

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ISMAEL ATILA GEHLEN ALESSI

**VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL COMO ALTERNATIVA NO
MONITORAMENTO DE CÁDMIO, CHUMBO E COBRE EM LODO DE
ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA PARA SUA POSSÍVEL
UTILIZAÇÃO NA AGRICULTURA**

Porto Alegre
2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ISMAEL ATILA GEHLEN ALESSI

**VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL COMO ALTERNATIVA NO
MONITORAMENTO DE CÁDMIO, CHUMBO E COBRE EM LODO DE
ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA PARA SUA POSSÍVEL
UTILIZAÇÃO NA AGRICULTURA**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do curso de Química Industrial, como requisito parcial para obtenção do grau de Químico Industrial.

Prof. Dr. Alexandre Batista Schneider
Orientador

Porto Alegre
2018

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais Alcides Alessi e Eliane Gehlen Alessi que sempre estiveram ao meu lado, me mostrando os caminhos com simplicidade e compreensão. Agradeço à minha esposa Débora Lima Oliveira que esteve presente nessa jornada, me ajudando quando mais precisei.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Alexandre Batista Schneider, pelo apoio e dedicação a elaboração deste trabalho. Agradeço a Prof. Dr. Morgana Bazzan Dessuy, pela ajuda e colaboração com este trabalho, desde a realização do estágio obrigatório. Agradeço também a todos os professores que de alguma forma me ajudaram com este trabalho.

Aos meus amigos e colegas Cristian, Thomas, Bruna, Camila, Carla, Leandro, Alan e Naiara pela ajuda e paciência durante a etapa experimental deste trabalho.

Agradeço ao Laboratório de análise de traços pelos "processos de digestão. Agradeço também ao Laboratório de absorção atômica pelas determinações por FAAS.

Agradeço aos meus colegas e amigos da CORSAN de Guaíba pelo apoio e compreensão.

Agradeço a CORSAN, por permitir a coleta de amostras para realização deste trabalho.

E a todos que de alguma forma contribuíram, em todas as etapas da minha formação, seja como pessoa ou como profissional, meu muito obrigado.

RESUMO

Encontrar um destino para os resíduos provenientes das Estações de Tratamento de Água (ETA) é um desafio cada vez mais presente para as empresas que prestam esse serviço. Uma das possibilidades é a utilização do lodo proveniente desse processo na agricultura, na recuperação do solo ou até mesmo como adubo, mas para isso, é necessário que o mesmo atenda a vários pontos previstos na legislação. No Brasil, não há legislação específica para ETA, apresentando apenas legislação para as Estações de Tratamento de Esgoto (ETE). A Resolução nº 375/2006 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) define parâmetros de contaminantes para utilização agrícola desse lodo (limite de 39 mg kg^{-1} para cádmio, 300 mg kg^{-1} para chumbo e 1500 mg kg^{-1} para cobre). Um dos métodos de referência utilizado para a análise de traços é a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). Este método apresenta maior custo, tanto em aquisição como em manutenção, menor limite de detecção, maior tempo de análise e maior geração de resíduos. Neste trabalho, desenvolveu-se um método para determinação de Cu, Cd e Pb por voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial, utilizando-se eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de Bismuto (BIFE) para Pb e Cd, e sem modificação para o Cu. Realizou-se a otimização do método, pela avaliação dos parâmetros instrumentais. Dentre as vantagens do uso da voltametria estão o baixo custo, menor geração de resíduos, portabilidade dos equipamentos e baixo limite de quantificação ($21,3 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ para Cu, $67,9 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ para Cd e $48,0 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ para Pb). A partir dos resultados obtidos, pode-se dizer que o método proposto pode ser utilizado como rotina no monitoramento destes metais em lodo de ETA. O método foi aplicado em amostras de lodo da estação de tratamento de água de Guaíba e, em algumas amostras, a concentração de Pb ficou um pouco acima do permitido pela legislação para ETE, de modo que outros parâmetros precisam ainda ser avaliados para possibilitar a utilização deste lodo de ETA na agricultura.

Palavra-chave: Lodo de ETA. Voltametria de redissolução anódica. Eletrodos modificados. Contaminantes em lodo de ETA.

ABSTRACT

Find a destination for waste from Water Treatment Plants (WTP) is an ever-present challenge for companies providing this service. One of the possibilities is the use of sludge from this process in agriculture, in the recovery of the soil or even as fertilizer, but to do this it is necessary to meet several points in the legislation. In Brazil the legislation is not specific for WTP, presenting legislation for Sewage Treatment Plants (STP). The resolution 37/2005 from the National Council of the Environment (CONAMA) defines contaminant parameters for agricultural use of this sludge (limit of 39 mg kg^{-1} for cadmium, 300 mg kg^{-1} for lead and 1500 mg kg^{-1} for copper). One of the reference methods used for trace analysis is Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS). This method presents a higher cost, both in acquisition and in maintenance, lower limit of detection, longer analysis time and greater generation of residues. In this work, a method was developed to determine Cu, Cd and Pb by anodic stripping voltammetry with differential pulse, using glassy carbon electrode modified with Bismuth film (BIFE) for Pb and Cd, and without modifying for Cu. The method was optimized, evaluating the experimental parameters. Among the advantages of using voltammetry are the low cost, lower generation of waste, portability of the equipment and low limit of quantification ($21,3 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ para Cu, $67,9 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ para Cd e $48,0 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ para Pb). From the results obtained it can be stated that the proposed method could be used for the determination of Cd, Pb and Cu in sludge for WTP. The method was applied in samples from the WTP in Guaíba and, in some samples, the Pb concentration was slightly above the legislation and other parameters still need to be evaluated to enable the use of this WTP sludge in agriculture.

Keywords: WTP sludge; Anodic stripping voltammetry; Modified electrodes; WTP sludge contaminants.

LISTA DE ABREVIações

ETA: Estação de Tratamento de Água

ETE: Estação de Tratamento de Esgoto

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

WTP: Water Treatment Plant

STP: Sewage Treatment Plants

(FAAS): Flame Atomic Absorption Spectrometry

INMETRO: Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade

LD: Limite de Detecção

LQ: Limite de Quantificação

CORSAN: Companhia Riograndense de Saneamento

BIFE: Bismuth Film Electrodes

ASV: Voltametria de Redissolução Anódica

CFR: Code of Federal Regulations

MRC: Material de Referência Certificado

NIST: National Institute of Standards and Technology

DPR: Desvio Padrão Relativo

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Sistema voltamétrico utilizado nos trabalhos.....	23
Figura 2: Sistema utilizado para a abertura das amostras de lodo e da amostra certificada.....	24
Figura 3: Corrente em função do em função da velocidade de varredura para solução com 47,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cu.....	27
Figura 4: Corrente em função do em função da velocidade de varredura para solução com 128,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb e Cd.	27
Figura 5: Corrente em função do potencial de deposição para Cd e Pb, célula com concentração de 128,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e Pb.	28
Figura 6: Corrente em função do potencial de deposição para o Cu, célula com concentração de 47,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cu.	29
Figura 7: Corrente em função do tempo de deposição em célula com 128,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb e Cd.....	30
Figura 8: Corrente em função do tempo de deposição em célula com 47,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cu.....	30
Figura 9: pH Vs corrente de pico em meio tamponado para Cu, célula com concentração de 47,00 $\mu\text{g L}^{-1}$	31
Figura 10: pH Vs corrente de pico em meio tamponado para Pb e Cd, célula com concentração de 128,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ e solução de Bi (III) 2348 $\mu\text{g L}^{-1}$	32
Figura 11: Corrente Vs [Bi]. Solução de 128,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e Pb, tempo de deposição de 30s.	33
Figura 12: Corrente em função da concentração para adição de padrões de Cu	34
Figura 13: Voltamograma as adições sucessivas de Cu.....	35
Figura 14: Corrente em função da concentração para adição de padrões de Pb E Cd.....	35
Figura 15: Voltamogramas obtidos pela adição sucessiva de padrões Cd e Pb	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Parâmetros analíticos para Cu, Cd e Pb a partir da adição padrão.	37
Tabela 2: Comparação dos resultados obtidos pelo método proposto (Voltametria de redissolução anódica) e o método comparativo (Absorção atômica com chama).	39
Tabela 3: Comparação dos resultados obtidos pelo método proposto (Voltametria de redissolução anódica) e o método comparativo (Espectroscopia de Absorção atômica com chama) com a adição de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd'	Erro! Indicador não definido.
Tabela 4: Comparação dos resultados obtidos pelo método proposto (Voltametria de redissolução anódica) e o método comparativo (Espectroscopia de Absorção atômica com chama) com adição de $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb	40
Tabela 5: Resultados para recuperação de Cu após uma adição de $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ na amostra	41
Tabela 6: Resultados para recuperação de Cd após uma adição de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ na amostra	41
Tabela 7: Resultados para recuperação de Pb após uma adição de $2000 \mu\text{g L}^{-1}$ na amostra	44
Tabela 8: Resultados obtidos para as amostras de lodo da ETA de Guaíba coletadas entre os meses de setembro e outubro	44
Tabela 9: Comparativo de custos para utilização do método de referência, absorção atômica com chama e método proposto, voltametria, neste comparando-se o uso de potenciostato portátil e o de bancada.....	44

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 REFERENCIAL TEÓRICO	12
2.1 RESÍDUOS DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA	12
2.2 ANÁLISE DO LODO.....	12
2.3 LEGISLAÇÃO.....	13
2.4 METAIS DETERMINADOS	14
2.4.1 Cádmio	14
2.4.2 Chumbo	15
2.4.3 Cobre.....	15
2.5 VOLTAMETRIA.....	16
2.5.1 Voltametria de redissolução anódica	16
2.5.2 Voltametria de pulso diferencial.....	16
2.5.3 Modificação do eletrodo de trabalho	17
2.6 VALIDAÇÃO DO MÉTODO.....	17
2.6.1 Linearidade.....	18
2.6.2 Limite de Detecção (LD)	18
2.6.3 Limite de quantificação (LQ)	18
2.6.4 Exatidão.....	18
2.6.5 Recuperação	18
2.6.5 Precisão.....	18
3 OBJETIVOS	20
3.1 OBJETIVO GERAL	20
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3.3 PROPOSTA TECNOLÓGICA	20

4 MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1 REAGENTES E INSTRUMENTAÇÃO	22
4.2 PREPARO DA AMOSTRA	23
4.3 PROCEDIMENTO ANALÍTICO	24
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
5.1 ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE LODO DA ETA.....	26
5.2 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS INSTRUMENTAIS	26
5.2.1 Velocidade de varredura.....	26
5.2.2 Potencial de deposição.....	28
5.2.3 Tempo de deposição	29
5.2.4 Estudo do pH.....	31
5.2.5 Concentração de bismuto em solução.....	32
5.3 VALIDAÇÃO DO MÉTODO.....	33
5.3.1 Linearidade, LD e LQ.....	33
5.4 PRECISÃO E EXATIDÃO	37
5.5 ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE LODO.....	42
6 AVALIAÇÃO DE CUSTOS	44
7 CONCLUSÃO	46
8 TRABALHOS FUTUROS	47
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48

1 INTRODUÇÃO

Até pouco tempo, o lodo resultante do processo de tratamento de água era lançado diretamente nos mananciais. Com a necessidade de uma melhor preservação destes, foram criadas legislações que obrigam as empresas de saneamento a dar um destino correto a esses resíduos. A partir disso, vem-se buscando alternativas para a utilização deste lodo, seja para indústria de cerâmica, recuperação de solos e até mesmo para uso agrícola, sendo que para uma possível utilização em solos, é necessária a verificação de alguns parâmetros contidos na legislação.

