

Universidade Federal do Triângulo Mineiro
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental

Ana Leticia Santos Abrão

ELETRODO DE OURO COMO SENSOR ELETROQUÍMICO PARA
MONITORAMENTO DE CHUMBO EM ÁGUAS NATURAIS PARA ABASTECIMENTO
PÚBLICO

UBERABA - MG

2023

Ana Letícia Santos Abrão

ELETRODO DE OURO COMO SENSOR ELETROQUÍMICO PARA
MONITORAMENTO DE CHUMBO EM ÁGUAS NATURAIS PARA ABASTECIMENTO
PÚBLICO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Deusmaque Carneiro Ferreira.

UBERABA - MG

2023

**Catálogo na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do
Triângulo Mineiro**

A143e Abrão, Ana Leticia Santos
 Eletrodo de ouro como sensor eletroquímico para monitoramento de
 chumbo em águas naturais para abastecimento público / Ana Leticia Santos
 Abrão. -- 2023.
 75 f. : il., graf., tab.

 Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) --
 Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2023
 Orientador: Prof. Dr. Deusmaque Carneiro Ferreira

 1. Análise eletroquímica. 2. Voltametria. 3. Eletrodos. 4. Metais -
 Toxicologia. 5. Qualidade ambiental. 6. Água - Qualidade. I. Ferreira,
 Deusmaque Carneiro. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro.
 III. Título.

CDU 544.6

ANA LETÍCIA SANTOS ABRÃO

ELETRODO DE OURO COMO SENSOR ELETROQUÍMICO PARA MONITORAMENTO DE CHUMBO EM ÁGUAS NATURAIS PARA ABASTECIMENTO PÚBLICO

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, para obtenção do título de mestre.

Uberaba, 30 de agosto de 2023.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Deusmaque Carneiro Ferreira
Orientador - UFTM

Prof. Dr. Cláudio Márcio de Castro
Membro Titular - IFTM

Prof. Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass
Membro Titular - UFTM



Documento assinado eletronicamente por **DEUSMAQUE CARNEIRO FERREIRA, Professor do Magistério Superior**, em 30/08/2023, às 15:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



Documento assinado eletronicamente por **GEOFFROY ROGER POINTER MALPASS, Professor do Magistério Superior**, em 30/08/2023, às 15:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



Documento assinado eletronicamente por **Cláudio Márcio de Castro, Usuário Externo**, em 31/08/2023, às 08:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#) e no art. 34 da [Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.uftm.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1025279** e o código CRC **33BA73C4**.

Dedico à minha mãe, meu grande exemplo e minha fortaleza aqui na Terra. Ao meu pai, por todo apoio prestado.

À minha irmã e sobrinha que esteve presente em todo o processo, dando suporte e tornando-o mais leve.

Ao meu marido, Giovanne, que sempre me apoia e incentiva em cada etapa da minha vida. Obrigada por toda a paciência e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela oportunidade da vida e por permitir que tudo isso fosse possível.

Ao meu orientador professor Dr. Deusmaque Carneiro Ferreira, por toda a paciência e maestria em ensinar. Por me orientar da melhor maneira possível, sendo uma pessoa de luz na minha vida. Com certeza o senhor fez essa caminhada ser mais leve. Sou grata pela oportunidade de ser sua orientanda e por todos os ensinamentos que me oferece a cada dia.

À minha dupla, Jenniffer Noronha, pelos ensinamentos, amizade, companheirismo e irmandade. Você tornou essa jornada muito mais leve e alegre. Obrigada por sua amizade e por estar comigo em qualquer situação. Você é minha irmã de alma.

Aos meus familiares e amigos que me sustentaram e me apoiaram em cada etapa desta trajetória.

À colega de turma, Ana Giulia Batoni, por toda ajuda em geoprocessamento.

Ao prof. Dr. Lucas de Paula por toda a contribuição e conhecimento fornecido na qualificação.

Ao prof. Dr. Geoffrey Malpass, pelo apoio incondicional fornecendo equipamentos e insumos para a realização da pesquisa. Com certeza sua ajuda fez total diferença na pesquisa.

Ao prof. Dr. Brunno Canelhas pela disponibilidade em auxiliar nas análises no espectrômetro.

Ao prof. Dr. Rogério Gelamo, por disponibilizar recursos para a pesquisa.

A prof. Dra. Fernanda Quaglio pela excelente disciplina ministrada com tanta maestria que auxiliou a escrita desta Dissertação.

A coordenadora profa. Dra. Ana Paula Milla ao disponibilizar equipamentos de laboratório e por pleitear avanços e melhorias para o PPGCTA.

As secretárias do PPGCTA, Luciana e Viviane pela paciência e por toda ajuda prestada quando era necessário.

Agradecimento à CAPES pela bolsa de ensino disponibilizada, o que tornou possível que esta pesquisa fosse realizada.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

José de Alencar

RESUMO

Os metais potencialmente tóxicos possuem a capacidade de bioacumulação em tecidos dos corpos de organismos vivos e podem causar efeitos toxicológicos nas propriedades do solo e para a saúde humana e de animais. Existem várias metodologias disponíveis para a quantificação de metais em matrizes aquosas. No entanto, essas técnicas se tornam dispendiosas devido ao alto custo e a necessidade de profissionais especializados para manuseio dos equipamentos. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi a aplicação do eletrodo de ouro (EAu) sem modificações em sua superfície a fim de analisar a presença de íons Pb^{2+} em águas superficiais do Córrego Lanoso em Uberaba – MG, por meio da voltametria de redissolução anódica, sem que haja necessidade de preparo da amostra. Os parâmetros voltamétricos foram otimizados com o auxílio do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) e a validação do método foi realizada mediante espectrofotômetro de emissão atômica (MP-AES 4200 Agilent). As análises empregando o sensor eletroquímico apontaram limites de detecção (LD) de $0,04 \text{ ng L}^{-1}$ e limite de quantificação (LQ) de $0,13 \text{ ng L}^{-1}$. Ademais, foram constatados teores de chumbo na amostra real evidenciando a efetividade ao empregar o EAU sem modificações, para detectar íons Pb^{2+} em águas naturais (abastecimento público). Em síntese, tal metodologia demonstrou eficaz na quantificação dos íons Pb^{2+} em concentração no ambiente, fácil manuseio, análise em tempo real, sem a necessidade de preparo da amostra, restando os estudos de viabilidade econômica para implementação comercial do referido sensor eletroquímico.

Palavras-chave: Eletroanalítica Ambiental. Voltametria de redissolução anódica. Eletrodo de ouro. Metais potencialmente tóxicos. Qualidade da água.

ABSTRACT

Potentially toxic metals could bioaccumulate in body tissues of living organisms and can cause toxicological effects on soil properties and human and animal health. There are several methodologies available for the quantification of metals in aqueous matrices. However, these techniques become expensive due to the high cost and the need for specialized professionals to handle the equipment. Therefore, the objective of this work was the application of the gold electrode (EAu) without modifications on its surface in order to analyze the presence of Pb²⁺ ions in surface waters of Córrego Lanoso in Uberaba - MG, through anodic stripping voltammetry, without the need for sample preparation. The voltammetric parameters were optimized with the aid of the Rotational Central Composite Design (DCCR) and the validation of the method was performed using an atomic emission spectrophotometer (MP-AES 4200 Agilent). The analyzes using the electrochemical sensor showed limits of detection (LD) of 0.04 ng L⁻¹ and limit of quantification (LQ) of 0.13 ng L⁻¹. Furthermore, lead levels were found in the real sample, evidencing the effectiveness of using the EAu without modifications, to detect Pb²⁺ ions in natural waters (public supply). In short, this methodology proved effective in quantifying Pb²⁺ ions in concentration in the environment, easy handling, real-time analysis, without the need for sample preparation, leaving only economic feasibility studies for the commercial implementation of the aforementioned electrochemical sensor.

Keywords: Environmental Electroanalyticals. Anodic stripping voltammetry. Gold electrode. Potentially toxic metals. Water quality.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 01 – Categorias gerais de técnicas analíticas.....	23
Figura 02 – Técnicas eletroquímicas.....	24
Figura 03 – Configuração de um sistema envolvendo três eletrodos.....	25
Figura 04 – Perfil de potencial em voltametria cíclica.....	26
Figura 05 – Sequência potencial vs. tempo usada em VOQ.....	27
Figura 06 – Voltametria de redissolução anódica.....	28
Figura 07 – Célula eletroquímica de três eletrodos.....	33
Figura 08 – Localização da microbacia hidrográfica do Córrego Lanoso, Uberaba – MG.....	38
Figura 09 – Voltamograma de redissolução anódica para o branco no eletrodo de ouro em HCl 1 mol L ⁻¹ (pH 0,0). $f = 81$ Hz, $a = 98$ mV, $s = 04$ mV.....	39
Figura 10 – Voltamogramas cíclicos para analisar a eletroatividade e reprodutibilidade do EAu no branco e em solução de K ₃ Fe(CN) ₆ / K ₄ Fe(CN) ₆ em KCl à 0,1 M nas concentrações: 5, 10, 15, 20 e 25 mmol L ⁻¹ , $v = 100$ mV s ⁻¹	40
Figura 11 – Voltamograma de onda quadrada para detecção simultânea de Pb, Cd e Cu para as concentrações de 400; 600; 800 e 1000 mg L ⁻¹ em HCl 0,1 mol L ⁻¹ (pH 0,5). $f = 60$ Hz, $a = 50$ mV, $s = 04$ mV.....	42
Figura 12 – Voltamogramas de redissolução anódica dos 17 experimentos do DCCR na concentração de 1000 µg L ⁻¹ de chumbo em HCl 1 mol L ⁻¹ (pH 0,0) e $s = 04$ mV. Parâmetros conforme Tabela 06.....	45
Figura 13 – Superfície de resposta do tempo de deposição versus frequência (a); superfície de resposta do tempo de deposição versus amplitude (b); superfície de resposta da frequência versus amplitude (c).....	47
Figura 14 – Voltamograma de redissolução anódica para as concentrações de 0,05; 0,1; 0,2; 0,4 e 0,8 ng L ⁻¹ de chumbo em HCl 1 mol L ⁻¹ (pH 0,0). Tempo de deposição = 200 s, $f = 81$ Hz, $a = 98$ mV, $s = 04$ mV.....	50
Figura 15 – Relação da I _p com concentração de chumbo (0,05; 0,1; 0,2; 0,4 e 0,8 ng L ⁻¹). Tempo de deposição = 200 s, $f = 81$ Hz, $a = 98$ mV, $s = 04$ mV.....	51
Figura 16 – Voltamograma de redissolução anódica em amostras naturais para as concentrações de 0,05; 0,10; 0,20; 0,40 e 0,80 ng L ⁻¹ de chumbo em HCl 1 mol L ⁻¹ (pH 0,0). Tempo de deposição = 200 s, $f = 81$ Hz, $a = 98$ mV, $s = 04$ mV.....	53

Figura 17 – Voltamograma de redissolução anódica em amostras naturais para as concentrações de 0,00; 0,01; 0,10; 0,15 e 0,20 mg L⁻¹ de chumbo em HCl 1 mol L⁻¹ (pH 0,0).

Tempo de deposição = 200 s, $f = 81$ Hz, $a = 98$ mV, $s = 04$ mV.....54

Figura 18 – Curva analítica obtida para o chumbo em amostras naturais em: A) e B) VRA concentrações ng L⁻¹ e mg L⁻¹, respectivamente. Tempo de deposição = 200 s, $f = 81$ Hz, $a =$

98 mV, $s = 04$ mV e C) Análise no MP-AES 4200.....57

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 – Fontes poluidoras de chumbo, cobre, cádmio e mercúrio.....	17
Tabela 02 – Valores máximos permitidos de chumbo, cobre, cádmio e mercúrio em mg L ⁻¹	18
Tabela 03 – Pureza e procedência dos reagentes utilizados.....	32
Tabela 04 – Valores codificados e reais das variáveis independentes.....	35
Tabela 05 – Matriz do delineamento composto central rotacional.....	36
Tabela 06 – Relação entre as correntes e potenciais de pico.....	41
Tabela 07 – Influência do pH no pico de corrente (Ip) da oxidação dos íons Pb ²⁺	43
Tabela 08 – Valores dos parâmetros obtidos do DCCR para cada análise e seus valores de correntes de pico.....	46
Tabela 09 – Concentrações de chumbo e valores médios de Ip.....	50
Tabela 10 – Comparação entre os valores máximos permitidos em mg L ⁻¹ de chumbo em água para consumo humano e o limite de quantificação obtido com o EAu.....	54
Tabela 11 – Concentrações (mg L ⁻¹) encontradas dos íons Pb ²⁺ e intensidade do sinal.....	55
Tabela 12 – Comparação dos resultados obtidos para amostras naturais de água.....	56
Tabela 13 – Recuperação total de chumbo em águas naturais.....	58
Tabela 14 – Análise comparativa entre o método proposto para a determinação de chumbo e métodos previamente descritos.....	59

LISTA DE SIGLAS

a – Amplitude do pulso

Ag/AgCl – Prata/Cloreto de Prata

APA – Área de Proteção Ambiental

As³⁺ – Íon arsênio III

ASS - Espectrometria de absorção atômica

Ca²⁺ – Íon cálcio

Cd – Cádmi

Cu – Cobre

DCCR – Delineamento composto central rotacional

E_{Au} – Eletrodo de Ouro

EDTA – Etilenodiamino tetra-acético

E_p – Potencial de pico

E_{pa} – Potencial de pico anódico

E_{pc} – Potencial de pico catódico

f – Frequência

Fe²⁺ – Íon ferro II (ferroso)

HCl – Ácido clorídrico

Hg – Mercúrio

HNO₃ – Ácido nítrico

Hz – Hertz

ICP-OES – Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma

ICP-MS - Espectroscopia de massa com fonte de plasma

I_p – Corrente de pico

I_{pa} – Corrente de pico anódico

I_{pc} – Corrente de pico catódico

K⁺ – Íon potássio

KCl – Cloreto de potássio

K₃Fe(CN)₆ – Ferricianeto de potássio

K₄Fe(CN)₆ – Ferrocianeto de potássio

LD – Limite de Detecção

LQ – Limite de Quantificação

Mg²⁺ – Íon magnésio

Na⁺ – Íon sódio

NaOH – Hidróxido de sódio

OMS – Organização Mundial da Saúde

Pb(II) – Íon chumbo

PbCl₂ – Cloreto de chumbo (II)

Pt – Platina

s – Incremento de varredura

V – Voltz

VC – Voltametria Cíclica

VMP's - Valores máximos permitidos

VOQ – Voltametria de Onda Quadrada

VRAOQ – Voltametria de redissolução anódica por onda quadrada

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVOS	14
1.1.1 Objetivo Geral	14
1.1.2 Objetivos Específicos.....	14
1.2 JUSTIFICATIVA DA PESQUISA	15
2 REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1 METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM CURSOS D'ÁGUA.....	16
2.2 CHUMBO.....	19
2.2.1 Toxicidade do Chumbo	19
2.2.2 Mobilidade do Chumbo	21
2.2.3 Determinação Analítica do Chumbo	21
2.3 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS	22
2.4 VOLTAMETRIA	24
2.4.1 Voltametria Cíclica.....	25
2.4.2 Voltametria de Onda Quadrada	27
2.4.3 Voltametria de Redissolução Anódica	28
2.5 ELETRODO DE TRABALHO	29
2.6 TRATAMENTO E VALIDAÇÃO DOS RESULTADOS	30
2.7 DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL	31
3 PARTE EXPERIMENTAL	32
3.1 REAGENTES	32
3.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES	32
3.3 ELETRODOS.....	33
3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	33
3.4.1 Voltametria Cíclica.....	34

3.4.2 Delineamento Composto Central Rotacional.....	34
3.4.3 Voltametria de Redissolução Anódica	36
3.4.4 Espectrômetro De Emissão Atômica	37
3.5 COLETA DE AMOSTRA DE ÁGUA NATURAL	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1 CONDICIONAMENTO DO ELETRODO DE OURO	39
4.2 ESTUDO DA EFETIVIDADE DO ELETRODO DE TRABALHO	40
4.3 APLICABILIDADE DO EAU NA ANÁLISE DE ÍONS METÁLICOS	41
4.4 ESTUDO DO PH	42
4.5 ANÁLISE DOS ÍONS CHUMBO (II) POR VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA.....	44
4.6 DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL	44
4.7 CURVA ANALÍTICA DO CHUMBO	49
4.7.1 Limite de Detecção e Limite de Quantificação	51
4.8 DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DE ÍONS CHUMBO (II) EM ÁGUAS NATURAIS.....	52
4.9 VALIDAÇÃO DO MÉTODO ELETROQUÍMICO	55
4.9.1 Teste de Recuperação.....	57
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	60
REFERÊNCIAS	61

1 INTRODUÇÃO

A poluição ambiental ocasionada por metais pesados se tornou um problema mundial. O aumento acelerado no crescimento populacional resultou nas elevadas concentrações de indústrias e atividades que possuem em sua produção a principal fonte de liberação de metais potencialmente tóxicos (LATIF et al., 2022). Em pequenas quantidades eles são considerados essenciais para a manutenção das funções biológicas do organismo humano. O cobalto, cobre, ferro, manganês e zinco são os mais conhecidos e tem papel indispensável na vida dos seres humanos (SILVA, 2019).

