

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

LUCAS SUCHECKI BARNET

**USO DE ELETRODO IMPRESSO MODIFICADO COM FILME DE BISMUTO NA
QUANTIFICAÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO EM FERTILIZANTES MINERAIS POR
VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO**

Porto Alegre, 2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

LUCAS SUCHECKI BARNET

**USO DE ELETRODO IMPRESSO MODIFICADO COM FILME DE BISMUTO NA
QUANTIFICAÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO EM FERTILIZANTES MINERAIS POR
VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO**

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

Dr. Jéferson Segalin
Coorientador

Porto Alegre, 2016

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a minha querida mãezinha Tereza Maria Suchecki Barnett por ter sido a representação do amor legítimo e ser a minha luz eterna, junto com a Nossa Senhora. Agradeço também a minha irmã Halina por fazer parte da minha vida, e estar presente em todos os momentos que mais precisei.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Alexandre, pela dedicação prestada na elaboração deste trabalho. Agradeço, ao meu coorientador Dr. Jéferson, pela presteza em colaborar, tanto na etapa teórica como experimental. Agradeço também a Prof^a Dr^a Jacqueline por ter me iniciado nessa área tão fascinante da química e pela sua amizade

Aos meus amigos, que levarei além das fronteiras da UFRGS, André, Gabriela, Paula, Laís, Luana, Flávia, Joice. Muito obrigado, por terem tornado estes anos melhores.

A todos meus queridos amigos e colegas do LANAGRO, em especial, Diego e Graciane. Obrigado pela paciência, apoio e amizade.

Aos meus amigos do IFRS, que levarei pra vida toda, Prof^a Claudia, Roberto e Eduarda. Obrigado pelos cafés, sushis e conversas ótimas.

Agradeço aos meus amigos do Setor de Química Analítica do IQ, em especial ao Alex, Artur, Mauro e Marcia por terem feito parte de um momento muito importante em minha vida.

Agradeço ao LANAGRO, por fornecer parte dos materiais empregados neste trabalho.

Agradeço a todos os professores, que durante o curso, transmitiram os seus ensinamentos e valores a fim de me tornar um profissional melhor. E agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

Contaminantes inorgânicos têm sido persistentemente monitorados em todo o mundo devido a sua conhecida toxicidade, mesmo que em baixas concentrações. Espécies metálicas como Cd(II) e Pb(II), são conhecidos por serem neurotóxicos, facilmente absorvidos pelo ser humano e por se acumularem no meio ambiente. No Brasil, a Instrução Normativa nº 027 de 2006, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) regulamenta o teor máximo permitido destes contaminantes (57 mg.kg^{-1} para o Cd e 1000 mg.kg^{-1} para o Pb) em fertilizantes minerais e cabe aos Laboratórios Nacionais Agropecuários (LANAGROs) prestar o suporte laboratorial para as ações de fiscalização. Atualmente o método referência é a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), entretanto, apresenta como uma das desvantagens o alto custo com a aquisição e manutenção do equipamento, a não simultaneidade de determinação da técnica, tempo maior de análise e um maior volume de resíduos gerados. No presente trabalho desenvolveu-se um método para determinação simultânea de Cd e Pb, utilizando eletrodo impresso modificado com filme de bismuto, pela técnica da voltametria de redissolução. Foram determinadas as figuras de mérito, necessárias para a validação do método, bem como foi descrito a otimização dos parâmetros voltamétricos. O método proposto apresenta como vantagem baixo custo, reduzido tempo de análise, alta sensibilidade, menor geração de resíduos e baixos limites de quantificação (Cd $10,03 \mu\text{g.L}^{-1}$ e Pb $4,57 \mu\text{g.L}^{-1}$). Com os resultados obtidos o método desenvolvido é plenamente adequado para a implantação na rotina de laboratórios de análise de fertilizantes.

Palavra-chave: contaminantes em fertilizantes, cádmio e chumbo em fertilizantes, voltametria de redissolução, eletrodo impresso, filme de bismuto.

LISTA DE ABREVIações

ASV – Voltametria de Redissolução Anódica (do inglês, *Anodic Stripping Voltammetry*)

BIFE – Eletrodo de Filme de Bismuto (do inglês, *Bismuth-film Electrode*)

CV – Ciclovoltametria

FAAS – Espectrometria de Absorção Atômica de Chama (do inglês, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*)

GF AAS – Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite (do inglês, *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*)

ICP OES – Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês, *Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry*)

IN – Instrução Normativa

LANAGRO – Laboratório Nacional Agropecuário

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.

MRC – Material de Referência Certificado

NIST - *National Institute of Standards and Technology*

SPE – Eletrodo Impresso (do inglês, *Screen-printed Electrode*)

VIM – Vocabulário Internacional de Metrologia

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Arranjo comercial do eletrodo impresso	17
Figura 2 - Ciclovoltagemograma de uma solução contendo 10 mg.L^{-1} de Cd e Pb (linha sólida) contra o branco (linha pontilhada). Velocidade de varredura $0,5 \text{ V.s}^{-1}$	22
Figura 3 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos pela adição sucessiva de diferentes concentrações de Ni, B, Zn, Mn, Fe, Co, Mo, Cu, em uma célula voltamétrica contendo $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e Pb, tempo de eletrodeposição de 100 s e potencial aplicado $-1,3 \text{ V}$	23
Figura 4 - Corrente x potencial de deposição. Solução de $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e Pb, tempo deposição 120s	24
Figura 5 - Corrente x tempo de deposição. Solução de $50 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ de Cd e Pb	25
Figura 6 - Corrente x velocidade de varredura. Solução de $50 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ de Cd e Pb ...	26
Figura 7 - Corrente x pH. Solução de $50 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ de Cd e Pb, tempo de deposição 100s, potencial de deposição $-1,3\text{V}$. Tampão de McIlvaine	27
Figura 8 - Corrente x $[\text{Bi(III)}]$. Solução de $200 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ de Cd e Pb , tempo de deposição de 60s	28
Figura 9 - Corrente de pico x concentração dos padrões de Cd e Pb, tempo de deposição de 200s	29
Figura 10 - Voltamogramas de pulso diferencial obtido pela adição sucessiva de Cd e Pb a partir das soluções padrão de trabalho - tempo de eletrodeposição de 200 s e potencial aplicado $-1,3 \text{ V}$	29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros analíticos determinados para o Cd e Pb.....	30
Tabela 2 - Resultados comparativos do teor de chumbo pelo método proposto (voltametria de redissolução, empregando eletrodo impresso modificado com filme de bismuto) e pelo método de absorção atômica com chama	31
Tabela 3 - Resultados comparativos do teor de cádmio pelo método proposto (voltametria de redissolução, empregando eletrodo impresso modificado com filme de bismuto) e pelo método de absorção atômica com chama	32
Tabela 4 - Determinação de Pb e Cd em amostras de fertilizante mineral	33
Tabela 5 - Custo comparativo de materiais e reagentes para a espectrometria de absorção atômica com chama e a voltametria de redissolução com pulso diferencial, utilizando eletrodo impresso modificado com filme de bismuto.....	34

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	9
1.1 CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM FERTILIZANTES	9
1.2 TÉCNICAS PARA DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO	9
1.2.1 Voltametria de redissolução anódica	10
1.3 ELETRODOS IMPRESSOS	12
1.4 VALIDAÇÃO DO MÉTODO	14
2. OBJETIVO	15
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3. PROPOSTA TECNOLÓGICA	16
4. METODOLOGIA	16
4.1 MATERIAIS E REAGENTES	16
4.2 PREPARO DA AMOSTRA	17
4.3 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE VALIDAÇÃO	18
4.3.1 Ciclovoltagem dos analitos cádmio e chumbo	18
4.3.2 Seletividade	18
4.3.3 Potencial de deposição	19
4.3.4 Tempo de deposição	19
4.3.5 Velocidade de Varredura	19
4.3.6 Influência do pH	19
4.3.7 Concentração de bismuto em solução	20
4.3.8 Linearidade, LD e LQ	20
4.3.9 Precisão e Exatidão	20
4.4 ANÁLISES DE AMOSTRAS COMERCIAIS DE FERTILIZANTES	21
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
5.1 CICLOVOLTAMOGRAMA DOS ANALITOS CÁDMIO E CHUMBO	21
5.2 ESTUDO DE INTERFERENTES	22
5.3 POTENCIAL DE DEPOSIÇÃO	23
5.4 TEMPO DE DEPOSIÇÃO	24
5.5 VELOCIDADE DE VARREDURA	25
5.6 INFLUÊNCIA DO PH	26
5.7 CONCENTRAÇÃO DE BISMUTO EM SOLUÇÃO	27
5.8 LINEARIDADE, LD E LQ	28
5.9 PRECISÃO E EXATIDÃO	30
5.10 ANÁLISE DAS AMOSTRAS COMERCIAIS DE FERTILIZANTES	33
6. AVALIAÇÃO DE CUSTOS	33
7. CONCLUSÃO	35
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36

1. INTRODUÇÃO

1.1 CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM FERTILIZANTES

Contaminantes inorgânicos têm sido persistentemente monitorados em todo o mundo devido a sua conhecida toxicidade, mesmo que em baixas concentrações. Espécies metálicas como Cd(II) e Pb(II), são conhecidos por serem neurotóxicos, facilmente absorvidos pelo ser humano e por se acumularem no meio ambiente (LI, M., *et al.*, 2012), sendo que fertilizantes estão entre as principais fontes de poluição ambiental por estes e outros contaminantes. Poluentes provenientes de fertilizantes podem se adicionar a alimentos ou se lixiviar para fontes de águas superficiais e subterrâneas (SMIDT, G. A., *et al.*, 2011).

O Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) é responsável por fiscalizar a produção e o comércio de fertilizantes, corretivos e inoculantes, conforme disposto na Lei nº 6.894 de 16 de dezembro de 1980, regulamentada pelo Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004. A rede de Laboratórios Nacionais Agropecuários (LANAGRO) e seus credenciados realizam as análises físico-químicas a fim de verificar se os parâmetros estabelecidos em regulamentos vigentes atendem aos critérios e aos limites legais definidos para fertilizantes.

No Brasil, o teor máximo de contaminantes inorgânicos em fertilizantes minerais é 57 mg.kg^{-1} de Cd e 1000 mg.kg^{-1} de Pb, estabelecido na Instrução Normativa (IN) nº 027/2006 do MAPA. Devido a isso, o desenvolvimento de novas metodologias para a determinação de contaminantes em fertilizantes, além do aperfeiçoamento das já existentes, é parte fundamental do processo de fiscalização agropecuária.

1.2 TÉCNICAS PARA DETERMINAÇÃO DE CÁDMIO E CHUMBO

A determinação de Cd e Pb em fertilizantes, pode ser realizada por diferentes técnicas analíticas. Leite, D. P., 2015, empregou com êxito a espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite (GF AAS), para

determinação de As, Cd, Pb, Cr e Se em fertilizante de base orgânica. Campos, M. L., *et al.*, 2005, utilizou a espectrometria de absorção atômica com atomização por chama (FAAS) para quantificar Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn em rocha fosfática. Entretanto, os métodos espectroscópicos possuem, como uma das desvantagens, o elevado custo associado com a aquisição e manutenção do equipamento, bem como o alto consumo de gases, por exemplo, Argônio e Acetileno de alta pureza.

Os métodos eletroanalíticos são baseados nas propriedades elétricas de uma solução contendo o analito de interesse. Técnicas eletroanalíticas são capazes de fornecer limites de detecção excepcionalmente baixos e um amplo conjunto de informações que descrevem e caracterizam um sistema eletroquímico, como taxa de transferência de carga interfacial, taxa de transferência de massa, a extensão de adsorção ou quimiossorção, a velocidade das reações e suas constantes de equilíbrio (HOLLER, F. J., SKOOG, D. A., CROUCH, S. R., 2009).

Estes métodos estão ganhando espaço na química analítica, frente às desvantagens dos métodos espectroscópicos, pois o custo de um potenciostato, equipamento utilizado para determinações eletroquímicas, é cerca de 3 a 10 vezes menor que o custo dos espectrômetros. Além do mais, o consumo de reagentes é consideravelmente baixo e o aparato necessário é relativamente mais simples, se comparado às outras técnicas, e por fim, os métodos eletroanalíticos apresentam uma alta sensibilidade, podendo atingir menores limites de quantificação do que outras metodologias analíticas.

1.2.1 Voltametria de redissolução anódica

A voltametria é uma técnica eletroanalítica que se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície. Esta técnica é classificada como dinâmica, pois a cela eletroquímica é operada na presença de corrente elétrica ($i > 0$) que, por sua vez, é medida em função da aplicação controlada de um potencial (HOLLER, F. J., SKOOG, D. A., CROUCH, S. R., 2009). As células eletroquímicas são constituídas, geralmente, de um sistema de 3 eletrodos: eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e o contra eletrodo. As informações sobre o analito são obtidas por meio da medição da magnitude da corrente elétrica que surge entre o eletrodo de trabalho

e o contra eletrodo (também chamado de eletrodo auxiliar) ao se aplicar uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência.

Na superfície do eletrodo trabalho é onde ocorrem as reações de oxi-redução. Nesse intuito, o eletrodo de gota de mercúrio foi e ainda é muito utilizado. Porém, devido à alta toxicidade, houve uma evolução substancial no desenvolvimento de eletrodos metálicos puros e ligas, materiais compósitos e pastas. Atualmente, diferentes materiais como nanoestruturas de ouro (VIDOTTI, M., *et al.*, 2011) e filmes de bismuto (KOKKINOS C., ECONOMOU A., 2008) são utilizados na modificação do eletrodo de trabalho, visando melhorias em sensibilidade, seletividade, estabilidade, entre características desejadas.

Com relação ao eletrodo de referência, ele é, geralmente, constituído de calomelano saturado ou prata-cloreto de prata e tem a função de manter o potencial constante durante o experimento. Já o contra eletrodo, frequentemente confeccionado de platina ou carbono, tem a função de permitir o transporte da corrente entre a fonte de tensão e o eletrodo de trabalho através da solução de estudo (HOLLER, F. J., SKOOG, D. A., CROUCH, S. R., 2009).

Tendo vista que o contato elétrico entre os eletrodos se dá em solução, é necessária uma adequada condutividade elétrica do meio, por isto, são adicionados sais inertes (comumente denominados como eletrólito-suporte) com concentração de 50-100 vezes maior que a concentração do analito de estudo. Tais sais, além de assegurarem a condutividade, também contribuem para manter constante a força iônica do meio e para controlar o pH quando os sais são combinados visando obtenção de sistemas tamponados (PACHECO, W. F., *et al.*, 2013).

O registro da corrente em função da aplicação de um potencial é denominado voltamograma. A magnitude da corrente, obtida pela transferência de elétrons durante um processo de oxi-redução, pode ser relacionada com a quantidade de analito presente na cela eletroquímica.

O potencial aplicado no eletrodo de trabalho atua como a força motriz para a reação eletroquímica. É o potencial controlado que possibilita a espécie presente na solução ser oxidada ou reduzida na superfície do eletrodo. Na medida em que o potencial se torna mais negativo, o eletrodo se torna uma fonte de elétrons favorecendo a redução das espécies na interface solução-eletrodo. No caso de um potencial mais positivo, a oxidação das espécies será favorecida. Por esta razão,

quando se faz uma varredura de potencial no sentido positivo, convencionou-se usar a denominação de varredura *anódica* (registrando-se a corrente anódica), enquanto que uma varredura de potencial no sentido negativo é a varredura *catódica* (registrando-se a corrente catódica).

Na voltametria de redissolução, o analito é inicialmente eletrodepositado na superfície do eletrodo de trabalho, aplicando-se um potencial controlado, sob um tempo determinado. Após o processo de deposição de uma pequena fração do metal na superfície do eletrodo, aquele, é “redissolvido” (do inglês *stripping*) para a solução em um potencial específico do metal em questão. A corrente elétrica surge quando o potencial aplicado atinge um valor tal que permita que a reação de oxirredução do analito aconteça. Essa corrente elétrica é proporcional à quantidade das espécies que reagem, então, pode-se fazer uso desse fenômeno do ponto de vista analítico quantitativo. Utilizando padrões de diferentes concentrações conhecidas, podemos medir a corrente de cada um deles e realizar uma curva de calibração, descobrindo assim, a concentração do analito.

A etapa de eletrodeposição é uma pré-concentração eletroquímica do analito, isto é, a concentração do analito na superfície do eletrodo de trabalho é muito maior do que a sua concentração no seio da solução. Como resultado da etapa de pré-concentração empregada em métodos de redissolução, obtém-se o mais baixo limite de detecção de todos os processos voltamétricos (HOLLER, F. J., SKOOG, D. A., CROUCH, S. R., 2009).

Em um método de redissolução anódico, o eletrodo de trabalho se comporta como um cátodo durante a etapa de eletrodeposição e como um ânodo na etapa de redissolução, com o analito sendo reoxidado para sua forma original ou outro estado de oxidação maior.

1.3 ELETRODOS IMPRESSOS

O eletrodo impresso (do inglês *screen-printed electrode* (SPE)) é um dispositivo eletroquímico que combina o arranjo de 3 eletrodos (eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e contra-eletrodo) em uma única plataforma. Esta disposição faz com que a superfície do eletrodo de trabalho seja facilmente modificável, devido à simplicidade do sistema.

Existem eletrodos impressos comerciais de diferentes formatos e configurações. Eles podem ter a superfície de trabalho modificada de acordo com o fim pretendido. Por exemplo, a modificação com nanopartículas de ouro e prata e fixação de enzimas traz como consequência a aplicação em análises *in situ* e o alcance de excelente sensibilidade e limites de detecção (LI, M., *et al.*, 2012).

Além do mais, o uso de eletrodos impressos apresenta uma série de vantagens em relação ao arranjo clássico de eletrodos, como a simplicidade de limpeza, baixo efeito de memória, associado ao baixo custo, alta sensibilidade, boa reprodutibilidade e possibilidade de portabilidade (GARRIDO J. B, MARTINEZ, M. J. A., 2016).

Na literatura científica, existem trabalhos mostrando a aplicação destes dispositivos para determinação de inúmeras espécies, como compostos fenólicos, pesticidas, herbicidas, resíduos de antibióticos, e também contaminantes inorgânicos (LI, M., *et al.*, 2012).

A modificação da superfície do eletrodo de trabalho é realizada a fim de aumentar a sensibilidade e buscar limites de detecção cada vez menores, pois há um aumento da relação superfície/volume do eletrodo de trabalho, o que favorece as reações eletroquímicas entre o substrato e o analito.

Comumente, utilizava-se filme de mercúrio para modificação da superfície, pois o mesmo possui uma ampla janela em potenciais negativos, fundamental para determinação de metais. Entretanto, devido à conhecida toxicidade do mercúrio e a busca por métodos que sejam ambientalmente menos prejudiciais e mais seguros, surgiram alternativas como o eletrodo de filme de bismuto (do inglês *bismuth-film electrodes* (BIFEs) (WANG J., *et al.*, 2000).