O lodo proveniente de estações de tratamento de efluentes é rico em nutrientes e contém alto teor de matéria orgânica, podendo desempenhar importante papel no condicionamento do solo e na produção agrícola. Entretanto, é importante que sua utilização no solo seja feita de maneira controlada pois ele pode carregar poluentes como Cu, Pb e Cd.

Devido aos processos físico-químicos envolvidos no tratamento da água, o lodo tende a acumular metais pesados existentes nos mananciais. Zinco, cobre, níquel, cádmio, chumbo, mercúrio e cromo são os principais elementos que limitam a utilização do lodo em terras agrícolas.

No Brasil, os teores máximos permitidos, em lodo de estação de tratamento de esgoto são: 39 mg kg⁻¹ para cádmio, 300 mg kg⁻¹ para chumbo e 1500 mg kg⁻¹ para cobre, conforme estabelecido pela resolução 375/2006 do CONAMA. Para tal, existe a necessidade de desenvolvimento de novos métodos de análise, que venham a aperfeiçoar o processo, oferecendo resultados satisfatórios e se possível, com a redução de custos.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 RESÍDUOS DE ESTAÇÕES DE TRATAMENTO DE ÁGUA

As estações de tratamento de água têm características similares a qualquer indústria, onde uma matéria prima é trabalhada através de diversas operações e processos resultando em um produto final. Estes sistemas geram resíduos das mais diversas características relacionadas à matéria prima, aos produtos químicos adicionados, as características da estação e as etapas definidas no projeto¹.

Os resíduos provenientes das estações de tratamento de água são ricos em matéria orgânica, macro e micronutrientes e também metais potencialmente tóxicos. Uma das possibilidades de reutilização destes resíduos é seu emprego como aditivo em setores agrícolas. Por ser rico em matéria orgânica, micro e macronutrientes, sua utilização pode diminuir os impactos ambientais associados à disposição inadequada desses resíduos. Além disto, é uma oportunidade para diminuir custos e aumentar a receita das empresas de saneamento².

Como no Brasil ainda não existe legislação específica para lodo de ETA, para sua utilização, ele é misturado com lodo de ETE, que já possui uma legislação específica. A aplicação em conjunto de lodo de ETA com lodo de ETE, não apresentou alterações significativas nos teores avaliados no solo, bem como no desenvolvimento das variedades cultivadas no solo que teve aplicação desse lodo³.

2.2 ANÁLISE DO LODO

Verifica-se na literatura, que a caracterização do lodo proveniente de ETA e ETE pode ser realizada por diversos métodos, utilizando várias técnicas, obtendo-se resultados satisfatórios. Foram determinados Al, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Hg, Mo, Ni, Pb, Ti e Zn nos extratos de lodo por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), na cidade de Sevilha na Espanha com o objetivo de utilização agrícola do lodo⁴. Foi realizada as análises de teores de Zn, Cu, Pb, Cd, Cr e Ni em lodo de esgoto utilizando um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite⁵. Apesar de se mostrarem muito eficientes na determinação de

metais, essas técnicas apresentam alto custo, tanto em equipamentos, bem como, em sua operação.

As técnicas eletroanalíticas utilizam propriedades elétricas a partir de uma solução contendo a espécie de interesse (analito) quando esta faz parte de uma célula eletroquímica. Assim, a transferência de elétrons ocorre na superfície do eletrodo, sendo dependente do meio da solução eletrolítica e do material do eletrodo. De modo geral, elas apresentam características analíticas adequadas, como boa seletividade, exatidão, alta sensibilidade, assim como baixo custo relativo e baixo impacto ambiental (baixo consumo de reagentes e geração de resíduos)⁶.

Dentre as técnicas eletroanalíticas, as técnicas voltamétricas de redissolução conjuntamente com as técnicas de pulso são as mais sensíveis para a quantificação de íons metálicos. Dentre as características vantajosas destas técnicas destacam-se: limites de detecção extremamente baixos (10^{-10} a 10^{-12} mol L⁻¹), capacidade multielementar e de especiação, além de maior seletividade, pois o analito pode ser seletivamente pré-concentrado na superfície do eletrodo⁷.

2.3 LEGISLAÇÃO

Os lodos de ETA são classificados segundo NBR-10.004 (2004) da ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas como resíduos sólidos, pertencentes a classe II – não inerte não sendo permitido seu lançamento in natura em águas superficiais⁸.

Não existe no Brasil uma legislação específica para uso agrícola dos resíduos provenientes de ETA, para tanto usando-se como base a resolução 375/2006 do CONAMA, que define critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências³. Devido a isso, para a utilização de resíduos de ETA, se faz necessária sua mistura com resíduos de ETE, que já possuem legislação definida⁹.

Nesta resolução, são tratados limites de contaminantes, prazos para utilização do solo após a mistura do lodo proveniente de ETE, dependendo da atividade que desenvolver-se-á naquele solo, além do modo de aplicação do mesmo no solo. Os limites para os metais determinados neste trabalho são: 39 mg kg⁻¹ para cádmio, 300 mg kg⁻¹ para chumbo e 1500 mg kg⁻¹ para cobre.

Nos Estados Unidos, de acordo com a legislação, lodo é o resíduo sólido, semissólido ou líquido não tratado criado durante o processo de tratamento de águas residuais. Quando tratado e processado, o lodo se torna biossólido, que são os resíduos estabilizados que se estabelecem na água durante o processo de tratamento.

Os biossólidos podem ser eliminados ou usados de forma benéfica. Para ser aplicado em terra, ele deve ser tratado para atender aos padrões de patógenos, vetores e metais, de acordo com as normas para uso ou descarte do lodo de esgoto, conforme Código de Regulamentação Federal¹⁰, que trata das normas para disposição do lodo.

2.4 METAIS DETERMINADOS

Metais pesados representam um risco de contaminação para a vida humana, bem como, para vida aquática e outros meios que podem vir a ser afetados por descartes ilegais, tanto industriais, como por outras fontes contaminantes. No processo de tratamento de água, essas ações podem ser verificadas a partir dos resultados obtidos nas análises de resíduos desse processo.

2.4.1 Cádmi

O cádmio é um metal encontrado em depósitos naturais como minérios contendo outros elementos. A maior utilização de cádmio é, principalmente, para revestimento de metal, incluindo equipamentos de transporte, maquinário e esmaltes para cozimento, fotografia, fósforos de televisão. Ele também é usado em baterias de níquel-cádmio e baterias solares e em pigmentos¹¹.

Cádmio é um oligoelemento não essencial que não desempenha nenhum papel identificado no crescimento e desenvolvimento de humanos, plantas e animais. Geralmente, ele ocorre na litosfera ($0,2 \text{ mg kg}^{-1}$), rochas sedimentares ($0,3 \text{ mg kg}^{-1}$) e no solo ($0,53 \text{ mg kg}^{-1}$). A contribuição total das fontes naturais para a contaminação do Cd no solo foi de 10% em comparação com a liberação total de todas as fontes. Mais de 90% ($5,6\text{-}38 \times 10^6 \text{ kg ano}^{-1}$) de Cd é liberado para o

ambiente de fontes antrópicas, incluindo o uso de fertilizantes fosfatados, fábricas metalúrgicas, resíduos de indústria de cimento, água de esgoto de lodo municipal e resíduos industriais e de mineração, fundição e processamento de minérios¹².

2.4.2 Chumbo

O chumbo é um dos metais mais antigos usados pelo homem e muitas das primitivas aplicações têm persistido através dos séculos. Ele era conhecido pelos antigos egípcios, que o utilizaram há mais de oito mil anos. É o sexto metal de maior utilidade industrial¹³.

Chumbo é um metal bastante versátil, sendo empregado em baterias automotivas, tintas, agrotóxicos, como componente de ligas para solda, etc. Assim, este metal acumula os dois fatores primordiais para exercer forte ação poluente: toxicidade e abundância, esta última garantida pela intensa utilização do chumbo pela sociedade moderna. A principal forma de introdução do chumbo no ambiente é via contaminação de corpos d'água por atividades antrópicas tais como: despejo de efluentes municipais, atividades de metalurgia, mineração e lixiviação de agrotóxicos¹⁴.

2.4.3 Cobre

O cobre é encontrado principalmente nos minerais calcocita, calcopirita e malaquita. Também está presente na constituição da turquesa, um mineral não tão abundante, mas bastante conhecido e apreciado por sua rara beleza. Cobre metálico é um excelente condutor elétrico e térmico, flexível, relativamente barato e muito resistente à corrosão¹⁵.

Áreas de vitivinicultura apresentam contaminação potencial de cobre, devido à intensa e contínua aplicação de produtos agrícolas contendo este elemento em sua formulação. Áreas de rejeito de mineração de cobre também são áreas de grande risco à saúde dos seres vivos, pois são extensões com altas concentrações de cobre e com potencial para a contaminação de áreas adjacentes¹⁶.

2.5 VOLTAMETRIA

A voltametria compreende um grupo de técnicas eletroanalíticas, nas quais as informações a respeito do analito são obtidas através da medida de corrente em função de um potencial aplicado em condições que promovam a polarização de um eletrodo de trabalho.

A voltametria é largamente utilizada em química inorgânica, biológica e físico-química para propósitos nanoanalíticos, incluindo os estudos fundamentais de processos de oxidação e de redução de vários meios, processos de adsorção sobre superfícies e mecanismos de transferência de elétrons em superfícies de eletrodos modificados⁷.

As células voltamétricas são constituídas por um eletrólito suporte e um arranjo de 3 eletrodos: eletrodo de trabalho, onde ocorrem as reações de oxidação-redução; eletrodo de referência, responsável por manter o potencial constante; contraeletrodo ou eletrodo auxiliar, cuja função é de transportar a corrente através da solução até o eletrodo de trabalho.