Todavia, a poluição ambiental proveniente das grandes concentrações desses contaminantes traz sérios danos ao meio ambiente e a saúde humana, uma vez que sua toxicidade expande no corpo em virtude à forte afinidade para os grupos sulfidríla detectados em várias enzimas envolvido no metabolismo (ANDRADE et al., 2020; SALEEM; AFSHEEN, 2022; NOURBAKHSI et al., 2022).

Portanto, a bioacumulação em tecidos dos corpos de organismos vivos leva a danos nos sistemas nervoso central, imunológico e reprodutivo, como também podem causar efeitos toxicológicos nas propriedades do solo (ALI; KHAN; SAJAD, 2013; QIN et al., 2020; ANICETO; IRAZUSTA, 2023). Dessa forma, a abundância dessas substâncias presentes em água potável se tornou alvo de grande preocupação, pois mesmo em menores concentrações, devido à alta toxicidade podem gerar efeitos adversos significativos à saúde (SILVA, 2019).

Despejos de efluentes domésticos, indústrias têxteis e outras fontes portadoras de resíduos desses elementos estão relacionadas diretamente com o descarte de metais pesados em cursos d'água. Esses contaminantes podem permear no ser humano por ingestão de água e alimentos, bem como ar e através da penetração da pele. Portanto, o monitoramento deve ocorrer constantemente principalmente em rios e mananciais que abastecem a comunidade, cultivo de lavouras e ademais, quando utilizada para a dessedentação de animais (NOURBAKHSI et al., 2022).

Dentre as técnicas utilizadas para a detecção de metais em amostras como a água, destaca-se a espectrofotometria de absorção atômica por chama, a espectrofotometria de absorção atômica por forno de grafite e a espectroscopia de emissão atômica (BOLEJI et al., 2021). Elas partem do princípio de que os metais têm a capacidade de absorver a luz a comprimentos de ondas específicos. Estas técnicas são consideradas com alto grau de sensibilidade e seletividade. Porém, se torna inadequada a triagem no local devido ao seu tamanho, custo e tempo necessário para efetuar a análise (NOH; TOTHILL, 2006; JESUS; SANTOS; RODRIGUES, 2011; LU et al., 2018).

No entanto, os métodos eletroquímicos são apontados como um método eficaz para a determinação desses metais por serem de baixo custo, com operacionalização simples e necessitar

de poucos equipamentos, fornecendo rápidas respostas e podendo realizar testes *in situ* do contaminante. Essas técnicas fornecem a resposta por meio da intensidade de corrente elétrica (Ampère) quando um determinado potencial (Volts) é aplicado (SILVA, 2019; QIN et al., 2020; CUÑA, 2021).

As técnicas voltametria cíclica (VC), voltametria de onda quadrada (VOQ) e voltametria de redissolução anódica (VRA) são as mais utilizadas e conhecidas para a constatação de metais pesados por meio do uso do sensor eletroquímico. Este dispositivo possui a capacidade de medir concentrações de determinada molécula ou analito com reações redox, onde os elétrons são transferidos entre as moléculas do analito e do eletrodo. Como resultado dessa transferência, uma corrente proporcional à concentração do analito é gerada entre os eletrodos do sensor (SILVA et al., 2014; SAVIGNANO, 2017; NOURBAKHSI et al., 2022).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo do presente estudo foi o desenvolvimento de um sensor eletroquímico para a detecção e quantificação de íon chumbo (Pb^{2+}) em águas superficiais.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar o eletrodo de ouro por meio da VC empregando o par redox ferro/ferricianeto de potássio.
- Otimizar os parâmetros eletroquímicos inerentes a técnica de voltametria de redissolução anódica por onda quadrada com o auxílio do delineamento composto central rotacional.
- Definir os limites de detecção e quantificação, reprodutibilidade, seletividade e robustez do sensor eletroquímico utilizado nas análises quantitativas.
- Quantificar, por meio do sensor eletroquímico, os teores de Pb^{2+} em amostras de águas superficiais coletadas no Córrego Lanoso.
- Comparar os resultados analíticos do sensor eletroquímico, amostra de água natural, para as análises do íon Pb^{2+} por meio do espectrômetro de emissão atômica MP-AES 4200.

1.2 JUSTIFICATIVA DA PESQUISA

Diversas esferas da economia estão em crescimento contínuo com o desenvolvimento e modernização do mundo, assim como o setor industrial. Em decorrência disso, grande quantidade de esgoto várias vezes não tratado são lançados nos corpos d'água com contaminantes. Dentre eles, encontram-se os metais potencialmente tóxicos que por apresentarem características bioacumuladoras no ambiente são aptos a provocar problemas toxicológicos nos organismos vivos e a modificar as características físicas, químicas e biológicas do ecossistema (SILVA, 2021; RAO et al., 2021).

O monitoramento desses metais possui grande relevância na área da química analítica. Os metais depositados no solo, em especial o chumbo podem ser oriundos da agricultura, pecuária e da disposição final ambientalmente incorreta dos resíduos metálicos que contém em sua composição esses elementos como, pilhas, baterias, materiais automobilísticos, eletro/eletrônicos no qual contamina tanto as águas superficiais pela lixiviação como as águas subterrâneas pela percolação, bem como a formação de complexos com a matéria orgânica e argila acarretando na contaminação do solo. Nesse contexto, há a necessidade de desenvolver um sistema capaz de quantificar os metais tóxicos presentes em águas superficiais a fim de oferecer o tratamento adequado.

Assim, para o controle ambiental desses elementos, os métodos eletroquímicos são adequados principalmente por serem processos mais simples sem necessidade de preparo da amostra, de menor custo e extremamente sensíveis com análise em tempo real e podem representar uma alternativa independente às técnicas espectrofotométricas e cromatográficas dominantes (BAREK et al., 2007; SVORC; RIEVAJ; BUSTIN, 2013; SILVEIRA, 2021).

Em trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa foram identificados a presença dos referidos metais em águas superficiais em área de proteção ambiental (APA) nas proximidades do Rio Uberaba (CANELHAS, 2021). Em consonância, dados do Sisagua/Ministério da Saúde (2021) destaca que análises realizadas na água de Uberaba nos anos de 2018 a 2020 constataram a presença de duas substâncias (clordano e selênio) que possui propriedades que estimula os riscos de doenças crônicas acima do limite de segurança e outras três que, similarmente, acarreta riscos à saúde, são eles, ácidos haloacéticos total, trihalometanos total e bário.

Por conseguinte, o sensor eletroquímico proposto nesta pesquisa, vem como alternativa a fim de facilitar o monitoramento, em tempo real, das águas naturais de abastecimento público contaminadas com íons Pb^{2+} de forma simples, sem preparo da amostra, sobretudo, por utilizar o eletrodo de ouro sem alterações em sua superfície.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM CURSOS D'ÁGUA

A água é um dos principais transportadores de metais pesados na litosfera. Os sólidos presentes em solos, aquíferos e em corpos d'água superficiais podem reter grandes quantidades desses metais. Os fenômenos geoquímicos que controlam a retenção desses metais são dados por meio da adsorção e da precipitação (BOURG; LOCH, 1995).

A inserção de metais potencialmente tóxicos no ambiente sucede mediante atividades humanas, como tráfego urbano, atividades industriais, fertilização de culturas, irrigação e mineração, e de forma natural, pela erosão do solo, intemperismo, ciclo das rochas (SULTANA et al., 2020; ASTATKIE; AMBELU; BEYENE, 2021). O panorama atual da contaminação de águas e solos pertinente a esses contaminantes, traz uma grande preocupação em relação à saúde humana e de animais (MORAIS; COSTA; PEREIRA, 2012; KOBIELSKA et al., 2018).

A composição química das águas superficiais pode variar de acordo com as características geológicas ao entorno do qual elas fluem e, muitas vezes, podem transportar metais pesados por uma distância considerável. A água é um bem inestimável e necessário para a vida na terra, podendo ser utilizada para diversos tipos de atividades como abastecimento doméstico e industrial, dessedentação de animais, produção de alimentos, geração de energia. Portanto, é de extrema importância manter a qualidade da água para seus devidos fins (VON SPERLING, 2005; MORAIS; COSTA; PEREIRA, 2012; JAISHANKAR et al., 2014; KOBIELSKA et al., 2018).

De acordo com a Lei nº 6.938/1981, poluição é definida como a degeneração da qualidade ambiental derivado de atividades que direta ou indiretamente prejudiquem a saúde da população e da biota presente no meio ambiente. Aguiar, Guarino e Novaes (2002) concordam com Gurganari et al. (2022) ao acentuarem que os metais potencialmente tóxicos quando descartados de forma incorreta em rede pública podem causar diversos problemas à saúde humana, de animais e a natureza, além do desequilíbrio ecológico dos sistemas em geral (VAROL; USTAOGU; TOKATLI, 2022; PALMA et al., 2023; LATIF et al., 2022).

Nos seres vivos, pode ocorrer a formação de complexos com os grupos funcionais das enzimas que debilita o correto funcionamento do organismo e até mesmo impedindo o transporte de substâncias essenciais, como sódio (Na^+) e potássio (K^+). Anghel e Staden (2023) cita que esses elementos estão diretamente relacionados com efeitos carcinogênicos nas vias renal e hepática, doenças cardiovasculares e no sistema nervoso, além de possuírem baixa

capacidade de degradação em sistemas biológicos (KOEDRITH et al., 2013; HAN et al., 2020; SUN et al., 2020; YU et al., 2023; ZHENG et al., 2023).

A exposição a metais potencialmente tóxicos se dá por meio da ingestão oral, inalação e contato dérmico (KOLO et al., 2018). Lu et al. (2018) consentem com El-Naggar et al. (2019) ao destacar que esses metais têm efeitos perigosos para a saúde humana e, podem adentrar no corpo humano diretamente através da água potável ou indiretamente através de alimentos, plantas, peixes e carnes. No ambiente, a poluição por esses elementos comumente é atribuída a chumbo, cobre, cádmio e mercúrio, resultante de subprodutos de várias indústrias, bem como, faz parte da composição de diversos fertilizantes empregados com a finalidade de corrigir a falta de micronutrientes no solo (DE LA CUEVA et al., 2021). Na Tabela 01 é apresentado as principais fontes poluidoras de chumbo e cobre.

Tabela 01 – Fontes poluidoras de chumbo, cobre, cádmio e mercúrio.

Metal Pesado	Fontes poluidoras
Chumbo (Pb)	Ligas metálicas, plásticos, baterias de chumbo-ácido, revestimentos de cabos, soldas, canos e tubulações, chapas, pigmentos
Cobre (Cu)	Tubulações, produtos químicos e equipamentos farmacêuticos, coberturas, ligas, pigmentos, pesticidas
Cádmio (Cd)	Baterias de níquel-cádmio, revestimentos metálicos anticorrosivos, ligas, estabilizadores de plástico
Mercúrio (Hg)	Amalgamação (o processo de extração de metal), lâmpadas de vapor Hg, soldas, tubos de raios X, farmacêuticos, fungicidas

Fonte: Adaptado de Kobielska et al., 2018.

O escasso conhecimento da importância do descarte correto de materiais que possui em sua composição esses metais, faz com que esses materiais sejam descartados em locais inapropriados e posteriormente seus componentes tóxicos se tornam disponíveis no solo. Conseqüentemente esses elementos são carregados para os corpos d'água mais próximos do local de contaminação afetando diretamente a biodiversidade aquática (FREITAS et al., 2009; GURGANARI et al., 2022).

O solo contaminado por metais pesados afeta a sustentabilidade ambiental e agrícola, reduzindo a produtividade e a qualidade do solo. A principal via de contaminação em solos agrícolas por esses elementos é por meio de resíduos industriais, aplicação de lodo, fertilizantes fosfatados e pesticidas enriquecidos com metais pesados (TENG et al., 2014; SUN et al., 2020; DE LA CUEVA et al., 2021).

É considerado metal pesado o grupo de elementos que possui a densidade acima de 5g cm^{-3} e desfavoravelmente perturba os organismos vivos e o meio ambiente (JÄRUP, 2003; JAISHANKAR et al., 2014; KAN et al., 2020; LATIF et al., 2022). Esses elementos interagem com as biomoléculas e tem a capacidade de bioacumulação no organismo podendo afetar, em humanos, o sistema nervoso central, sistema reprodutivo, mutações genéticas e causar efeitos cancerígenos. Quando esses elementos estão presentes em baixas concentrações ($<0,1\%$) em solos, plantas e nos seres humanos dá-se o nome de elemento-traço (SANTOS et al., 2018; KAN et al., 2020).

De acordo com a COPAM/CERH-MG 01/2008 que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e outros provimentos para seu enquadramento como, por exemplo, as águas que podem ser destinadas ao abastecimento público após tratamento básico é dada como classe 1.

A Resolução Nº 430/2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) fornece informações sobre as diretrizes e parâmetros de despejos de efluentes. E a Portaria GM/MS Nº 888/2021 orienta sobre os protocolos de monitoramento da qualidade da água para consumo humano e seu parâmetro de potabilidade. A Tabela 02 apresenta os valores máximos permitidos (VMP's) dos metais tóxicos em estudo conforme a legislação citada.

Tabela 02 – Valores máximos permitidos de chumbo, cobre, cádmio e mercúrio em mg L^{-1} .

METAL TÓXICO	COPAM/CERH- MG/2008	CONAMA 430/2011	PORTARIA 888/2021
Chumbo total	0,0100	0,5000	0,0100
Cobre dissolvido	0,0090	1,0000	2,0000
Cádmio total	0,0010	0,2000	0,0030
Mercúrio total	0,0002	0,0100	0,0010

Fonte: COPAM/CERH-MG 01/2008; CONAMA 430/2011; PORTARIA 888/2021.

2.2 CHUMBO

O chumbo, disponível na forma de íon Pb^{2+} , é um metal altamente tóxico de aparência prateado brilhante, ligeiramente azulado em ambiente seco (JAISHANKAR et al., 2014). Possui massa atômica igual a 207,2 u, número atômico igual a 82 e densidade $11,34 \text{ g cm}^{-3}$ (KUMAR et al., 2020). É um elemento não essencial, seus componentes são capazes de bioacumular em organismos e possui propriedades permanentes na natureza. Dos diversos metais disponíveis o chumbo requer atenção, visto que causa impacto negativo significativo no ambiente e nos seres que lhe circundam (CUI et al., 2023; BALOCH et al., 2020; BALASUBRAMANIAN et al., 2020; LATIF et al., 2022).