O emprego do filme de bismuto na quantificação de cádmio e chumbo promove uma melhor separação entre os picos destes metais, haja vista a capacidade do bismuto em formar diferentes ligas com ambos os elementos na voltametria de redissolução anódica. O referido filme também promove um aumento expressivo na sensibilidade do método e desnecessidade de purga do oxigênio dissolvido em solução, pois há um deslocamento da janela voltamétrica para potenciais mais negativos (ECONOMOU A., CHARALAMBOU A., 2005).

Jost C. L. *et al.*, 2016, empregaram o método de geração *ex situ* do filme de bismuto em que é realizada a eletrodeposição do filme de bismuto utilizando-se um

eletrodo de carbono vítreo, a partir de uma solução de Bi(III) de 200 mg.L⁻¹. Esta técnica de geração do filme é realizada na etapa anterior da quantificação dos analitos.

No método *in situ* para geração do filme de bismuto, a eletrodeposição do filme é realizada simultaneamente em um sistema contendo Bi(III) e os analitos a serem determinados. Isso elimina uma etapa adicional do procedimento e também minimiza as chances de contaminação por uma fonte externa (KEFALA G., *et al.*, 2003).

1.4 VALIDAÇÃO DO MÉTODO

Segundo o Vocabulário Internacional de Metrologia (VIM), 2012, na validação, verifica-se se os requisitos especificados são adequados para o uso pretendido.

Na otimização do procedimento analítico é feito um estudo dos efeitos dos diversos fatores experimentais que podem afetar o resultado analítico, procurando-se estabelecer as condições experimentais que produzam um resultado com exatidão e precisão adequados ao propósito de uso do resultado analítico (MAPA DO BRASIL, 2015).

Os parâmetros de validação (ou figuras de mérito) devem estar claramente declarados no procedimento documentado e incluir, quando aplicável: Seletividade, linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, precisão, exatidão/recuperação (INMETRO, 2011).

Seletividade é a propriedade de um sistema de medição, utilizado com um procedimento de medição especificado, segundo a qual o sistema fornece valores medidos para um ou vários mensurandos, tais que os valores de cada mensurando sejam independentes uns dos outros ou de outras grandezas associadas ao fenômeno, corpo ou substância em estudo (VIM, 2012).

Linearidade é a habilidade de um método analítico em produzir resultados que sejam diretamente proporcionais à concentração do analito em amostras, em uma dada faixa de concentração, e a faixa de trabalho compreende as concentrações em que a linearidade for atingida, definindo-se, assim, a curva de calibração correspondente (INMETRO, 2011).

Limite de detecção (LD) é a menor quantidade de um analito que pode ser detectado em uma amostra, mas não necessariamente quantificado como um valor exato. (INMETRO, 2011)

Limite de quantificação (LQ) é a menor quantidade de um analito que pode ser quantitativamente determinada em uma amostra com adequada precisão e exatidão. Na prática, corresponde, normalmente, ao padrão de calibração de menor concentração (INMETRO, 2011).

Precisão é o grau de concordância entre indicações ou valores medidos, obtidos por medições repetidas, no mesmo objeto ou em objetos similares, sob condições especificadas (VIM, 2012).

Exatidão é o grau de concordância entre um valor medido e um valor verdadeiro de um mensurando (VIM, 2012).

2. OBJETIVO

Este trabalho visa o desenvolvimento de uma metodologia para determinação simultânea de Cd e Pb em fertilizante mineral, utilizando eletrodo impresso modificado com filme de bismuto e empregando a técnica da voltametria de redissolução.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realização da otimização do método voltamétrico, com determinação dos seguintes parâmetros: potencial de deposição, velocidade de varredura, tempo de deposição, influência do pH, concentração da solução geradora do filme de bismuto.
- Avaliação das figuras de mérito: seletividade, linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, precisão, exatidão, inerentes ao processo de validação da metodologia.
- Comparação do método proposto com a técnica de espectrometria de absorção atômica com chama (método de referência).

3. PROPOSTA TECNOLÓGICA

Este trabalho traz como proposta tecnológica o desenvolvimento de uma metodologia rápida, de baixo custo, alta sensibilidade e menor geração de resíduos, para determinação simultânea de Cd e Pb em fertilizantes minerais.

Os resultados deste trabalho poderão ser utilizados para implantação da metodologia no laboratório de análise de fertilizantes do LANAGRO/RS, ou como base para outros laboratórios de controle de qualidade nas indústrias de fertilizantes.

4. METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS E REAGENTES

No presente trabalho, utilizaram-se as técnicas de voltametria de redissolução anódica (ASV), com pulso diferencial e espectrometria de absorção atômica com chama.

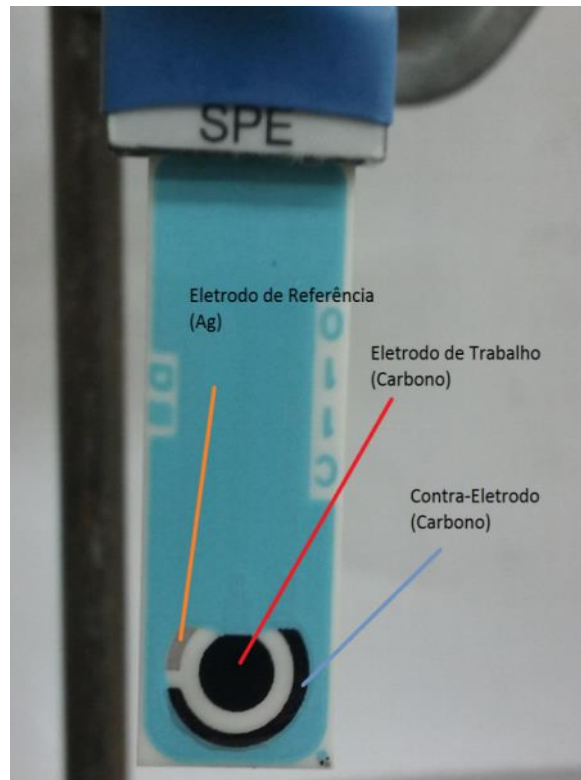
Para a obtenção dos voltamogramas, usou-se um potenciostato (Autolab, Metrohm) e eletrodos impressos (Dropsens), contendo eletrodo de trabalho de carbono com 4 mm de diâmetro, eletrodo de referência de prata e eletrodo auxiliar de carbono (Fig. 1). Reagentes de grau analítico e água purificada de resistividade $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ (Milli-Q) foram usados para o preparo da solução tampão e da solução de nitrato básico de Bismuto (Merck) para a formação de filme de bismuto.

O método da adição de padrão foi utilizado para a curva de calibração voltamétrica, através da adição de volumes constantes de padrões de Cd e Pb que foram preparados a partir de soluções estoque de $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (Sigma-Aldrich).

Para determinação de cádmio e chumbo por espectrometria de absorção atômica com chama, utilizou-se o espectrômetro de absorção atômica (AAAnalyst 200, Perkin Elmer), lâmpada de cátodo oco para o cádmio no $\lambda = 228,80 \text{ nm}$ e fenda 2,7/1,35 mm; lâmpada de cátodo oco para o chumbo no $\lambda = 283,31 \text{ nm}$ e fenda 2,7/1,05 mm.

O método da curva de calibração externa foi utilizado para calibração espectrométrica através de soluções de diferentes concentração de Cd e Pb que foram preparadas a partir de soluções estoque de $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (Sigma-Aldrich).

Figura 1 - Arranjo comercial do eletrodo impresso



4.2 PREPARO DA AMOSTRA

Os ensaios foram realizados em material de referência certificado de fertilizante (MRC NIST 695) e em fertilizantes comerciais. A etapa de abertura das amostras foi realizada por via úmida com ácido clorídrico, conforme IN MAPA/SDA nº 03/2015.

A extração consiste em tomar em torno de 1g de amostra, previamente moída e passada pela peneira de 0,425 mm, adicionar cerca de 10 mL de ácido clorídrico concentrado e levar para a chapa de aquecimento até quase a secura. Após esta etapa, adicionar aproximadamente 20 mL de uma solução de HCl 1+5 (uma parte de HCl concentrado mais cinco partes de água) e ferver por 10 minutos. Transcorrido este tempo, aguardar o resfriamento do extraído e transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 100 mL, completando o volume com água.

4.3 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE VALIDAÇÃO

É fundamental a realização da etapa de otimização do método antes de determinar as figuras de mérito. Na etapa de otimização é feito um estudo dos efeitos dos diversos fatores experimentais que podem afetar o resultado analítico. Para o método voltamétrico, empregado neste trabalho, estudou-se a influência das variáveis: potencial de deposição, tempo de deposição, velocidade de varredura, pH e a concentração da solução geradora do filme de bismuto.

4.3.1 Ciclovoltamograma dos analitos cádmio e chumbo

A fim de se conhecer previamente o comportamento voltamétrico do sistema contendo os analitos cádmio e chumbo em solução, realizou-se uma ciclovoltametria (CV), em uma janela de potencial de -1,2 V a 0 V, empregando-se uma velocidade de varredura de $0,5 \text{ V.s}^{-1}$, na célula contendo 10 mg.L^{-1} de Cd e Pb. Também foi obtido ciclovoltamograma de uma solução contendo apenas tampão, na ausência dos analitos (branco).

