSKA, M.; BIADUŃ, E.; KRASNODEBSKA-OSTRĘGA, B. Stability of Tl (III) in the context of speciation analysis of thallium in plants. **Chemosphere**, v. 144, p. 1216–1223, 2016.

SALOMONS, W. Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 52, n. 1–2, p. 5–23, jan. 1995.

SAMIEC, P.; NAVRÁTILOVÁ, Z. Voltammetric determination of Nordiazepam at meniscus modified silver solid amalgam electrode. **Acta Chimica Slovaca**, v. 7, n.

2, p. 105–108, 2014.

SANTOS, M. C. et al. Estudos da eletrodeposição de metais em regime de subtensão. **Química Nova**, v. 23, n. 3, p. 393, 2000..

SASTRE, J. et al. Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. **Analytica Chimica Acta**, v. 462, n. 1, p. 59–72, 26 jun. 2002.

SCAROS, M. G.; PRUNIER, M. L. **Catalysis of Organic Reactions**. [s.l.] CRC Press, 1994.

SCHOLZ, F. **Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications**. [s.l.] Springer, 2009.

SEBEZ, B. et al. Functioning of antimony film electrode in acid media under cyclic and anodic stripping voltammetry conditions. **Analytica chimica acta**, v. 785, p. 43–49, 2013.

ŠELEŠOVSKÁ, R. et al. Voltammetric determination of leucovorin using silver solid amalgam electrode. **Electrochimica Acta**, v. 60, p. 375–383, jan. 2012.

SHAO, M.; XING, X.; LIU, C. pH measurements based on a palladium electrode. **Electroanalysis**, v. 6, n. 3, p. 245–249, 1994.

SHERIDAN, L. B. et al. Hydrogen adsorption, absorption, and desorption at palladium nanofilms formed on Au (111) by electrochemical atomic layer deposition (E-ALD): studies using voltammetry and in situ scanning tunneling microscopy. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 30, p. 15728–15740, 2013.

SILVA, A. C.; TORRADO, P. V; ABREU JUNIOR, J. DE S. Métodos de quantificação da matéria orgânica do solo. **Revista da Universidade de Alfenas**, v. 5, p. 21–26, 1999.

SILVA, P. P.; GUERRA, W. Paládio. **Química Nova na Escola**, v. 33, p. 65–66, 2011.

SINGH, V. V. et al. In situ electrocatalytic reduction of chemical warfare agent sulfur mustard by palladium modified electrode and its sensing application. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 160, n. 1, p. 840–849, dez. 2011.

SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de química analítica**. [s.l.] Pioneira Thomson Learning, 2006.

SOSA, V. et al. Antimony film screen-printed carbon electrode for stripping analysis of Cd (II), Pb (II), and Cu (II) in natural samples. **Analytica chimica acta**, v. 855, p. 34–40, 2015.

SOUZA, P. S. A. et al. Trace metals concentrations in mangrove sediments of Sepetiba Bay (Rio de Janeiro, Brazil): Microwave assisted digestion with Nitric Acid and Aqua Regia. **Revista Virtual de Química**, v. 4, n. 4, p. 464–473, 2012.

SOUZA, D. DE et al. Utilização de eletrodos sólidos de amálgama para a determinação analítica de compostos orgânicos e inorgânicos. **Química Nova**, v. 34, p. 487–496, 2011.

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

SOUZA, D. DE; MASCARO, L. H.; FATIBELLO-FILHO, O. The effect of composition of solid silver amalgam electrodes on their electrochemical response. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 15, p. 2023–2029, 2011.

SPANO, N. et al. Anodic stripping voltammetric determination of traces and ultratraces of thallium at a graphite microelectrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 553, n. 1–2, p. 201–207, nov. 2005.

TANG, S. et al. Diameter-controlled synthesis of polycrystalline nickel nanowires and their size dependent magnetic properties. **CrystEngComm**, v. 14, n. 21, p. 7209–7216, 2012.

TARASOVA, V. A. Voltammetric determination of thallium (I) at a mechanically renewed Bi-graphite electrode. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 62, n. 2, p. 157–160, 2007.