Sua disponibilidade em solos, sedimentos e em corpos d'água estabelece geralmente em forma de íon Pb^{2+} ou inerte, seja na forma orgânica ou inorgânica (KUMAR et al., 2020). Mielke e Reagan (1998) cita em seu trabalho que o chumbo é um metal que apresenta caráter residual e, desde os primórdios da metalurgia, tem sido vinculado à civilização humana. Durante o processo de mineração e concentração do minério, que consiste na fusão deste último com o objetivo de purificar o metal e na fabricação de produtos úteis a partir do chumbo, ocorre uma transferência geoquímica do metal da jazida para os habitats humanos (XU et al., 2022).

Este metal pode entrar em contato com a natureza através de diversas fontes de poluição como, fundição, mineração, combustíveis fósseis, além do descarte incorreto de poluentes incluindo as tintas, gasolina, pilhas e baterias (BAHINTING et al., 2021; LATIF et al., 2022). Pesticidas e fertilizantes fosfatados também podem conter esse elemento, o que auxilia na contaminação de corpos d'água devido a lixiviação das lavouras diretamente para os rios mais próximos (ROSEN; POKHREL; WEIR, 2017; ACHARYA et al., 2009; EBRAHIMI et al., 2020).

2.2.1 Toxicidade do Chumbo

Considerando a alta toxicidade do chumbo, mesmo em pequenas concentrações, nas regiões industrializadas onde há maiores níveis desse elemento, as organizações sanitárias tendem a estipular medidas para reduzir os níveis deste metal nos alimentos a fim de preservar a saúde pública (SCHIFER; JUNIOR; MONTANO, 2005). A Organização Mundial de Saúde (OMS) estabeleceu para o chumbo o limite de $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ em água para consumo humano, visto as ações deletérias que este elemento pode causar no ambiente (WHO, 2017; SILVA et al., 2021).

O mecanismo pelo qual os metais exercem toxicidade compreende, muitas vezes, a competição por sítios ativos de metais presentes em moléculas de função essencial, como é o caso de algumas enzimas. Tal fato pode resultar em uma série de complicações devido à substituição do metal essencial por um metal tóxico. Muitos destes metais são cumulativos, já que os organismos vivos apresentam dificuldades em eliminá-los após absorção. Isso pode levar a complicações de saúde em longo prazo (LARINI, 1987; CLAUDINO, 2003).

Essas intoxicações ocorrem de forma leve, moderada ou intensa conforme o grau de contaminação (dose) e o tempo de exposição. O chumbo pode ser absorvido pelo corpo por 3 vias: inalação, via cutânea e ingestão de água ou alimentos contaminados. No momento que ele é absorvido no corpo é distribuído pelo sangue aos órgãos e sistemas (LARINI, 1987; SILVA et al., 2021).

Jaishankar et al. (2014) e Kan et al. (2020) concordam com Goyer (1990) ao indicar que uma fração do chumbo é absorvido pelas plantas, fixado ao solo e outra parte desloca-se para os corpos d'água afetando águas superficiais e subterrâneas. Em vista disso, a contaminação se dá principalmente por alimentos e pela água. Contrariamente a outros metais, o chumbo, não executa nenhuma função biológica.

Em contato com o organismo, o chumbo causa inúmeras alterações bioquímicas no sistema nervoso, renal, fígado, além de possuir propriedades carcinogênicas (LARINI, 1987; GNONSORO, et al., 2022). Devido a sua interação com o ferro, o chumbo pode comprometer o sistema hematológico ocasionando anemias, como também, fraqueza e fadiga (BARROSO et al., 2021; ANICETO; IRAZUSTA, 2023). Em plantas, afeta diretamente o processo fisiológico, causando danos na clorofila, absorção de íons, fotossíntese, crescimento e biomassa da erva (JAISHANKAR et al., 2014).

Conforme indaga Balasubramanian et al. (2020) os sintomas atribuídos a exposição ao chumbo podem ser leves como queimadura nos olhos, irritação, vômitos, diarreia, irritação pulmonar, dores de cabeça e tonturas, mas também, severo incluindo dermatite alérgica, síndrome de Painters, câncer de pulmão, danos reprodutivos, danos nos rins e no fígado. Estudos indicam que o crescimento físico e a estatura das crianças podem diminuir pela exposição ao chumbo (WHIETAN, 2014; SANTOS; MONTEIRO; MAINIER, 2016; MARTOS, 2019; FINŠGAR; PETOVAR; VODOPIVEC, 2019; LATIF et al., 2022).

Järup (2003) cita em sua pesquisa que o elevado tempo de exposição ao chumbo pode provocar deterioração da memória, tempo de reação prolongado e dificuldades na capacidade intelectual. Os íons de chumbo possuem a capacidade de substituir cátions como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , prejudicando assim o metabolismo biológico da célula (JAISHANKAR et al., 2014).

2.2.2 Mobilidade do Chumbo

A mobilidade e disponibilidade do metal afetam diretamente o meio em que se encontra. O chumbo possui baixa mobilidade, e sua disponibilidade é influenciada pelo teor de argila no solo, capacidade de troca catiônica, pH e matéria orgânica. Isso pois, solos com valores baixos de pH interfere nos mecanismos de disponibilidade e solubilidade, como também, a matéria orgânica auxilia na fixação do chumbo. Solos argilosos podem deter alta capacidade de troca de cátions e, portanto, são mais suscetíveis a reter o chumbo (ANJOS, 2003; SUN et al., 2020; KRÓL; MIZERNA; BOŻYM, 2020).

O chumbo normalmente é encontrado associado a outros elementos, sendo sua concentração média no solo de 20 mg kg⁻¹. A persistência desse metal ao meio ambiente pode ser conferida à sua habilidade em se ligar severamente às partículas do solo podendo formar compostos orgânicos estáveis; tais como ácido, láctico e acético (MIELKE; REAGAN, 1998; ANJOS, 2003). A avaliação dos níveis de chumbo no organismo pode ser investigada por biomarcadores no sangue e na urina (SANTOS; MONTEIRO; MAINIER, 2016; SCHIFER; JUNIOR; MONTANO, 2005).

2.2.3 Determinação Analítica do Chumbo

A determinação de chumbo em amostras reais na grande maioria é realizada por espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão atômica (MP-AES4200), espectroscopia de massa com fonte de plasma (ICP-MS), espectroscopia de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) e cromatografia gasosa com micro extração de fase sólida (ZHAO et al., 2012; COSTA, 2021). Porém, dispendem de análises demoradas, pessoal altamente especializado, instrumentação volumosa e de alto valor agregado (BAHINTING et al., 2021; GUENANG et al., 2020). Sendo assim, é necessário o desenvolvimento de metodologias analíticas mais acessíveis com o intuito de assegurar análises e monitoramento de qualidade (BAHINTING et al., 2021).

Neste contexto, a voltametria surge como uma técnica eletroanalítica que pode fornecer em diversas matrizes ambientais elevada sensibilidade para o monitoramento de traços de metais pesados. Em destaque a voltametria de redissolução anódica que devido a etapa de pré-concentração aumenta significativamente os níveis de sensibilidade e detecção do analito (JOVANOVSKE; HRASTNIK, 2019; RUTYNA; KOROLCZUK, 2014; CALVO; LÓPEZ; GARCÍA, 2020).

Nesta conjuntura, a detecção eletroanalítica surge como uma tecnologia promissora para a realização do controle da qualidade da água, oferecendo uma ampla gama de oportunidades de mercado.

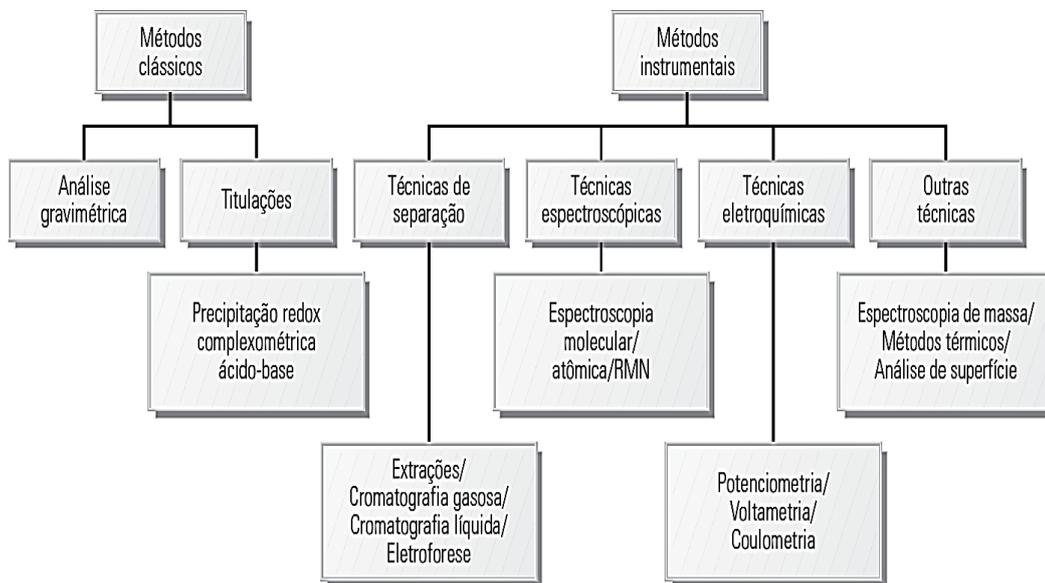
2.3 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

A eletroquímica é uma ferramenta importante para analisar reações envolvendo transferências de elétrons e está relacionada com um grupo de métodos analíticos baseado nas propriedades elétricas de um analito na solução. Esses métodos compreendem a relação entre grandezas elétricas como carga, potencial e corrente juntamente com a concentração do analito de interesse. Os processos de oxidação e redução e mecanismos de transferências de elétrons são exemplos de aplicações desses métodos (ALEIXO, 2018; ELGRISHI et al., 2018; CARVALHO, 2023).

Paulatinamente mais, essas técnicas são utilizadas por possuírem baixo custo de operacionalização, alta seletividade e sensibilidade para a detecção e quantificação de substâncias nocivas presente em corpos d'água, como também, podem auxiliar o estudo de formação de produtos intermediários tóxicos, ao homem e ao meio ambiente. Ademais, as análises são rápidas com a possibilidade de realização *in situ* (RICHTER; LAGO; ANGNES, 2006; ALEIXO, 2018; MONTEIRO; JÚNIOR; SUSSUCHI, 2020).

Segundo Souza, Machado e Avaca (2003, v. 26, p. 81-89) “o desenvolvimento de técnicas eletroanalíticas deve-se, principalmente, à viabilização da instrumentação eletroquímica alcançada com o avanço tecnológico resultante da evolução da informática.” O uso de técnicas eletroanalíticas depende da boa reprodutibilidade da superfície e da elevada razão entre o sinal e ruído do sistema (GALLI et al., 2006). A Figura 01 apresenta as principais categorias empregadas das técnicas analíticas.

Figura 01 - Categorias gerais de técnicas analíticas.

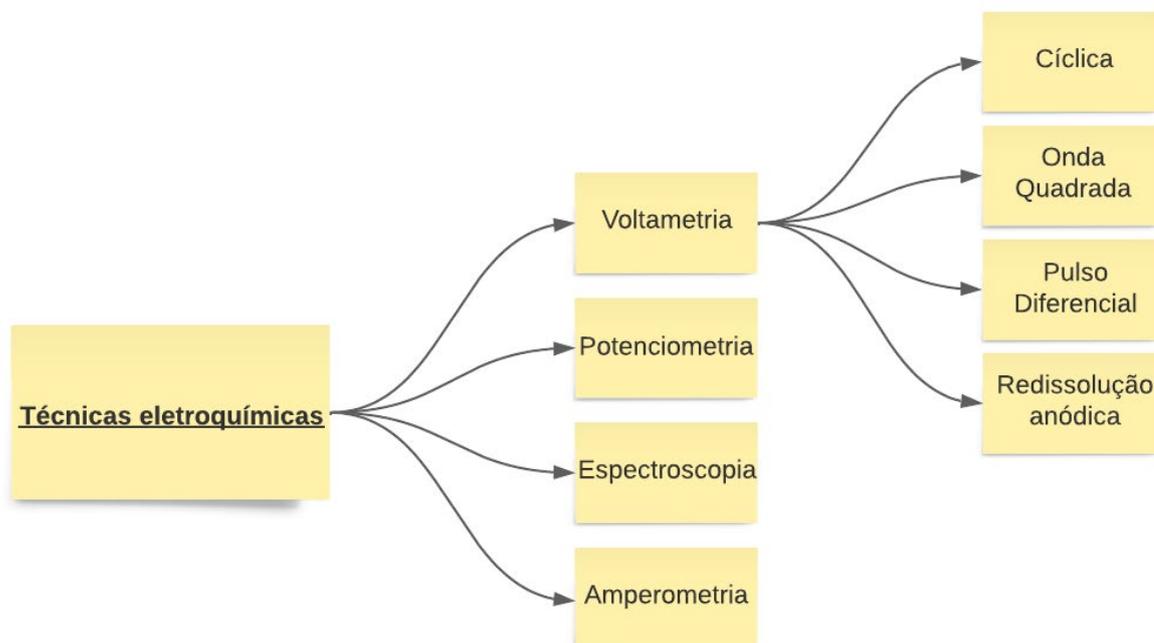


Fonte: Hage, D. S.; Carr, J. D., 2012.

As técnicas analíticas são divididas entre métodos clássicos e instrumentais. Os métodos clássicos foram as primeiras técnicas analíticas desenvolvidas e é baseado na medida da massa (gravimetria) e volume (volumetria). Já os métodos instrumentais fazem o uso de sinal de um determinado instrumento para detectar a presença e/ou a quantidade de um analito da amostra (HAGE; CARR, 2012).

À vista disso, conforme elucidado na Figura 02, as voltametrias são técnicas dentro das técnicas eletroquímicas muito utilizadas para identificar e quantificar a presença dos íons de metais potencialmente tóxicos em amostras de águas naturais.

Figura 02 – Técnicas eletroquímicas.



Fonte: Da Autora, 2023.

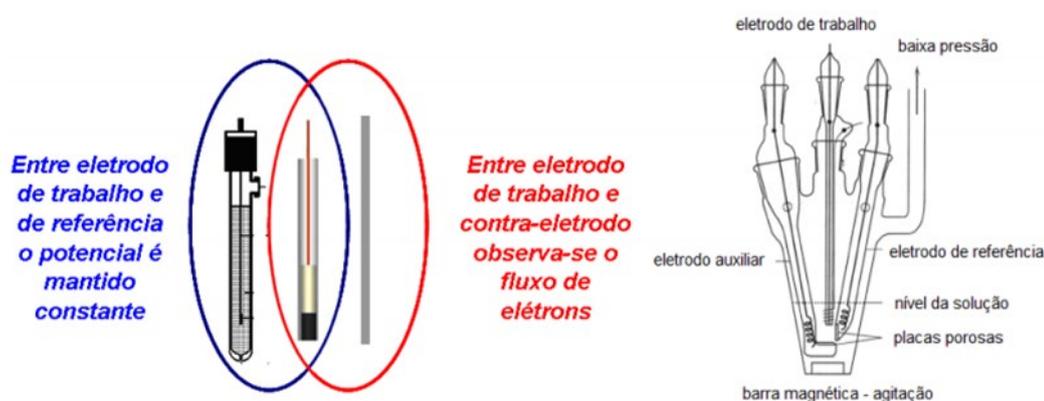
2.4 VOLTAMETRIA

A voltametria é uma técnica eletroquímica no qual o registro de curvas corrente-potencial é adquirido com informações quali e quantitativas de um determinado componente químico. É realizada durante a eletrólise em uma cela eletroquímica podendo ser constituída normalmente por três eletrodos, de trabalho, de referência e o auxiliar. Esse método é empregado na presença de corrente elétrica e mensurada por meio da aplicação controlada de um potencial (ALEIXO, 2003; PACHECO et al., 2013).