2.5.1 Voltametria de redissolução anódica

Na Voltametria de Redissolução Anódica, uma etapa prévia de pré-concentração consiste de uma eletrodeposição sob agitação da solução, a potencial constante e controlado da espécie eletroativa sobre um eletrodo de trabalho. Esta etapa é seguida por uma etapa de repouso e uma de determinação, sendo que esta última consiste na redissolução de volta à solução da espécie anteriormente eletrodepositada¹⁷ e, geralmente, esta etapa, de varredura de potenciais, é acompanhada da aplicação de pulsos, como pulso diferencial⁷.

2.5.2 Voltametria de pulso diferencial

A maior sensibilidade junto a voltametria de pulso diferencial pode ser atribuída a dois fatores, o aumento da corrente faradaica e a uma diminuição da corrente capacitiva⁷. À medida que se aplica o pulso, ocorre um acréscimo da contribuição da corrente capacitiva e da corrente faradaica, mas a corrente capacitiva diminui

exponencialmente, enquanto que a corrente faradaica diminui linearmente, assim, escolhendo um tempo apropriado para se fazer a segunda leitura, faz-se a medida da corrente total a um valor de corrente onde a contribuição da corrente capacitiva (não faradaica) pode ser desconsiderada¹⁸.

2.5.3 Modificação do eletrodo de trabalho

Para obtenção de melhores resultados nos métodos voltamétricos, são utilizados modificadores químicos, que, combinados com a superfície do eletrodo de trabalho, apresentam resultados satisfatórios, melhorando a seletividade e a sensibilidade na determinação.

Tradicionalmente, os eletrodos de mercúrio ainda são muito empregados para a análise de redissolução. No entanto, a toxicidade do mercúrio limitou sua utilização, devido a cuidados necessários na manipulação e disposição. Devido a isso, o eletrodo de filme de bismuto (BIFE) parece ser uma alternativa bastante promissora ao mercúrio, devido à sua baixa toxicidade, alta sensibilidade, ampla faixa de potencial catódico, bem como não sendo sensível ao oxigênio dissolvido¹⁹.

Os eletrodos revestidos de bismuto *in situ* exibem uma ampla janela de potencial (-1,2 V a -0,2 V) que permite a quantificação de muitos dos metais medidos em eletrodos de mercúrio (exceto o cobre, o antimônio e o próprio bismuto)²⁰.

2.6 VALIDAÇÃO DO MÉTODO

De acordo com o INMETRO, doc-cgcre-008, processo de validação de um método deve estar descrito em um procedimento, e os estudos para determinar os parâmetros de desempenho devem ser realizados com equipamentos e instrumentos dentro das especificações, funcionando corretamente, adequadamente calibrados e validados.

Os parâmetros de validação como linearidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ), recuperação e precisão devem estar claramente incluídos no procedimento, quando aplicável.

2.6.1 Linearidade

Linearidade é a capacidade de um método analítico em produzir resultados que sejam diretamente proporcionais à concentração do analito em amostras. A faixa de trabalho deve cobrir a faixa de aplicação para a qual o ensaio vai ser usado e a concentração mais esperada da amostra deve, sempre que possível, se situar no centro da faixa de trabalho.

2.6.2 Limite de Detecção (LD)

A menor quantidade de analito na amostra que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada sob as condições estabelecidas para o ensaio.

2.6.3 Limite de quantificação (LQ)

A menor quantidade do analito na amostra que pode ser quantitativamente determinada com precisão e exatidão aceitáveis.

2.6.4 Exatidão

Consiste na comparação dos resultados obtidos utilizando um método a ser validado com os resultados conseguidos por meio de um método de referência validado.

2.6.5 Recuperação

A recuperação do analito pode ser estimada pela análise de amostras adicionadas com quantidades conhecidas do mesmo (spike).

2.6.5 Precisão

É termo geral para avaliar a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, em condições definidas.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do trabalho foi a determinação de Cd, Pb e Cu em lodo de ETA, utilizando-se a técnica de voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial, e a partir dos resultados, avaliar a possibilidade de utilização deste lodo para recuperação de solos e até mesmo no cultivo de espécies agrícolas.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Usar ou desenvolver métodos voltamétricos para a determinação de Cd, Pb e Cu em lodo de estação de tratamento de água, utilizando um potenciostato portátil.
- Otimizar os métodos voltamétricos através da determinação dos seguintes parâmetros: potencial de deposição, velocidade de varredura, tempo de deposição, influência do pH, concentração da solução geradora do filme de bismuto.
- Avaliar as figuras de mérito: linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, precisão e exatidão.
- Aplicar o método otimizado e validado em amostras reais de lodo de ETA.
- Verificar a viabilidade da utilização dos métodos voltamétricos em análises de rotina, para monitoramento de Cd, Pb e Cu em lodo.
- Verificar a possibilidade de utilização do lodo na agricultura, como adubo ou na recuperação de solos.

3.3 PROPOSTA TECNOLÓGICA

Realizar o monitoramento de Cd, Pb e Cu em lodo de ETA, utilizando técnicas voltamétricas, que são de baixo custo, reprodutíveis, sensíveis e de fácil aplicação, e

a partir dos resultados, verificar a viabilidade da utilização do lodo na agricultura, tendo em vista a grande quantidade de matéria orgânica presente nesta matriz.

Os resultados deste trabalho podem vir a ser utilizados no controle desses metais, bem como o número de metais analisados ser ampliado futuramente, tendo em vista de que se trata de uma técnica barata e de fácil aplicação. Além disso, a partir dos resultados obtidos, pretende-se realizar e ampliar estudos visando à utilização do lodo de estação de tratamento de água na agricultura.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 REAGENTES E INSTRUMENTAÇÃO

Para a execução deste trabalho utilizou-se as técnicas de voltametria de redissolução anódica (ASV) com pulso diferencial e espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS).

Foram utilizados reagentes de grau analítico e água purificada de resistividade $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ (Milli-Q) para o preparo dos tampões, da solução nitrato básico de bismuto III ($(\text{Bi}_5\text{O}(\text{OH})_9(\text{NO}_3)_4)$) (Merck) e dos padrões de trabalho de Cd, Pb e Cu, sendo estes preparados a partir de soluções de 1000 mg L^{-1} (SpecSol).

Para obtenção dos voltamogramas, utilizou-se um potenciostato portátil (EmStat Blue, PalmSens) conectado a um computador (Figura 1) com o programa PSTrace, para a leitura dos dados. O arranjo de três eletrodos envolveu um eletrodo de trabalho de carbono vítreo, um contraeletrodo de platina e eletrodo de referência de Ag/AgCl ($\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$).

Na determinação de cobre e chumbo por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), foi utilizado o espectrômetro de absorção atômica (AAAnalyst 200, Perkin Elmer), lâmpada de cátodo oco para o cobre no comprimento de onda $324,75 \text{ nm}$ com fenda $2,7/0,8 \text{ mm}$; lâmpada de cátodo oco para o chumbo no comprimento de onda $283,31 \text{ nm}$ com fenda $2,7/1,05 \text{ mm}$. A técnica da curva de calibração externa foi utilizada para calibração através de soluções de diferentes concentrações de Cu e Pb que foram preparadas a partir de soluções estoque de 1000 mg L^{-1} (SpecSol).



Figura 1: Sistema voltamétrico utilizado nos trabalhos
Fonte: Próprio autor

4.2 PREPARO DA AMOSTRA

A abertura das amostras foi realizada utilizando-se o método utilizado para abertura das amostras foi a digestão/mineralização por via úmida, em frascos com dedo frio (*finger cold*).

A perda por volatilização é evitada devido à condensação das espécies voláteis, sob o sistema de refluxo formado pelo dedo frio. Essa técnica combina as vantagens da técnica mineralização/via úmida, que são: massas de amostra e volumes de reagentes não são parâmetros críticos para os experimentos, o risco de explosão é mínimo e pode ser aplicada para mineralização de vários tipos de amostras, incluindo matrizes orgânicas e inorgânicas²². Optou-se pela não utilização do HF, principalmente ao fato de os metais traço em questão nesse trabalho não serem fortemente ligados a silicatos²³.

A digestão/extração das amostras foi realizada por via úmida utilizando água régia (HCl:HNO₃) (Synth), sendo que os ácidos foram, previamente, bidestilados. Em torno de 200 mg de amostra é adicionada ao tubo juntando-se 6,0 mL de água régia, deixando agir sem aquecimento até o dia seguinte. Com o sistema montado (Figura 2), os tubos permanecem por 3 horas em bloco de aquecimento na

temperatura de 120°C. Retiram-se os tubos do bloco para resfriar, realizando-se a filtração, e avolumando-se com água de Mili-Q para 15 mL.



Figura 2: Sistema utilizado para a abertura das amostras de lodo e da amostra certificada

Fonte: Próprio autor

4.3 PROCEDIMENTO ANALÍTICO

Os materiais utilizados nos experimentos, como, célula eletroquímica e béqueres foram deixados em HNO₃ 10% por 24 horas antes da utilização para descontaminação e lavados abundantemente com água Milli-Q antes do uso.

A coleta das amostras foi realizada na estação de tratamento da CORSAN, no município de Guaíba, durante os meses de setembro e outubro. Em seguida, realizou-se a secagem em estufa a 120°C por aproximadamente 3 horas. As amostras depois de secas, foram maceradas em gral com pistilo.

Para o processo de digestão, foram pesadas aproximadamente 200 mg de amostra seca e macerada por tubo, acrescentando 6,0 mL de água régia, deixando reagir até o dia seguinte. Os tubos eram, então, colocados em bloco de aquecimento com sistema de dedo frio por 3 horas na temperatura de 120°C, deixados resfriar e filtrados em sistema sob vácuo, sendo que, posteriormente, as soluções filtradas foram transferidas para tubos cônicos, completando-se o volume para 15 mL com água de Milli-Q.

As determinações foram realizadas utilizando-se um potenciostato portátil (Emstat Blue), eletrodo de carbono vítreo (eletrodo de trabalho), eletrodo de platina (contraeletrodo) e eletrodo de Ag/AgCl (KCl 3mol L⁻¹) (eletrodo de referência), em células voltamétricas contendo 20,00 mL de água de Milli-Q, para ambas as análises. O polimento do eletrodo de trabalho foi realizado com suspensão de alumina antes da realização da análise de cada amostra.

Para a determinação de Cu, utilizou-se 0,40 mL de amostra, 4,00 mL de tampão pH 4,6 de ácido acético + hidróxido de amônio, resultando em um pH final na célula de 4,5. Os parâmetros utilizados foram 100 s de tempo de deposição, -1,0 V para potencial de deposição, 0,08 V s⁻¹ de velocidade de varredura e 50 mV de amplitude de pulso.

