

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

Bacharelado em Química Industrial

Lucas Carvalho da Silveira

**VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA COM ONDA QUADRADA NA  
DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO, CHUMBO E COBRE EM ARROZ**

Porto Alegre

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**

Lucas Carvalho da Silveira

**VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA COM ONDA QUADRADA NA  
DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO, CHUMBO E COBRE EM ARROZ**

Trabalho de Conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Projeto tecnológico - Química” do Curso de Bacharelado em Química Industrial como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Batista Schneider

Porto Alegre

2021

Lucas Carvalho da Silveira

**VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA COM ONDA QUADRADA NA  
DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO, CHUMBO E COBRE EM ARROZ**

Trabalho de Conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Projeto tecnológico - Química” do Curso de Bacharelado em Química Industrial como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Batista Schneider

**Aprovado em:** Porto Alegre, 20 de maio de 2021.

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof. Dr. Alexandre B. Schneider  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

---

Prof. Dr. Klester S. Souza  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

---

Prof. Dr. Morgana B. Dessuy  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço, aos meus pais Adilson V. da Silveira e Isabel C. dos Santos Carvalho e minha companheira de curso e namorada Karen G. Nunes que me deram todo o amor, carinho e suporte para superar todas as adversidades e concluir meus objetivos.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Alexandre pela dedicação, atenção e oportunidade de aprendizado para a execução e realização deste trabalho.

Ao doutorando Cristian Krause pelo auxílio durante a execução dos experimentos.

Aos técnicos e engenheiros do laboratório da Seção de Solos e Águas da Estação Experimental do Arroz (EEA), do Instituto Rio Grandense do Arroz (IRGA), setor que tive a oportunidade de realizar estágio e que forneceu algumas amostras para a realização deste trabalho.

Aos colegas do curso de química que se tornaram ao longo da graduação grandes amigos que me proporcionaram momentos memoráveis dos quais levarei para o resto da vida, especialmente ao irmão e amigo Andrey L. Czolpinski pelo convívio durante a graduação e cumplicidade.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente na minha formação e execução deste trabalho.

## RESUMO

No Brasil, o arroz é tido como um alimento básico e essencial. O Rio Grande do Sul é um dos maiores produtores de arroz irrigado entre as unidades federativas e a utilização de agrotóxicos, fertilizantes fosfatados e até mesmo a água de irrigação durante a produção pode conter elementos-traço tóxicos. Devido a isso, torna-se importante o monitoramento destes contaminantes, pois os mesmos quando apresentam quantidades acima da permitida pela legislação podem acarretar sérios problemas ambientais e à saúde humana. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) define uma tolerância máxima de contaminantes inorgânicos como cádmio e chumbo de  $0,4 \text{ mg Kg}^{-1}$  e  $0,2 \text{ mg Kg}^{-1}$ , respectivamente. Neste contexto, o presente trabalho teve por objetivo desenvolver um método utilizando-se as técnicas de voltametria de redissolução anódica e onda quadrada para a determinação de cádmio, cobre e chumbo em arroz, usando eletrodo de carbono vítreo modificado *in situ* com filme de mercúrio. A digestão das amostras foi realizada utilizando o método USEPA 3050B e realizou-se a otimização dos parâmetros instrumentais, para melhorar a sensibilidade e seletividade do método. No desenvolvimento do método foram avaliadas a precisão e linearidade, bem como realizou-se ensaios de recuperação. Por fim, fez-se uma comparação de custos com a técnica de espectrometria de absorção atômica com chama e observou-se a possível viabilidade de aplicação do método voltamétrico no monitoramento de rotina destes metais, por órgãos reguladores.

**Palavras-chave:** Arroz. Voltametria com onda quadrada. Elementos-traço.

## ABSTRACT

In Brazil, rice is considered a basic and essential food. Rio Grande do Sul is one of the largest producers of irrigated rice among the federal units and the use of pesticides, phosphate fertilizers and even irrigation water during production may contain toxic trace elements. Thus, the monitoring of trace elements becomes important, because when they present quantities above the values allowed by legislation, they can cause serious environmental and human health problems. The National Health Surveillance Agency (ANVISA) defines a maximum tolerance of  $0.4 \text{ mg Kg}^{-1}$  and  $0.2 \text{ mg Kg}^{-1}$  for cadmium (Cd) and lead (Pb) respectively. In this context, the present work aimed to develop a method using square wave anodic stripping voltammetry (SWASV) for the determination of Cd, Pb and Cu in rice using glassy carbon electrode modified *in situ* with mercury film. The digestion of the samples was performed using the USEPA 3050B method and the optimization of instrumental parameters was performed. In the development of the method, the precision and linearity were evaluated, as well as recovery tests. Finally, a cost comparison was made with the flame atomic absorption spectrometry technique, and the possible viability of applying the voltammetric method in routine monitoring of these metals by regulatory agencies was observed.

**Keywords:** Rice. Square Wave Voltammetry. Cadmium. Trace-elements.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Sistema voltamétrico utilizado nos trabalhos. ....	18
Figura 2 – Correntes de pico em função do volume de amostra, em uma célula contendo $25 \mu\text{L}^{-1}$ $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ . ....	23
Figura 3 – Correntes de pico em função da concentração de $\text{Hg}^{2+}$ , em uma célula contendo $25 \mu\text{g L}^{-1}$ $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ . ....	24
Figura 4 – Correntes de pico em função da frequência, em uma célula contendo $25 \mu\text{g L}^{-1}$ $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ . ....	25
Figura 5 – Correntes de pico em função do potencial degrau, em uma célula contendo $25 \mu\text{g L}^{-1}$ $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ . ....	26
Figura 6 – Correntes de pico em função da amplitude, em uma célula contendo $25 \mu\text{g L}^{-1}$ $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ . ....	27
Figura 7 – Correntes de pico em função do potencial de deposição, em uma célula contendo $25 \mu\text{g L}^{-1}$ $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ . ....	28
Figura 8 – Correntes de pico em função do tempo de deposição, em uma célula contendo $25 \mu\text{g L}^{-1}$ $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ . ....	29
Figura 9 – Correntes de pico em função da concentração de $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ adicionados. ....	30
Figura 10 – Voltamograma obtido a partir das adições de padrão contendo $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ para o teste de linearidade. ....	31
Figura 11 – Linearidade para o $\text{Cd}^{2+}$ , obtido com sucessivas adições de padrão contendo $\text{Cd}^{2+}$ (B). ....	32
Figura 12 – Linearidade para o $\text{Pb}^{2+}$ , obtido com sucessivas adições de padrão contendo $\text{Pb}^{2+}$ . ....	33
Figura 13 – Linearidade para o $\text{Cu}^{2+}$ , obtido com sucessivas adições de padrão contendo $\text{Cu}^{2+}$ . ....	34
Figura 14 – Curva de adição do padrão, obtido com sucessivas adições de padrão para a quantificação de $4,8 \mu\text{g L}^{-1}$ de $\text{Cd}^{2+}$ . ....	35
Figura 15 - Curva de adição do padrão, obtido com sucessivas adições de padrão para a quantificação de $6,2 \mu\text{g L}^{-1}$ de $\text{Pb}^{2+}$ . ....	36
Figura 16 - Curva de adição do padrão, obtido com sucessivas adições de padrão para a quantificação de $6,5 \mu\text{g L}^{-1}$ de $\text{Cu}^{2+}$ . ....	37

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA: Agência Nacional de Vigilância Sanitária

Cd: Cádmio

Cu: Cobre

EAA: Espectroscopia de Absorção Atômica de Chama

ET: Elemento-traço

FAAS: Flame Atomic Absorption Spectrometry

Hg: Mercúrio

Hz: Hertz

IRGA: Instituto Rio Grandense do Arroz

LD: Limite de Detecção

LQ: Limite de Quantificação

MAPA: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

NIST: National Institute of Standards and Technology

Pb: Chumbo

USEPA: United States Environmental Protection Agency



## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>9</b>
<b>2 MOTIVAÇÃO</b> .....	<b>10</b>
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>11</b>
3.1 ELEMENTOS-TRAÇO.....	11
3.2 CONTAMINANTES NO ARROZ .....	11
3.3 LEGISLAÇÃO.....	13
3.4 TÉCNICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO, COBRE E CHUMBO .....	13
<b>3.4.1 Voltametria</b> .....	<b>13</b>
<b>3.4.2 Voltametria de onda quadrada</b> .....	<b>15</b>
<b>3.4.3 Voltametria de redissolução</b> .....	<b>15</b>
<b>4 OBJETIVOS</b> .....	<b>17</b>
4.1 OBJETIVO GERAL .....	17
4.2 OBJETIVO ESPECÍFICO .....	17
<b>5 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>18</b>
5.1 REAGENTES E INSTRUMENTAÇÃO .....	18
5.2 PREPARO DA AMOSTRA .....	19
5.3 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS INSTRUMENTAIS .....	19
<b>5.3.1 Volume de amostra</b> .....	<b>20</b>
<b>5.3.2 Concentração de mercúrio em solução</b> .....	<b>20</b>
<b>5.3.3 Frequência</b> .....	<b>20</b>
<b>5.3.4 Potencial de degrau</b> .....	<b>21</b>
<b>5.3.5 Amplitude de pulso</b> .....	<b>21</b>
<b>5.3.6 Potencial de deposição</b> .....	<b>21</b>
<b>5.3.7 Tempo de deposição</b> .....	<b>21</b>
<b>5.3.8 Linearidade</b> .....	<b>21</b>
<b>5.3.9 Ensaios de recuperação</b> .....	<b>22</b>
<b>6 RESULTADOS</b> .....	<b>23</b>
6.1 VOLUME DE AMOSTRA.....	23
6.2 CONCENTRAÇÃO DE MERCÚRIO EM SOLUÇÃO.....	23
6.3 FREQUÊNCIA.....	24
6.4 POTENCIAL DE DEGRAU .....	25
6.5 AMPLITUDE .....	26

6.6 POTENCIAL DE DEPOSIÇÃO .....	27
6.7 TEMPO DE DEPOSIÇÃO .....	28
6.8 LINEARIDADE .....	29
6.9 ENSAIOS DE RECUPERAÇÃO .....	34
6.10 PRECISÃO .....	37
<b>7 AVALIAÇÃO DE CUSTOS .....</b>	<b>39</b>
<b>8 CONCLUSÃO .....</b>	<b>41</b>
<b>9 CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>42</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>43</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Observando o cenário atual, há uma grande preocupação em relação à contaminação de águas e solos devido a elementos-traço, oriundos de ações naturais ou antrópicas.