A realização dos experimentos voltamétricos ocorre em células eletroquímicas. No seu interior são alocados os três eletrodos (de referência, de trabalho e o auxiliar), o analito de interesse juntamente com o eletrólito suporte. O eletrólito possui a função de assegurar a força iônica, garantir o transporte de cargas apenas por meio difusional reduzindo o transporte por migração, como também, tem a capacidade de aumentar a condutividade da solução, fazendo assim, com que as análises dos sistemas eletroquímicos sejam simplificadas. Sua concentração na solução deve ser cerca de cem vezes maior que a do analito (AGOSTINHO et al., 2004). A escolha do eletrólito suporte utilizado para as medições deve ser feita de maneira minuciosa a fim de adquirir o eletrólito que possui espécies químicas que não tem a capacidade de reagirem com outras espécies presentes na solução (PACHECO et al., 2013).

Segundo Pacheco et al. (2013), o eletrodo de referência possui a função de manter o seu potencial fixo enquanto ocorre as análises sem que haja interferência. O eletrodo auxiliar é utilizado a fim de assegurar uma situação potencioestática, no momento em que se aplica uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, aumentando a resistência do eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar diminui, impedindo que ocorra disfunções no eletrodo de referência. Já o eletrodo de trabalho tem aplicabilidade em medir e controlar o potencial. Esse sistema é conectado a um potenciostato que possui a função de aplicar o potencial. Na Figura 03 segue a configuração de um sistema envolvendo os três eletrodos.

Figura 03 - Configuração de um sistema envolvendo três eletrodos.



Fonte: Pacheco et al., 2013.

Conforme cita Monteiro, Júnior e Sussuchi (2020) e Chagas, Mangas e Silva (2023) a voltametria expressa os sinais que são registrados nas análises por meio de voltamogramas, podendo ser em função do potencial-corrente ou potencial-tempo. Esses sinais são obtidos pela transferência de elétrons que ocorre nos processos redox. Cada tipo de voltametria diferencia-se pelo modo que o potencial é aplicado e conseqüentemente como o sinal analítico é produzido. A fim de escolher a técnica mais adequada para determinados estudos deve-se ter conhecimento dos objetivos das análises e a qualidade que se espera de seus voltamogramas.

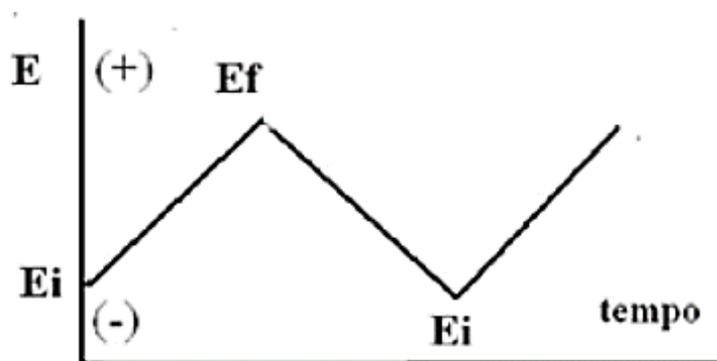
2.4.1 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica (VC) é aplicada para incorporar informações qualitativas de processos eletroquímicos e devem ser realizadas em células contendo três eletrodos. Usualmente aplicada na investigação dos processos de oxidação e redução de espécies moleculares. Oferece uma visão

dos processos que resultam de reações redox que podem ocorrer em um eletrodo reativo por efeito da polarização eletroquímica. Esse sistema fornece sua resposta por meio de uma curva de intensidade de corrente (PACHECO et al., 2013; FONSECA; PROENÇA; CAPELO, 2015; GUTIERRES, 2019).

Conforme cita Fonseca, Proença e Capelo (2015), o voltamograma cíclico é designado quando o varrimento do potencial é efetuado de um potencial inicial até um potencial final e retornando ao potencial inicial. Se o varrimento for efetuado por potenciais mais positivos, no sentido anódico, é possível observar os processos de oxidação. Já se ocorrer o inverso, quando for efetuado no sentido catódico, ou seja, para potenciais mais negativos observa-se os processos de redução. O perfil de potencial aplicado na voltametria cíclica está representado na Figura 04.

Figura 04 – Perfil de potencial em voltametria cíclica.



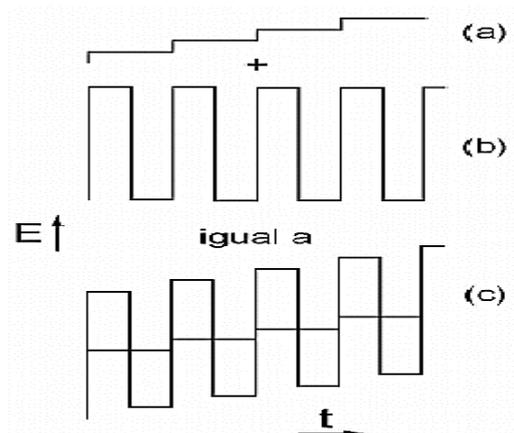
Fonte: Fonseca, Proença e Capelo, 2015.

A voltametria cíclica envolve a varredura do potencial de um eletrodo de trabalho envolto em uma solução estacionária e a medição da corrente derivada. Como não é possível medir um potencial absoluto, o potencial deste eletrodo é medido em relação a um eletrodo de referência (eletrodo saturado de calomelano, eletrodo de hidrogênio ou eletrodo de prata/cloreto de prata). O potencial aplicado entre o eletrodo de referência e o de trabalho pode ser apontado como um sinal de excitação e a corrente resultante pode ser considerada como o sinal de resposta proporcional à sua concentração (SILVA, 1998).

2.4.2 Voltametria de Onda Quadrada

Para Souza et al. (2004), a voltametria de onda quadrada (VOQ) possui alta sensibilidade e seus limites de detecção são passíveis de serem contrastados aos das técnicas cromatográficas, podendo ser considerada como umas das técnicas de pulso mais sensíveis e rápidas ao se comparar com as demais. Seu potencial é determinado por uma onda quadrada espelhada superposta sobre uma rampa de potencial em forma de degraus, para assim o pulso da onda seja congruente com o início do degrau da rampa, conforme descrito na Figura 05 (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003; ALEIXO, 2003).

Figura 05 – Sequência potencial vs. tempo usada em VOQ.



Fonte: Aleixo, 2003.

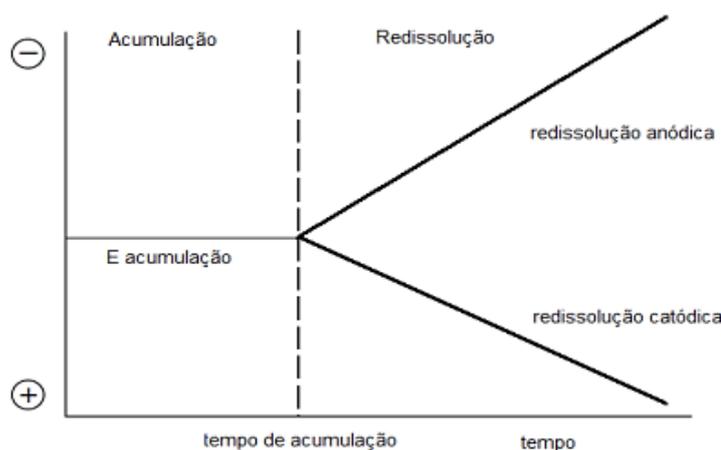
Dentre as vantagens desta técnica destaca-se a inexistência de perturbadores causada pela corrente capacitiva, análise de constituintes de corrente direta e reversa e a capacidade de se realizar uma varredura completa em poucos segundos. Como também, a viabilidade de se obter picos de corrente com alta definição empregando elevadas velocidades de varredura, acarretando assim, maior sensibilidade ao utilizá-la. A VOQ possui também, baixa amplitude com potencial controlado e seus picos de corrente é proporcional à concentração da espécie eletroativa (SOUZA et al., 2004; TEÓFILO, 2003).

2.4.3 Voltametria de Redissolução Anódica

A voltametria de redissolução anódica (VRA) é bastante empregada na química eletroanalítica nas determinações quantitativas de metais potencialmente tóxicos e compreende duas etapas: pré-concentração e dissolução. A etapa de pré-concentração envolve eletrodeposição para potencial constante e controlado de espécies eletroativas em eletrodos fixos. Após, é sucedida por uma fase estacionária e uma fase de determinação do analito, a segunda fase inclui a redissolução de volta em solução de espécies previamente eletrodepositadas, na qual fornece um pico de stripping permitindo a caracterização e quantificação do alvo. Durante o processo, a corrente elétrica é medida e registrada em função do potencial aplicado (MARQUES, 2017; LU et al., 2018; ZHANG; COMPTON, 2022).

Este método, em comparação com as demais técnicas voltamétricas, deprecia significativamente os limites de detecção atingidos e maiores sensibilidades para as espécies químicas em análise. Parâmetros nas etapas de deposição e redissolução, características do analito e a forma geométrica do eletrodo influencia diretamente na resposta da corrente de pico (PACHECO et al., 2013; ZHANG; COMPTON, 2022). A Figura 06 apresenta o perfil de potencial da voltametria de redissolução anódica.

Figura 06 – Voltametria de redissolução anódica.



Fonte: Pacheco et al., 2013.

Esta técnica permite analisar espécies químicas que podem ser oxidadas reversivelmente na superfície de um eletrodo. A voltametria de redissolução anódica é amplamente empregada na determinação de espécies orgânicas e inorgânicas em soluções, tais como metais pesados, compostos farmacêuticos, antioxidantes. Apresenta elevada sensibilidade e seletividade, além de

ser relativamente rápida e simples de ser executada (ZHANG; COMPTON, 2022; NOURBAKHSI et al., 2022).

2.5 ELETRODO DE TRABALHO

Para realizar a voltametria de redissolução pode ser utilizado diferentes tipos de eletrodo de trabalho, como ouro, platina, substratos de carbono, diamante dopado com boro e sua aplicação pode ser efetuada tanto na forma anódica quanto na catódica. Porém, o eletrodo de ouro gradativamente mais tem sido aplicado na detecção de metais tóxicos como o chumbo (II) em diferentes matrizes, como águas fluviiais, água industrial e água da chuva (NASCIMENTO; MASINI, 2017; VASCONCELLOS et al., 2020).

As respostas obtidas pelo eletrodo de trabalho dependem das reações redox que ocorrem em sua superfície, assim é relevante a importância de utilizar o eletrodo correto para cada análise com o intuito que o analito possa exercer interação e transferir os elétrons. Contudo, caso o valor do potencial não esteja dentro dos parâmetros do potencial do eletrodo há a possibilidade de modificar a superfície eletródica para melhorar a resposta final (GALLI et al., 2006).

Vale ressaltar que realizar a modificação na superfície do eletrodo auxilia no incremento da sensibilidade da técnica analítica aplicada. Essas alterações se dão de diversos modos, como a aplicação de materiais na superfície do eletrodo (LU et al., 2018; BINDEWALD et al., 2020; WU et al., 2022). Todavia, essas alterações podem ser processos complexos que demanda bastante tempo e pode deter de custos elevados, além da possibilidade de ocorrer interações indesejadas com a matriz da amostra. Em vista disso, é necessário analisar cautelosamente a necessidade da modificação (FELIX et al., 2005).

Diversos eletrodos e modificações são realizadas a fim de se obter a melhor sensibilidade e resultado ao detectar algum analito. Com o intuito de detectar íons metálicos, Chow e Gooding (2006) fizeram alterações na superfície do eletrodo com o uso de peptídeos e obtiveram sensores com ótima seletividade e sensibilidade. Com a mesma finalidade, Rahman, Won e Shim (2003) caracterizou e utilizou um eletrodo de carbono vítreo modificado com polímero condutor ligado por EDTA obtendo resultados próximos comparados ao espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado.

Nascimento e Masini (2017) fizeram uso do eletrodo de ouro para detecção de As (III) por meio da voltametria de onda quadrada e obtiveram excelentes resultados com limite de detecção e quantificação de $1,5 \mu\text{g L}^{-1}$ e $5,2 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Já Munoz e Angnes (2004) obtiveram excelentes resultados ao detectarem simultaneamente chumbo e cobre em amostras de etanol com o uso do eletrodo de ouro.

Ao analisar diversos estudos observa-se que o EAU é bastante utilizado na detecção de íons metálicos em amostras de água. Em contrapartida, em grande maioria são eletrodos que foram modificados em sua superfície. Portanto, análises com o EAU sem modificação em sua área eletroativa devem ser mais explorados juntamente com as técnicas voltamétricas, a fim de analisar a efetividade, além de adquirir resultados mais sensíveis e seletivos.

2.6 TRATAMENTO E VALIDAÇÃO DOS RESULTADOS

Em métodos analíticos, são muitas as variáveis que podem afetar na qualidade do sistema proposto. Assim, a otimização auxilia no melhor desempenho do sistema tornando-o mais sensível e com características analíticas mais satisfatórias (NOVAES et al., 2018). Portanto, a validação dos resultados é uma etapa muito importante para garantir que a técnica eletroanalítica utilizada apresentará acurácia dos resultados dentro do padrão estabelecido pela legislação de metodologias analíticas, em que se pode destacar a Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 166, de 24 de julho de 2017 publicado no Diário Oficial da União – DOU nº 141, de 25 de julho de 2017 (BRASIL, 2017).

Sendo assim, o espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas, é também utilizado para certificar a precisão de tais análises. O MP-AES é um método utilizado em diversas áreas de análise, como testes clínicos, forenses, ambientais, metalúrgicas e naturais. Essa técnica permite a quantificação de cada elemento mediante absorção, emissão ultravioleta ou radiação visível. Ele é largamente utilizado devido à sua alta seletividade, sensibilidade, extensa faixa de linearidade e capacidade de análises multielementares (TORRES, 2022; RODRIGUES, 2023).

2.7 DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL

A necessidade de otimizar procedimentos em nível experimental minimiza custos e tempos operacionais. Box e Wilson (1951) instituiu nos estudos de superfícies de resposta o delineamento composto central a fim de auxiliar em problemas de determinação onde a experimentação é sequencial. Este delineamento é composto pela parte fatorial, axial (α) e a central. Em geral, em uma experimentação onde n é o número de fatores, o planejamento se dá por meio de $2^n + 2n +$ triplicata no ponto central (MENDONÇA, 2012).

As faixas de variação entre o limite inferior e o superior de cada variável independente podem ser estabelecidas conforme dados da literatura determinados para cada tipo de experimento e o valor de α pode ser calculado em função do número de variáveis independentes (n) através da Equação 1 (MENDONÇA, 2012).

$$\alpha = (2^n)^{1/4} \quad (1)$$

Desse modo, o método do delineamento composto central rotacional (DCCR) é utilizado para analisar as inter-relações entre uma ou mais respostas (variáveis dependentes) e vários fatores (variáveis independentes). Assim, devido aos erros experimentais serem menores e com condições de fácil regulação, esses delineamentos são eficientes em experimentos laboratoriais (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 1996; MENDONÇA, 2012).

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 REAGENTES

O composto químico Cloreto de chumbo (II) foi adquirido da Cinética, com pureza de 99%. Os demais reagentes estão exteriorizados na Tabela 03 conforme seu grau de pureza e procedência.

Tabela 03 – Pureza e procedência dos reagentes utilizados.

Reagente	Pureza (%)	Procedência
Ácido sulfúrico	98	CRQ
Hidróxido de sódio	99	Neon
Ferrocianeto de potássio	100,25	Synth
Ferricianeto de potássio	99	Sigma Aldrich
Cloreto de potássio	99,75	Synth
Etanol	99,7	LS Chemicals
Ácido clorídrico	37,25	Êxodo Científica

Fonte: Elaborado pela Autora, 2023.

3.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES

Para o preparo das soluções foi utilizada água ultra purificada em sistema Millipore Milli-Q® com resistividade de 18 MΩcm. Os experimentos sucederam em temperatura ambiente.