4.3.2 Seletividade

O estudo da seletividade do método voltamétrico em questão, foi realizado em uma célula contendo $50 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ de Cd e Pb em meio tamponado pH 4,6, e outros parâmetros constantes (potencial de deposição, tempo de deposição, velocidade de varredura), onde adicionou-se diferentes concentrações das espécies: zinco, manganês, ferro, cobalto, molibdênio, cobre, níquel, boro, micronutrientes comumente encontrados em fertilizantes minerais.

Para isto, realizou-se diluições a partir de soluções padrão de 1000 mg.L^{-1} . As concentrações utilizadas nos testes foram 250, 500 e $1000 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$, considerando o teor geralmente encontrado destas espécies em fertilizantes.

4.3.3 Potencial de deposição

A fim de definir o melhor potencial de deposição dos metais em questão, em uma célula voltamétrica de 22 mL, contendo $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ de Cd e Pb em meio tamponado pH 4,6, realizou-se o estudo de potenciais de deposição empregando o potencial de -1,00 V a -1,40 V, em incrementos de -0,05 V, mantendo os outros parâmetros constantes (tempo de deposição e velocidade de varredura).

4.3.4 Tempo de deposição

Em um sistema análogo da determinação do potencial de deposição, contendo $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ de Cd e Pb em meio tamponado pH 4,6, realizou-se o estudo do tempo de deposição, mantendo-se os outros parâmetros constantes (potencial de deposição e velocidade de varredura). Para isto, variou-se o tempo de deposição de 10 a 400 segundos, com incrementos de 10 s até 100 s; incrementos de 20 s até 200 s e incrementos de 50 s até 400 s, e mediu-se a corrente de pico.

4.3.5 Velocidade de Varredura

Em um sistema, contendo $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ de Cd e Pb em meio tamponado pH 4,6, realizou-se o estudo da velocidade de varredura, mantendo-se os outros parâmetros constantes (potencial de deposição e tempo de deposição). A faixa estudada compreendeu de 0,01 a 0,1 V.s^{-1} , em incrementos de 0,01 V.s^{-1} , medindo-se a corrente de pico em cada velocidade.

4.3.6 Influência do pH

A fim de determinar a melhor condição de pH do meio, em uma célula contendo $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ de Cd e Pb, mantendo-se os outros parâmetros constantes (potencial de deposição, tempo de deposição e velocidade de varredura), realizou-se a medida da corrente de pico em soluções tampão de diferentes pH na presença dos

analitos. O tampão utilizado foi de *McIlvaine* (Hidrogenofosfato de Sódio/Ácido Cítrico). E a faixa testada: pH 2; pH 3; pH 4; pH 4,6; pH 5; pH 6; pH 7; pH 8.

4.3.7 Concentração de bismuto em solução

Realizou-se o estudo da concentração de Bi(III) – solução geradora do filme de bismuto - em uma célula voltamétrica de 22 mL, contendo $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ de Cd e Pb em meio tamponado pH 4,6, mantendo-se os outros parâmetros constantes (potencial de deposição, velocidade de varredura e tempo de deposição). Testou-se as seguintes concentrações de Bi(III) na célula: 0 (sem adição de Bi(III)); $200 \mu\text{g.L}^{-1}$; $500 \mu\text{g.L}^{-1}$; $750 \mu\text{g.L}^{-1}$; $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$; $1250 \mu\text{g.L}^{-1}$; $1500 \mu\text{g.L}^{-1}$; $1750 \mu\text{g.L}^{-1}$; $2000 \mu\text{g.L}^{-1}$; $2250 \mu\text{g.L}^{-1}$ e $2500 \mu\text{g.L}^{-1}$, medindo-se a corrente de pico gerada, para cada concentração.

4.3.8 Linearidade, LD e LQ

A avaliação da linearidade, foi realizada adicionando-se alíquotas crescentes dos padrões de Cd e Pb em uma célula voltamétrica, medindo-se a corrente de pico para cada um dos analitos. O potencial de deposição utilizado foi de $-1,3 \text{ V}$, tempo de deposição de 200 s e velocidade de varredura de $0,07 \text{ V.s}^{-1}$. Realizou-se as medidas de cada ponto da curva analítica em triplicata.

A faixa de trabalho avaliada para o Cd e Pb compreendeu a concentração de 10 a $90 \mu\text{g.L}^{-1}$, em incremento de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$.

4.3.9 Precisão e Exatidão

Na avaliação da precisão e exatidão foram realizados ensaios em quintuplicata no Material de Referência Certificado (MRC) - NIST 695 por dois métodos: o de referência (espectrometria de absorção atômica com chama) e pelo método proposto neste trabalho (voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial, empregando eletrodo impresso modificado com filme de bismuto).

Procedeu-se a extração do MRC, conforme etapas descritas no item 4.2, e empregando a voltametria, pelo método da adição de padrão, adicionou-se incrementos dos padrões de Cd e Pb, considerando a faixa linear, determinada anteriormente, em uma célula voltamétrica de 22 mL contendo o tampão pH 4,6; $1750 \mu\text{g.L}^{-1}$ de Bi(III) e o MRC.

A determinação do Cd e Pb por absorção atômica com chama foi realizada com curva de calibração externa, na faixa linear recomendada pelo equipamento, e as concentrações dos padrões utilizados foram de 1 a 5 mg.L^{-1} para o Pb e de 1 e 3 mg.L^{-1} para o Cd.

A avaliação dos resultados foi realizada empregando-se os testes estatísticos: teste F (Fischer-Snedecor) e o teste *t* de Student.

4.4 ANÁLISES DE AMOSTRAS COMERCIAIS DE FERTILIZANTES

Após determinados os parâmetros de validação, determinou-se o teor de Cd e Pb em 5 amostras de fertilizante mineral, selecionadas no Laboratório de Análises de Fertilizantes e Corretivos (LAFC) do LANAGRO/RS.

Procedeu-se a etapa de preparo de amostra, conforme o item 4.2, e realizou-se a curva de calibração pelo método da adição de padrão, empregando a voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial e eletrodo impresso modificado com filme de bismuto. A determinação de Cd e Pb em cada uma das amostras foi realizada em duplicata.

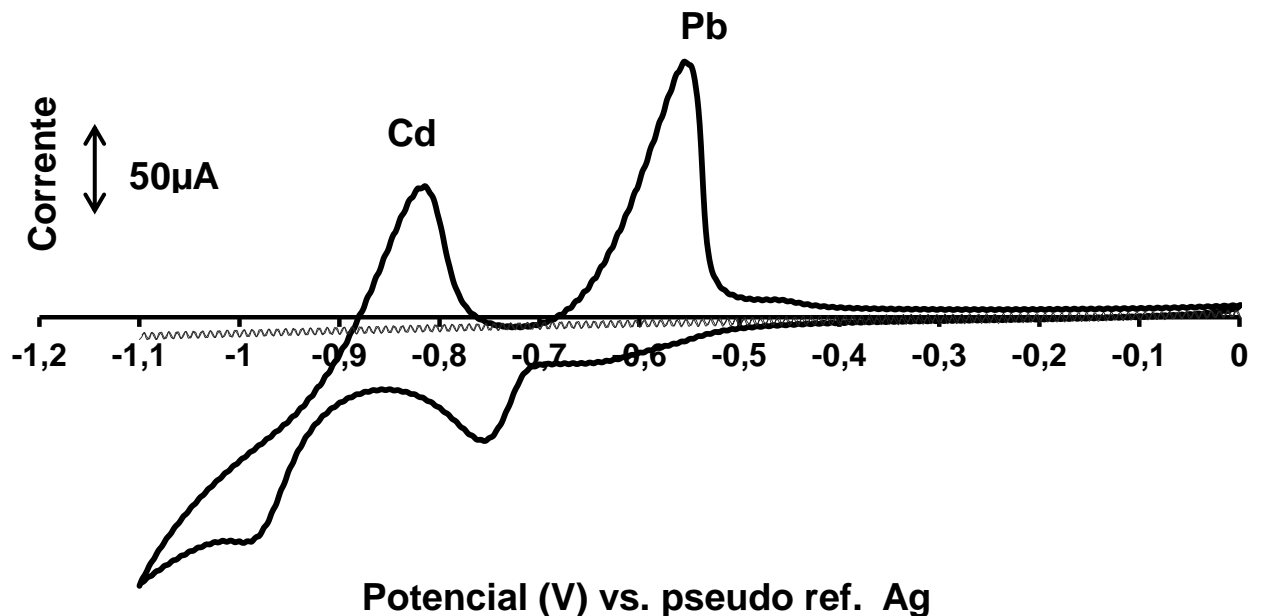
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CICLOVOLTAMOGRAMA DOS ANALITOS CÁDMIO E CHUMBO

Na Figura 2, são apresentados os ciclovoltamogramas do sistema contendo 10 mg.L^{-1} de Cd e Pb (linha sólida) e do branco (linha pontilhada). É possível observar os picos de oxidação bem resolvidos do cádmio e chumbo. A ciclovoltametria é uma técnica pouco sensível para metais se comparada à voltametria de redissolução com pulso diferencial. Entretanto, ela é usada amplamente como etapa preliminar para iniciar os estudos de sistemas redox.

Os picos característicos do Cd e Pb foram identificados ao adicionarmos alíquotas da solução padrão de cada um dos metais e verificou-se o incremento de corrente no pico em questão a partir da linha-base.