Os elementos-traço (ET), muitos deles “metais pesados”, ocorrem em níveis de parte por milhão em solos agrícolas e são provindos de agrotóxicos, lodos de esgoto, resíduos agroindustriais e fertilizantes fosfatados.<sup>1,2</sup> Quando elementos tóxicos, não necessários para a vida, como Cd e Pb estão em excesso, podem ser absorvidos pelas plantas ou lixiviados para águas subterrâneas, podendo acarretar sérios problemas ambientais e à saúde humana.

O estado do Rio Grande do Sul é, entre as unidades federativas, o maior produtor de arroz em casca e sua produção se dá principalmente pela forma irrigada por alagamento. O uso de agrotóxicos e fertilizantes fosfatados podem servir como fontes de elementos-traço<sup>3</sup> sendo importante, portanto, seu monitoramento periódico. Há relatos na literatura de determinações de elementos-traço em arroz utilizando técnicas de espectrometria de absorção ou emissão atômica, já que são bastante apropriados para a determinação de metais ou metaloides.<sup>4, 5</sup>

Técnicas voltamétricas são alternativas às técnicas espectrométricas, pois apresenta boa seletividade, baixo custo e facilidade de operação. No entanto, há poucos estudos que utilizam técnicas voltamétricas em amostras de arroz para a determinação de elementos-traço. Procurando desenvolver um método alternativo mais prático, econômico e sensível, este trabalho propõe a aplicação da técnica de voltametria de redissolução anódica com onda quadrada para a determinação simultânea de Cd, Pb e Cu em amostras de arroz de lavoura irrigada, utilizando-se potenciostato portátil.

## 2 MOTIVAÇÃO

A Estação Experimental do Arroz (EEA) do Instituto Rio Grandense do Arroz (IRGA), localizada em Cachoeirinha (RS), foi criada em 1939, para geração de tecnologias que visam o desenvolvimento da cadeia do arroz em todo o estado do RS. Entre as seções da EAA existe a seção de agronomia que atua sobre os fatores de produção ligados ao manejo geral da cultura do arroz irrigado, ela é desmembrada em duas seções, a de Fitotecnia e a Seção de Solos e Águas.

A Seção de Solos e Águas é onde mais de 5 mil amostras de solo são analisadas por ano. No laboratório da seção, são realizadas análises para a determinação de fósforo, potássio, matéria orgânica, alumínio, cálcio, magnésio, pH, textura, tecido vegetal para diagnósticos de nutrição de plantas, salinidade e condutividade elétrica, que são importantes para água de irrigação. O laboratório presta serviços de análise de solo para os produtores rurais, estas análises são importantes para que os produtores façam a adequação no manejo e encaminhem licenciamentos.

Neste laboratório, tive a oportunidade de realizar estágio não obrigatório durante 6 meses e um dos objetivos durante o estágio era o monitoramento de alguns metais como Cd, Pb e Cu em solos e grãos de arroz. No entanto, com a limitação dos equipamentos disponíveis no laboratório (Espectrômetro de Absorção Atômica de Chama), houve a necessidade da busca de um método alternativo mais barato, simples e sensível, que possibilitasse a realização do monitoramento destes metais para uma possível implantação em análises de rotina realizadas no laboratório.

Esta necessidade motivou a busca pelo desenvolvimento do método voltamétrico apresentado neste trabalho.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 ELEMENTOS-TRAÇO

O termo "elemento-traço" é muito usado na literatura e tem significados diferentes em várias disciplinas. Frequentemente e de maneira geral, designa um grupo de elementos que ocorrem na natureza e ambiente em concentrações mínimas (inferiores  $100 \mu\text{g g}^{-1}$ ). Alguns sinônimos têm sido usados para elementos-traço como: metais-traço, micronutrientes, metais pesados e microelementos, vale destacar brevemente o termo "metal pesado" que é comumente empregado.<sup>6</sup>

O termo "metal pesado" não apresenta um consenso em sua definição, porém, relata metais ou metaloides com alta densidade, baixas concentrações no ambiente, que podem ser nutrientes essenciais ou não essenciais e tóxicos ou não.<sup>7</sup> Há uma tendência, não sustentada pelos fatos, de assumir que todos os "metais pesados" e seus compostos apresentam alta toxicidade, assim, o termo se torna simplório e nunca foi definido por um órgão autorizado, como a IUPAC.<sup>8</sup>

Em linhas gerais, apenas a utilização do sinônimo metal pesado acaba sendo limitada e enganosa. Portanto, a utilização em termos técnicos mais abrangente seria elementos-traço, visto que incluem em sua definição, os metais de baixa densidade, não-metais como o boro e halogênios, que não causam os mesmos problemas ambientais e toxicológicos como os descritos para metais pesados.

Há um grande interesse na pesquisa de elementos-traço relacionadas a algumas necessidades como: determinar requisitos de elementos-traço e tolerâncias por organismos; avaliar o potencial de bioacumulação, biomagnificação e biotoxicidade, cumprir rigorosas regulamentações estaduais e federais sobre a liberação de efluentes (aquosos e gasosos) no meio ambiente e realizar avaliação de risco e eventual redução de risco de sistemas afetados por elementos-traço.

#### 3.2 CONTAMINANTES NO ARROZ

O Arroz (*Oryza sativa*) é o alimento básico de mais da metade da população mundial, pertence à família das gramíneas, a espécie mais consumida e cultivada é a *O. sativa* L.<sup>9</sup> O continente asiático é o maior produtor de arroz em casca no mundo, sendo que, em 2018 a China foi a maior produtora e, o Brasil se destacou como sendo

o maior produtor fora da Ásia, ficando em nono lugar.<sup>10</sup> O cultivo de arroz assim como outras culturas, faz uso de agroquímicos, fertilizantes e corretivos para promover a proteção contra pragas e a maximização da produção, respectivamente. Entretanto, fertilizantes e corretivos podem apresentar em sua fórmula elementos-traço como As, Cd e Pb,<sup>11, 12</sup> consequência de sua ocorrência natural em rochas fosfáticas que durante o processo de manufatura não são eliminados.<sup>13</sup> A presença de elementos-traço nestes insumos pode ser uma das fontes de contaminação do arroz e solos, incluindo a irrigação de safras com água contaminada.

Segundo a resolução CONAMA 420/09, contaminação é a presença de substâncias químicas no ar, solo e águas, provenientes de ação antrópica e que em determinadas concentrações limitam a utilização desses recursos.<sup>14</sup> A partir do solo, água e aditivos agrícolas, as plantas, como arroz, acabam por absorver elementos-traço essenciais e não essenciais em altas concentrações, alguns deles sendo fitotóxicos, inibindo seu crescimento ou se acumulando nos grãos.

Entre os elementos-traço que podem ser assimilados pelo arroz e são prejudiciais em altas concentrações destacam-se Cd, Pb e Cu.

Cádmio, normalmente, não se apresenta com níveis significativos em arroz, porém quando consumido em elevadas concentrações nos alimentos, origina intoxicações graves, como no caso ocorrido no Japão junto ao rio Jinzu. Nesta tragédia ocorreu a contaminação da água de irrigação de plantações de arroz por cádmio, devido a efluentes de uma mineradora instalada às margens do rio. A doença *itai-itai* associada ao consumo de arroz contaminado com Cd é caracterizada por extrema dor, dano renal e fragilidade óssea e prevaleceu no Japão antes e durante a década de 1940.<sup>15</sup>

Com relação ao Cu, mesmo ele sendo um elementos-traço essencial nas plantas como constituinte de várias enzimas "chave", em excesso pode provocar a diminuição da fotossíntese.<sup>16</sup>

Embora o Pb ocorra naturalmente em todas as plantas, não foi demonstrado que desempenhe nenhum papel essencial. Estudos indicam uma alta toxicidade para uma variedade de plantas, relacionados principalmente à perturbação de processos biológicos fundamentais, como a fotossíntese, crescimento, mitose, etc.<sup>3</sup>

Por isso, há uma necessidade de monitorar determinados elementos-traço para garantir a segurança alimentar, para que não ocorra a contaminação causando danos à saúde da população e ao meio ambiente.

### 3.3 LEGISLAÇÃO

A legislação brasileira através de órgãos como ANVISA estabelece limites para contaminantes inorgânicos em arroz. Para o arroz, os limites permitidos para Cd e Pb são  $0,4 \text{ mg kg}^{-1}$  e  $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente.<sup>17</sup> No que concerne ao Cu presente no arroz, não há, na legislação brasileira, um limite específico permitido.

### 3.4 TÉCNICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO, COBRE E CHUMBO

A determinação de Cd, Cu e Pb pode ser feita por diversos métodos analíticos. Os métodos mais empregados para a determinação de Cd, Cu e Pb são através de técnicas espectrométricas como de absorção ou emissão atômica. Há relatos na literatura para a quantificação de elementos-traço em arroz comercializado no Rio Grande do Sul empregando as técnicas de espectrometria de massa e óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS e ICP-OES).<sup>4, 18</sup> No entanto, técnicas como ICP-MS e OES utilizam gases de alta pureza como argônio e apresentam elevado custo de manutenção se comparado à técnicas alternativas como as eletroanalíticas.

A química eletroanalítica baseia-se na conversão direta de informações químicas em um sinal elétrico e é, normalmente, o resultado de processos que ocorrem dentro de uma célula eletroquímica na qual o analito é dissolvido em uma solução eletrolítica.<sup>19</sup> Em relação aos métodos espectroscópicos a eletroanálise apresenta algumas vantagens como custos de aquisição, operação e manutenção relativamente mais baixos, alta sensibilidade, pouca interferência da matriz salina e possibilidade de portabilidade.

#### 3.4.1 Voltametria

Voltametria consiste em um conjunto de técnicas onde observamos a dependência da corrente em função ao potencial aplicado no eletrodo de trabalho em condições que estimulam sua polarização.<sup>20</sup> O campo da voltametria desenvolveu-se historicamente a partir da polarografia, que foi descoberta em 1922 por Jaroslav Heyrovsky. Na década de 1960, as modificações das técnicas voltamétricas clássicas e o desenvolvimento de amplificadores de baixo custo promoveram o desenvolvimento de métodos sensíveis e seletivos.<sup>21</sup> A instrumentação para a

voltametria consiste em uma célula com um arranjo de três eletrodos imersos em uma solução contendo o analito e o eletrólito suporte que se faz necessário em uma concentração mínima de 50-100 vezes maior que o analito, para promover a condutividade elétrica do meio e evitar que o analito migre eletrostaticamente até o eletrodo de trabalho.