A solução estoque de Cloreto de chumbo (II) (PbCl_2) $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ foi preparada diluindo-se seu padrão sólido no eletrólito suporte.

Como eletrólito suporte foi utilizado uma solução de ácido clorídrico (HCl) na concentração de 1 mol L^{-1} .

Para a análise do branco foi utilizado a solução de HCl (1 mol L^{-1}).

Para ajuste dos valores de pH foram utilizadas as soluções de hidróxido de sódio (NaOH) $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido clorídrico (HCl) padrão.

Para a preparação da solução de ferro/ferricianeto de potássio, em um balão volumétrico de 100 mL adicionou-se 2,10668 g de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$; 1,66282 g de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ e 0,74736 g de KCl e avolumou-se com água milli-Q. Aplicou-se o método de diluição na solução estoque (50 mmol L^{-1}) para preparar cinco (5) padrões nas concentrações de: 5, 10, 15, 20 e 25 mmol L^{-1} .

Aplicou-se o método de diluição na solução estoque ($1000 \mu\text{g L}^{-1}$) para preparar cinco (5) padrões íons Pb^{2+} nas concentrações de 0; 0,01; 0,1; 0,15 e $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ e 0,05; 0,1; 0,2; 0,4 e $0,8 \text{ ng L}^{-1}$.

3.3 ELETRODOS

Os eletrodos utilizados nos experimentos foram obtidos pela Lab Solutions®.

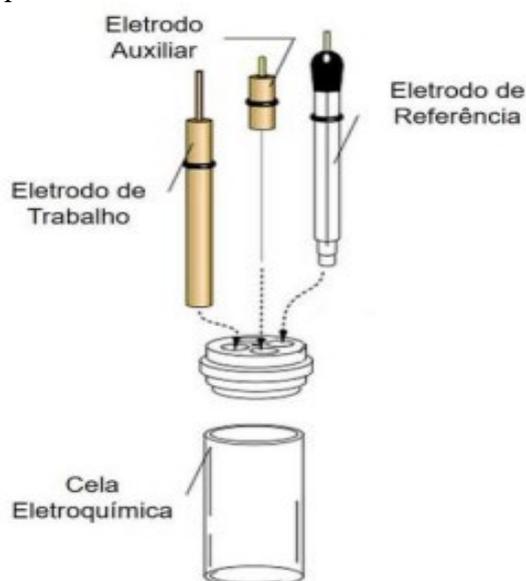
Como eletrodo de trabalho foi utilizado o eletrodo de ouro (EAu). Com o intuito de evitar erros de leitura e contaminação em cada medição, foi realizado um pré-tratamento do EAU aplicando 15 varreduras de potencial em solução de ácido sulfúrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na faixa de 0,15 a 0,6 V (vs. Ag/AgCl) à 50 mV s^{-1} . Também foi polido com alumina em suspensão ($0,3 \text{ }\mu\text{m}$) e lavado em água ultrapura para um acabamento espelhado. O etanol foi utilizado para retirar qualquer contaminação por matéria orgânica. Para o período de limpeza foi aplicado o potencial de 0,33 V por 200 s após cada varredura para assegurar que os íons dos metais em análises fossem reoxidados.

O eletrodo auxiliar utilizado foi um fio de platina (Pt) 5 cm e o eletrodo de referência foi o Ag/AgCl em uma solução de KCl 3 mol L^{-1} .

3.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os equipamentos utilizados para a realização do experimento eletroquímico consistem em uma célula eletroquímica de 20 mL contendo 01 compartimento da Lab Solutions® para alocação dos eletrodos e uma tampa de Teflon (Figura 07).

Figura 07 - Célula eletroquímica de três eletrodos.



As técnicas voltamétricas (VC e VOQ) foram realizadas por meio do Potenciostato/galvanostato Autolab® modelo PGSTAT 320N, controlado por notebook por meio do *software* NOVA 2.1 (Metrohm Autolab). Nestas análises a célula eletroquímica foi mantida em uma superfície fixa com o intuito de evitar qualquer agitação para assegurar o equilíbrio entre a solução e os eletrodos.

Na VRA, a fim de realizar a pré-concentração do analito na superfície do eletrodo de trabalho, foi utilizado o agitador magnético Fisatom modelo 752A de 115 V juntamente com a barra de agitação 9 mm de diâmetro x 8 mm de altura da Merck. Para averiguar valores de pH das soluções foi utilizado um pHmetro da Tecnopon, modelo MPA-210. No tratamento dos resultados e a confecção dos gráficos foi dada por meio do OriginPro® 2019b da OriginLab. E para a realização do delineamento foi utilizado o Software Estatística. As medições foram realizadas em triplicata.

3.4.1 Voltametria Cíclica

Com o objetivo de verificar a efetividade e a reprodutibilidade do eletrodo de ouro utilizado nas análises, foram realizadas voltamogramas cíclicos com o uso do par redox ferrocianeto de potássio e ferricianeto de potássio ($K_4Fe(CN)_6 / K_3Fe(CN)_6$) com o intuito de indicar a qualidade dos sinais fornecido nas análises eletroquímicas. Para isso, a relação entre as correntes de pico (I_{pa}/I_{pc}) e a separação dos potenciais de pico ($E_{pa} - E_{pc}$) foram considerados. As respostas das correntes de pico devem apresentar valores próximo à 1 e os potenciais de pico devem manter valores próximos mesmo em diferentes concentrações da solução.

Considerando os parâmetros, a velocidade de varredura foi de 100 mV s^{-1} na janela de potencial de -0,2 a 0,8 V. Como eletrólito suporte utilizou-se o KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sendo o gradiente de concentração das soluções de ferro/ferrí foram de 05, 10, 15, 20 e 25 mmol L^{-1} .

3.4.2 Delineamento Composto Central Rotacional

O delineamento composto central rotacional (DCCR) foi utilizado como uma ferramenta importante para otimizar os parâmetros da VRA por meio de inter-relações entre uma ou mais respostas com diversos fatores. Para esse propósito, primeiramente foi realizada uma pesquisa robusta na literatura a fim de adquirir a faixa de parâmetros para auxiliar na construção desse procedimento estatístico. Por meio de um DCCR 2^3 , contendo 6 pontos axiais e 3 repetições no ponto central, foi consumado 17 experimentos.

Tempo de deposição, frequência e amplitude foram as variáveis analisadas do planejamento (Tabela 04).

Tabela 04 – Valores codificados e reais das variáveis independentes.

Variáveis	Código	- α	-1	0	+1	+ α
Tempo de deposição (s)	X_1	34	100	200	300	366
Frequência (Hz)	X_2	13,5	30	55	80	96,5
Amplitude (mV)	X_3	6,9	30	65	100	123,1

Fonte: Elaborado pela Autora, 2023.

Os valores de - α e + α foram calculados por meio da equação 2.

$$x_n = \frac{x - \bar{x}}{\frac{\Delta x}{2}} \quad (2)$$

Em que: x_n é o valor codificado, x valor real, \bar{x} ponto central e Δx variação (+1) (-1).

Os limites inferiores e superiores de cada variável foram definidos conforme dados da literatura. A Tabela 05 apresenta a matriz do delineamento composto central com seus valores codificados.

Tabela 05 – Matriz do delineamento composto central rotacional.

Análises	Variáveis		
	Tempo de deposição (s)	Frequência (Hz)	Amplitude (mV)
	X_1	X_2	X_3
1	(-1) 100	(-1) 30	(-1) 30
2	(-1) 100	(-1) 30	(+1) 100
3	(-1) 100	(+1) 80	(-1) 30
4	(-1) 100	(+1) 80	(+1) 100
5	(+1) 300	(-1) 30	(-1) 30
6	(+1) 300	(-1) 30	(+1) 100
7	(+1) 300	(+1) 80	(-1) 30
8	(+1) 300	(+1) 80	(+1) 100
9	(+ α) 366	(0) 55	(0) 65
10	(- α) 34	(0) 55	(0) 65
11	(0) 200	(+ α) 96,5	(0) 65
12	(0) 200	(- α) 13,5	(0) 65
13	(0) 200	(0) 55	(+ α) 123,1
14	(0) 200	(0) 55	(- α) 6,9
15	(0) 200	(0) 55	(0) 65
16	(0) 200	(0) 55	(0) 65
17	(0) 200	(0) 55	(0) 65

Fonte: Elaborado pela Autora, 2023.

Com os valores estabelecidos, as 17 análises foram realizadas com o objetivo de adquirir a otimização dos parâmetros analisados.

3.4.3 Voltametria de Redissolução Anódica

A Voltametria de redissolução anódica foi utilizada para averiguar a eficácia no uso do eletrodo de ouro para a detecção e quantificação de íons Pb^{2+} em condições de laboratório e em amostras naturais de água para abastecimento público. Nesta técnica destaca-se duas etapas: Pré-concentração e Redissolução Anódica. Na primeira etapa, por meio da aplicação de um potencial e tempo controlado, o analito foi depositado na superfície do eletrodo de trabalho e posteriormente realizou-se a redissolução desse analito na solução por voltametria de onda quadrada, gerando assim o pico de corrente característico. Os parâmetros da técnica foram testados e otimizados por meio do DCCR a fim de se obter o melhor sinal analítico.

O tempo de deposição, a frequência e a amplitude tiveram a faixa de análise estabelecida pelo delineamento proposto. Após estudos na literatura o incremento de varredura foi estabelecido 04 mV. O pH foi explorado na faixa de 0,0 a 4,0 com incremento de 0,5.

3.4.4 Espectrômetro De Emissão Atômica

A validação das técnicas eletroanalíticas foram realizadas empregando o espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas MP-AES 4200, Agilent Technologies.

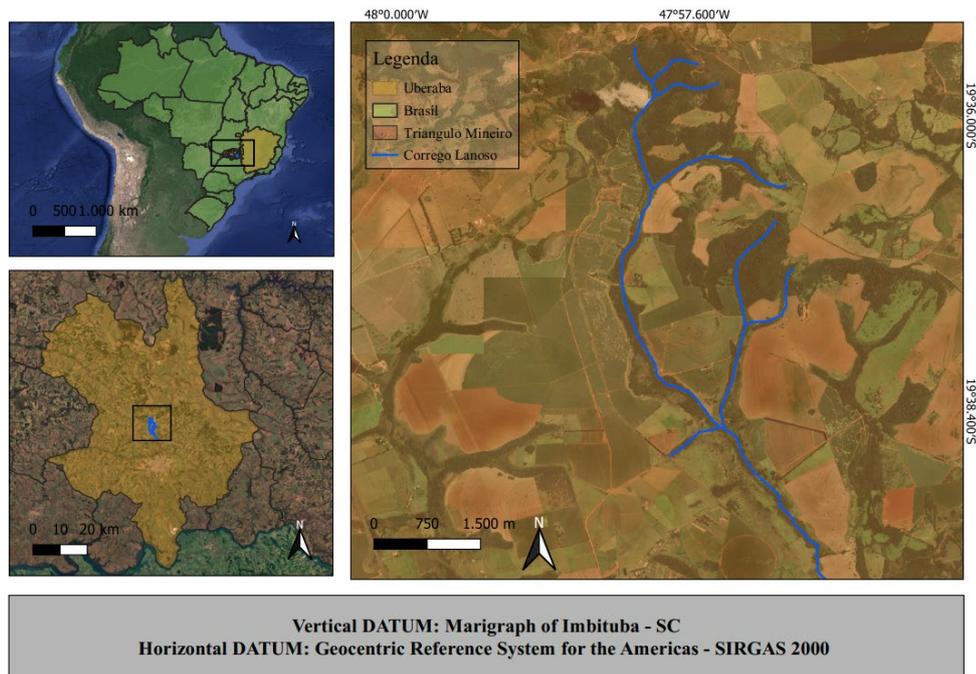
O preparo das amostras foi realizado por via úmida. Adicionou-se 10 mL das amostras de água natural do Córrego Lanoso em tubos macro para bloco digestor em vidro borosilicato (50 mm x 250 mm). Na sequência foram transferidos para o referido tubo 10 mL da solução digestora, que foi formada pela mistura dos ácidos nítrico (HNO_3 , MERCK 68%) e clorídrico (HCl , MERCK 37%) na proporção de 1:1 (v v^{-1}). Os tubos foram colocados em um Dry Block-Digestor em temperatura de 150°C por 30 minutos. Todo o procedimento foi realizado em capela com exaustão. Após o resfriamento, as soluções foram transferidas quantitativamente para um balão volumétrico de 50 mL e avolumados com água destilada.

A quantificação dos íons Pb^{2+} foi realizada por meio da espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES 4200 Agilent) com fluxo de gás de plasma de 20 L min^{-1} e um fluxo de gás auxiliar de $1,5 \text{ L min}^{-1}$. O fluxo do gás nebulizador foi controlado por computador por meio de um preciso controle de fluxo de massas no intervalo de $0,3 - 1,0 \text{ L min}^{-1}$. As análises do íon Pb^{2+} foram realizadas em $283,305 \text{ nm}$. A Figura 08 apresenta o equipamento utilizado nas análises de validação do íon Pb^{2+} .

3.5 COLETA DE AMOSTRA DE ÁGUA NATURAL

O Córrego Lanoso (Figura 08) está localizado na região do Triângulo Mineiro dentro da área de proteção ambiental (APA), sendo um dos afluentes do Rio Uberaba. (FUCHS, 2012). Está posicionado entre as coordenadas projetadas $188.000 - 192.000\text{m}$ ao leste e $7.823.000 - 7.831.000\text{m}$ ao Norte. E conforme a hierarquia de Strahler, seu sistema de drenagem é de 4ª ordem (SILVA et al., 2019).

Figura 08 - Localização da microbacia hidrográfica do Córrego Lanoso, Uberaba – MG.



Fonte: Da Autora, 2023.

Foram coletadas as amostras de água superficial do córrego Lanoso nos períodos de setembro/2022 a fevereiro/2023, visto que é um período chuvoso com maior probabilidade de lixiviação dos íons Pb^{2+} para as águas superficiais. Todas as amostras foram incorporadas a um vasilhame plástico, tornando a amostra integrada por todo o período coletado e mantidas em local apropriado sem a presença da luz e refrigerado para que não haja degradação e modificação em sua composição.

Para a realização dos experimentos a amostra foi agitada, com o objetivo de homogeneizar toda a solução. Posteriormente esperou-se as partículas sólidas se depositarem e sem que haja nenhum pré-tratamento, as análises foram realizadas.

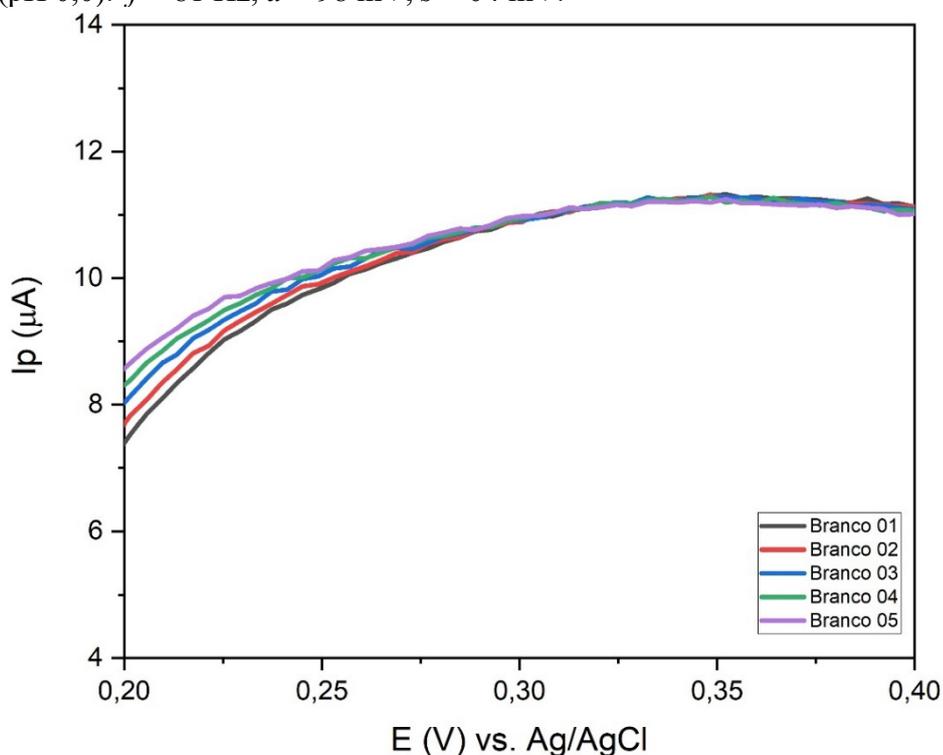
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta sessão são apresentadas as respostas obtidas das análises para detectar íons Pb^{2+} com o uso do eletrodo de ouro em amostras de águas naturais.