Já para as determinações de Pb e Cd, foram utilizados 20,00 mL de água de Milli-Q, 0,100 mL de amostra, 0,060 mL de solução de Bi(III) 872 mg L⁻¹ e 2,00 mL de tampão 4,6 de acetato de amônio (ácido acético + Hidróxido de amônia), deixando o pH em 4,5. Os parâmetros utilizados foram 100 s de tempo de deposição, -1,4 V de potencial de deposição, 0,08 V s⁻¹ de velocidade de varredura e 50 mV de amplitude de pulso.

A deposição do filme de Bismuto foi realizada *in situ*, ou seja, acrescentado a solução de Bi(III) em excesso na mesma célula que o analito, sendo ambos depositados simultaneamente sobre a superfície do eletrodo de trabalho.

Para o método proposto, foi construída uma curva a partir de adições de padrões, sendo que a escolha dos volumes dos padrões adicionados foi feita de acordo com quantidade de analito presente nas amostras.

Para a análise do método de referência, utilizou-se o espectrômetro de absorção atômica com chama de ar/acetileno, utilizando-se padrões de 0,50 mg L⁻¹ a 5,00 mg L⁻¹ para Cu, de 2,0 mg L⁻¹ a 5,0 mg L⁻¹ para Pb e de 0,1 mg L⁻¹ a 0,5 mg L⁻¹ para Cd, ambas as concentrações de acordo com a sensibilidade do aparelho.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE LODO DA ETA

Foram determinados os teores de Cu, Pb e Cd nas amostras de lodo coletadas na ETA de Guaíba, em diferentes datas, durante os meses de setembro e outubro de 2018, utilizando-se os parâmetros de validação pré-determinados.

Essas amostras foram preparadas em duplicata, a partir da digestão por via úmida, em meio fortemente ácido. A curva de calibração foi obtida a partir da técnica de adições padrão, para evitar interferências da matriz, utilizando-se a técnica de voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial, com eletrodo de carbono vítreo para o Cu e eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de Bi (III) para o Pb e Cd.

5.2 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS INSTRUMENTAIS

5.2.1 Velocidade de varredura

A escolha da velocidade de varredura se deu em um sistema com volume e concentrações similares para Cd, Pb e Cu aos utilizados para a determinação do potencial de deposição, mantendo este e o tempo de deposição constantes, com pH tamponado em 4,5. Utilizou-se uma faixa compreendida entre $0,01 \text{ V s}^{-1}$ a $0,09 \text{ V s}^{-1}$ para o Pb e o Cd, e entre $0,01 \text{ V s}^{-1}$ a $0,08 \text{ V s}^{-1}$ para o Cu, aumentando-se em $0,01 \text{ V s}^{-1}$ a cada medida realizada.

A velocidade de varredura influencia diretamente na corrente de pico para o cobre (figura 3), uma vez que a corrente apresenta um crescimento acentuado de $0,01 \text{ V s}^{-1}$ até $0,06 \text{ V s}^{-1}$, onde a partir de $0,06 \text{ V s}^{-1}$ até $0,08 \text{ V s}^{-1}$ permanece praticamente estável, apresentando um pequeno crescimento. Assim, a maior corrente obtida foi com a varredura dos potenciais a $0,08 \text{ V s}^{-1}$, sendo essa a velocidade escolhida para determinação de cobre.

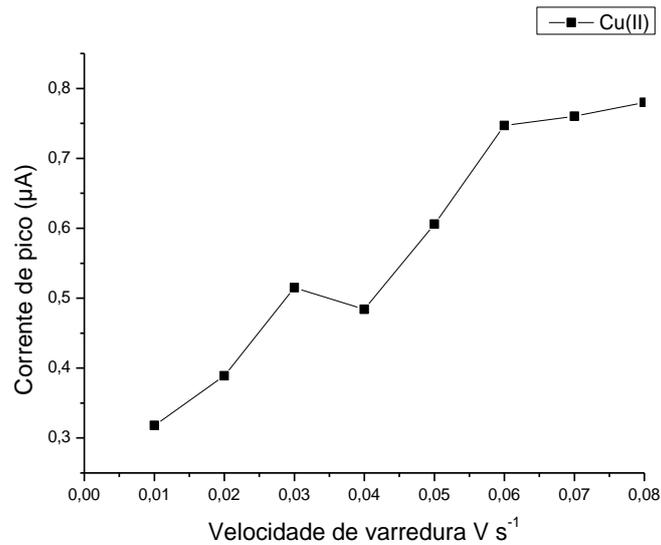


Figura 3: Velocidade de varredura em função da corrente de pico, para solução com $47 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu.
Fonte: Próprio autor

Para o Cd e o Pb, a velocidade de varredura não ocasionou variações significativas na corrente de pico (figura 4). A maior corrente foi obtida com a velocidade de $0,08 \text{ V s}^{-1}$, sendo esta a velocidade de varredura escolhida para a realização das determinações de Cd e Pb.

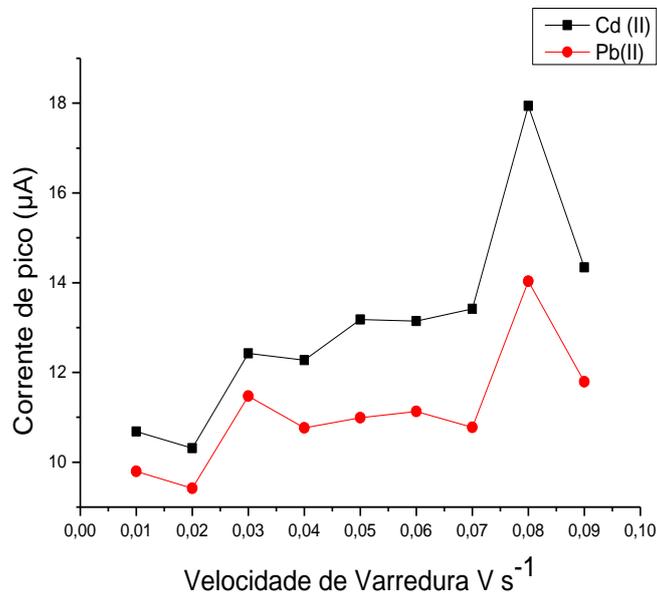


Figura 4: Velocidade de varredura em função da corrente de pico, para solução com $128 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb e Cd.
Fonte: Próprio autor

5.2.2 Potencial de deposição

O potencial de deposição foi determinado em célula voltamétrica contendo $128 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e Pb e $47 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu, ambas com pH tamponado em 4,5. A variação dos potenciais de deposição foi de $-0,4 \text{ V}$ a $-1,2 \text{ V}$ para o Cu e de $-0,8 \text{ V}$ a $-1,5 \text{ V}$ para o Cd e o Pb, em incrementos de $0,1 \text{ V}$.

Na determinação do melhor potencial de deposição para Cd e Pb (Figura 5) e Cu (Figura 6), pode-se observar um aumento da corrente quando potenciais mais negativos foram aplicados. O potencial de deposição deve ser mais negativo que o potencial padrão de redução do metal a ser depositado, sendo reduzido e concentrado no eletrodo de trabalho, com ou sem bismuto. Neste trabalho, os potenciais escolhidos foram de $-1,0 \text{ V}$ para o Cu, já que apresentou a maior corrente de pico, e de $-1,4 \text{ V}$ para Pb e Cd, potencial mais adequado para a determinação simultânea destes dois metais. Em potenciais mais negativos que $-1,4 \text{ V}$, inicia-se a redução de íons hidrogênio na solução.

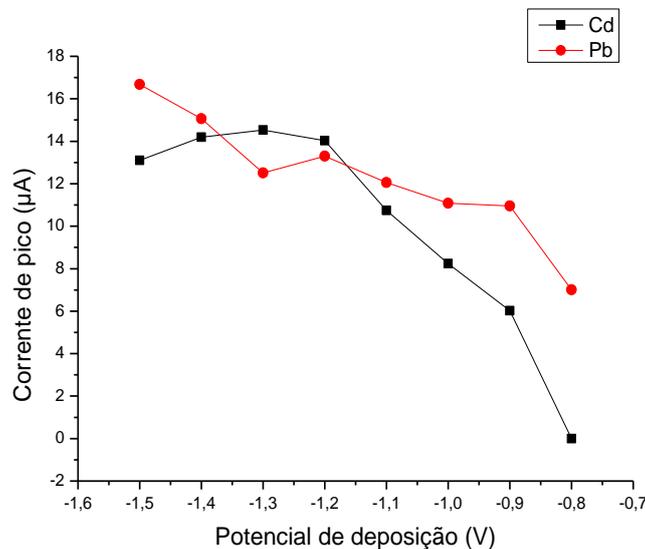


Figura 5: Corrente em função do potencial de deposição para Cd e Pb, em uma célula com concentração de $128 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e Pb.

Fonte: Próprio autor

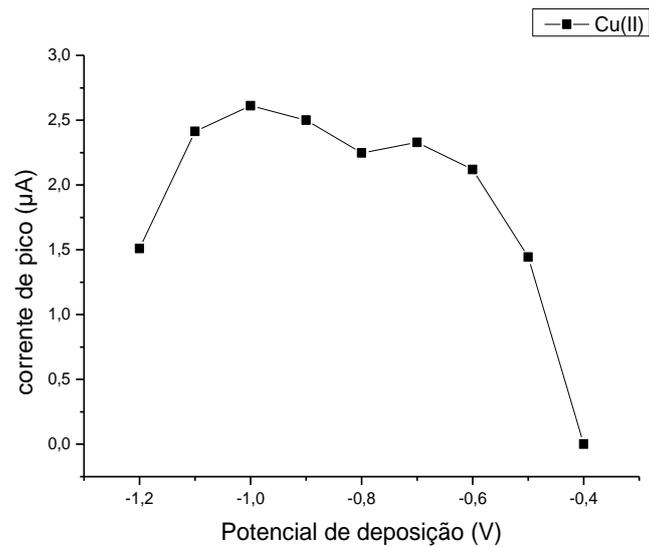


Figura 6: Corrente em função do potencial de deposição para o Cu, em uma célula com concentração de $47 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu.

Fonte: Próprio autor

5.2.3 Tempo de deposição

Na determinação do tempo de deposição foram utilizadas condições semelhantes às anteriores, velocidade de varredura de $0,08 \text{ V s}^{-1}$ e potencial de deposição de $-1,0 \text{ V}$ para Cu e $-1,4 \text{ V}$ para Pb e Cd, e o pH tamponado em 4,5. A faixa de variação de tempo utilizada para a medida da corrente de pico foi de 10 s a 300 s para o Cu e 10 s a 250 s para Cd e Pb.

Neste estudo, observou-se um crescimento da corrente de pico com o aumento do tempo de deposição (Figuras 7 e 8), ou seja, quanto maior o tempo de deposição, melhor a resposta dos analitos, e isso é mais perceptível com o cobre que apresenta uma menor concentração em relação aos outros metais observados.