Um dos eletrodos é denominado eletrodo de trabalho, nele ocorrem as reações de oxidação ou redução, a depender da espécie a ser determinada. Suas dimensões são pequenas e pode ser feito de uma variedade de materiais como por exemplo ouro, platina, bismuto, tungstênio e carbono vítreo.<sup>22</sup> Já o segundo eletrodo é de referência, ele é responsável por manter o potencial constante e geralmente é um eletrodo de calomelano saturado ou de prata-cloreto de prata.<sup>21</sup> O terceiro eletrodo é chamado de contraeletrodo ou eletrodo auxiliar, cuja função é de transportar a corrente da fonte de tensão através da solução até o eletrodo de trabalho. Normalmente é de platina ou carbono (grafite) e deve fornecer uma área de superfície igual ou maior que a do eletrodo de trabalho.<sup>23</sup>

Com esse arranjo, é possível, ao se aplicar uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência, obter informações sobre o analito medindo a magnitude da corrente elétrica que surge entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar.<sup>23</sup> Quando aplicado um potencial negativo no eletrodo de trabalho, na interface eletrodo/solução ocorre a redução de determinadas espécies ao se alcançar, durante a varredura dos potenciais, o potencial energeticamente favorável. Já se a varredura dos potenciais for em direção aos potenciais positivos, isso favorece a oxidação, e o eletrodo de trabalho funciona como ânodo. Os resultados obtidos na voltametria são observados por meio de um voltamograma em que o sinal da corrente é registrado como uma função do potencial e tem a forma de corrente de pico resultante da oxidação ou redução do analito em um potencial específico.<sup>23</sup>

Dentro da voltametria existem dois tipos de correntes a faradaica e a capacitiva. A primeira surge devido a oxidação ou redução do analito na superfície-eletrodo, já a segunda surge do fluxo de elétrons e íons não provenientes das reações redox, que acabam por interferir nas medidas.<sup>20</sup> Para mitigar a interferência da corrente capacitiva foram desenvolvidos os métodos de pulso diferencial e onda quadrada.<sup>21</sup>



### 3.4.2 Voltametria de onda quadrada

A voltametria de onda quadrada surgiu em 1957, porém a sua utilização era limitada pela tecnologia da época. Com os desenvolvimentos da tecnologia analógica e digital, ela passou a ser utilizada com maior frequência.<sup>24</sup> Nesta técnica o potencial aplicado na célula vem a ser definido como uma onda quadrada superposta a uma rampa de potencial escalonada.<sup>20</sup> Durante o pulso catódico ocorre a redução do analito e durante o pulso anódico o analito é oxidado, assim se obtém um voltamograma a partir da diferença entre as correntes catódicas e anódicas versus a rampa de potencial aplicado.

Os picos gerados são de correntes faradaicas, cuja altura é proporcional à concentração da espécie eletroativa e a corrente capacitiva é minimizada pela forma de amostragem da corrente.<sup>24</sup> A onda quadrada apresenta algumas vantagens como maior intensidade e resolução dos sinais, maior velocidade na aquisição de dados proporcionando agilidade na realização das análises. A técnica é amplamente aplicável na determinação de substâncias inorgânicas como cátions metálicos, metais alcalinos, alcalinoterrosos e ânions inorgânicos tais como o bromato, iodato, dicromato, vanadato, selenito e nitrito.<sup>21</sup>

### 3.4.3 Voltametria de redissolução

A determinação de traços e ultratraços de elementos em amostras complexas, por exemplo em matrizes com alto teor salino, é um grande desafio, pois muitas vezes, exige-se uma etapa de pré-concentração. Uma das técnicas que se utiliza de processos de pré-concentração, é a voltametria de redissolução (do inglês, *Stripping Voltammetry*). A etapa prévia de pré-concentração pode ser anódica ou catódica, ou seja, uma eletrodeposição como consequência de oxidação ou redução, respectivamente, e por ser *in situ*, ou seja, na própria célula de medida, previne eventuais contaminações externas e diminui o tempo total de análise. A deposição ocorre a potencial constante por um determinado tempo e sob agitação controlada com velocidade constante. Durante esta etapa ocorre a redução ou oxidação do analito e conseqüentemente a sua deposição na superfície do eletrodo de trabalho. Conseqüentemente, ocorre um isolamento do analito da matriz complexa e, portanto, melhora ainda mais a seletividade e a sensibilidade.<sup>25</sup>

A próxima etapa é a de repouso em que se interrompe a agitação para cessar o transporte de massa suportado por convecção. Por fim, o potencial é então varrido anodicamente ou catodicamente de forma linear, escalonada ou por aplicação de pulso diferencial ou onda quadrada sobrepostos a esta variação de potenciais, o que diminui consideravelmente o limite de detecção. Ou seja, resumidamente, a determinação pelo método de redissolução apresenta vantagens como a capacidade de preconcentrar os analitos antes da etapa de medida e quantificar analitos na faixa de  $10^{-6}$  a  $10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup> utilizando um método rápido e simples.<sup>21</sup> Os limites da técnica atendem aos limites da legislação da ANVISA<sup>14</sup> para a determinação de Cd e Pb em arroz.

## 4 OBJETIVOS

### 4.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um método para a determinação simultânea de Cd, Cu e Pb em amostras de arroz de lavoura irrigada, utilizando-se as técnicas de voltametria de redissolução anódica e onda quadrada, para possível aplicação em análises de rotina.

### 4.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

- Otimizar os parâmetros instrumentais: concentração da solução geradora de filme de mercúrio, frequência, amplitude, potencial de degrau, potencial de deposição, tempo de deposição.
- Comparar a técnica voltamétrica proposta com a de Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama (F AAS).
- Averiguar se o método voltamétrico proposto neste trabalho é aplicável em análises de rotina para determinação de Cd, Cu e Pb simultaneamente em amostras de arroz.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

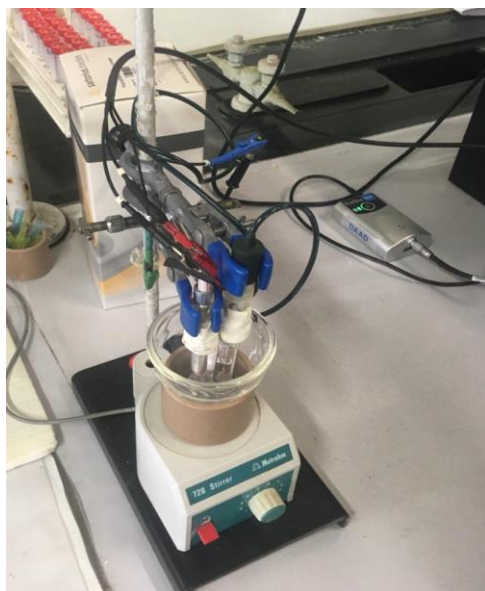
### 5.1 REAGENTES E INSTRUMENTAÇÃO

Para a execução deste trabalho utilizou-se as técnicas de voltametria de redissolução anódica com onda quadrada (SWASV).

Foram utilizados reagentes de grau analítico e água purificada de resistividade 18,2 M $\Omega$  cm (Milli-Q). Para o preparo dos padrões de trabalho de Cd, Pb, Cu utilizou-se soluções 1000 mg kg<sup>-1</sup> (NIST Specsol). A solução estoque de Hg, foi de 1000 mg kg<sup>-1</sup> (Sigma-Aldrich).

Para obtenção dos voltamogramas, utilizou-se um computador com o programa PSTrace, conectado a um potenciostato portátil (Emstat Blue, PalmSens) (Figura 1). Montou-se a célula voltamétrica com um arranjo de três eletrodos, carbono vítreo (eletrodo de trabalho), platina (contraeletrodo) e Ag/AgCl (KCl 3 mol L<sup>-1</sup>) (eletrodo de referência).

Figura 1 – Sistema voltamétrico utilizado nos trabalhos.



Fonte: Elaboração própria, 2021.

## 5.2 PREPARO DA AMOSTRA

As amostras de grãos de arroz foram trituradas até passar inteiramente por uma peneira descartável de náilon 0,15 mm.

Inicialmente, a abertura das amostras de arroz foi realizada por digestão ácida, utilizando-se o método USEPA 3050B (USEPA, 1996) para solos.<sup>26</sup> Este método foi selecionado por estar regulamentado na legislação brasileira nas instruções normativas da resolução 420 do CONAMA (2009) e por ter sido utilizado em trabalhos realizados no IRGA anteriormente.<sup>5,14,18</sup> O método é considerado pseudototal, pois permite apenas solubilizar metais ligados aos constituintes orgânicos e não dissolver silicatos.

O método USEPA 3050B (USEPA, 1996) consistiu em utilizar aproximadamente 1 g de amostra, digerida com 10 mL de solução de HNO<sub>3</sub> e água (relação 1:1) em tubos de digestão em bloco digestor aberto por 15 minutos a 95±5 °C. As amostras, então, foram resfriadas e, em seguida, foram adicionados mais 5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado. Posteriormente, as amostras foram novamente levadas ao bloco digestor para aquecimento a 95±5 °C por mais 2 horas até atingir aproximadamente o volume de 5 mL. Em seguida, as amostras foram resfriadas novamente e 2 mL de água Milli-Q + 3 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30% foram adicionados. Então, cada amostra recebeu 1 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30% até cessar a efervescência, não ultrapassando um máximo de 10 mL por amostra. A seguir, conduziu-se novamente as amostras ao bloco digestor por mais 2 horas a 95±5 °C até atingir o volume aproximado de 5 mL, seguindo-se seu resfriamento, e a adição de 10 mL de HCl concentrado em cada tubo, para posterior aquecimento por 15 minutos a 95±5 °C. Finalmente, filtrou-se as alíquotas e, então, elas foram transferidas para balões volumétricos de 50 mL com aferição de volume com uma solução de HCl diluída em água (relação 1:100) e, então, elas foram acondicionadas em tubos falcon de polipropileno de 50 mL previamente descontaminados.

## 5.3 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS INSTRUMENTAIS

Nesta etapa, realizou-se a otimização dos parâmetros instrumentais, etapa fundamental, pois eles influenciam diretamente na sensibilidade e seletividade do método. Utilizando o método voltamétrico proposto no trabalho, analisou-se os

seguintes parâmetros: volume de amostra, concentração de filme de mercúrio, frequência, potencial de degrau, amplitude, potencial de deposição, tempo de deposição.

Realizou-se a otimização com o próprio pH ácido da alíquota da amostra, já que Cd, Pb e Cu apresentam alta solubilidade em soluções com baixos valores de pH e também favorece a determinação.<sup>27</sup> Além do mais, o método torna potencialmente mais simples, uma vez que as amostras já se encontravam em meio ácido, possibilitando assim a aplicação direta do método sem a necessidade de ajuste do pH.

### **5.3.1 Volume de amostra**

Com relação ao estudo do volume de amostra, montou-se uma célula contendo 10 mmol L<sup>-1</sup> de HCl como eletrólito suporte, 10 mg L<sup>-1</sup> de Hg, 25 µg L<sup>-1</sup> de Cd, Cu e Pb. Adicionou-se incrementos de amostra de 25 µL até o volume total de amostra chegar a 200 µL contidos na célula, medindo-se a corrente de pico gerada, para cada volume de amostra.