4.1 CONDICIONAMENTO DO ELETRODO DE OURO

Antecipadamente a todas as análises foram realizados voltamogramas experimentais para verificar a presença ou inexistência de íons de Pb^{2+} depositados na superfície do eletrodo, visto que em cada medição o analito era depositado por 200 s. Conforme observa-se na Figura 09, os experimentos só prosseguiram se o valor da análise do branco fosse na faixa de $10 \mu\text{A}$ sem picos característicos de oxidação do chumbo. Dessa forma, caso houvesse valores superiores de corrente na faixa de oxidação do chumbo o eletrodo era submetido a uma nova etapa de limpeza eletroquímica até observar que o eletrodo estava sem contaminações de análises anteriores.

Figura 09 - Voltamograma de redissolução anódica para o branco no eletrodo de ouro em $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 0,0). $f = 81 \text{ Hz}$, $a = 98 \text{ mV}$, $s = 04 \text{ mV}$.

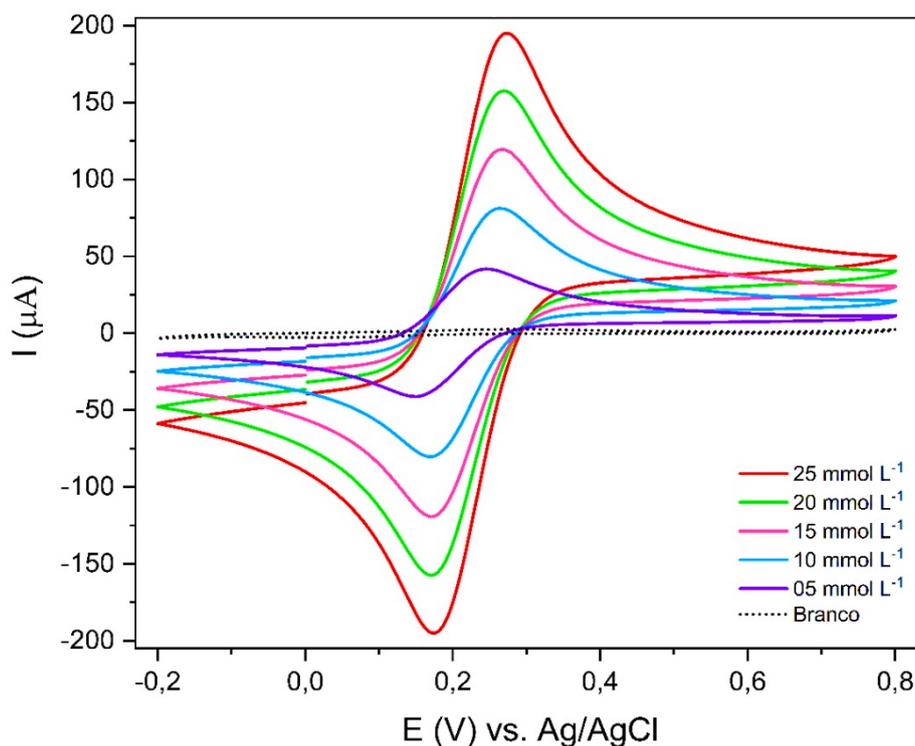


Fonte: Elaborado pela Autora, 2023.

4.2 ESTUDO DA EFETIVIDADE DO ELETRODO DE TRABALHO

Com o auxílio da voltametria cíclica foi possível adquirir o gradiente de concentração do par redox ferro/ferricianeto no eletrodo de ouro conforme é apresentado pela Figura 10.

Figura 10 – Voltamogramas cíclicos para caracterizar a reprodutibilidade do EAU no branco e em solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 / \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ em KCl à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ nas concentrações: 5, 10, 15, 20 e 25 mmol L^{-1} , $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: Faria, 2022.

De forma sucinta, a tabela 06 demonstra valores das correntes e potenciais de pico do processo redox no eletrodo.

Tabela 06 – Relação entre as correntes e potenciais de pico.

Concentração (mmol L ⁻¹)	Ipa/Ipc (μA)	Epa-Epc (V)
5	1,04	0,09
10	1,01	0,09
15	1,01	0,09
20	1,01	0,09
25	1,00	0,09

Fonte: Elaborado pela Autora, 2023.

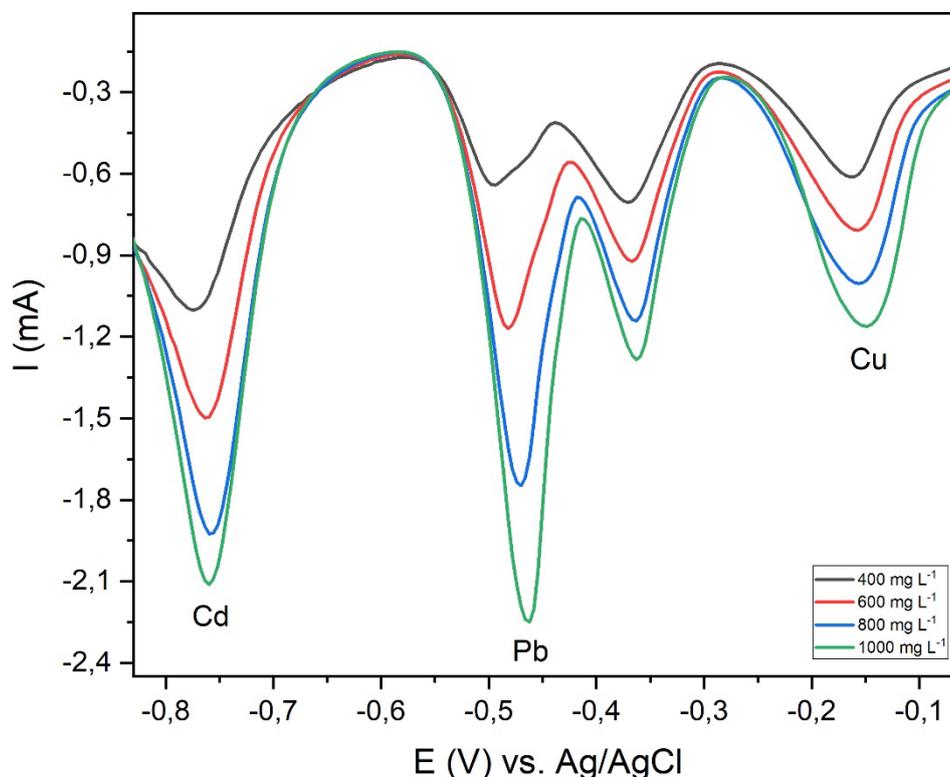
Conforme observa-se na Tabela 06, o EAU apresentou resposta satisfatória com valores de Ipa/Ipc mais próximos à 1 (processo reversível) e com valores semelhantes em diferentes concentrações para as variações dos potenciais de pico (Epa-Epc). Assim, constatou indicativo satisfatório da qualidade de resposta eletroquímica do EAU. Vale ressaltar que a reprodutibilidade dos sistemas eletroquímicos é indispensável para acurácia das análises eletroanalíticas.

4.3 APLICABILIDADE DO EAU NA ANÁLISE DE ÍONS METÁLICOS

Em testes preliminares com o intuito de verificar a capacidade de detecção multielementar de metais, fez-se análises de chumbo, cádmio e cobre concomitantemente fazendo uso do EAU em estudo. Primeiramente, trabalhou-se com altas concentrações para verificar a resposta analítica do eletrodo.

Portanto, por meio da voltametria de onda quadrada foi realizada a detecção desses metais nas concentrações de 400, 600, 800 e 1000 mg L⁻¹, utilizando como eletrólito suporte o HCl 0,1 mol L⁻¹ com os seguintes parâmetros: amplitude de pulso de 50 mV, frequência de 60 Hz e incremento de varredura de 04 mV. A Figura 11 apresenta os voltamogramas adquiridos de tais análises.

Figura 11 – Voltamograma de onda quadrada para detecção simultânea de Pb, Cd e Cu para as concentrações de 400; 600; 800 e 1000 mg L⁻¹ em HCl 0,1 mol L⁻¹ (pH 0,5). $f = 60$ Hz, $a = 50$ mV, $s = 04$ mV.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2022.

O voltamograma apresentou picos característicos da redução dos metais analisados e respondeu ao gradiente de concentração de forma satisfatória. Os valores de r^2 obtidos pelas curvas analíticas foram de 0,999, 0,995 e 0,998 para o chumbo, cádmio e cobre, respectivamente. Com isso, verificou-se que o EAU juntamente com a VOQ e as condições de laboratório apresentadas tiveram resultados satisfatórios para a detecção simultânea de metais.

Demonstrando assim a potencialidade do eletrodo para uma eventual análise multielementar quando possui altas concentrações de metais como, por exemplo, em efluentes industriais de construção, automobilísticas, eletrônicos podem conter metais potencialmente tóxicos e quando descartados sem o devido tratamento e de forma irregular contaminam o solo e os corpos d'água em seu entorno (KHAN et al., 2022).

4.4 ESTUDO DO pH

As condições de pH é uma das principais variáveis a serem analisadas, pois controla a liberação potencial de poluentes acondicionados para a fase aquosa e, por conseguinte, sua

disseminação e disponibilidade no ambiente (BOURG; LOCH, 1995). De acordo com Anjos (2003), nos sistemas aquáticos, para a realização das análises deve-se ter o controle desse parâmetro devido a ocorrência da precipitação dos íons metálicos quando há o aumento do pH.

Esse fato corrobora com Cerqueira et al. (2014) ao citar que o pH de uma solução tem forte influência nas análises de íons metálicos, sendo mais eficaz em pH 0. Ademais, avaliou em seu trabalho que ao passo que o pH diminui, o sinal analítico dos íons metálicos em estudo aumentou. Isso se dá em função da elevada solubilidade em soluções mais ácidas. Já Lin, Li e Mihailovi (2015) fizeram seu estudo de pH variando de 3,10 a 4,7 que foi a faixa de melhor resposta devido a suas condições laboratoriais.

Portanto, sabe-se que a liberação dos cátions aumenta em direção a valores baixos de pH o que altera os perfis voltamétricos (SUN et al., 2020; KRÓL; MIZERNA; BOŻYM, 2020). Sendo assim, um estudo de pH foi executado a fim de analisar os melhores resultados analíticos. Após o levantamento bibliográfico fixou a faixa do pH de 0,0 a 4,0 com incremento de 0,5. A Tabela 07 apresenta os valores do potencial de pico (E_p) e do pico de corrente (I_p) em relação aos diferentes valores de pH.

Tabela 07 – Influência do pH no pico de corrente (I_p) na oxidação dos íons Pb^{2+} .

pH	E_p (V)	I_p (mA)
0,0	0,35629	0,1334
0,5	0,29282	0,0543
1,0	0,30869	0,0440
1,5	0,34042	0,0458
2,0	0,35629	0,1040
2,5	0,33646	0,0567
3,0	0,33249	0,0679
3,5	0,31265	0,0679
4,0	0,31265	0,0269

Fonte: Elaborado pela Autora, 2023.

Conforme apresentado na Tabela 07, a maior intensidade de corrente foi registrada em pH 0,0 com um sinal analítico mais satisfatório. Portanto, esse valor foi utilizado como pH padrão para análise nas amostras naturais a fim de obter maior sensibilidade do método eletroanalítico.

4.5 ANÁLISE DOS ÍONS CHUMBO (II) POR VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA

Devido a sua alta sensibilidade e como alternativa às técnicas espectroscópicas, a voltametria de redissolução anódica foi a técnica escolhida para a detecção e a quantificação de íons Pb^{2+} em amostras de águas naturais. Martiniano (2009) e Martos (2019) também escolheram essa técnica para determinar metais em diferentes tipos de matrizes devido à sua simplicidade, sem a necessidade do preparo da amostra.

Com o pH otimizado experimentalmente, estudos bibliográficos foram realizados a fim de adquirir o melhor valor de incremento de varredura para tais análises. Após verificar diversos artigos e analisar as condições laboratoriais com os trabalhos de Munoz e Angnes (2004), Zhu et al (2014), Salles (2011), Silveira (2021), Yaman et al. (2021), Silva (2019), Vasconcellos (2020) e Cuña (2021) constatou-se que o melhor valor de incremento para este estudo foi de 04 mV. Sendo assim, esses parâmetros foram fixados para adquirir o melhor sinal analítico e com a frequência, tempo de deposição e amplitude otimizados pelo delineamento a curva analítica do chumbo foi obtida.

4.6 DELINEAMENTO COMPOSTO CENTRAL ROTACIONAL

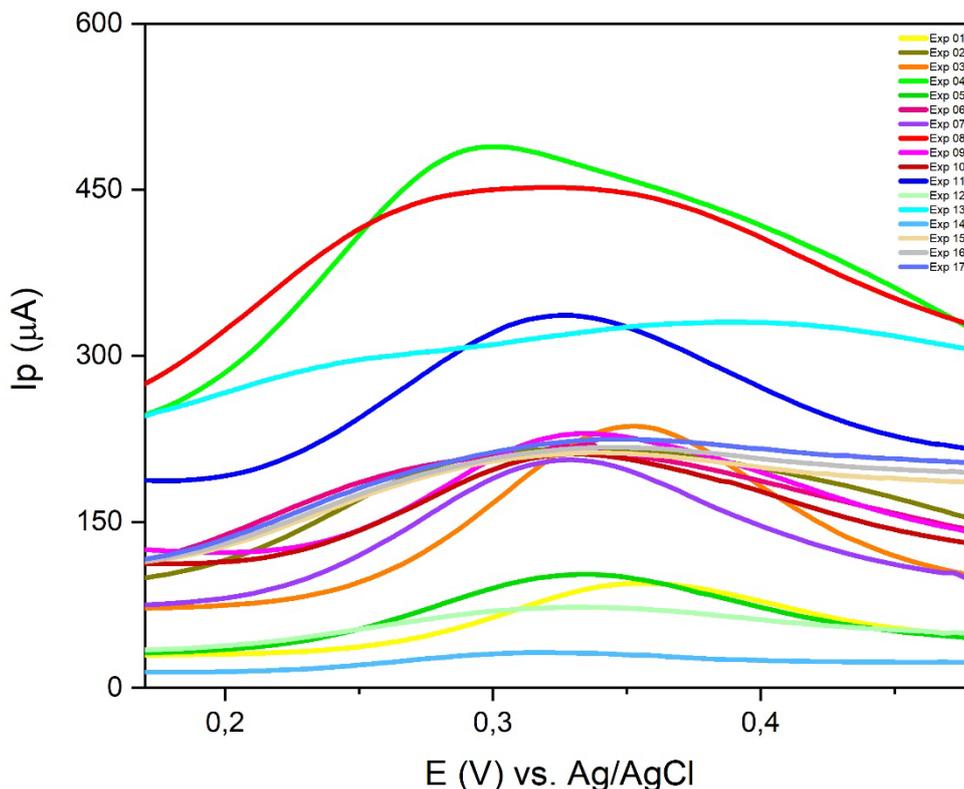
O Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) viabiliza a diminuição de análises a serem realizadas, o que reduz o tempo e os custos pertinentes aos ensaios. Ele auxilia a investigação entre as relações de variáveis de processo e as suas respectivas respostas (LEAL; BASTOS; BARROS, 2022).