A escolha do tempo de deposição baseou-se na sensibilidade e linearidade do método. Para Pb e Cd, na concentração de $128 \mu\text{g L}^{-1}$, o aumento linear da corrente de pico com o tempo de deposição cessa a partir de 100 s, devido à saturação do eletrodo de trabalho pelos metais depositados. No entanto, o tempo de deposição escolhido para as análises posteriores foi de 100 s, tendo em vista que as concentrações de ambos os analitos na célula voltamétrica não ultrapassa os $38 \mu\text{g L}^{-1}$ e, após todas as adições dos padrões, suas concentrações chegavam a no máximo $129 \mu\text{g L}^{-1}$.

Quanto ao cobre, este apresenta uma tendência de crescimento até os 300 s para uma concentração de $7,4 \mu\text{g L}^{-1}$. Um tempo de deposição de 100 s apresentou resultados satisfatórios, sem diminuir muito a frequência analítica.

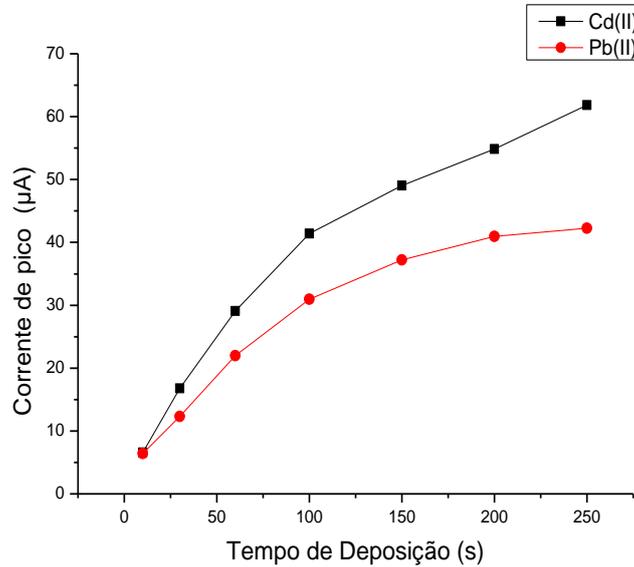


Figura 7: Corrente em função do tempo de deposição pico em célula com $128 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb e Cd
Fonte: Próprio autor

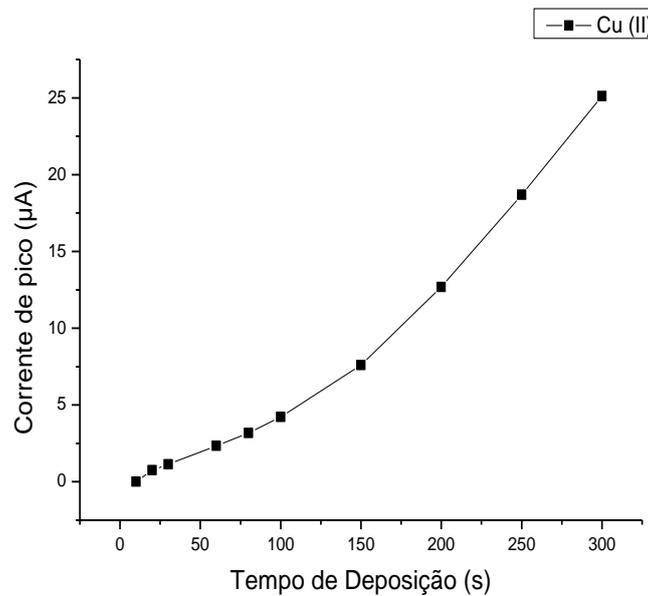


Figura 8: Corrente em função do tempo de deposição pico em célula com $47 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu.
Fonte: Próprio autor

5.2.4 Estudo do pH

Para determinar o pH ideal, foram mantidos os parâmetros anteriores (velocidade de varredura, potencial de deposição, tempo de deposição e concentração), sendo realizadas as medidas em soluções tamponadas em diferentes pHs. A faixa testada para ambos analitos foi de pH 2,0 a pH 8,0, usando-se tampão de Acetato de amônio e a base forte de Hidróxido de Amônio para ajuste do pH.

Neste estudo (Figuras 9 e 10), observou-se que o pH ideal para todos os analitos foi de 4,5. Para os três analitos a corrente começa a ter uma queda mais acentuada a partir do pH 5,0. Para Cd e Pb isso se deve a hidrólise do Bi (III) em solução, que ocorre em pH neutro e básico, fazendo com que a leitura da corrente seja praticamente nula a partir de um pH 7,0.

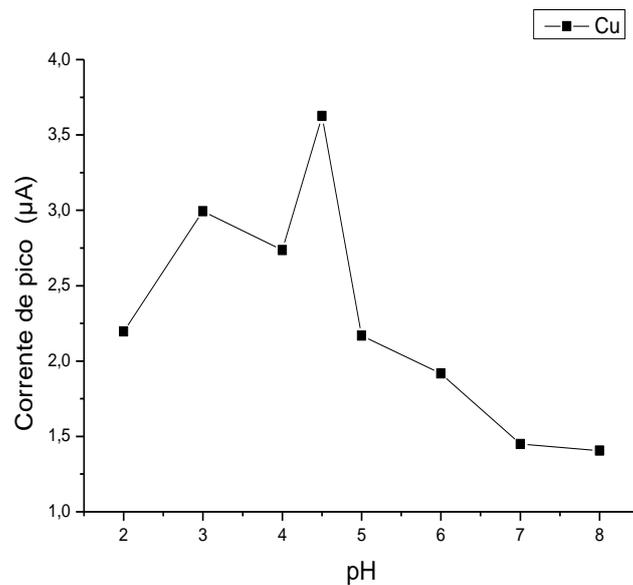


Figura 9: Corrente em função do pH em meio tamponado para Cu, célula com concentração de $47 \mu\text{g L}^{-1}$.

Fonte: Próprio autor

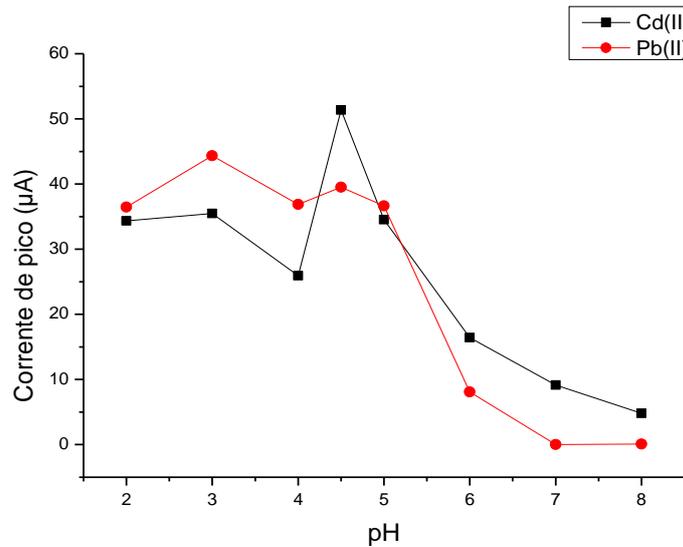


Figura 10: Corrente em função do pH em meio tamponado para Pb e Cd, célula com concentração de $128 \mu\text{g L}^{-1}$ e solução de Bi (III) $2348 \mu\text{g L}^{-1}$
Fonte: Próprio autor

5.2.5 Concentração de bismuto em solução

O estudo da concentração de bismuto para a formação de filme no eletrodo de trabalho, foi apenas desenvolvido para Cd e Pb, tendo em vista que o Bi e o Cu apresentam potenciais de oxidação próximos, ocasionando sobreposição de seus picos. Neste estudo, o pH foi tamponado em 4,5, mantendo-se os parâmetros instrumentais constantes (potencial de deposição $-1,4 \text{ V}$, tempo de deposição 30 s e velocidade de varredura $0,08 \text{ V s}^{-1}$). As concentrações de Bi utilizadas foram: $0 \mu\text{g L}^{-1}$, $112 \mu\text{g L}^{-1}$, $225 \mu\text{g L}^{-1}$, $337 \mu\text{g L}^{-1}$, $450 \mu\text{g L}^{-1}$, $562 \mu\text{g L}^{-1}$, $675 \mu\text{g L}^{-1}$, $1012 \mu\text{g L}^{-1}$, $1237 \mu\text{g L}^{-1}$, $1461 \mu\text{g L}^{-1}$, $1685 \mu\text{g L}^{-1}$, $1966 \mu\text{g L}^{-1}$, $2246 \mu\text{g L}^{-1}$, $2526 \mu\text{g L}^{-1}$, $2806 \mu\text{g L}^{-1}$, realizando-se uma medida para cada concentração.

O gráfico da figura 11 apresenta a correlação da corrente de pico com a concentração de Bi (III) em solução. Observa-se que, para o Cd, a corrente apresentou um crescimento a partir do ponto onde não há Bi(III) ($0 \mu\text{g L}^{-1}$), com algumas oscilações, até atingir a concentração de $2000 \mu\text{g L}^{-1}$, a partir da qual a corrente de pico de Cd começa a ficar constante e a do Pb começa a diminuir, motivo pelo qual escolheu-se essa concentração para a análise simultânea de Cd e Pb.

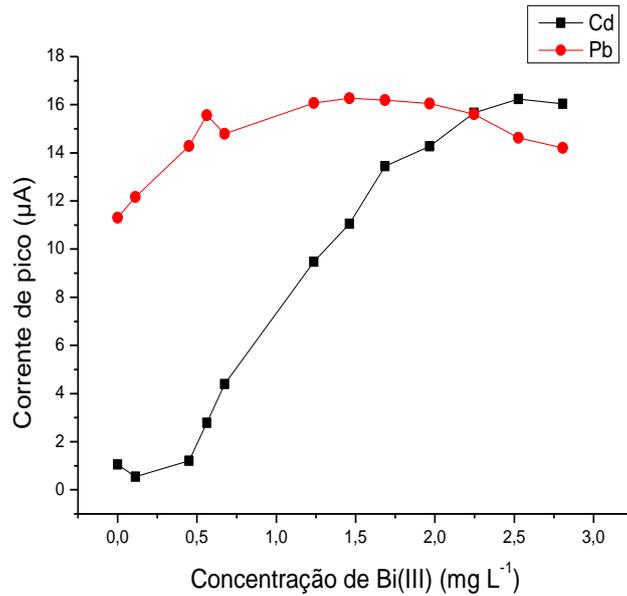


Figura 11: Corrente em função da [Bi]. Solução de $128 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e Pb, tempo de deposição de 30 s.