### **5.3.2 Concentração de mercúrio em solução**

A fim de determinar a melhor concentração de Hg para a formação do filme no eletrodo de carbono vítreo, montou-se uma célula contendo 10 mmol L<sup>-1</sup> de HCl como eletrólito suporte, 125 µL de amostra, 25 µg L<sup>-1</sup> de Cd, Pb e Cu, mantendo-se os outros parâmetros constantes, onde adicionou-se incrementos de 1 µg L<sup>-1</sup> de Hg, partindo-se da concentração 0 indo até a concentração final de 12 µg L<sup>-1</sup>, medindo-se a corrente de pico gerada, para cada concentração.

### **5.3.3 Frequência**

Em uma célula contendo 10 mmol L<sup>-1</sup> de HCl como eletrólito suporte, 125 µL de amostra, 10 mg L<sup>-1</sup> de Hg, 25 µg L<sup>-1</sup> Cd, Cu e Pb, mantendo-se os outros parâmetros constantes, realizou-se o estudo da frequência. Com incrementos de 10 Hz, a faixa observada compreendeu 10 a 100 Hz, medindo-se a corrente de pico em cada frequência.

#### **5.3.4 Potencial de degrau**

Em uma célula análoga a do item 5.3.3, mantendo-se os outros parâmetros constantes, realizou-se o estudo do potencial de degrau. Com incrementos de 1 mV, a faixa observada compreendeu de 1 a 10 mV, medindo-se a corrente de pico em cada potencial.

#### **5.3.5 Amplitude de pulso**

Com o objetivo de determinar a amplitude de pulso, montou-se uma célula análoga a do item 5.3.3, mantendo-se os outros parâmetros constantes. Com incrementos de 10 mV, a faixa observada compreendeu de 10 a 120 mV, medindo-se a corrente de pico em cada amplitude.

#### **5.3.6 Potencial de deposição**

Para a determinação do potencial de deposição, construiu-se uma célula análoga a do item 5.3.3, mantendo-se os outros parâmetros constantes. Com incrementos de 0,1 V, a faixa observada compreendeu de -1,4 a 0,8 V, medindo-se a corrente de pico em cada potencial.

#### **5.3.7 Tempo de deposição**

Para a determinação do tempo de deposição, construiu-se uma célula equivalente à utilizada no item 5.3.3, mantendo-se os outros parâmetros constantes. Os tempos observados foram de 0, 10, 30, 60, 80, 100, 120, 150, 180, 210, 240 e 270 s, medindo-se a corrente de pico em cada tempo.

#### **5.3.8 Linearidade**

A determinação da linearidade se deu através da construção de uma célula voltamétrica contendo  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  de HCl como eletrólito suporte,  $125 \text{ } \mu\text{L}$  de amostra,  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de Hg, onde foram realizadas adições crescentes de pequenas alíquotas de um padrão de Cd, Cu e Pb.

Utilizou-se um tempo de deposição de 100 segundos e potencial de deposição de -1,3 V.

A faixa de trabalho observada para os metais analisados compreendeu a concentração de 0 a 188  $\mu\text{g L}^{-1}$ , medindo-se a corrente de pico em triplicata, para cada alíquota de padrão adicionada e posterior construção da curva analítica.

### **5.3.9 Ensaio de recuperação**

Os ensaios de recuperação consistiram na fortificação de três amostras de arroz integral com um padrão multielementar contendo Cd, Cu e Pb, nas respectivas concentrações de 400  $\mu\text{g L}^{-1}$ , 800  $\mu\text{g L}^{-1}$  e 1600  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Para análise do primeiro spike construiu-se uma célula contendo 10 mmol  $\text{L}^{-1}$  de HCl como eletrólito suporte, 125  $\mu\text{L}$  de amostra fortificada com 400  $\mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , 10 mg  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{Hg}^{2+}$ . Em seguida realizou-se três adições de padrão multielementar na concentração de 5  $\mu\text{g L}^{-1}$  para a posterior construção da curva analítica.

Para a segunda e terceira amostra fortificada repetiu-se o mesmo processo citado anteriormente para a construção da célula, no entanto os três incrementos contendo  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , foram respectivamente de 10 e 20 mg  $\text{L}^{-1}$ .

O tempo de deposição utilizado nos ensaios de recuperação foi de 100 segundos para a primeira e segunda amostra fortificada, enquanto para a terceira utilizou-se o tempo de 30 segundos.

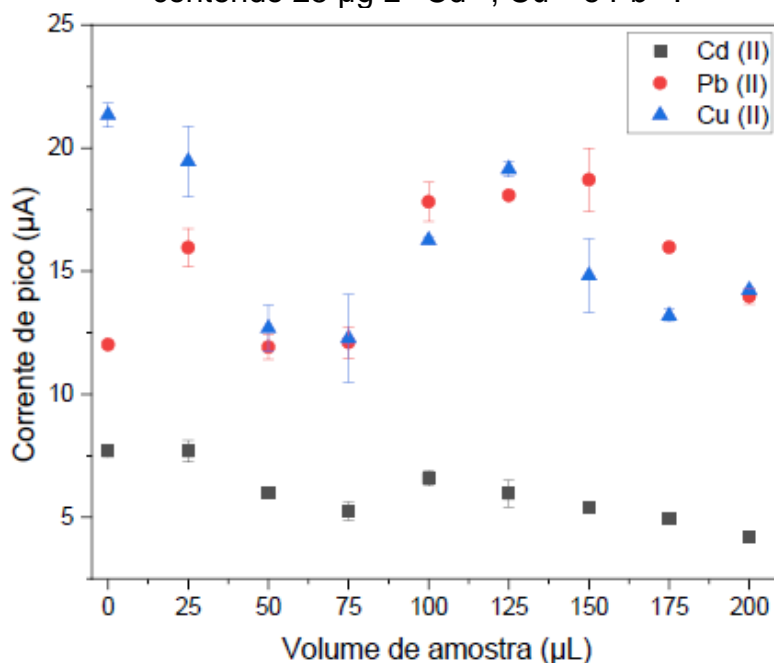


## 6 RESULTADOS

### 6.1 VOLUME DE AMOSTRA

A partir da observação dos voltamogramas gerados e o gráfico de corrente de pico versus volume de amostra (figura 2), escolheu-se o volume de 125  $\mu\text{L}$  de amostra, visto que foi o volume que apresentou as maiores correntes de pico e melhor precisão.

Figura 2 – Correntes de pico em função do volume de amostra, em uma célula contendo 25  $\mu\text{g L}^{-1}$   $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .



Fonte: Autor, 2021.

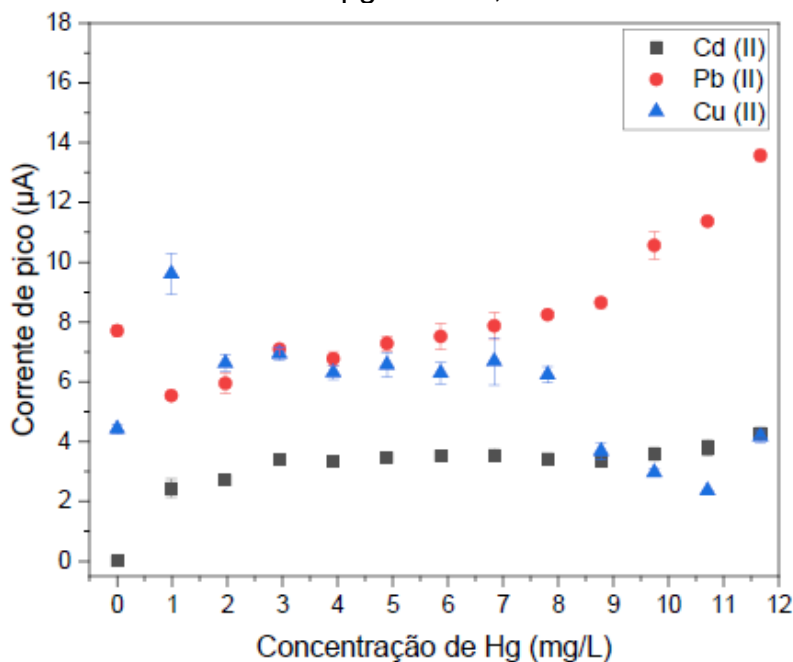
### 6.2 CONCENTRAÇÃO DE MERCÚRIO EM SOLUÇÃO

Após a determinação do volume de amostra a ser utilizado, determinou-se a concentração de mercúrio em solução para a formação do filme na superfície do eletrodo de trabalho. Observou-se os resultados obtidos pelo gráfico de corrente de pico versus a concentração de  $\text{Hg}^{2+}$  (figura 3), onde obteve-se a melhor corrente de pico e um menor ruído na concentração de 10  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{Hg}^{2+}$ . O ruído dificulta a

seleção das correntes de pico nos voltamogramas obtidos, prejudicando a quantificação dos analitos na amostra.

A partir de 11 mg L<sup>-1</sup> de Hg os ruídos no voltamograma foram bem intensos apesar do aumento de corrente para os metais Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>.

Figura 3 – Correntes de pico em função da concentração de Hg<sup>2+</sup>, em uma célula contendo 25 µg L<sup>-1</sup> Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>.



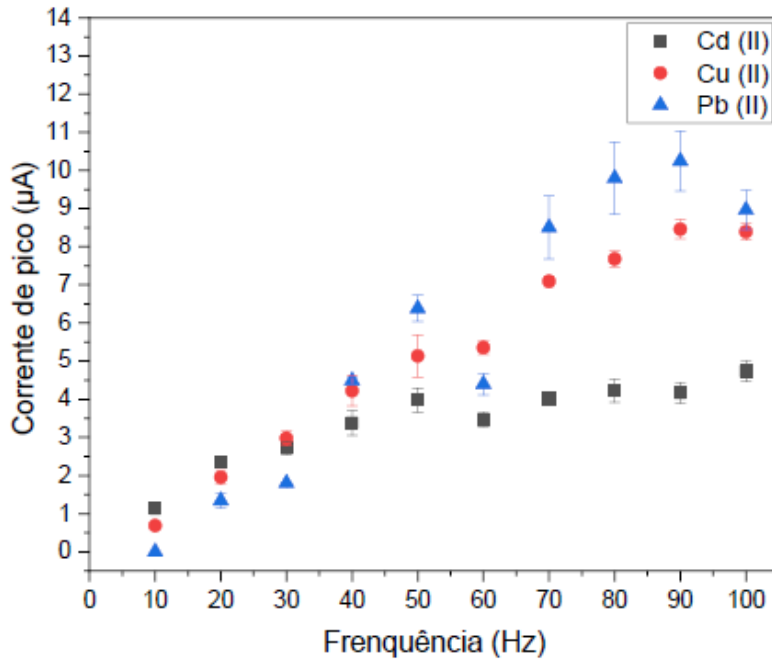
Fonte: Autor, 2021.