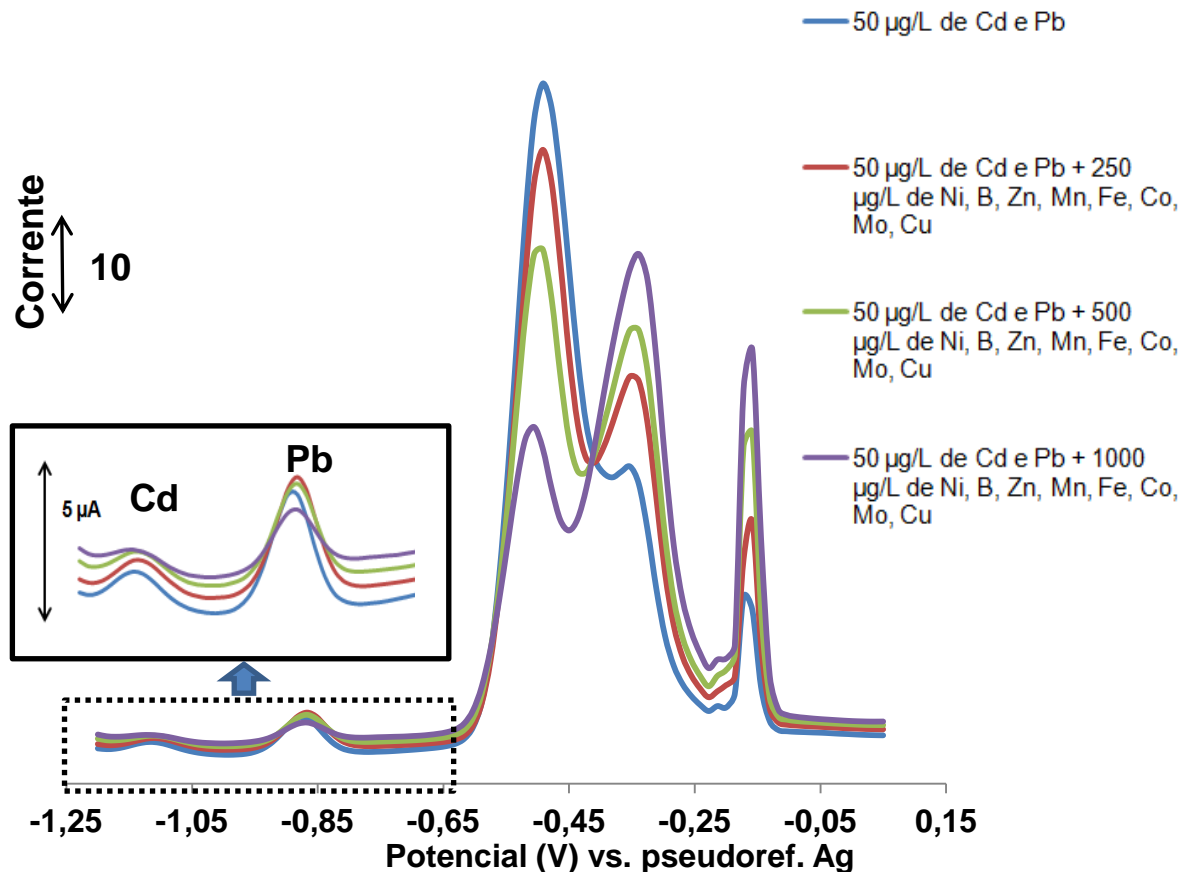
Figura 2 - Ciclovoltagem de uma solução contendo 10 mg.L^{-1} de Cd e Pb (linha sólida) contra o branco (linha pontilhada). Velocidade de varredura $0,5 \text{ V.s}^{-1}$



5.2 ESTUDO DE INTERFERENTES

Na Figura 3, são apresentados os voltamogramas de pulso diferencial, obtidos em uma célula voltamétrica contendo $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ de Cd e Pb, nas concentrações de 250, 500 e $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$ dos elementos zinco, manganês, ferro, cobalto, molibdênio, cobre, níquel e boro. Observando-se a região ampliada do voltamograma na janela de potenciais para o Cd e Pb é possível verificar que na presença de outras espécies não houve sobreposição de sinais por outros elementos, na região do voltamograma do Cd e Pb, na faixa de concentração analisada.

Figura 3 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos pela adição sucessiva de diferentes concentrações de Ni, B, Zn, Mn, Fe, Co, Mo, Cu, em uma célula voltamétrica contendo $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e Pb, tempo de eletrodeposição de 100 s e potencial aplicado $-1,3 \text{ V}$



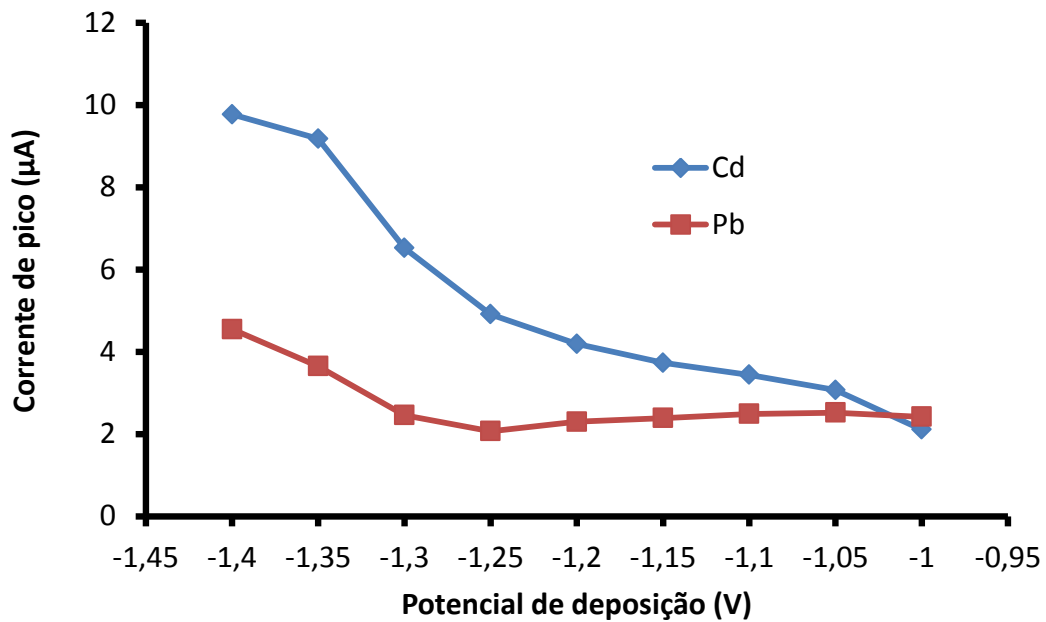
5.3 POTENCIAL DE DEPOSIÇÃO

Ao traçarmos um gráfico relacionando a corrente de pico em função do potencial de deposição (Fig. 4), podemos observar, ao analisar a figura da direita para esquerda, que a partir de $-1,25 \text{ V}$ há um acréscimo na corrente à medida que empregamos potenciais mais negativos, atingindo o maior valor de corrente em $-1,4 \text{ V}$. Os metais tendem a se reduzir mais facilmente quanto mais negativo o potencial aplicado, aumentando a pré-concentração dos mesmos na superfície do eletrodo de trabalho, o que gera, por conseguinte, um sinal maior na etapa da redissolução.

No presente trabalho, definiu-se como melhor potencial de deposição para validação o potencial de deposição $-1,30 \text{ V}$. O motivo para isso foi a observação

que, em potenciais mais negativos que este, inicia-se a reação de redução de íons hidrogênio presentes na solução.

Figura 4 - Corrente x potencial de deposição. Solução de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e Pb, tempo deposição 120s

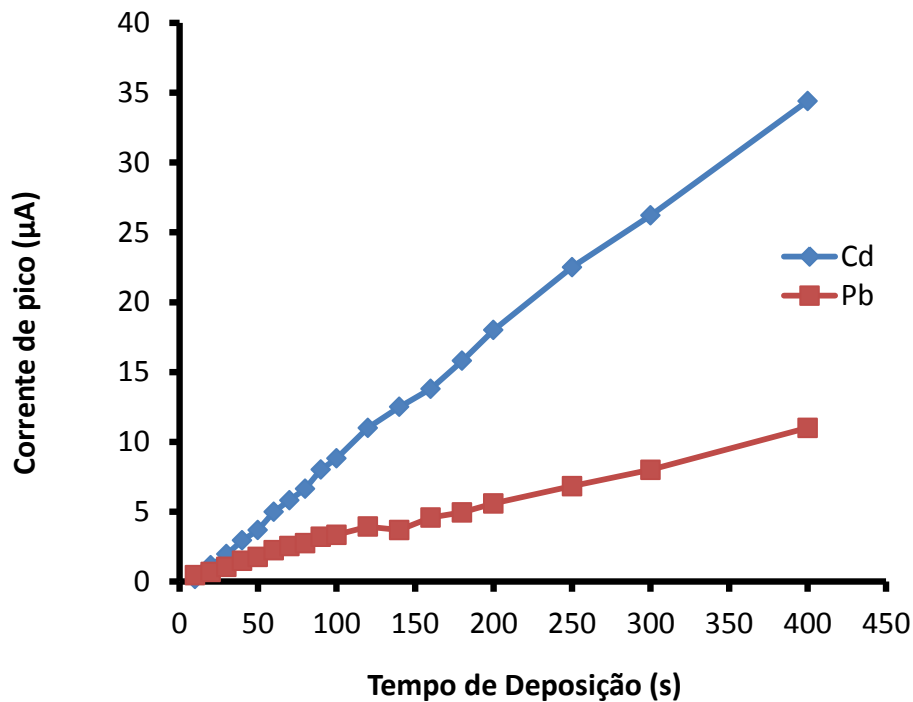


5.4 TEMPO DE DEPOSIÇÃO

Ao traçarmos um gráfico relacionando a corrente de pico em função do tempo de deposição (Fig. 5), podemos observar um comportamento praticamente linear, ou seja, à medida que aumentamos o tempo de deposição, temos uma resposta maior em corrente, para ambos os analitos.