Fonte: Próprio autor

5.3 VALIDAÇÃO DO MÉTODO

5.3.1 Linearidade, LD e LQ

Para a determinação da linearidade foram realizadas adições crescentes dos padrões de Cd e Pb em uma célula voltamétrica, e Cu em outra célula, aplicando-se os parâmetros anteriormente otimizados, ou seja, potencial de deposição de $-1,3 \text{ V}$ para Cd e Pb e $-1,0 \text{ V}$ para Cu, velocidade de varredura de $0,08 \text{ V s}$ e tempo de deposição de 100 s. Para Cd e Pb, as concentrações utilizadas foram: $0 \mu\text{g L}^{-1}$, $45 \mu\text{g L}^{-1}$, $89 \mu\text{g L}^{-1}$, $134 \mu\text{g L}^{-1}$, $178 \mu\text{g L}^{-1}$, $222 \mu\text{g L}^{-1}$, para cada medida realizada. Para Cu, as concentrações utilizadas foram: $0 \mu\text{g L}^{-1}$, $22 \mu\text{g L}^{-1}$, $44 \mu\text{g L}^{-1}$, $67 \mu\text{g L}^{-1}$, $89 \mu\text{g L}^{-1}$, $111 \mu\text{g L}^{-1}$, $133 \mu\text{g L}^{-1}$, $155 \mu\text{g L}^{-1}$, $177 \mu\text{g L}^{-1}$, $199 \mu\text{g L}^{-1}$, $220 \mu\text{g L}^{-1}$, $329 \mu\text{g L}^{-1}$, $437 \mu\text{g L}^{-1}$, $544 \mu\text{g L}^{-1}$, para cada medida realizada. A figura 12 apresenta o gráfico da corrente de pico versus concentração para o cobre, onde é possível notar uma boa linearidade até adições de $544 \mu\text{g L}^{-1}$ do padrão de cobre.

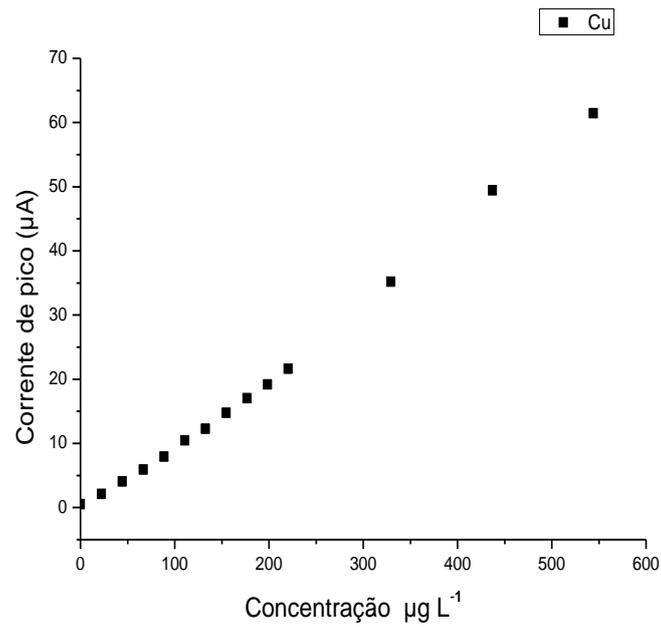


Figura 12: Corrente em função da concentração para adição de padrões de Cu
Fonte: Próprio autor

A figura 13 mostra um exemplo de voltamogramas, resultados de adições crescentes de Cu, mostrando a linearidade das adições, bem como a curva de calibração de adição do padrão.

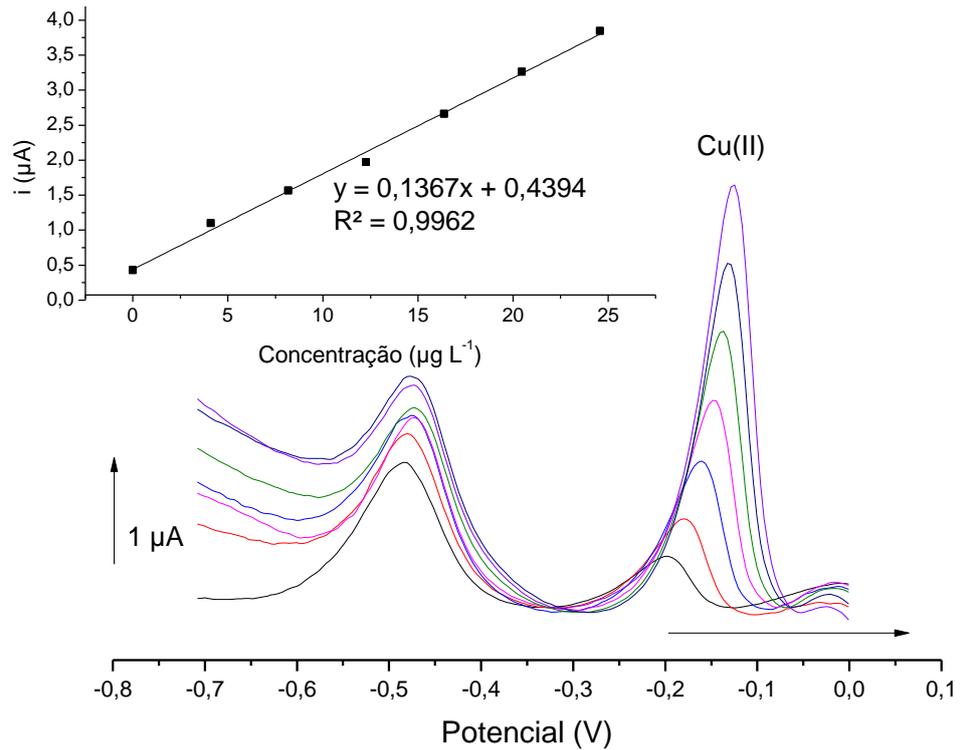


Figura 13: Voltamograma as adições sucessivas de Cu
Fonte: Próprio autor

A linearidade do Pb e do Cd também foi avaliada a partir de adições de incrementos iguais dos volumes dos padrões dos dois metais, sendo que se obteve uma boa linearidade até a adição de $178 \mu\text{g L}^{-1}$ de adição dos padrões (Figura 14).

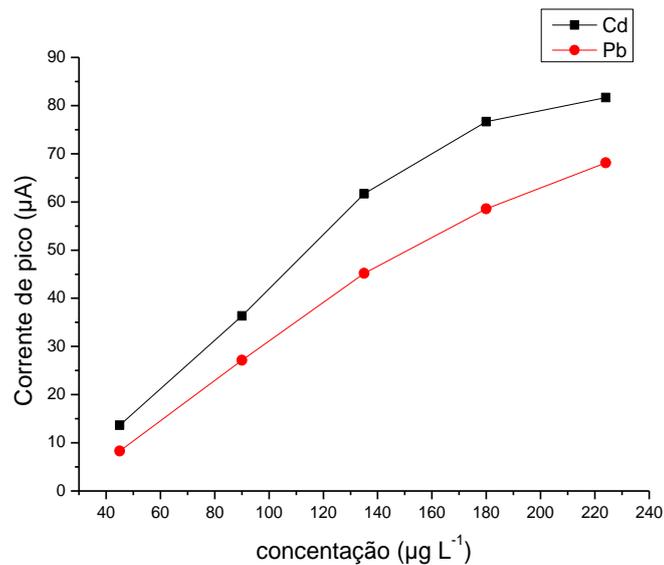


Figura 14: Corrente em função da concentração para adição de padrões de Pb e Cd.
Fonte: Próprio autor

A figura 15 mostra um exemplo de voltamograma com adições crescentes de Cd e Pb, mostrando a linearidade das adições, com o eletrodo de trabalho saturando com um menor número de adições que para o Cu, bem como a curva de calibração de adição do padrão.

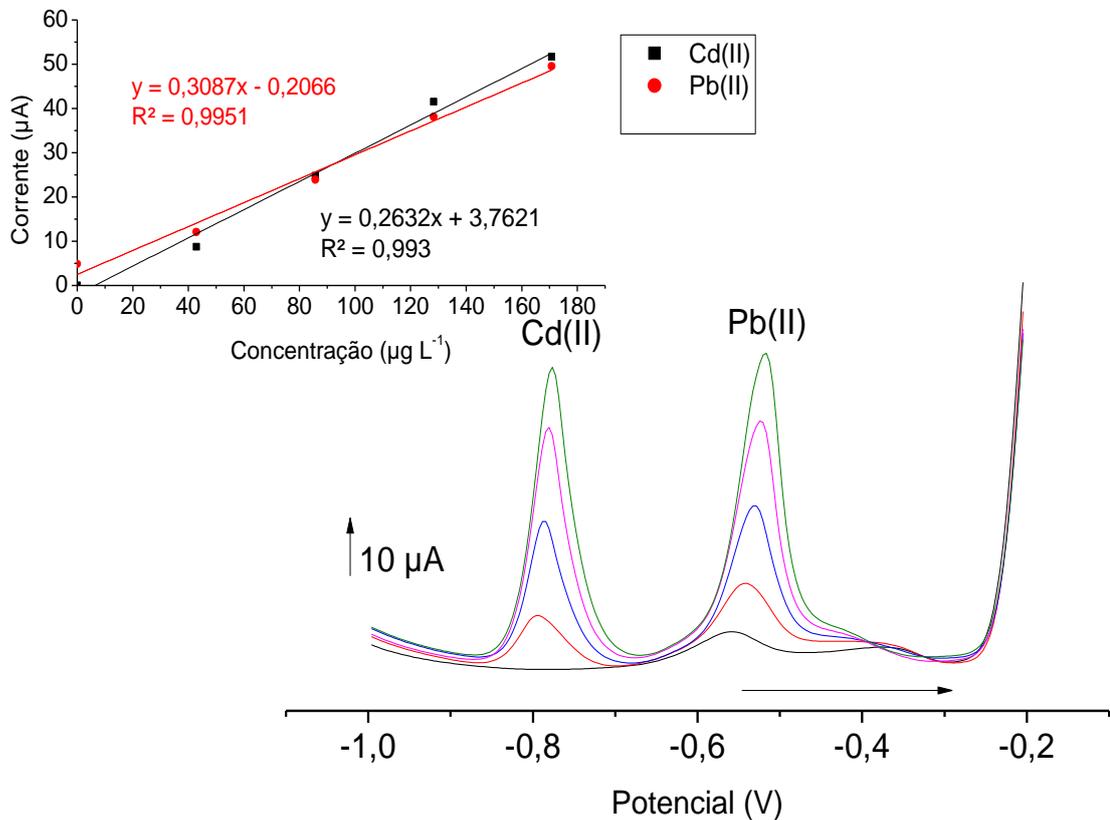


Figura 15: Voltamogramas obtidos pela adição sucessiva de padrões Cd e Pb

Fonte: Próprio autor

A partir das curvas de calibração para os analitos em questão, foram calculados os parâmetros para sensibilidade do método, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)^{26,27}, da seguinte forma:

$$LD = 3s / m \text{ (Eq. 1)}$$

$$LQ = 10s / m \text{ (Eq. 2)}$$

onde “s” é o desvio padrão do intercepto com o eixo das correntes e “m” é a média das inclinações das retas.