### 6.3 FREQUÊNCIA

Conforme o gráfico de corrente de pico versus frequência (figura 4), nota-se que à medida que ocorreram os incrementos de frequência as correntes de pico para todos os metais aumentaram, no entanto em 60 Hz ocorreu um pequeno decréscimo em todas e logo após os aumentos prosseguem até 90 Hz.

Escolheu-se a frequência de 60 Hz, que apesar de não exibir as maiores correntes de pico, apresentou consideravelmente o menor ruído e os sinais mais bem resolvidos nos voltamogramas obtidos.

Figura 4 – Correntes de pico em função da frequência, em uma célula contendo  $25 \mu\text{g L}^{-1} \text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .

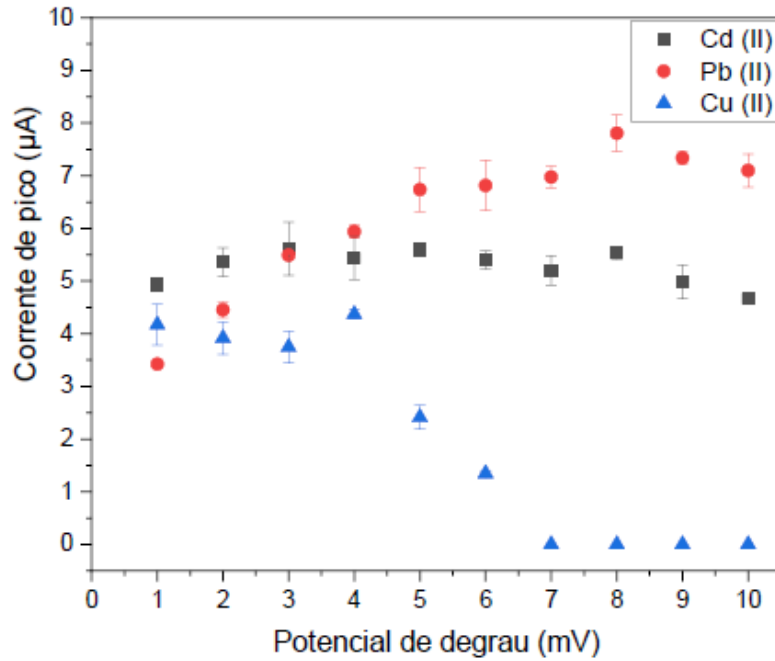


Fonte: Autor, 2021.

#### 6.4 POTENCIAL DE DEGRAU

Com base no gráfico de correntes de pico versus potencial de degrau (figura 6), selecionou-se o valor de 4 mV para o potencial de degrau, uma vez que foi o potencial que apresentou a maior corrente de pico para o  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  simultaneamente, pois como pode-se observar que a partir de 5 mV a corrente de pico do  $\text{Cu}^{2+}$  diminuiu até chegar a  $0 \mu\text{A}$ .

Figura 5 – Correntes de pico em função do potencial degrau, em uma célula contendo  $25 \mu\text{g L}^{-1} \text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .

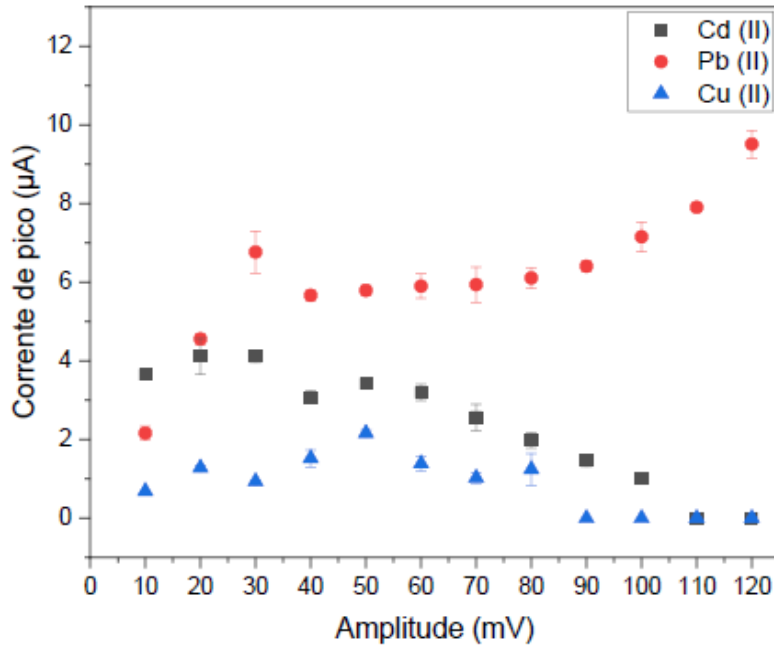


Fonte: Autor, 2021.

## 6.5 AMPLITUDE

Para o parâmetro da amplitude de pulso, optou-se pelo valor de 50 mV, pois conforme a figura 6 observa-se que as melhores correntes de pico antes das diminuições gradativas para o  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  foram nesta amplitude.

Figura 6 – Correntes de pico em função da amplitude, em uma célula contendo  $25 \mu\text{g L}^{-1} \text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .



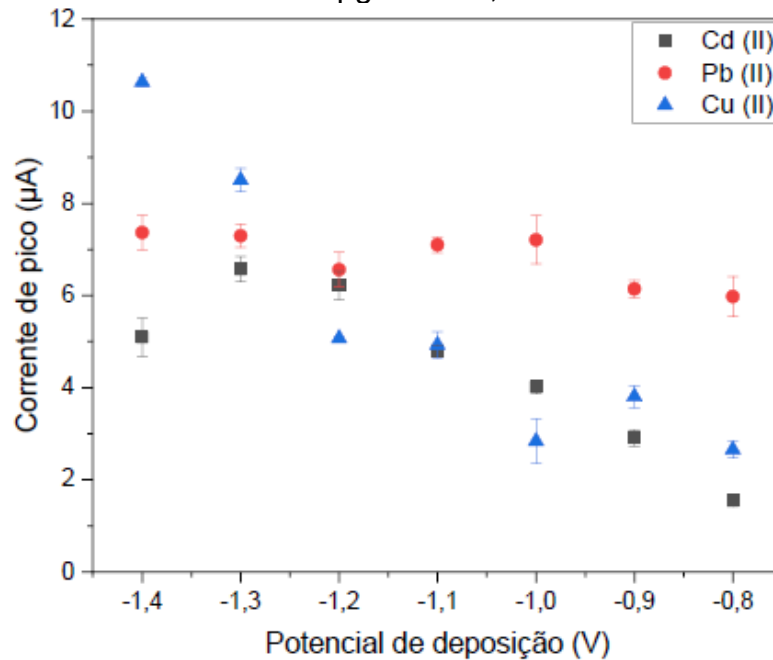
Fonte: Autor, 2021.

## 6.6 POTENCIAL DE DEPOSIÇÃO

Analisando-se o gráfico corrente de pico *versus* potencial de deposição (figura 7), nota-se que as maiores correntes de pico estão localizadas nos potenciais mais negativos, pois os metais tendem a reduzir-se mais facilmente nesta região, aumentando sua deposição na superfície do eletrodo de trabalho, gerando um sinal maior das correntes na etapa de redissolução. No entanto, é bom ressaltar que em potenciais mais negativos que  $-1,4 \text{ V}$ , inicia-se a redução de íons hidrogênio presentes na solução, interferindo na medida.

O potencial de  $-1,3 \text{ V}$  foi então selecionado, pois apresentou as maiores correntes de pico na determinação simultânea de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .

Figura 7 – Correntes de pico em função do potencial de deposição, em uma célula contendo  $25 \mu\text{g L}^{-1}$   $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .



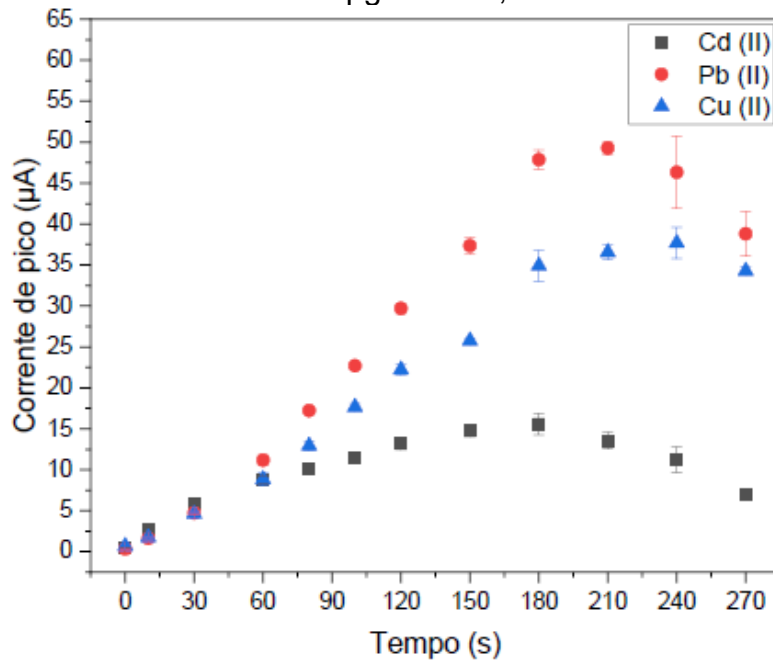
Fonte: Autor, 2021.

## 6.7 TEMPO DE DEPOSIÇÃO

Observando-se a figura 8, verifica-se a elevação das correntes de pico com o aumento do tempo de deposição, ou seja, um comportamento linear para  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  até 180 s e para  $25 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  até 120 s. A partir destes tempos, ocorre a saturação da superfície do eletrodo de trabalho.

A escolha do tempo de deposição baseou-se na linearidade e sensibilidade do método, visando um menor tempo de análise, maior frequência analítica e boa sensibilidade. Assim, optou-se por utilizar o tempo de 100 s para determinações futuras, uma vez que as adições de padrão não ultrapassariam a concentração na qual ocasionaria a saturação da superfície do eletrodo.

Figura 8 – Correntes de pico em função do tempo de deposição, em uma célula contendo  $25 \mu\text{g L}^{-1}$   $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .



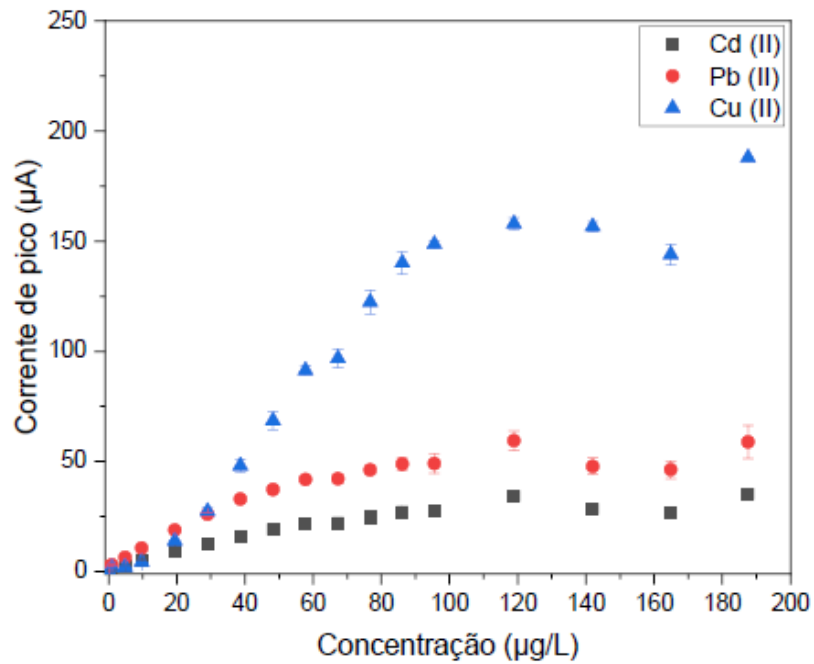
Fonte: Autor, 2021.

## 6.8 LINEARIDADE

Ao traçarmos o gráfico de corrente versus concentração dos analitos (figura 9), por meio de sucessivos incrementos do padrão multielementar contendo os analitos, pôde-se observar a linearidade preliminar para os analitos estudados de maneira simultânea, até  $48 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$  e  $96 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ .

A partir dos limites de linearidade observados anteriormente verificou-se um patamar nos valores de corrente de pico, indicando uma saturação da camada de filme de mercúrio. Seguindo-se a adição dos analitos, um novo aumento das correntes de pico foi verificado para  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  a partir de aproximadamente  $164 \mu\text{g L}^{-1}$ , indicando a formação de uma segunda camada de filme de Hg.

Figura 9 – Correntes de pico em função da concentração de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  adicionados.

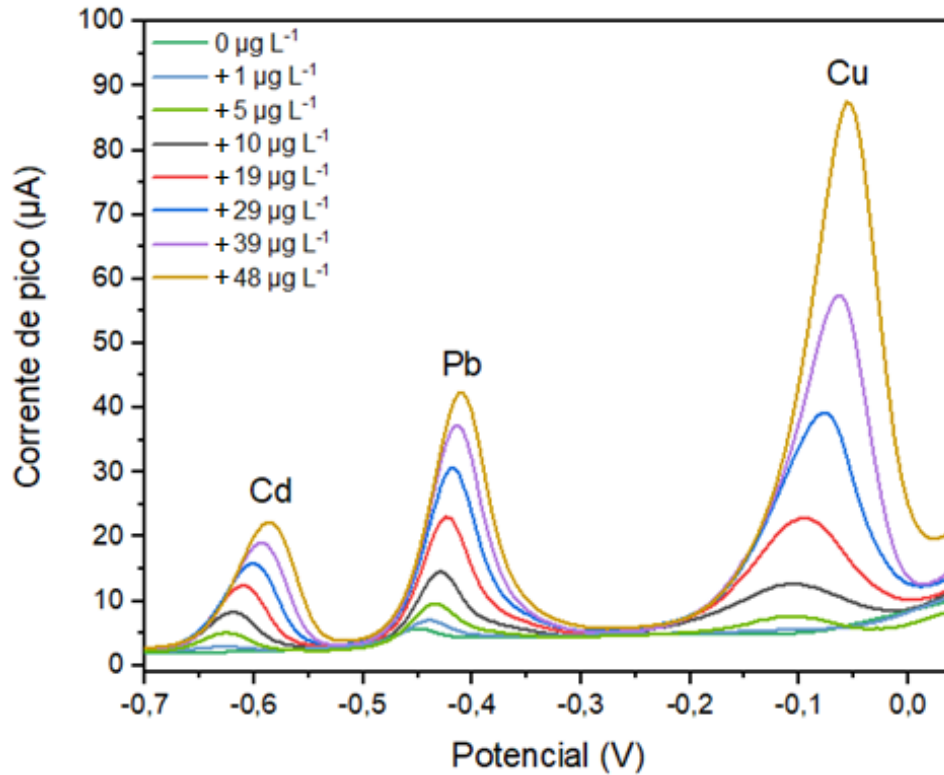


Fonte: Autor, 2021.

A Figura 10 mostra voltamogramas com adições crescentes de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , com seus picos aparecendo em -0,6, -0,4 e -0,1 V, respectivamente.



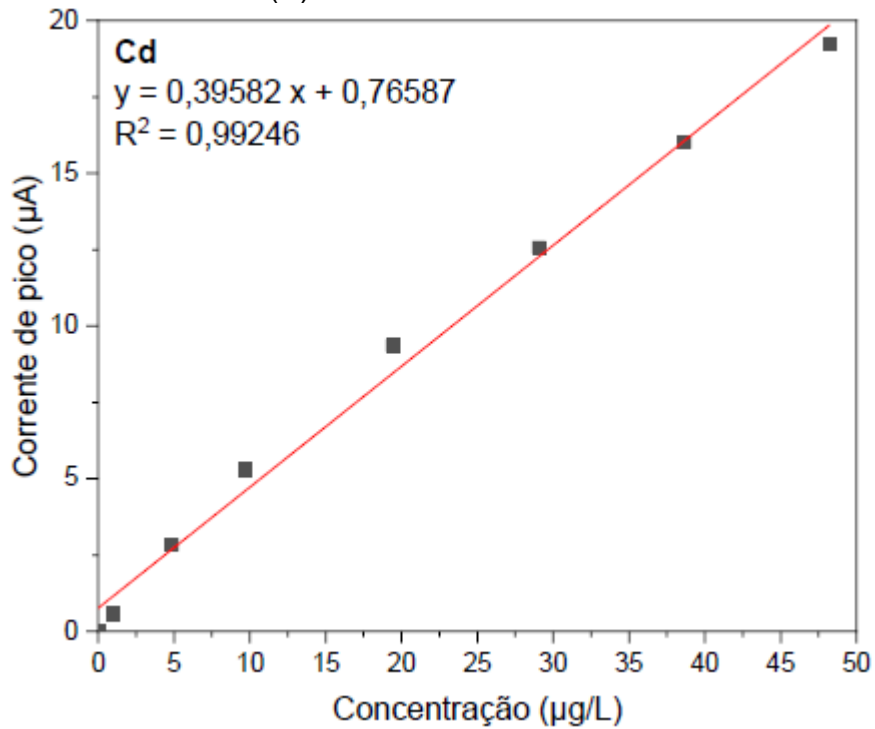
Figura 10 – Voltamograma obtido a partir das adições de padrão contendo  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  para o teste de linearidade.



Fonte: Autor, 2021.

De acordo com a figura 11 a partir curva com adições do padrão pode-se constatar a possibilidade de quantificação de  $\text{Cd}^{2+}$  com adições de padrão até 48 µg L<sup>-1</sup>, com um coeficiente de determinação ( $R^2$ ) de 0,992.

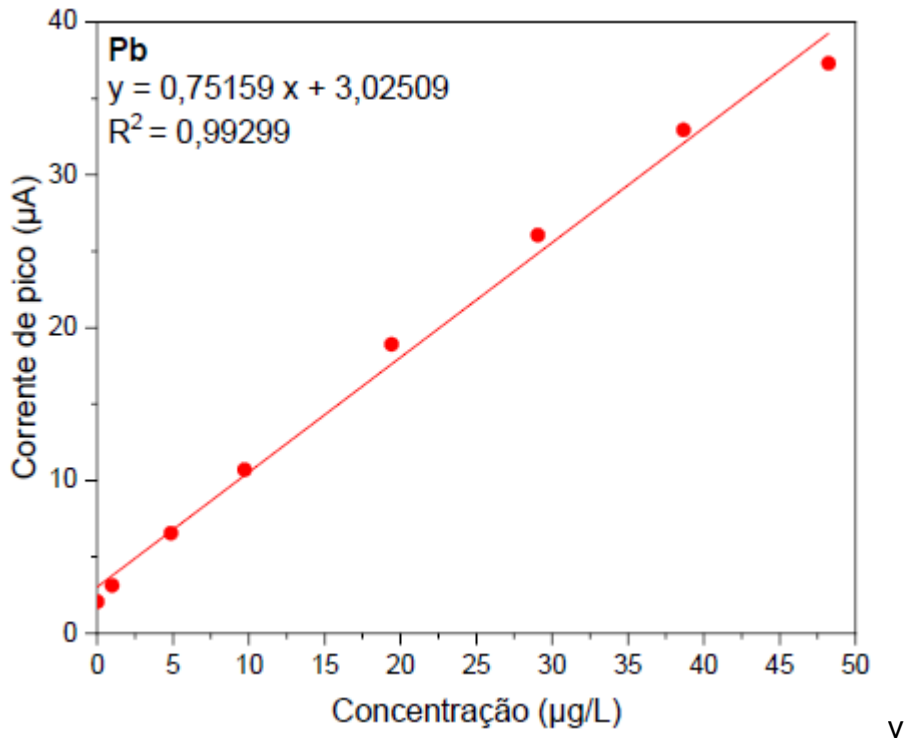
Figura 11 – Linearidade para o  $\text{Cd}^{2+}$ , obtido com sucessivas adições de padrão contendo  $\text{Cd}^{2+}$  (B).



Fonte: Autor, 2021.

A figura 12 mostra a linearidade para o  $\text{Pb}^{2+}$  onde se um  $R^2 = 0,996$  com adições de padrão até  $48 \mu\text{g L}^{-1}$ .

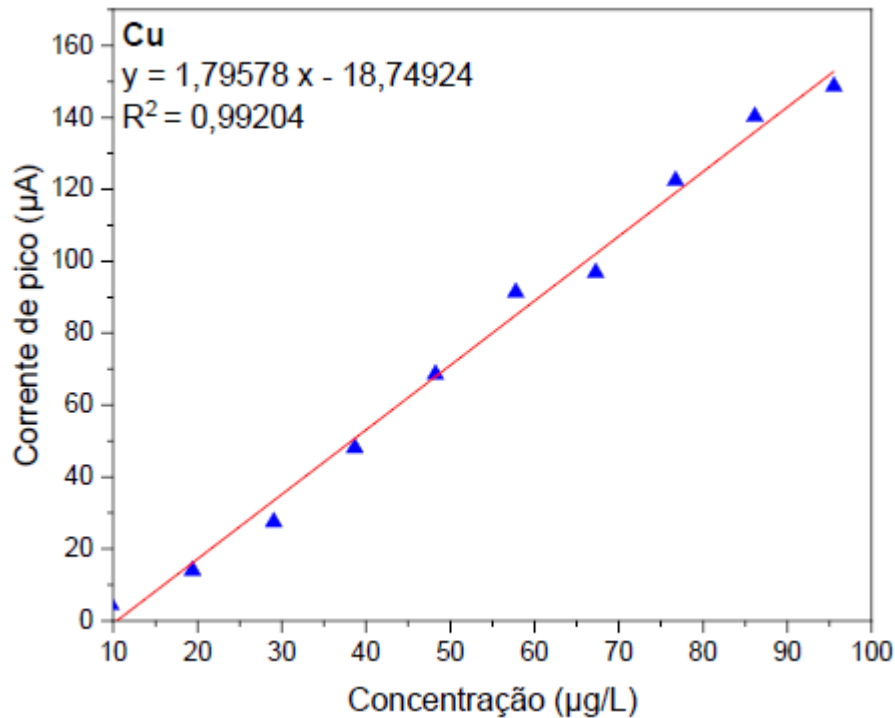
Figura 12 – Linearidade para o  $Pb^{2+}$ , obtido com sucessivas adições de padrão contendo  $Pb^{2+}$ .