TATEISHI, N. et al. Electrochemical properties of ultra-fine palladium particles for adsorption and absorption of hydrogen in an aqueous HClO₄ solution. **Electrochimica acta**, v. 36, n. 7, p. 1235–1240, 1991.

TATSI, K.; TURNER, A. Distributions and concentrations of thallium in surface waters of a region impacted by historical metal mining (Cornwall, UK). **Science of the Total Environment**, v. 473, p. 139–146, 2014.

TEIXEIRA, J. B. G. et al. Geotectonic setting and metallogeny of the northern São Francisco craton, Bahia, Brazil. **Journal of South American Earth Sciences**, v. 30, n. 2, p. 71–83, 15 nov. 2010.

TEMMERMAN, E.; VERBEEK, F. The determination of traces of thallium in cadmium by pulse polarography. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 19, n. 4, p. 423–429, dez. 1968.

TESAROVA, E. et al. Anodic stripping voltammetric measurement of trace heavy metals at antimony film carbon paste electrode. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 5, p. 1506–1510, 2009.

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. **Analytical chemistry**, v. 51, n. 7, p. 844–851, 1979.

THOMPSON, M.; ELLISON, S. L.R.; WOOD, R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, n. 5, p. 835-855, 2002..

TIAN, Y. et al. Electrodes with extremely high hydrogen overvoltages as substrate electrodes for stripping analysis based on bismuth-coated electrodes. **Analytica chimica acta**, v. 738, p. 41–44, 2012.

TÓTH, G. et al. Heavy metals in agricultural soils of the European Union with implications for food safety. **Environment International**, v. 88, p. 299–309, mar. 2016.

TREMEL, A. et al. Thallium in French agrosystems—I. Thallium contents in arable soils. **Environmental Pollution**, v. 95, n. 3, p. 293–302, 1997.

TSAKOVSKI, S.; IVANOVA, E.; HAVEZOV, I. Flame AAS determination of thallium in soils. **Talanta**, v. 41, n. 5, p. 721–724, 1994.

TSUJINO, T. et al. Oxidation of propylene glycol and lactic acid to pyruvic acid in aqueous phase catalyzed by lead-modified palladium-on-carbon and related systems. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 71, n. 1, p. 25–35, jan. 1992.

UMEMURA, T. et al. **Handbook on the Toxicology of Metals**. [s.l.] Elsevier, 2015.

URBÁNKOVÁ, K.; SOMMER, L. The microdetermination of thallium by ICP-AES after previous preconcentration on modified silica. Comparison with integrated-platform graphite atomic absorption spectrometry. **Microchimica Acta**, v. 162, n. 1, p. 127–132, 2008.

URBANOVÁ, V. et al. Porous bismuth film electrodes for signal increase in anodic stripping voltammetry. **Electroanalysis**, v. 22, n. 13, p. 1524–1530, 2010.

URBANOVÁ, V.; VYTRĚS, K.; KUHN, A. Macroporous antimony film electrodes for stripping analysis of trace heavy metals. **Electrochemistry Communications**, v. 12, n. 1, p. 114–117, 2010.

UVAROV, V.; POPOV, I. Metrological characterization of X-ray diffraction methods at different acquisition geometries for determination of crystallite size in nano-scale materials. **Materials Characterization**, v. 85, p. 111–123, nov. 2013.

VANDENBALCK, J. L.; PATRIARCHE, G. J. Electrochemical micro-determinations of thallium(I) and chromium(VI) ions using DPASV and DP polarography. **Science of The Total Environment**, v. 60, p. 97–104, jan. 1987.

VELITCHKOVA, N.; PENTCHEVA, E. N.; DASKALOVA, N. Determination of arsenic, mercury, selenium, thallium, tin and bismuth in environmental materials by inductively coupled plasma emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 59, n. 6, p. 871–882, 18 jun. 2004.

VOLKOFF, B.; CESAR, V. R. DA S. Ferro nos latossolos do Estado da Bahia. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, n. 1, p. 85–92, 1977.

WAIDMANN, E.; STOEPLER, M.; HEININGER, P. Determination of thallium in sediments of the River Elbe using isotope dilution mass spectrometry with thermal ionization. **Analyst**, v. 117, n. 3, p. 295–298, 1992.