Na Tabela 1 estão detalhados os parâmetros determinados para curva de adição padrão.

Tabela 2: Parâmetros analíticos para Cu, Cd e Pb a partir da adição padrão.

Parâmetro analítico	Cu	Cd	Pb
Potencial de pico (V)	- 0,20	- 0,80	- 0,55
Coeficiente de determinação (R²)	0,996	0,993	0,995
Inclinação da reta (µA L µg⁻¹)	0,1096	0,2284	0,3027
Desvio padrão da inclinação (µA L µg⁻¹)	0,0013	0,0482	0,0085
Intercepto (µA)	0,8967	0,1766	0,3038
Desvio padrão do intercepto (µA)	0,0155	0,10330	0,0972
LD (µg kg⁻¹)	6,4	20,4	14,4
LQ (µg kg⁻¹)	21,3	67,9	48,0

Verifica-se que os resultados obtidos para LD e LQ são satisfatórios, sendo estes limites bem inferiores aos limites existentes na legislação para lodo de ETE, 39 mg kg⁻¹ para cádmio, 300 mg kg⁻¹ para chumbo e 1500 mg kg⁻¹ para cobre, tomado como parâmetro, tendo em vista que não há legislação específica para lodo de ETA.

5.4 PRECISÃO E EXATIDÃO

Para a determinação da precisão foram consideradas as repetições das análises de uma mesma amostra de lodo, enquanto que para exatidão, realizou-se a comparação entre o método de voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial e o método de referência, usando a técnica de espectrometria de absorção atômica com chama.

Para determinação de Cu por voltametria, através do método de adição padrão, utilizou-se uma célula contendo 20,0 mL de água de Milli Q, 0,4 mL de amostra e 4,0 mL do tampão de pH 4,6.

Quanto à determinação de Pb e Cd utilizou-se uma célula contendo 20,0 mL de água de Milli Q, 0,2 mL de amostra, 0,06 mL da solução de Bi (III), resultando em uma concentração de 2,4 mg L⁻¹ de Bi (III) em solução e 2,0 mL do tampão 4,6.

Na determinação de Cu, Pb e Cd por absorção atômica com chama, foi utilizada uma curva de calibração externa, na faixa linear ideal para o equipamento, utilizando-se padrões de 0,5 mg L⁻¹, 1,0 mg L⁻¹, 2,0 mg L⁻¹, 3,0 mg L⁻¹, 4,0 mg L⁻¹ e 5,0 mg L⁻¹. Para o Pb uma curva de 2,0 mg L⁻¹, 3,0 mg L⁻¹, 4,0 mg L⁻¹, 5,0 mg L⁻¹ e 6,0 mg L⁻¹ e para o Cd uma curva de 0,1 mg L⁻¹, 0,2 mg L⁻¹, 0,3 mg L⁻¹, 0,4 mg L⁻¹, 0,5 mg L⁻¹.

Nas Tabelas 2, 3 e 4 estão expostos os valores obtidos pelos dois métodos para as análises das amostras de lodo. Vários fatores são analisados para avaliar a confiabilidade do método adotado. Um deles é o desvio padrão relativo (DPR). Ele fornece a variação dos dados em relação à média, neste caso o desvio padrão, este dividido pela média. Quanto menor o desvio padrão relativo mais homogêneos são os dados, sendo o ideal, menor que 10%. Os DPR deste trabalho apresentaram resultados adequados, com DPR menor que 10% em todas as medidas, demonstrando boa precisão.

Outro teste aplicado foi o teste *t de Student*, cujo objetivo foi comparar dois grupos independentes, neste caso duas técnicas de análise, a partir da mesma amostra, sendo calculado a partir do programa *Origin*. Foram realizadas 4 medidas da mesma amostra para cada método, ou seja, 6 graus de liberdade, com um nível de confiança de 95%, tendo um $t_{\text{crítico}} = 2,45$, sendo este tabelado. Os resultados obtidos para o Cu, $t_{\text{calculado}}=1,42$, para o Pb, $t_{\text{calculado}}=2,33$ e para o Cd, $t_{\text{calculado}} = 0,82$, confirmando a exatidão do método proposto.

Tabela 3: Comparação dos resultados obtidos pelo método proposto (com a técnica de voltametria de redissolução anódica) e o método comparativo (com a técnica de espectroscopia de absorção atômica com chama).

Medida amostra	Teor de Cu (mg kg^{-1}) por voltametria de redissolução (método proposto)	Teor de Cu (mg kg^{-1}) por absorção atômica com chama (método de referência).
1	22,5	22,8
2	22,8	22,3
3	23,8	22,9
4	23,3	23,0
Média	23,1	22,8
DP	0,59	0,31
DPR (%)	2,57	1,38

Tabela 4: Comparação dos resultados obtidos pelo método proposto (com a técnica de voltametria de redissolução anódica) e o método comparativo (com a técnica de espectroscopia de absorção atômica com chama), com adição de $200 \mu\text{g L}^{-1}$.

Medida amostra	Concentração de Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$) por voltametria de redissolução (método proposto)	Concentração de Cd ($\mu\text{g L}^{-1}$) por absorção atômica com chama (método de referência).
1	219,9	213,0
2	209,1	211,0
3	213,1	221,0
4	208,9	218,0
Média	212,7	215,7
DP	5,17	4,57
DPR (%)	2,43	2,12

Tabela 4: Comparação dos resultados obtidos pelo método proposto (com a técnica de voltametria de redissolução anódica) e o método comparativo (com a técnica de espectroscopia de absorção atômica com chama). com adição de $2000 \mu\text{g L}^{-1}$

Medida amostra	Concentração de Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$) por voltametria de redissolução (método proposto)	Concentração de Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$) por absorção atômica com chama (método de referência).
1	2133	2209
2	1994	2109
3	2238	2231
4	2065	2243
Média	2108	2198
DP	103,8	60,9
DPR (%)	4,92	2,77

Os resultados para Cd, nos dois métodos, e para Pb no método de referência apresentaram resultados inferiores ao limite de quantificação, para tais a recuperação do analito pode ser estimada pela análise de amostras fortificadas com quantidades conhecidas do mesmo (spike). Para a recuperação de Cd foi realizada uma adição de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ à amostra, para o Pb $2000 \mu\text{g L}^{-1}$, e para o Cu $2000 \mu\text{g L}^{-1}$. Nas tabelas 5, 6 e 7 estão detalhados os resultados obtidos para recuperação para o método proposto.

Tabela 5: Resultados para recuperação de Cu após uma adição de 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$ na amostra

Medida amostra	Concentração de Cu encontrada na amostra em $\mu\text{g L}^{-1}$	Concentração adicionada de Cu na amostra ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração adicionada de Cu a célula ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração de Cu determinada ($\mu\text{g L}^{-1}$) na amostra com adição.	Concentração de Cu determinada ($\mu\text{g L}^{-1}$) na célula com adição.	Recuperação (%) em relação a 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cu adicionados
1	69,2	2000	18,0	1858	16,7	89,8
2	69,2	2000	18,0	2076	18,7	100,3
3	69,2	2000	18,0	1977	17,9	95,5
4	69,2	2000	18,0	1949	17,6	94,2

Tabela 6: Resultados para recuperação de Cd após uma adição de 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ na amostra

Medida amostra	Concentração de Cd encontrada na amostra em ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração adicionada de Cd a amostra ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração de Cd adicionada na célula ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração de Cd determinada ($\mu\text{g L}^{-1}$) na amostra com adição	Concentração de Cd determinada ($\mu\text{g L}^{-1}$) na célula.	Recuperação (%) em relação a 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd adicionados
1	<LQ	200,0	16,6	219,9	18,3	109,9
2	<LQ	200,0	16,6	209,1	17,4	104,5
3	<LQ	200,0	16,6	213,1	17,7	106,5
4	<LQ	200,0	16,6	208,9	17,4	104,4

Tabela 7: Resultados para recuperação de Pb após uma adição de 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$ na amostra

Medida amostra	Concentração de Pb encontrada na amostra em $\mu\text{g L}^{-1}$	Concentração adicionada de Pb a amostra ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração de Pb adicionada na célula ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração de Pb determinada ($\mu\text{g L}^{-1}$) na amostra com adição.	Concentração de Pb determinada ($\mu\text{g L}^{-1}$) na célula com adição.	Recuperação (%) em relação a 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb adicionados
1	314,0	2000	17,9	2133	19,2	92,2
2	314,0	2000	17,9	1994	17,9	86,2
3	314,0	2000	17,9	2238	20,1	96,7
4	314,0	2000	17,9	2065	18,6	89,3

A recuperação apresentada pelo método proposto foi satisfatória para a ordem de magnitude das medidas, $\mu\text{g L}^{-1}$.

5.5 ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE LODO

Na tabela 8 estão contidos os resultados obtidos nas determinações para as amostras de lodo coletadas na ETA do município de Guaíba durante os meses de setembro e outubro (amostras 1-5, setembro e amostras 6-10 outubro). Os resultados apresentam uma grande variação para Cu e Pb. Isto pode ser consequência de possíveis despejos industriais que ocorrem no manancial, lago Guaíba. Já com relação ao Cd, os resultados ficaram abaixo do limite de quantificação do método.

Tabela 8: Resultados obtidos para as amostras de lodo da ETA de Guaíba coletadas entre os meses de setembro e outubro

Amostra	Teor de Cu (mg kg^{-1}) por voltametria de redissolução (método proposto).	Teor de Pb (mg kg^{-1}) por voltametria de redissolução (método proposto).	Teor de Cd (mg kg^{-1}) por voltametria de redissolução (método proposto).
1	$15,7 \pm 0,6$	$99,4 \pm 0,9$	<LQ
2	$17,1 \pm 1,0$	$184,0 \pm 25,5$	<LQ
3	$20,6 \pm 1,0$	$307,2 \pm 10,1$	<LQ
4	$7,5 \pm 0,1$	$189,2 \pm 9,8$	<LQ
5	$6,7 \pm 0,21$	$132,4 \pm 10,5$	<LQ
6	$25,2 \pm 0,8$	$286,1 \pm 20,3$	<LQ
7	$22,5 \pm 0,1$	$117,0 \pm 9,5$	<LQ
8	$23,7 \pm 1,3$	$135,6 \pm 4,9$	<LQ
9	$23,4 \pm 1,5$	$330,8 \pm 12,0$	<LQ
10	$17,7 \pm 1,4$	$195,0 \pm 1,7$	<LQ

6 AVALIAÇÃO DE CUSTOS

Para a avaliação dos custos foram feitas as comparações entre dois potenciostatos, o portátil e o de bancada, para o método proposto e a avaliação dos custos para a utilização do método de referência, absorção atômica com chama.