Fonte: Autor, 2021.

Analisando a figura 13, de acordo com sua curva de adições do padrão, demonstrou uma linearidade que varia de 10 a 96  $\mu\text{g L}^{-1}$  com um  $R^2 = 0,992$ .

Figura 13 – Linearidade para o  $\text{Cu}^{2+}$ , obtido com sucessivas adições de padrão contendo  $\text{Cu}^{2+}$ .



Fonte: Autor, 2021.

## 6.9 ENSAIOS DE RECUPERAÇÃO

A tabela 1 mostra os ensaios de recuperação em amostras de arroz após decomposição de acordo com o método descrito anteriormente. O método apresentou recuperações entre 80 e 110%, o que está de acordo com o sugerido pelo manual da Association of Official Analytical Chemists (AOAC)<sup>28</sup> e a orientação sobre validação de métodos analíticos do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro)<sup>29</sup>, para os níveis de concentração entre 0,1 e 10 mg L<sup>-1</sup>. Somente o valor de recuperação para o Cu na concentração de 400 ppb fortificado ficou fora do intervalo, o que pode ser resultado da presença de zinco (Zn) detectada nas amostras de arroz, que interfere na resolução e altura do pico de Cu. O Zn junto com o Cu pode formar um composto intermetálico de Zn-Cu o que faz com que altere as correntes de pico observadas para o Cu na amostra. A formação do composto aumenta a corrente de Cu, uma vez que o composto solúvel é eletroativo e oxidado em um potencial muito próximo ao potencial do cobre.<sup>30</sup> Um estudo mais detalhado precisa ser realizado para avaliar esta potencial interferência.

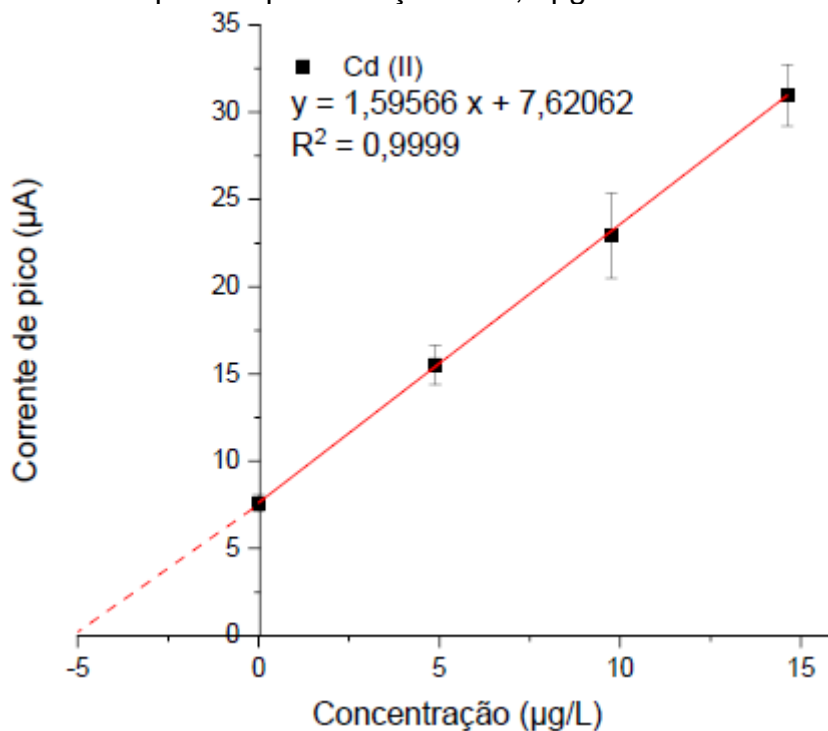
Tabela 1 – Recuperações percentuais e CV dos analitos contidos em amostra de arroz integral obtidos pelo método proposto.

Elemento-traço	Concentração na amostra fortificada $\mu\text{g L}^{-1}$	Concentração Encontrada $\mu\text{g L}^{-1}$	Recuperação média %	CV%
Cd	400	422	106	9,9
	800	825	103	7,0
	1600	1424	89	8,3
Pb	400	370	93	3,7
	800	761	95	5,5
	1600	1341	84	10,8
Cu	400	514	129	4,9
	800	819	102	0,5
	1600	1554	97	4,9

Fonte: Autor, 2021.

Os resultados da Tabela 1 foram obtidos por meio do método de adição do padrão. As figuras 14,15, e 16 a seguir exemplificam as curvas de adição do padrão para as fortificações de  $400 \mu\text{g L}^{-1}$  de Cd, Cu e Pb, para os cálculos de quantificação e recuperação.

Figura 14 – Curva de adição do padrão, obtido com sucessivas adições de padrão para a quantificação de  $4,8 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$ .

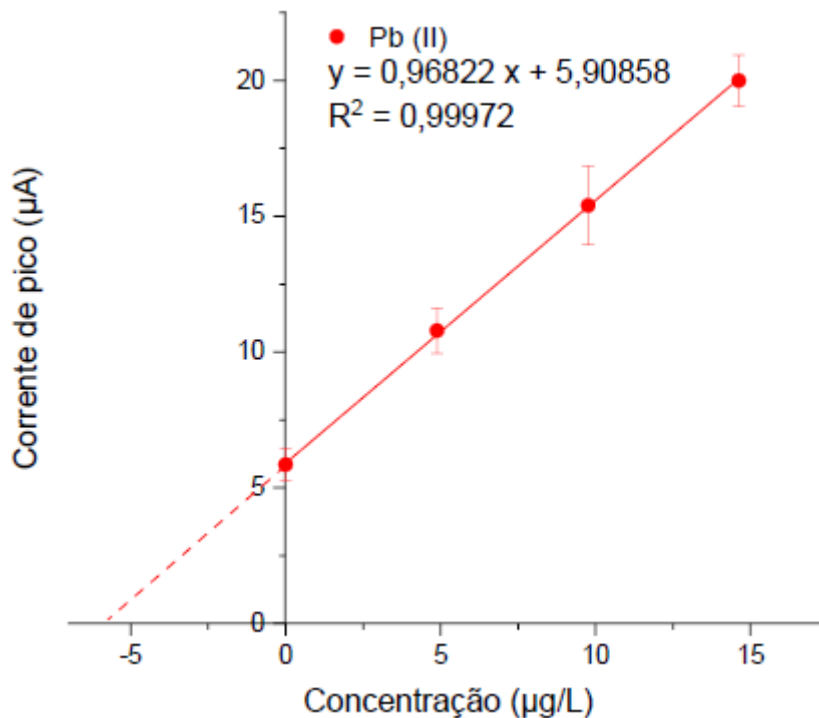


Fonte: Autor, 2021.

Conforme o demonstrado na figura 14, foram realizadas três adições de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  contendo  $\text{Cd}^{2+}$ , construiu-se a equação da reta e a partir dela realizou-se a extrapolação da reta para a quantificação de  $\text{Cd}^{2+}$  na alíquota da amostra fortificada com  $400 \mu\text{g L}^{-1}$ . Após a quantificação do analito contido na alíquota da amostra, realizou-se o cálculo para a quantificação do analito na amostra total.

Foram realizadas em triplicata as curvas de adição do padrão e ao final calculou-se a média dos resultados obtidos na quantificação.

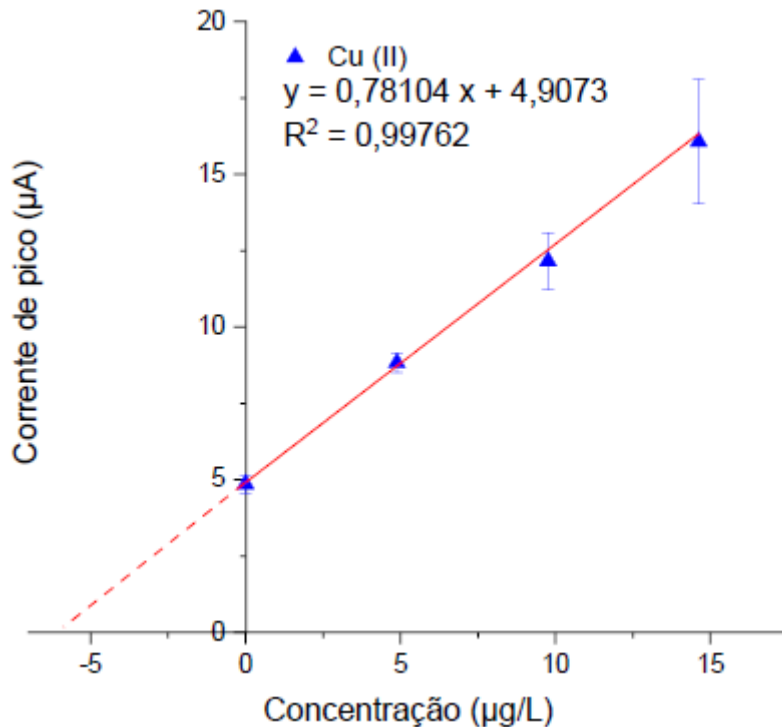
Figura 15 - Curva de adição do padrão, obtido com sucessivas adições de padrão para a quantificação de  $6,2 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$ .



Fonte: Autor, 2021.

A figura 15 exemplifica a curva de adição do padrão para a quantificação de  $\text{Pb}^{2+}$  nas amostras fortificadas com  $400 \mu\text{g L}^{-1}$  de Cd, Cu e Pb, utilizada na obtenção dos resultados para os ensaios de recuperação.

Figura 16 - Curva de adição do padrão, obtido com sucessivas adições de padrão para a quantificação de  $6,5 \mu\text{g L}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ .



Fonte: Autor, 2021

A figura 16 exemplifica a curva de adição do padrão para a quantificação de  $\text{Cu}^{2+}$  nas amostras fortificadas com  $400 \mu\text{g L}^{-1}$  de Cd, Cu e Pb, utilizada na obtenção dos resultados para os ensaios de recuperação.