Em consequência disso, o tempo de deposição será escolhido de acordo com a sensibilidade requerida, por exemplo, se em uma determinada amostra tivermos concentrações muito baixas de Cd e Pb, podemos aumentar o tempo de deposição a fim de melhorar a sensibilidade do método. Em contrapartida, o tempo de análise também aumentará, diminuindo a frequência analítica.

Figura 5 - Corrente x tempo de deposição. Solução de $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ de Cd e Pb

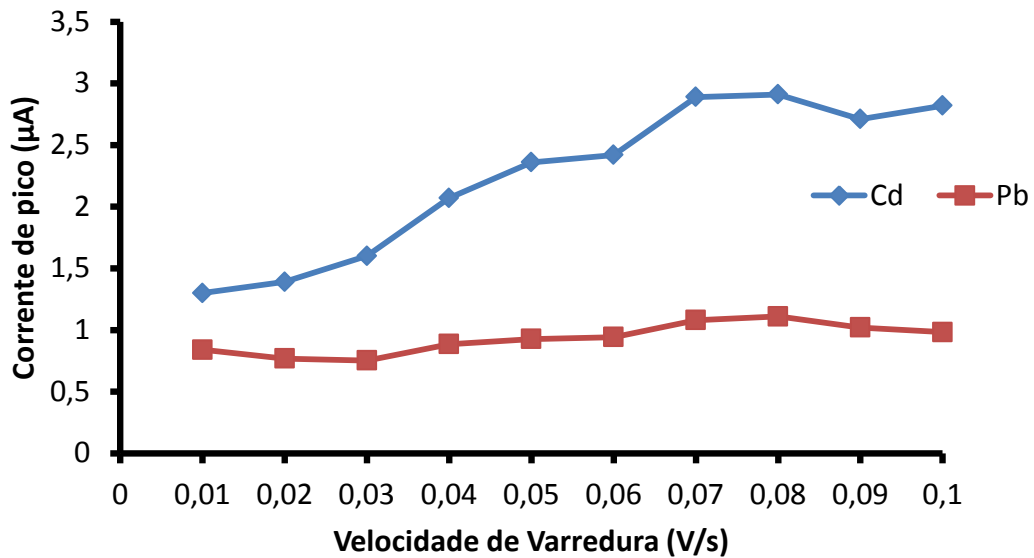


5.5 VELOCIDADE DE VARREDURA

Ao traçarmos um gráfico relacionando a corrente de pico em função da velocidade de varredura (Fig. 6), podemos observar para o Pb, que a variação da velocidade de varredura não influencia significativamente a corrente de pico. Já para o Cd, há um acréscimo da corrente para velocidades de varredura maiores, sendo o máximo registrado em $0,07 \text{ V.s}^{-1}$.

Em velocidades maiores que $0,1 \text{ V.s}^{-1}$, não apresentado na Figura 6, para este sistema, observamos que os picos do Cd e Pb gerados na etapa da redissolução perdem resolução, o que pode comprometer a integração do sinal.

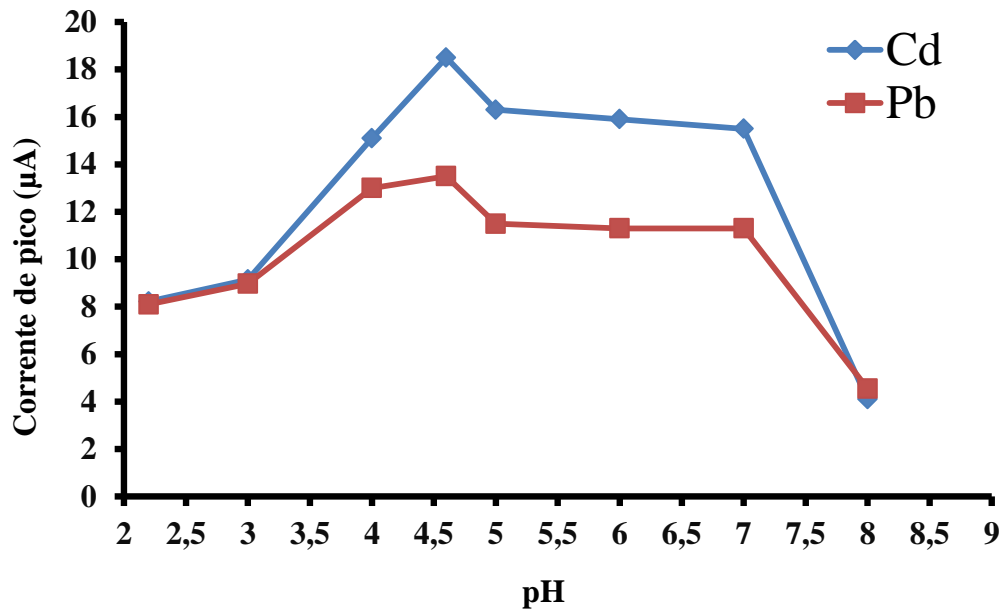
Figura 6 - Corrente x velocidade de varredura. Solução de $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ de Cd e Pb.



5.6 INFLUÊNCIA DO pH

Na Figura 7, está representado o gráfico relacionando a corrente de pico em função do pH. Podemos observar que o máximo da corrente de pico ocorre em pH 4,6 para ambos os analitos. Em $\text{pH} > 7$, ocorre uma abrupta queda na corrente. Isto se deve, possivelmente, a hidrólise do bismuto. Além do mais, como foi discutido anteriormente, a modificação do eletrodo impresso com filme de bismuto aumenta significativamente o sinal para ambos os analitos. Portanto, se utilizarmos este sistema em pH básico, estaremos removendo o filme, e, por consequência, reduzindo a sensibilidade do método. Logo, a melhor condição de pH para o sistema de estudo é pH 4,6. Entretanto, a utilização da faixa compreendida entre pH 4 e pH 5, não mostra uma queda significativa na corrente de pico para os analitos, podendo ser utilizada caso haja falha no tamponamento da solução, demonstrando uma certa robustez do método com relação ao pH.

Figura 7 - Corrente x pH. Solução de $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ de Cd e Pb, tempo de deposição 100s, potencial de deposição -1,3V. Tampão de Mcilvaine

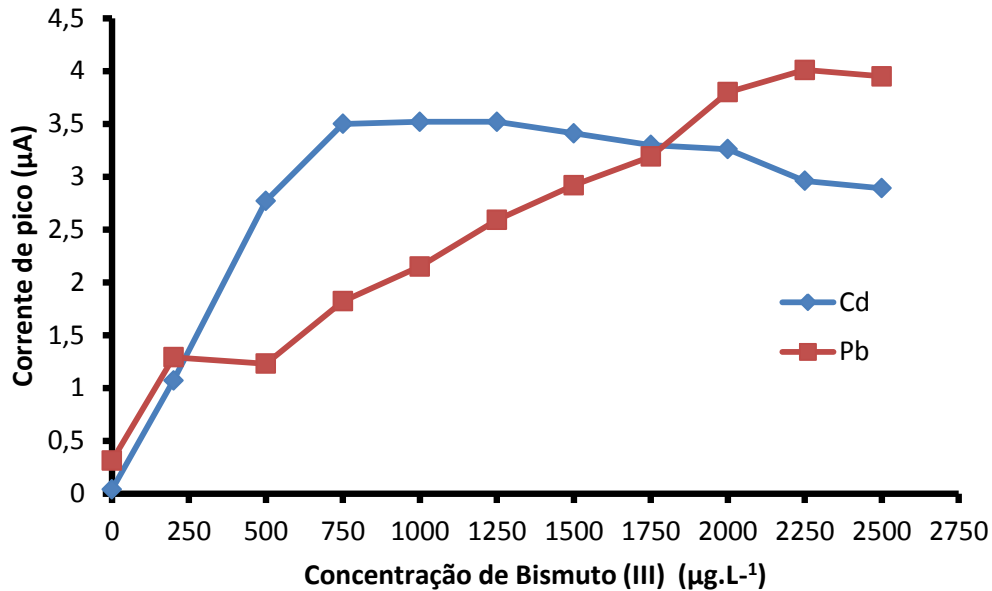


5.7 CONCENTRAÇÃO DE BISMUTO EM SOLUÇÃO

Ao traçarmos um gráfico relacionando a corrente de pico em função da concentração de Bi(III) em solução (Fig. 8), podemos observar que no ponto onde não há bismuto ($0 \mu\text{g.L}^{-1}$ de Bi(III)), surgiu a menor corrente de pico. Contudo, à medida que aumentamos a concentração de bismuto a corrente de pico também aumenta para o Cd e Pb até atingir a concentração ótima de $1750 \mu\text{g.L}^{-1}$ para ambos os analitos. A partir deste ponto, para Cd há redução de sinal e para o Pb acréscimo. Entretanto, como os determinamos simultaneamente, definimos o parâmetro de concentração de Bi(III) de $1750 \mu\text{g.L}^{-1}$ adequado para os dois analitos.

A modificação *in situ* do eletrodo impresso com filme de Bi faz com que haja um aumento três vezes maior no sinal de corrente se comparado com o eletrodo impresso não modificado, o que influencia diretamente na sensibilidade de detecção do método.