As fontes de consulta para aquisição dos dados para compra foram obtidas nos sites, LabSolution, AnaliticaWeb e compras.net, esse último sob domínio do Governo Federal. O valor do potenciostato portátil foi consultado diretamente ao fabricante. Os valores analisados estão expostos na Tabela 6.

Tabela 9: Comparativo de custos para utilização do método de referência, absorção atômica com chama e método proposto, voltametria, neste comparando-se o uso de potenciostato portátil e o de bancada.

Espectroscopia de Absorção Atômica com Chama		Voltametria/ Potenciostato portátil	
Material/ Reagente	Custo (R\$)	Material/ Reagente	Custo (R\$)
Espectrômetro de absorção atômica com chama	119.700,00	Potenciostato portátil	10.199,25
Lâmpada de catodo oco de Pb	1.911,96	Eletrodo de Referência (Ag/AgCl)	867,50
Lâmpada de catodo oco de Cd	1.582,46	Eletrodo de trabalho (carbono vítreo)	1.915,67
Lâmpada de catodo oco de Cu	1.803,57	Contra Eletrodo (Platina)	1.325,25
Ácido clorídrico 1L	28,00	Ácido clorídrico 1L	28,00
Ácido nítrico 1L	34,75	Ácido nítrico 1L	34,75
Padrão de Cd 1000 mg L ⁻¹ (125 mL)	186,13	Nitrato de Bismuto (100g)	204,05
Padrão de Pb 1000 mg L ⁻¹ (125 mL)	186,13	Padrão de Cd 1000 mg L ⁻¹ (125 mL)	186,13
Padrão de Cu 1000 mg L ⁻¹	186,13	Padrão de Pb 1000 mg L ⁻¹ (125 mL)	186,13
Gás acetileno (cilindro 9 kg)	2.300,00	Padrão de Cu 1000 mg L ⁻¹	186,13
TOTAL	127.919,13	TOTAL	15.132,86

Fazendo-se a simulação com um potenciostato de bancada, considerando o custo deste R\$ 75.000,00, o valor de investimento inicial é de R\$ 79.933,61, para realização de análises voltamétricas.

Os valores apresentados na tabela 6 são referentes ao investimento mínimo necessário para implantação de um sistema de monitoramento de metais pesados em lodo de ETA. Nesta tabela não estão contabilizados valores para sala de gases ou tubulação para os mesmos, investimento necessário para o método de referência, bem como uma sala própria para o equipamento. Já, aplicando-se o método alternativo proposto, com um potenciostato portátil, necessita-se de uma estrutura bem mais simples e menor espaço no laboratório, tendo a potencialidade de ser aplicado em análises *in situ*, já que o potenciostato portátil possui bateria recarregável com autonomia de até 10 horas.

Quanto à manutenção do sistema utilizado, se bem manipulados, os eletrodos e o potenciostato apresentam uma longa vida útil, necessitando apenas de manutenções rotineiras, como polimento e manutenção da solução de KCl na capa de eletrodo de referência.

Outro ponto importante, se comparado às duas técnicas, se refere aos resíduos, sendo que na voltametria a quantidade de resíduos gerada é muito menor que com absorção atômica com chama. Enquanto na voltametria usa-se em torno de 100 μL de padrão para a calibração, na FAAS, são necessários no mínimo 5 mL de cada padrão para a calibração da curva de calibração externa. Outro fator importante é desnecessidade de utilização de gás no método voltamétrico proposto.

7 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho podem ser considerados satisfatórios como início de um trabalho visando a viabilidade da utilização do lodo proveniente das estações de tratamento de água na agricultura. Tendo em vista que para cada estação existe um manancial com características específicas, torna-se importante a aplicação de métodos simples, utilizando-se equipamentos e materiais de menor custo e versatilidade, descentralizando as análises e agilizando os processos.

A determinação de Cd, Pb e Cu em lodo de estação de tratamento de água (ETA) por voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial utilizando potenciostato portátil e eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de bismuto, pode ser considerado adequado para as análises propostas, atingindo os parâmetros de validação, além de apresentar resultados similares ao método de referência, espectroscopia de absorção atômica com chama. A partir disso, o método proposto poderia ser utilizado na análise de rotina do lodo de ETA para determinação de Cd, Pb e Cu, tendo potencial para a determinação, também, de outros metais

Analisando-se os resultados específicos do trabalho, verifica-se que as concentrações de Cu, Cd apresentaram resultados dentro do limite permitido, enquanto o Pb está dentro do limite em 80% das amostras. Considerando que este lodo é descartado uma vez por mês, provavelmente os parâmetros de Pb atingiriam a legislação. Sendo assim, segundo os parâmetros analisados neste trabalho, o lodo de ETA poderia vir a ser utilizado na agricultura, desde que respeitados os prazos legais para o início do cultivo de cada cultura em solo com adição de resíduos provenientes de ETA.

8 TRABALHOS FUTUROS

Pretende-se, em um futuro próximo, ampliar o escopo de metais determinados por voltametria em lodo de ETA, buscando atingir a totalidade prevista na legislação. Além do mais, dar-se-á importância para a análise de solo e plantas a partir da aplicação do lodo no solo, em uma simulação, observando-se uma região experimental, para avaliar todos os aspectos que possibilitariam ou não o uso do lodo de ETA na agricultura. Também, avaliar-se-á outros métodos de abertura das amostras, com a utilização, por exemplo, de micro-ondas.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Marco a. P. Reali, Noções gerais de tratamento e disposição de lodos de estações de tratamento de água, Rio de Janeiro, ABES, 214p, 1999
- [2] BOTERO, Wander Gustavo et al . Caracterização de lodo gerado em estações de tratamento de água: perspectivas de aplicação agrícola. **Quím. Nova**, São Paulo , v. 32, n. 8, p. 2018-2022, 2009 .
- [3] BITTENCOURT, S.; SERRAT, B. M.; AISSE, M. M.; MARIN, L. M. K. S.; SIMÃO, C. C. Aplicação de lodos de estações de tratamento de água e de tratamento de esgoto em solo degradado. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.17, n.3, p.315-324, 2012.
- [4] Alonso E.A, M.C Mochon J.C. Sánchez M.T. Rodriguez, **Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants**, Chemosphere, 47, 765-775, 2002.
- [5] T. Yang, Hua-Jun Huang, Fa-ying LAI, Pollution Hazards of heavy metals in sewage sludge from four wastewater treatment plants in Nanchang, China, transactions of nonferrous metals of china, 27, 2249-2259, 2017
- [6] GONCALVES, Darlene et al . Voltametria de Pulso Diferencial (VPD) em estado sólido de manchas de Cromatografia de Camada Delgada (CCD): um novo método de análise para fitoativos antioxidantes. **Quím. Nova**.
- [7] Skoog, Holler, Nieman; **Princípios de Análise Instrumental**, 6ª edição, Porto Alegre: Bookman, 2009.
- [8] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: Resíduos Sólidos- Classificação. 2 eds. Rio de Janeiro: 2004. 71 p
- [9] BRASIL. (2006) **Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)**. Resolução nº 375, de 29 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília: DF.
- [10] **Norma do CFR**, título 40, capítulo 1, parte 503. Trata sobre descarte e reuso do lodo.
- [11] Parâmetros de contaminação da água. Disponível em <<https://www.freedrinkingwater.com/water-contamination>> Acessado em 17 Out. 2018.
- [12] Khan, Muhammad Amjad ; Khan, Sardar ; Khan, Anwarzeb ; Alam, Mehboobv Soil contamination with cadmium, consequences and remediation using organic

amendments. **Science of The Total Environment**, vol. 601-602 , pp. 1591-1605, 2017.

[13] **Estatísticas do metal chumbo.** Disponível em: <<http://www.dnrm.gov.br/dnrm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/4-2-chumbo>> Acessado em 17 out. 2018.

[14] MONTEIRO, S., RIBEIRO, L., FONSECA, W., TAKEUCHI, R., SANTOS, A.. Determinação de Chumbo em Águas de Abastecimento Utilizando Filmes de Bismuto Crescidos in situ Sobre Eletrodos de Pasta de Carbono. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, North America, 6, apr. 2014. Acessado em: 27 Out. 2018.

[15] Mônica Aparecida Rodrigues, Priscila Pereira Silva e Wendell Guerra, **Química Nova na Escola**, Vol. 34, Nº 3, p. 161-162, 2012

[16] ANDREAZZA, Robson et al . Biorremediação de áreas contaminadas com cobre. **Rev. de Ciências Agrárias**, Lisboa, v. 36, n. 2, p. 127-136, abr. 2013.. Acessado em 26 Out. 2018.

[17] Aleixo, Luis Manoel; **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

[18] PACHECO, W. F., et al. Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **Rev. Virtual Quim.**, Rio de Janeiro, v.4, n. 5, p. 516-537, 2013

[19] Joseph Wang,* , Jianmin Lu,Samo B. Hocevar,† and, Percio A. M. Farias‡, and Bozidar Ogorevc, Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry **Analytical Chemistry**, 72, 2000.

[20] Z. Wang, H. Z. Zhang. Electrochemical determination of lead and cadmium in rice by a disposable_bismuth/electrochemically reduced graphene/ionic liquid composite modified screen-printed electrode, **Sensors and actuators B: chemical**, 199, 7-14, 2014.

[21] Sergio L.C. Ferreira ,Laiana O.B. Silva, Fernanda A. de Santana , Mario M.S. Junior , Geraldo D. Matos , Walter N.L. dos Santos (2013), A review of reflux systems using cold finger for sample preparation in the determination of volatile elements, **Microchemical Journal** 106: 307-310

[22] Valérie Sandroni, Clare M.Msmith, Microwave digestion of sludge, soil an sediment samples for metal analysis by inductively plasma-atomic emission spectrometry, **Analytica Chimica Acta**, 468: 335-344, 2002.

[23] MILLER J.C; MILLER J.N. Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry. 6 nd. London: **Pearson Education**, 2010. 278 p.

[24] Pimentel, M. F.; Barros Neto.Calibração:Uma revisão para químicos analíticos. **Quim. Nova** 1996, 19, 268-277

[25] **Site Labsolutions.** Disponível em: <www.labsolutions.co.br/eletroquímica> Acesso em 19 Nov. 2018.

[26] **Site da Analítica Web.** Disponível em <www.loja.analiticaweb.com.br> Acesso em 19 Nov. 2018.

[27] **Site do Compras.net.** Disponível em <www.comprasnet.gov.br>. Acesso em 19 Nov. 2018.

[28] BRASIL, **Lei nº 12.305/10.** Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=636>>. Acesso em 27 de Nov. 2018.