## 6.10 PRECISÃO

Através do cálculo do coeficiente de variação (CV) (Equação 1), avaliou-se a precisão do método.

$$\text{CV \%} = (\text{DP} / \text{CMD}) \times 100 \quad (1)$$

Sendo:

DP é o desvio padrão;

CMD é a concentração média determinada.

Os coeficientes de variação (obtidos a partir dos valores referentes ao ensaio de recuperação) foram considerados adequados (inferiores a 11%) para as amostras fortificadas de arroz de acordo com o manual da AOAC e as orientações do Inmetro, para as faixas de fortificação realizadas neste trabalho.<sup>28,29</sup> Como todos os valores de

CV mostraram-se inferiores ao estabelecido, o método proposto foi considerado preciso e também suficientemente exato, pois as recuperações estão compreendidas na faixa entre 80 e 110%, sugeridos pela AOAC.



## 7 AVALIAÇÃO DE CUSTOS

Na avaliação de custos, comparou-se o método voltamétrico proposto utilizando potenciostato portátil com o método de referência EAA com chama. Os valores dos equipamentos, materiais e reagentes foram obtidos por meio de sites e solicitação de cotações diretamente com fornecedores de equipamentos e materiais para laboratório. Todos os valores encontrados estão expostos na tabela 2.

Tabela 2 – Comparativo de custos para o emprego do método referência (EAA com chama) em relação ao método proposto de voltametria utilizando potenciostato portátil.

Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama		Voltametria/ Potenciostato portátil	
Material/ Reagente	Custo (R\$)	Material/ Reagente	Custo (R\$)
Espectrômetro de absorção atômica com chama	287.000	Potenciostato portátil	47.216,86
Lâmpada de cátodo oco de Pb	4.547,42	Eletrodo de Referência (Ag/AgCl)	1.634,32
Lâmpada de cátodo oco de Cd	4.547,42	Eletrodo de trabalho (carbono vítreo)	1.915,67
Lâmpada de cátodo oco de Cu	4.562,11	Contra Eletrodo (Platina)	1.837,50
Ácido clorídrico 37% PA ACS 1L	24,07	Ácido clorídrico 37% PA ACS 1L	24,07
Ácido nítrico 65% PA 1L	44,87	Ácido nítrico 65% PA 1L	44,87
Padrão de Cd 1000 mg L <sup>-1</sup> (125 mL)	91,41	Padrão de Hg 1000 mg L <sup>-1</sup> (125 mL)	91,41
Padrão de Pb 1000 mg L <sup>-1</sup> (125 mL)	91,41	Padrão de Cd 1000 mg L <sup>-1</sup> (125 mL)	91,41
Padrão de Cu 1000 mg L <sup>-1</sup>	91,41	Padrão de Pb 1000 mg L <sup>-1</sup> (125 mL)	91,41
Gás acetileno (cilindro 9 kg)	2.390,00	Padrão de Cu 1000 mg L <sup>-1</sup> (125 mL)	91,41
Peróxido de hidrogênio 35% PA 1L	23,81	Peróxido de hidrogênio 35% PA 1L	23,81
<b>TOTAL</b>	<b>303.414,00</b>	<b>TOTAL</b>	<b>53.062,74</b>

Fonte: Autor, 2021.

Observando os custos para a utilização do método voltamétrico nota-se que ele apresenta um valor bem abaixo que o apresentado pelo método de EAA com chama. O valor para a técnica de EAA com chama seria ainda maior, pois não foi contabilizado nos materiais os custos para a instalação do sistema de gases com tubulações e o preparo de uma sala para a operação do equipamento.

Além do método proposto apresentar baixo custo de aquisição, operação e manutenção, ele, também não é uma técnica monoelementar.

## 8 CONCLUSÃO

Após otimização dos parâmetros instrumentais, utilizando-se potenciostato portátil e eletrodo de carbono vítreo modificado *in situ* com filme de mercúrio, empregando-se a técnica de voltametria de redissolução anódica com onda quadrada, mostrou-se preciso para a determinação simultânea de Cd, Pb e Cu na faixa de baixos ppb ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) em amostras de arroz.

O método proposto apresentou recuperação entre 80 e 110%, para a maioria dos ensaios. Estes resultados dão indícios promissores para sua possível aplicação em análises de rotina no laboratório da seção de solos e água da estação experimental do arroz.

Além dos promissores resultados para a validação do método proposto, o seu custo de implantação em relação ao método de referência (EAA com chama) é aproximadamente 6 vezes mais barato e ainda apresenta outras vantagens como maior simplicidade de operação e determinação simultânea dos analitos.

## 9 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Observando os resultados obtidos no presente trabalho sugere-se uma adaptação no método de digestão USEPA 3050B para trabalhos futuros aplicando-se o método voltamétrico, para que o volume final das amostras digeridas seja reduzido, promovendo uma menor diluição dos analitos.

Inicialmente o trabalho previa a realização dos experimentos para a determinação das figuras de mérito (LD, LQ, Seletividade e exatidão através de análise de material de referência certificado ou pela aplicação de método de referência), além de aplicação do método validado nas amostras reais de arroz. No entanto, isso não foi possível devido a situação atual de pandemia vivida no Brasil que se agravou ao longo dos últimos meses, impossibilitando a conclusão dos experimentos, pois as atividades presenciais na universidade foram restritas.

Sugere-se, também, após otimização e validação, a aplicação do método voltamétrico nas amostras de solo em que foram cultivados os grãos utilizados no presente trabalho.

## REFERÊNCIAS

- [1] MANZATTO, C. V.; FREITAS JUNIOR, E. de; PERES, J. R. R. (Ed.). **Uso agrícola dos solos brasileiros**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2002.
- [2] RIBEIRO, J. C. et al. Contaminação do solo e plantas por metais pesados associados à adubação orgânica. In: ZUFFO, A. M. (Org.). **A produção do Conhecimento nas Ciências Agrárias e Ambientais 2**. – Ponta Grossa: Atena Editora, 2019. p. 83-97.
- [3] KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2001. 331 p.
- [4] POLETTI, J. **Quantificação de elementos-traço em arroz**. 2012. 38 f. TCC (Graduação) - Curso de Química Industrial, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.
- [5] LIMA, C. V. S. D.; MEURER, E. J. Elementos-traço no solo, nas águas e nas plantas de uma lavoura de arroz irrigado do rio grande do sul. **Revista de estudos ambientais**, [s. l.], v. 15, n. 1, p. 20-30, jan. 2013.
- [6] ADRIANO, D. C. **Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals**. 2. ed. New York: Springer, 2001.
- [7] ALLOWAY, B. et al. **Heavy Metal in Soils**. 3. ed. New York: Springer Science+Business Media Dordrecht, v. 22, 2013. 613 p.
- [8] DUFFUS, J. H. “Heavy metals”—a meaningless term?. **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 74, n. 5, p. 793-807, 2002.
- [9] JULIANO, B. O. Rice in human nutrition. Rome: FAO, 1993.
- [10] FAO - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. **fao.org**. [S.l.]. FAO, 2021. Disponível em: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>. Acesso em: 20 mar. 2021.
- [11] VALLE, L. A. R. D. **Avaliação de elementos-traço em fertilizantes e corretivos**. 2012. 75 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2012.
- [12] BARNET, L. S. **Uso de eletrodo impresso modificado com filme de bismuto na quantificação de cádmio e chumbo em fertilizantes minerais por voltametria de redissolução**. 2016. TCC (Graduação) - Curso de Química Industrial, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.
- [13] MORTVEDT, J. Heavy metal contaminants in inorganic and organic fertilizers. **Fertilizer Research**, [s. l.], v. 43, p. 55-61, 1996.

[14] CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Ministério do meio ambiente. Resolução nº 420, 30 de Dezembro de 2009. Critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas. Diário Oficial da União. Brasília, DF, ano 2009, n. 249, p. 3, 30 dez. 2009.

[15] GOYER, R. A.; CHERIAN, M. G. **Toxicology of Metals: Biochemical Aspects**. 1 ed. New York: Springer, 1995. 467 p.

[16] KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE, A. B. **Trace Elements from Soil to Human**. 1 ed. New York: Springer, 2007. 550 p.

[17] ANVISA. Ministério da Saúde. RESOLUÇÃO - RDC nº 42, Dispõe sobre o Regulamento Técnico MERCOSUL sobre Limites Máximos de Contaminantes Inorgânicos em Alimentos. **Diário Oficial da União**. Brasília, DF, ano 2013, 29 ago. 2013.

[18] LIMA, C. V. S. D.; HOEHNE, L.; MEURER, E. J. Cádmio, cromo e chumbo em arroz comercializado no Rio Grande do Sul. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 45, p. 2164-2167, dev. 2015.

[19] BRAUNGARDT, C. B. Evaluation of Analytical Instrumentation. Part XXVI: Instrumentation for Voltammetry. **Analytical Methods**, [s. l.], v. 7, p. 1249-1260, 29 jan. 2015.

[20] HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

[21] SKOOG, D. A. *et al.* **Princípios de Análise Instrumental**. 6 ed. Porto Aleghre: Bookman, 2009.

[22] BARD, A. J.; INZELT, G.; SCHOLZ, F. **Electrochemical Dictionary**. 2. ed. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012. 991 p.

[23] PACHECO, W. F. *et al.* Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **Revista Virtual de Química**, [s. l.], v. 4, n. 5, p. 516-537, 12 ago. 2013.

[24] Aleixo, L. M. **Voltametria: Conceitos e Técnicas**; Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, São Paulo, Brasil; p. 15-18, 20, 25-28, 33-34; São Paulo, v. 34, n. 2, p. 330-334, 2011.

[25] KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. **Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry**. 2. ed. New: MARCEL DEKKER, 1996.

[26] USEPA. Method 3050 B. 1996. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-3050b.pdf>. Acesso em: 20 nov. 2020.

[27] CERQUEIRA, M. R. F. *et al.* Optimization and determination of dissolved trace metals (Cu, Cd, Zn and Pb) in rainwater by potentiometric stripping at a southeaster site of Brazil. **Sustain. Environ. Res**, [s. l.], v. 24, n. 1, p. 13-21, 2014.

[28] AOAC International., Official methods of analysis of AOAC International, in Guidelines for Standard Method Performance Requirements (Appendix F). Gaithersburg: AOAC International, 2016.

[29] Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro). Orientação Sobre Validação de Métodos Analíticos, DOQ-CGCRE-008-Rev.05, 2016.

[30] SHUMAN, M. S.; WOODWARD, G. P. Intermetallic Compound Formation between Copper and Zinc in Mercury and Its Effects on Anodic Stripping Voltammetry. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 48, n. 13, p. 1979-1983, 1976.