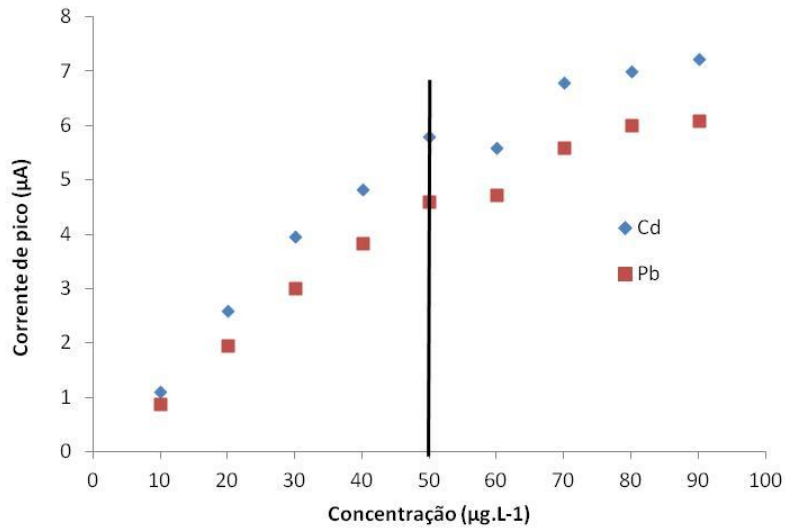
Figura 8 - Corrente x [Bi(III)]. Solução de 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de Cd e Pb , tempo de deposição de 60s



5.8 LINEARIDADE, LD E LQ

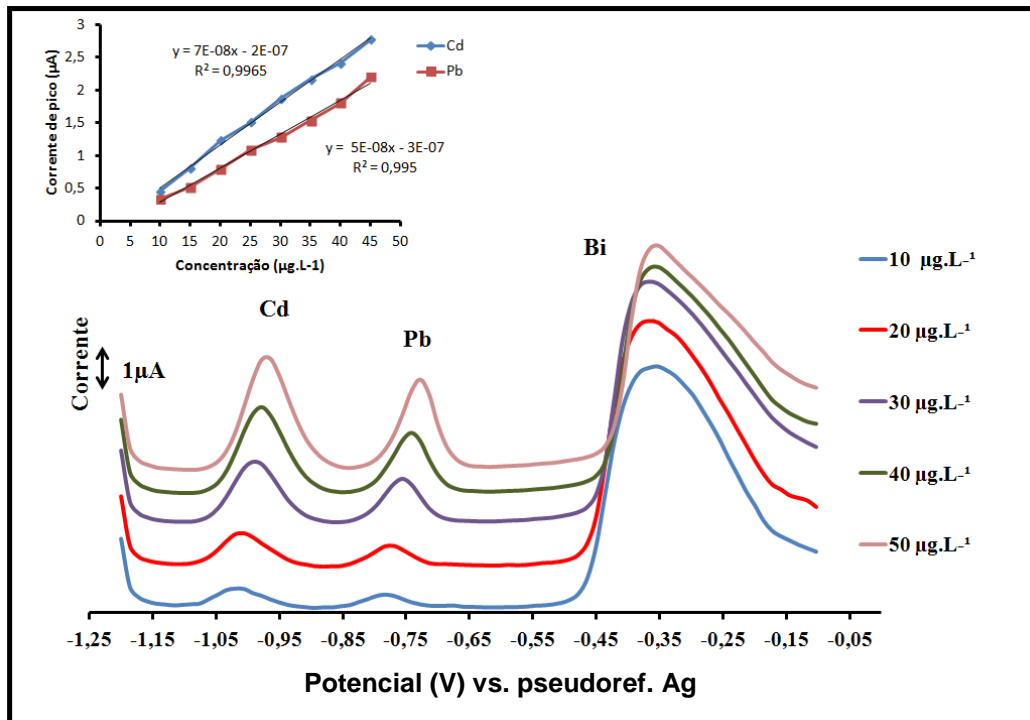
Ao traçarmos um gráfico relacionando a corrente de pico em função da concentração dos analitos (Fig. 9), podemos observar que para o Cd e Pb, o sistema apresenta linearidade na faixa de concentração de 10 a 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$, com um coeficiente de correlação linear (r) e determinação (r^2) de 0,9982 e 0,9965 para Cd e de 0,9975 e 0,9950 para Pb, respectivamente. A partir de 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$, a corrente de pico gerada não responde linearmente ao incremento de concentração, devido a uma saturação da superfície do eletrodo de trabalho.

Figura 9 - Corrente de pico x concentração dos padrões de Cd e Pb, tempo de deposição de 200s



Na Figura 10, podemos observar os voltamogramas para o Cd e Pb, sendo apresentada a curva de regressão linear e o coeficiente de determinação para ambos.

Figura 10 - Voltamogramas de pulso diferencial obtido pela adição sucessiva de Cd e Pb a partir das soluções padrão de trabalho - tempo de eletrodeposição de 200 s e potencial aplicado -1,3 V



Determinada a faixa de trabalho de 10 a 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$ para ambos os analitos, realizou-se a curva de calibração em triplicata para o Cd e Pb.

O LD e o LQ podem ser estimados conforme as equações (MILLER, J.C; MILLER, J.N, 2010):

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

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

Sendo a variável “s” o desvio padrão do intercepto e a variável “m” a média das inclinações da reta para um $n = 3$.

Os parâmetros analíticos e o valor do LD e LQ para os analitos estão expressos na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros analíticos determinados para o Cd e Pb

Parâmetro analítico	Cádmio	Chumbo
Potencial de pico (V)	-0,95	-0,67
Coefficiente de determinação (R^2)	0,9965	0,9950
Inclinação da reta ($\mu\text{A.L. } \mu\text{g}^{-1}$)	0,0514	0,0689
Desvio padrão da inclinação ($\mu\text{A.L. } \mu\text{g}^{-1}$)	0,00815	0,0121
Intercepto (μA)	0,176	0,331
Desvio padrão do intercepto (μA)	0,0515	0,0315
LD ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	3,01	1,37
LQ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	10,03	4,57

5.9 PRECISÃO E EXATIDÃO

Na Tabela 2, estão apresentados os resultados do teor de chumbo no MRC, obtido pelos dois métodos. O coeficiente de variação (CV) é calculado como a razão do desvio padrão das replicatas pela média, multiplicado por 100. Observando-se o coeficiente de variação por ambos os métodos, podemos considerar o método de voltametria por redissolução apresenta uma precisão adequada, considerando um critério de aceitação de $CV < 10\%$, haja vista a baixa magnitude de concentração de chumbo no MRC.

Para considerar os resultados do método proposto equivalente aos resultados do método de referência, realizamos primeiramente o teste de *Grubbs*, a fim de verificar a existência de algum valor *outlier*, sendo então, verificado pelo teste, com nível de significância alfa = 0.01, ausência de *outlier*. Em seguida, realizou-se o teste F (Fischer-Snedecor) para mostrar que a precisão (mensurada pela variância) dos resultados obtidos pelos dois métodos são estatisticamente equivalentes (MILLER J.C; MILLER J.N, 2010). Então, utilizando a ferramenta de Análise de Dados do Microsoft Office Excel[®] - Teste F, nas replicatas apresentadas na Tabela 2, o valor de $F_{\text{calculado}} = 2,67$ é menor que o valor do $F_{\text{crítico}} = 6,39$, considerando-se 4 graus de liberdade e um nível de confiança de 95%. Isto significa que as variâncias entre os dois métodos podem ser consideradas equivalentes. A partir desta informação, foi possível aplicar o teste *t* de *student* utilizando a ferramenta de Análise de Dados do Microsoft Office Excel[®] - Teste T: Duas amostras presumindo variâncias equivalentes, nas replicatas apresentadas na Tabela 2, o valor $t_{\text{calculado}} = 1,49$ é menor que o valor do $t_{\text{crítico}} = 2,31$, considerando-se 8 graus de liberdade e um nível de confiança de 95%. Isto significa que os resultados do teor de chumbo obtido pelos dois métodos são estatisticamente equivalentes, com um nível de confiança de 95%.

Tabela 2 - Resultados comparativos do teor de chumbo pelo método proposto (voltametria de redissolução, empregando eletrodo impresso modificado com filme de bismuto) e pelo método de absorção atômica com chama

Replicata	Teor de Pb (mg.kg ⁻¹) por voltametria de redissolução (método proposto)	Teor de Pb (mg.kg ⁻¹) por absorção atômica com chama (método de referência)
1	321,73	283,35
2	270,35	290,22
3	323,72	291,85
4	332,97	289,90
5	338,25	325,29
Média	317,40	296,12
CV (%)	8,56	5,61

Os resultados do teor de Cd no MRC, apresentados Tabela 3, mostraram-se menores que o limite de quantificação (<LQ) dos dois métodos estudados. Então, como não dispomos dos valores de concentração do teor de Cd no MRC para realização dos testes estatísticos, realizamos ensaios de recuperação após a adição de padrão, a fim de demonstrar a precisão e a exatidão da técnica de voltametria de redissolução para esse analito (n =5).

A recuperação média foi de $108 \pm 10 \%$, considerada adequada para a ordem de magnitude medida.