Portanto, o DCCR foi selecionado por ser um método estatístico que contribui na compreensão e otimização das relações complexas entre variáveis independentes e variáveis de resposta, contribuindo para a redução do número de amostras. Este método foi utilizado por Silva (2018) ao fazer caracterização de chumbo, cobre, zinco e nitrito em amostras de água, e, Canelhas (2021) ao desenvolver um método alternativo para remoção de metais potencialmente tóxicos da água.

O planejamento foi realizado para a otimização de três variáveis do experimento, são elas, tempo de deposição com variação de 34 a 366 segundos, frequência de 13,5 a 96,5 Hz e amplitude de 6,9 a 123,1 mV. Comumente, os experimentos compostos centrais exigem um total de $(2^n + 2n + \text{triplicata no ponto central})$ execuções (JODA; RASHCHI, 2012; MENDONÇA, 2012). Em

que, n é o número de variáveis otimizadas. Sendo assim, foram realizados 17 experimentos referente ao resultado do delineamento, conforme consta na Figura 12.

Figura 12 – Voltamogramas de redissolução anódica dos 17 experimentos do DCCR na concentração de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ de chumbo em $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH } 0,0$) e $s = 04 \text{ mV}$. Parâmetros conforme Tabela 06.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2023.

Na Tabela 08 apresenta os valores dos parâmetros tempo de deposição, frequência e amplitude obtidos do DCCR para cada análise juntamente com os seus valores de correntes de pico. Para esses estudos preliminares foi utilizada a concentração de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ de íons Pb^{2+} e $\text{pH } 0,0$.

Após a realização dos 17 experimentos do delineamento, obteve-se os valores dos parâmetros otimizados. Sendo, o melhor tempo de deposição encontrado em 200 s, já a frequência apresentou melhor desempenho em 81 Hz e a amplitude fixou-se em 98 mV.

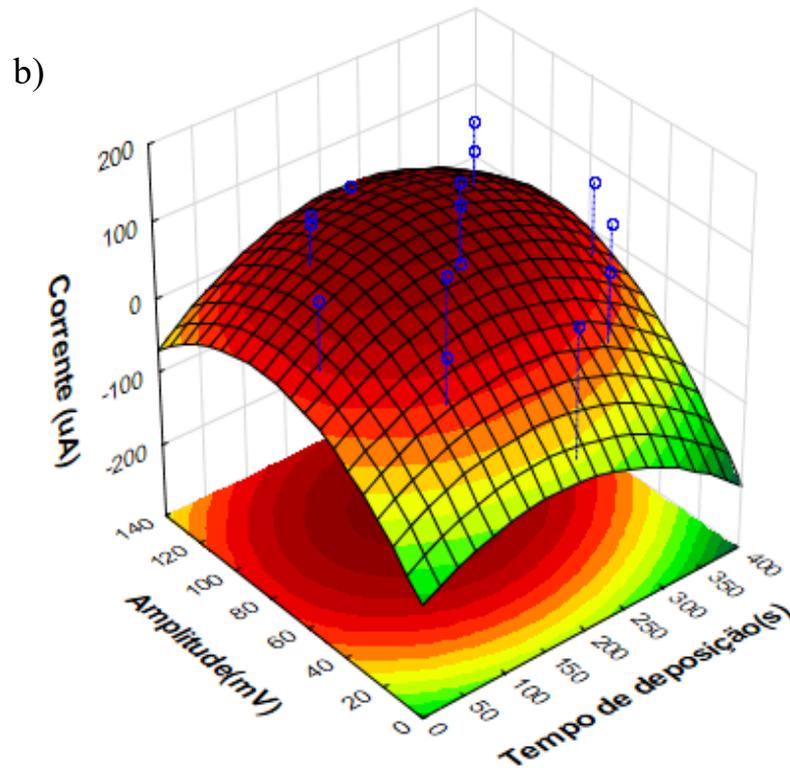
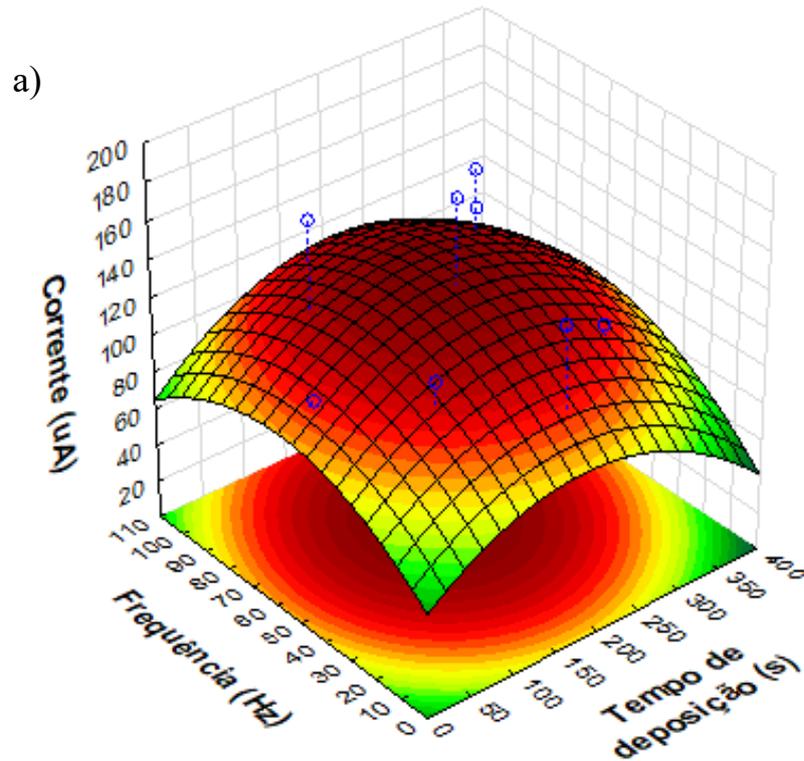
Tabela 08 – Valores dos parâmetros obtidos do DCCR para cada análise e seus valores de correntes de pico.

Análises	Variáveis			Resultados obtidos
	Tempo de deposição (s)	Frequência (Hz)	Amplitude (mV)	Ip (μ A)
	X_1	X_2	X_3	
1	100	30	30	57,26
2	100	30	100	94,66
3	100	80	30	152,71
4	100	80	100	227,90
5	300	30	30	66,07
6	300	30	100	102,01
7	300	80	30	122,58
8	300	80	100	173,51
9	366	55	65	102,94
10	34	55	65	93,66
11	200	96,5	65	138,62
12	200	13,5	65	32,43
13	200	55	123,1	54,34
14	200	55	6,9	14,11
15	200	55	65	64,52
16	200	55	65	64,58
17	200	55	65	66,34

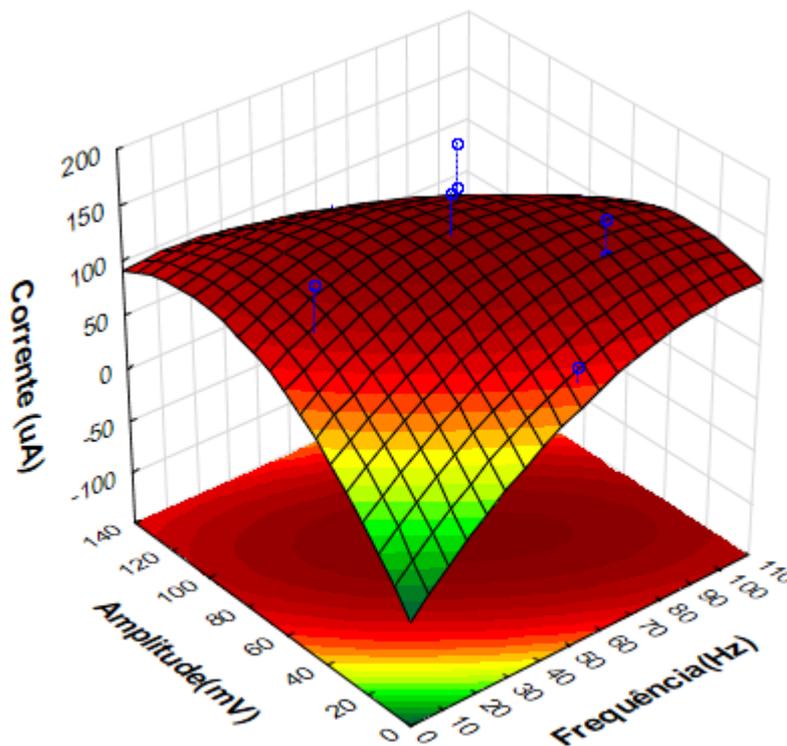
Fonte: Elaborado pela Autora, 2023.

Com o delineamento foi possível estabelecer a análise estatística dos efeitos das variáveis em relação ao sinal de corrente, ao nível de 95% de confiança. As representações gráficas das superfícies de respostas das variáveis analisadas em função da variável resposta (corrente de pico em μ A) está representada na Figura 13.

Figura 13 – Superfície de resposta do tempo de deposição versus frequência (a); superfície de resposta do tempo de deposição versus amplitude (b); superfície de resposta da frequência versus amplitude (c).



c)



Fonte: Elaborado pela Autora, 2023.

Observa-se na Figura 13 (a) que o maior valor de sinal de corrente foi adquirido no tempo de deposição em valores próximos a 200 s e a frequência em torno de 60 a 85 Hz, o que corrobora para os resultados obtidos na otimização das variáveis. Este resultado constata a importância do tempo de deposição na técnica de redissolução, pois é neste período que os íons de Pb^{2+} concentra-se no eletrodo de ouro, ocasionando o aumento significativo nos limites de detecção (RICHTER, 2001).

Já na Figura 13 (b) demonstra a representação gráfica da superfície de resposta das variáveis tempo (segundo) e amplitude (mV) em função da variável resposta (corrente de pico em μA). Nesta análise, o tempo de deposição demonstrou melhor resposta em 200 s, comprovando com os resultados obtidos na Figura 13 (a) e a amplitude apresentou sua melhor faixa entre 80 e 100 mV.

Por conseguinte, a Figura 13 (c) mostra a representação gráfica da superfície de resposta das variáveis frequência (Hz) e amplitude (mV) em função da variável resposta (corrente de pico em μA). Sendo assim, foi constatado que a frequência obteve o melhor resultado de intensidade de sinal analítico entre 60 e 100 Hz e ao comparar a amplitude, os resultados mais satisfatórios foram acima de 60 mv.

Ao analisar a Equação de regressão linear quadrática (Eq.3) apresentada a seguir pode-se averiguar que quanto maior o tempo de deposição, maior será o sinal de corrente. Ao comparar com o parâmetro otimizado a amplitude, compreende-se que X_3 é em torno de cinco vezes mais relevante com nível de confiança de 95% em relação ao X_1 .

$$I(uA) = - 149,20 + 0,71.X_1 - 0,002X_1^2 + 4,62.X_2 - 0,03 X_2^2 + 3,70.X_3 - 0,022 X_3^2 + 0,001.X_1.X_2 + 0,002X_1.X_3 - 0,019.X_2.X_3 \quad (3)$$

Sendo: X_1 tempo de deposição; X_2 a frequência; X_3 a amplitude.

Outro ponto constatado é que o incremento da frequência é mais relevante que os outros dois parâmetros analisados. Tais resultados consentem com o trabalho de Vasconcellos et al. (2020) ao verificarem que o aumento da frequência influencia diretamente na intensidade da I_p .

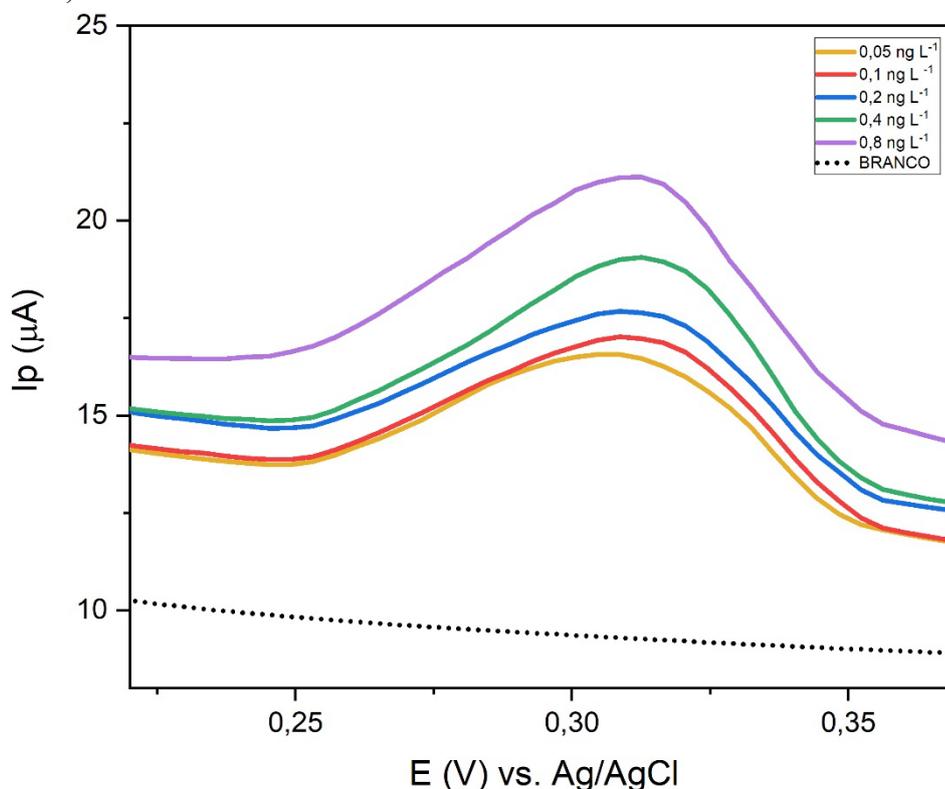
4.7 CURVA ANALÍTICA DO CHUMBO

Em todos os ensaios, empregou-se o ácido clorídrico (HCl 1M) como eletrólito suporte. Sendo assim, fez-se alguns voltamogramas exploratórios a fim de averiguar o ponto de oxidação do chumbo nas condições dessas análises e verificou-se que o chumbo oxidou em torno de 0,33 V. Portanto, na etapa de pré-concentração do analito no eletrodo de trabalho foi aplicado o potencial negativo -0,33 V por 200s.

A equação 4 demonstra a reação que ocorre na etapa de deposição que envolve a redução do íon chumbo (Pb^{2+}) para o chumbo metálico (Pb^0) no eletrodo de trabalho após a aplicação de do potencial negativo -0,33 V. Em seguida, sucede a etapa de redissolução anódica fazendo com que o chumbo depositado no eletrodo seja oxidado passando de (Pb^0) para (Pb^{2+}) tal como a equação 5. Assim, foi conduzida uma varredura em direção a potenciais mais positivos, o que resulta na observação da oxidação do chumbo nas concentrações de 0,05, 0,10, 0,20, 0,40 e 0,80 ng L^{-1} , conforme ilustrado na Figura 14.



Figura 14 – Voltamograma de redissolução anódica para as concentrações de 0,05; 0,10; 0,20; 0,40 e 0,80 ng L⁻¹ de chumbo em HCl 1 mol L⁻¹ (pH 0,0). Tempo de deposição = 200 s, $f = 81$ Hz, $a = 98$ mV, $s = 04$ mV.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2023.

Em um método analítico, a linearidade é uma propriedade intrínseca que permite que as respostas analíticas sejam diretamente proporcionais à concentração do analito em estudo (RIBANI et al., 2004). Portanto, pode-se observar na Figura 14 as análises de chumbo em diferentes concentrações realizadas em triplicata, e o aumento gradativo da corrente de pico à medida que aumenta a concentração do analito. A Tabela 09 apresenta os valores médios de I_p em função dos incrementos das concentrações dos íons Pb^{2+} (0,05 a 0,80 ng L⁻¹).