WANG, J. et al. Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry. **Analytical Chemistry**, v. 72, n. 14, p. 3218–3222, 2000.

WANG, J. et al. Effect of surface-active compounds on the stripping voltammetric response of bismuth film electrodes. **Electroanalysis**, v. 13, n. 14, p. 1153, 2001.

WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. [s.l.] Wiley, 2006.

WANG, J.; LU, J. Adsorptive stripping voltammetry of trace thallium. **Analytica Chimica Acta**, v. 282, p. 329–333, 1993.

WANG, X. et al. Simultaneous electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid using a palladium nanoparticle/graphene/chitosan modified electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 695, p. 10–16, 2013.

WĘGIEL, K.; JEDLIŃSKA, K.; BAŚ, B. Application of bismuth bulk annular band electrode for determination of ultratrace concentrations of thallium(I) using stripping voltammetry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 310, p. 199–206, 5 jun. 2016.

WIRZAL, M. D. H. et al. Voltammetric Determination of Nifedipine at a Hanging Mercury Drop Electrode and a Mercury Meniscus Modified Silver Amalgam Electrode. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 10, p. 4571–4584, 2015.

XIAO, T. et al. Naturally occurring thallium: A hidden geoenvironmental health hazard? **Environment International**, v. 30, p. 501–507, 2004a.

XIAO, T. et al. Environmental concerns related to high thallium levels in soils and thallium uptake by plants in southwest Guizhou, China. **Science of the Total Environment**, v. 318, p. 223–244, 2004b.

YANG, C. et al. Distribution of natural and anthropogenic thallium in the soils in an industrial pyrite slag disposing area. **Science of The Total Environment**, v. 341, n. 1–3, p. 159–172, 1 abr. 2005.

YOSYPCHUK, B.; BAREK, J. Analytical applications of solid and paste amalgam electrodes. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 39, n. 3, p. 189–203, 2009.

YOSYPCHUK, B.; NOVOTNY, L. Voltammetric Determination of Cu, Pb, Cd, Zn and Tl using the Silver Solid Amalgam Electrode. **Chem. Listy**, v. 91, p. 756, 1997.

YOSYPCHUK, B.; NOVOTNÝ, L. Nontoxic Electrodes of Solid Amalgams. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 32, n. 2, p. 141–151, 1 abr. 2002.

YOSYPCHUK et al. The use of silver solid amalgam electrodes for voltammetric and amperometric determination of nitrated polyaromatic compounds used as markers of incomplete combustion. **The Scientific World Journal**, v. 2012, 2012..

YUAN-HUI, L. Interelement relationship in abyssal Pacific ferromanganese nodules and associated pelagic sediments. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 46, n. 6, p. 1053–1060, 1982.

ZACH, M. P.; PENNER, R. M. Nanocrystalline nickel nanoparticles. **Advanced**

Materials, v. 12, n. 12, p. 878–883, 2000.

ŽEMBERYOVÁ, M.; BARTEKOVÁ, J.; HAGAROVÁ, I. The utilization of modified BCR three-step sequential extraction procedure for the fractionation of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in soil reference materials of different origins. **Talanta**, v. 70, n. 5, p. 973–978, 15 dez. 2006.

ZEN, J.-M.; WU, J.-W. Square-wave voltammetric stripping analysis of thallium(III) at a poly(4-vinylpyridine)/mercury film electrode. **Electroanalysis**, v. 9, n. 4, p. 302–306, 1997.

ZHANG, J. et al. Simultaneous Determination of Indium and Thallium Ions by Anodic Stripping Voltammetry Using Antimony Film Electrode. **Sensor Letters**, v. 7, n. 4, p. 605–608, 2009.

ZHU, W. W.; LI, N. B.; LUO, H. Q. Simultaneous determination of chromium (III) and cadmium (II) by differential pulse anodic stripping voltammetry on a stannum film electrode. **Talanta**, v. 72, n. 5, p. 1733–1737, 2007.

ZIMMERMAN, A. J.; WEINDORF, D. C. Heavy metal and trace metal analysis in soil by sequential extraction: a review of procedures. **International journal of analytical chemistry**, v. 2010, 2010.