Tabela 3 - Resultados comparativos do teor de cádmio pelo método proposto (voltametria de redissolução, empregando eletrodo impresso modificado com filme de bismuto) e pelo método de absorção atômica com chama

Número de replicatas	Teor de Cd por voltametria de redissolução (método proposto)	Recuperação (%) em relação a $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ de Cd adicionados	Teor de Cd por absorção atômica com chama (método de referência)
1	<LQ	111	<LQ
2	<LQ	93	<LQ
3	<LQ	116	<LQ
4	<LQ	103	<LQ
5	<LQ	115	<LQ

5.10 ANÁLISE DAS AMOSTRAS COMERCIAIS DE FERTILIZANTES

Na Tabela 4, estão apresentados a média e o desvio padrão para o teor de chumbo e cádmio, determinados pelo método proposto neste trabalho, em cada uma das cinco amostras de fertilizante mineral. Os resultados expressos como “<LQ” significam que a concentração do contaminante em questão é menor do que o limite de quantificação do método.

Tabela 4 - Determinação de Pb e Cd em amostras comerciais de fertilizante mineral

Identificação	Teor de Pb (mg.kg⁻¹)	Teor de Cd (mg.kg⁻¹)
Amostra 1	238,11 ± 40,04	< LQ
Amostra 2	495,20 ± 29,54	< LQ
Amostra 3	1363,53 ± 48,15	< LQ
Amostra 4	1686,59 ± 3,19	< LQ
Amostra 5	< LQ	< LQ

6. AVALIAÇÃO DE CUSTOS

Foram realizadas as avaliações comparativas de custos das duas técnicas: a de referência (espectrometria de absorção atômica com chama) e a proposta neste trabalho (voltametria de redissolução empregando eletrodo impresso). O custo aproximado dos equipamentos e reagentes necessários para a implantação de cada uma das técnicas está apresentado na Tabela 5. A fonte de consulta dos valores foi o portal de compras governamentais (comprasnet.gov.br, acessado em 30/10/2016) e, no caso do eletrodo impresso, a cotação foi realizada diretamente com o fornecedor.

Tabela 5 - Custo comparativo de materiais e reagentes para a espectrometria de absorção atômica com chama e a voltametria de redissolução com pulso diferencial, utilizando eletrodo impresso modificado com filme de bismuto

Espectrometria de Absorção Atômica com Chama		Voltametria de redissolução com pulso diferencial, utilizando eletrodo impresso	
Material/Reagente	Custo (R\$)	Material/Reagente	Custo (R\$)
Espectrômetro de absorção atômica com chama	114.177,00	Potenciostato	60.000,00 ¹
Lâmpada de catodo oco de Pb	1.948,42	Eletrodo impresso (caixa com 75 unidades)	1.589,36
Lâmpada de catodo oco de Cd	1.786,91	Padrão de Cd 1000 mg.L ⁻¹ (100 mL)	134,84
Gás acetileno (cilindro 9 kg)	2.266,67	Padrão de Pb 1000 mg.L ⁻¹ (100 mL)	128,65
Padrão de Cd 1000 mg.L ⁻¹ (100 mL)	134,84	Nitrato básico de bismuto (100 g)	205,60
Padrão de Pb 1000 mg.L ⁻¹ (100 mL)	128,65	Ácido clorídrico 1L	19,87
Ácido clorídrico 1L	19,87		
TOTAL	120.462,36	TOTAL	62.077,32

¹Potenciostatos portáteis apresentam um custo de aproximadamente R\$ 20.000,00

O custo total apresentado é o valor mínimo para implantar cada uma destas técnicas na fiscalização de fertilizantes minerais, quanto aos teores de Cd e Pb. Entretanto, não foi contabilizada a variável tempo de análise, que é significativamente menor pelo método proposto, pois é possível determinar simultaneamente o Cd e Pb por voltametria de redissolução, enquanto na espectrometria atômica com chama é necessário a realização da calibração individual de cada um dos metais, para só então, efetuar as leituras da amostra. Além do mais, cabe salientar, que o tempo de análise está intimamente relacionado com o custo da hora técnica do analista. Os eletrodos impressos são comercializados, normalmente, como descartáveis, em caixa de 75 unidades. No entanto, na prática, utilizando-se ASV e o método da adição do padrão para a

quantificação, cada eletrodo pode ser utilizado em média por 60 medidas individuais, sendo possível analisar até 15 amostras ou mais com o mesmo eletrodo.

Outra questão importante é a geração de resíduos, que pelo método proposto é significativamente menor do que o espectrométrico. Isso decorre do fato de que, na voltametria, a adição de pequenas alíquotas do padrão (na ordem de μL) é realizada diretamente na célula de medida para a construção da curva de calibração, enquanto que na espectrometria de absorção atômica com chama são preparadas soluções de maior concentração (na ordem de mg.L^{-1}) e em maior quantidade. Em consequência disso, a geração de resíduos é maior. Além do mais, durante a injeção no equipamento, consome-se cerca de 5 mL de cada um dos padrões de calibração e das amostras.

7. CONCLUSÃO

A determinação de Cd e Pb em fertilizante mineral, empregando o eletrodo impresso modificado com filme de bismuto e a técnica da voltametria de redissolução anódica, pode ser considerada adequada para o fim pretendido, pois conforme os resultados apresentados a longo deste trabalho, o método proposto atendeu aos parâmetros de validação satisfatoriamente e estatisticamente apresentou os resultados equivalente ao método de referência (espectrometria de absorção atômica).

O método proposto apresenta inúmeras vantagens em relação ao método de referência, como o reduzido tempo de análise, devido à simultaneidade de determinação dos metais, a simplicidade de execução, menor geração de resíduos e, sobretudo, um custo de implantação aproximadamente 50% do método de espectrometria por absorção atômica.

O uso de eletrodo impresso se mostrou uma excelente alternativa aos eletrodos clássicos. Seu uso apresentou inúmeras vantagens para a análise de traços, tais como: dispensa do uso de eletrodos de mercúrio e purga da solução com gás inerte, desnecessidade de polimento frequente exigido por eletrodos de disco, arranjo de 3 eletrodos em um único suporte e a superfície do eletrodo de trabalho facilmente modificável. Além disso, como pode ser visto neste trabalho, a

modificação com filme de bismuto mostra um aumento considerável na sensibilidade de determinação do Cd e Pb.

Através do estudo da validação apresentado e do evidente menor custo, o método proposto é uma alternativa viável para implantação em laboratórios que realizam a determinação e o controle de Cd e Pb em fertilizantes minerais.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CAMPOS, M. L., *et al.* Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. **Pesq. agropec. bras.**, Brasília, v.40, n.4, p.361-367, abr. 2005.

Comprasnet, <http://www.comprasnet.gov.br>, acessado em 30/10/2016.

Decreto nº 4.954, de 14 de Janeiro de 2004, disponível em http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2004/decreto/d4954.htm, acessado em 20 de outubro de 2016.

ECONOMOU A., CHARALAMBOU A. A study on the utility of bismuth-filme electrodes for the determination of In(III) in the presence of Pb(II) and Cd(II) by square wave anodic stripping voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 547, p. 53-58, 2005.

GARRIDO J. B, MARTINEZ, M. J. A. Disposable sensor for electrochemical determination of chloride ions. **Talanta**, v. 155, 2016 .

HOLLER, F. J., SKOOG, D. A., CROUCH, S. R., **Princípios de Análise Instrumental**. 6 ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro). Orientação Sobre Validação de Métodos Analíticos, DOQ-CGCRE-008-Rev.04, 2011.

Instrução Normativa nº 27, de 5 de Junho de 2016, Secretaria de Defesa Agropecuária, MAPA.

Instrução Normativa nº 3, de 26 de Janeiro de 2015, Secretaria de Defesa Agropecuária, MAPA.

JOST C. L., *et al.* Sequential voltammetric determination of uranium, cadmium and lead by using the ex situ bismuth film electrode: application to phosphate fertilizers. **Electroanalysis**, v. 28, p. 287-295, 2016.

KEFALA G., *et al.* A study of bismuth-film electrodes for the detection of trace metals by anodic stripping voltammetry and their application to the determination of Pb and Zn in tapwater and human hair. **Talanta**, v. 61, p. 603-610, 2003.

KOKKINOS C., ECONOMOU A. Stripping Analysis at Bismuth-Based Electrodes. **Current Analytical Chemistry**, v. 4, n.3, 2008.

Lei nº 6.894 de 16 de Dezembro de 1980, disponível em http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/1980-1988/L6894.htm, acessado em 20 de outubro de 2016.

LEITE, D.P. **Estudo de métodos para determinação de As, Cd, Pb, Cr e Se em fertilizantes base orgânica por AAS e ICP OES**. 2015. 107 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

LI M., *et al.* Recent developments and applications of screen-printed electrodes in environmental assays – A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 734, p. 31-44, 2012.

MAPA DO BRASIL. Manual de garantia da qualidade analítica: áreas de identidade e qualidade de alimentos e de insumos / Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. – Brasília : MAPA, 2015. 51 p.

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

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

SMIDT, G. A., *et al.* Heavy metal concentrations in soils in the vicinity of a fertilizer factory in Southern Brazil. **Agriculture and Forestry Research**, v. 4, n. 61, p. 353-364, 2011.

VIDOTTI, M., *et al.* Biosensors based on gold nanostructures. **J. Braz. Chem. Soc.**, São Paulo, v. 22, n. 1, p. 3-20, 2011.

Vocabulário Internacional de Metrologia: Conceitos fundamentais e gerais e termos associados (VIM 2012). Duque de Caxias, RJ, 2012. 94 p.

WANG J, *et al.* Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry. **Analytical Chemistry**, v. 72, n. 14, p. 3218-3222, 2000.