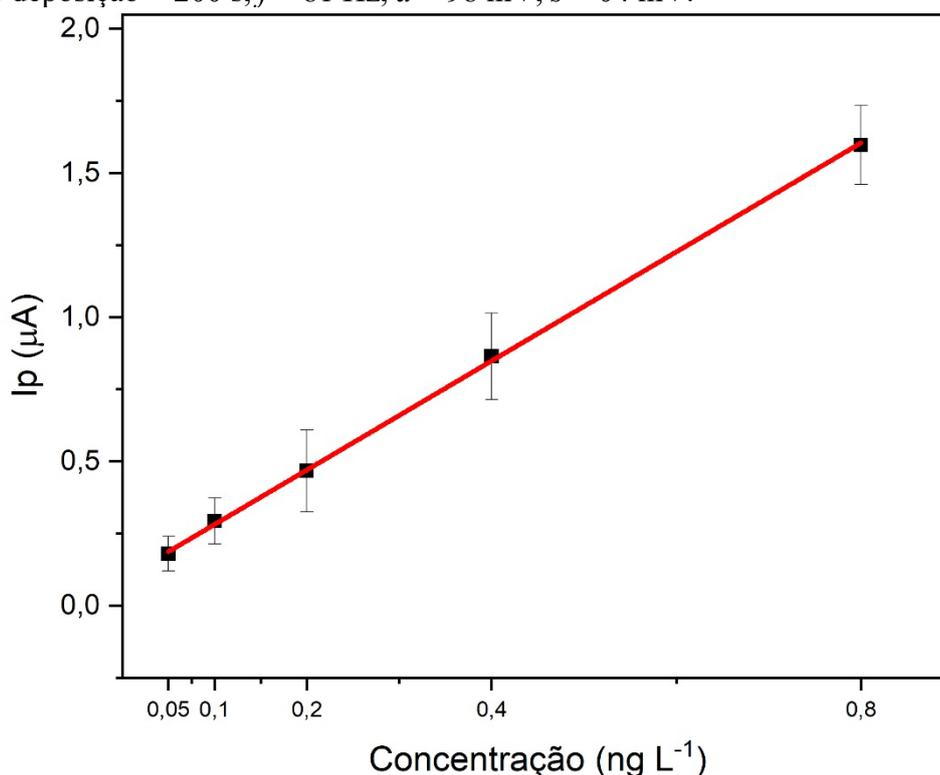
Tabela 09 – Concentrações de chumbo e valores médios de I_p .

Concentração (ng L ⁻¹)	I_p (μA)
0,05	3,76
0,10	4,05
0,20	4,69
0,40	5,24
0,80	5,82

Fonte: Elaborado pela Autora, 2023.

Conforme a Figura 15, a curva analítica do chumbo apresentou característica monotônica crescente, ou seja, houve uma relação satisfatória entre a concentração do chumbo e o pico de corrente. Conforme foi incrementando a concentração, a corrente aumentou. Sendo assim, a equação da reta é dada por: $y = a + b \cdot x$, onde $I_p (\mu A) = 1,88952 \cdot 10^{-6} + 9,27194 \cdot 10^{-8} \cdot C$ chumbo.

Figura 15 – Relação da I_p com concentração de chumbo (0,05; 0,10; 0,20; 0,40 e 0,80 ng L^{-1}). Tempo de deposição = 200 s, $f = 81 \text{ Hz}$, $a = 98 \text{ mV}$, $s = 04 \text{ mV}$.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2023.

Os resultados demonstraram que houve uma resposta satisfatória em relação a linearidade entre a concentração e a corrente de pico, visto que o valor de r^2 foi 0,999. Assim, ao aumentar a concentração do analito o sinal analítico aumentou na mesma proporção. Este resultado está de acordo com Silveira (2021) que ao analisar a linearidade na detecção de íons metálicos encontrou um r^2 de 0,992.

4.7.1 Limite de Detecção e Limite de Quantificação

O limite de detecção (LD) é a menor concentração de uma espécie química que pode ser identificada em uma amostra analisada, com base no sinal produzido pelo branco. Seu cálculo pode

ser deduzido pela Equação 6. Já o limite de quantificação (LQ) é a concentração mínima da espécie química que pode ser estabelecida com um grau razoável de precisão dentro das condições estabelecidas do método (Equação 7) (GUILHEN; PIRES; DANTAS, 2010).

$$LD = \frac{3 \cdot Sb}{b} \quad (6)$$

$$LQ = \frac{10 \cdot Sb}{b} \quad (7)$$

Em que: Sb é o desvio-padrão da corrente de 10 varreduras do branco no mesmo potencial onde ocorre a oxidação do chumbo e b é o coeficiente angular da equação da reta (inclinação da curva analítica).

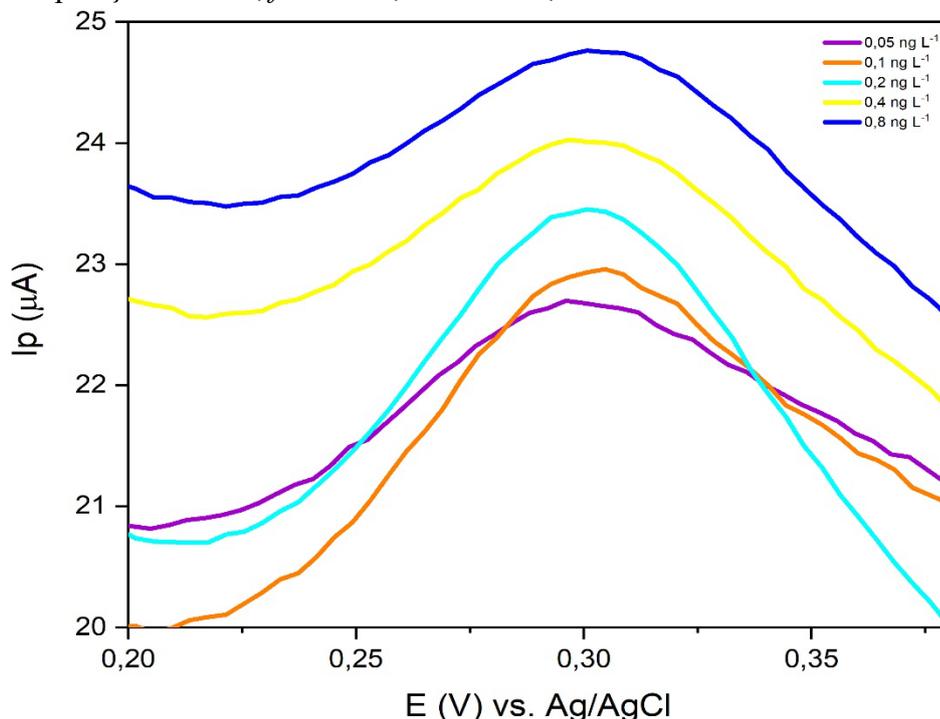
O método proposto com EAu por meio da VRA apresentou LD de 0,04 ng L⁻¹ e LQ de 0,13 ng L⁻¹. Estes resultados demonstraram serem satisfatórios, uma vez que outros trabalhos com resultados admiráveis obtiveram o limite de detecção na faixa de µg L⁻¹ ao detectar a presença de íons Pb²⁺ em amostras naturais, como Cuña (2021), Cerqueira et al. (2014) e Richter et al. (2006) e Guo et al. (2017).

4.8 DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DE ÍONS CHUMBO (II) EM ÁGUAS NATURAIS

Após a consolidação da curva analítica de chumbo em água pura mediante condições laboratoriais e otimizadas, procedeu-se à realização de testes utilizando as amostras de águas superficiais coletadas no córrego Lanoso, localizado em Uberaba - MG.

A Figura 16 demonstra o voltamograma característico das análises realizadas nas concentrações de 0,05; 0,10; 0,20; 0,40 e 0,80 ng L⁻¹, a fim de comparar com as análises efetuadas em condições de laboratório. Como também, realizou-se nas concentrações de 0,00; 0,01; 0,10; 0,15 e 0,20 mg L⁻¹ (Figura 17), com o intuito de contrastar os resultados obtidos entre a VRA e o espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES 4200 Agilent).

Figura 16 – Voltamograma de redissolução anódica em amostras naturais para as concentrações de 0,05; 0,10; 0,20; 0,40 e 0,80 ng L⁻¹ de chumbo em HCl 1 mol L⁻¹ (pH 0,0). Tempo de deposição = 200 s, $f = 81$ Hz, $a = 98$ mV, $s = 04$ mV.

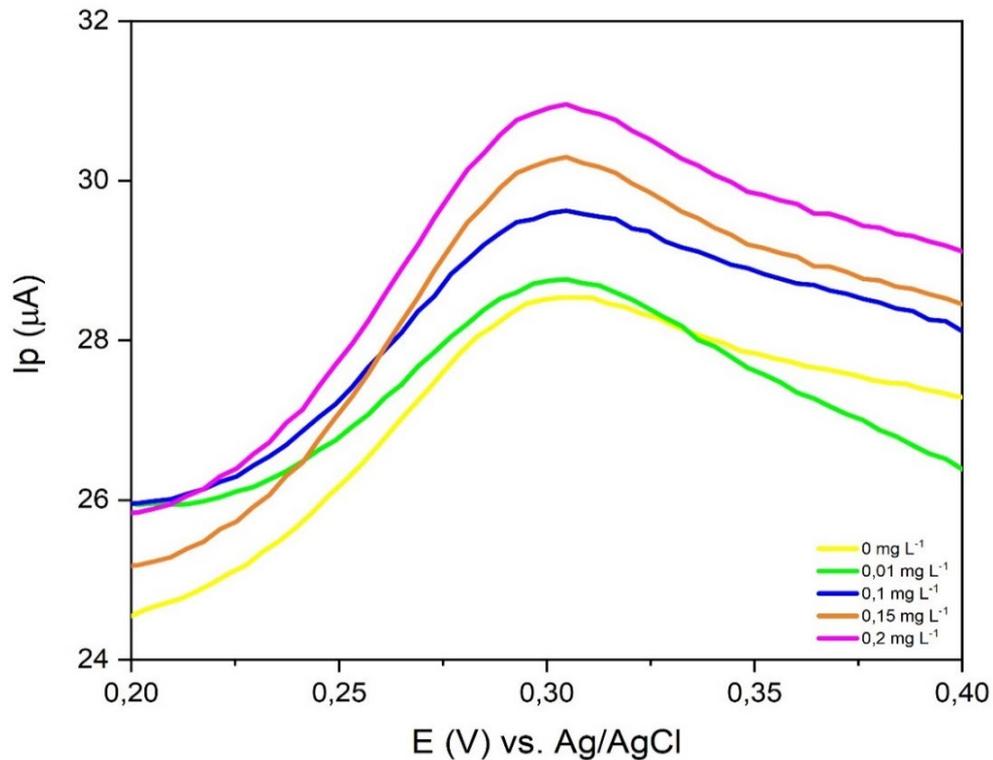


Fonte: Elaborado pela Autora, 2023.

Ao examinar os voltamogramas de oxidação dos íons Pb²⁺ em amostras naturais nas duas faixas de concentrações, observa-se os picos de correntes característicos ocorreu em torno de 0,30 V sem deslocamentos de pico significativas e com pequenas variações na voltametria de redissolução anódica. Por se tratar de amostras complexas, essas flutuações provavelmente se dão pela presença de poluentes orgânicos, matéria orgânica, dissolvidos inorgânicos, o que pode ocasionar em ligeiras alterações no pico de corrente (KOBIELSKA et al., 2018; NOURBAKHSI et al., 2022).

Ademais, a interação com a matéria orgânica pode formar complexos estáveis com os íons metálicos e na competição pela superfície do eletrodo na deposição ou redissolução, fazendo com que reduza a intensidade do sinal ou que haja sinais de interferentes (CLAUDINO, 2003; MONTEIRO et al., 2018).

Figura 17 – Voltamograma de redissolução anódica em amostras naturais para as concentrações de 0,00; 0,01; 0,10; 0,15 e 0,20 mg L⁻¹ de chumbo em HCl 1 mol L⁻¹ (pH 0,0). Tempo de deposição = 200 s, $f = 81$ Hz, $a = 98$ mV, $s = 04$ mV.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2023.

Ao comparar na Tabela 10 os limites aceitos pelos órgãos competentes na análise de potabilidade da água para consumo humano como CONAMA/CERH-MG/2008, CONAMA 430/2011, PORTARIA 888/2021 e Organização Mundial da Saúde verifica-se que todos possuem índices aceitáveis significativamente maiores que o limite de quantificação alcançado nesta pesquisa. Isso valida a premissa da utilização do eletrodo para o monitoramento de águas naturais para consumo humano, uma vez que foi possível quantificar níveis acima dos pré-estabelecidos nas leis vigentes (WHO, 2017).

Tabela 10 – Comparação entre os valores máximos permitidos em mg L⁻¹ de chumbo em água para consumo humano e o limite de quantificação obtido com o EAU.

COPAM/CERH-MG/2008	CONAMA 430/2011	PORTARIA 888/2021	OMS	LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO
0,01	0,50	0,01	0,01	$1,3 \times 10^{-7}$

Fonte: Elaborado pela Autora, 2023.

4.9 VALIDAÇÃO DO MÉTODO ELETROQUÍMICO

O espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES 4200 Agilent) empregado na validação de tais resultados é utilizado em diversas análises quantitativas de amostras de água, ambientais, biológicas, inorgânicas e orgânicas de elementos químicos como os íons de Pb^{2+} (GONÇALVES, 2016). De La Cueva et al. (2021) fizeram uso da espectrofotometria de absorção atômica para analisar a presença de metais pesados em amostras de leite. Já Boleji et al. (2021) fizeram uso da mesma técnica para avaliar as concentrações de chumbo, zinco, ferro e arsênio em plantas presente em uma lagoa no Peru.

Logo observa-se a grande relevância e versatilidade ao utilizar a espectrofotometria de absorção atômica para analisar diversos tipos de amostras. Portanto, este foi o procedimento aplicado para a validação do método proposto na detecção de íons de Pb^{2+} em amostras naturais.

Ao realizar a validação no MP-AES foram analisadas seis amostras, onde cada uma ficou alocada em seu respectivo tubo. As concentrações eram de 0,00; 0,01; 0,10; 0,15 e 0,20 $mg L^{-1}$ em (T.1; T.2; T.3; T.4; T.5), respectivamente e o T.6 o teste de recuperação, a concentração do tubo 3 somado ao tubo 5. A Tabela 11 apresenta as concentrações encontradas em $mg L^{-1}$ de Pb^{2+} e a intensidade do sinal analítico obtidos pelo equipamento.

Tabela 11 - Concentrações ($mg L^{-1}$) encontradas dos íons Pb^{2+} e intensidade do sinal.

Amostras	Concentração ($mg L^{-1}$)	Sinal analítico (Intensidade)
T.1	0,000	0,0
T.2	0,010	2,0
T.3	0,098	19,2
T.4	0,156	30,2
T.5	0,187	39,5
T.6	0,301	60,2

Fonte: Elaborado pela Autora, 2023.

A Tabela 12 demonstra a comparação da concentração encontrada no MP-AES e na VRA para amostras naturais de água na detecção do chumbo.

Tabela 12 – Comparação dos resultados obtidos para amostras naturais de água.

Concentração adicionada (mg L⁻¹)	Concentração encontrada pelo MP-AES (mg L⁻¹)	Concentração encontrada por VRA (mg L⁻¹)
0,00	0,000	0,00489
0,01	0,010	0,00681
0,10	0,098	0,09328
0,15	0,156	0,15272
0,20	0,187	0,19975

Fonte: Elaborado pela Autora, 2023.

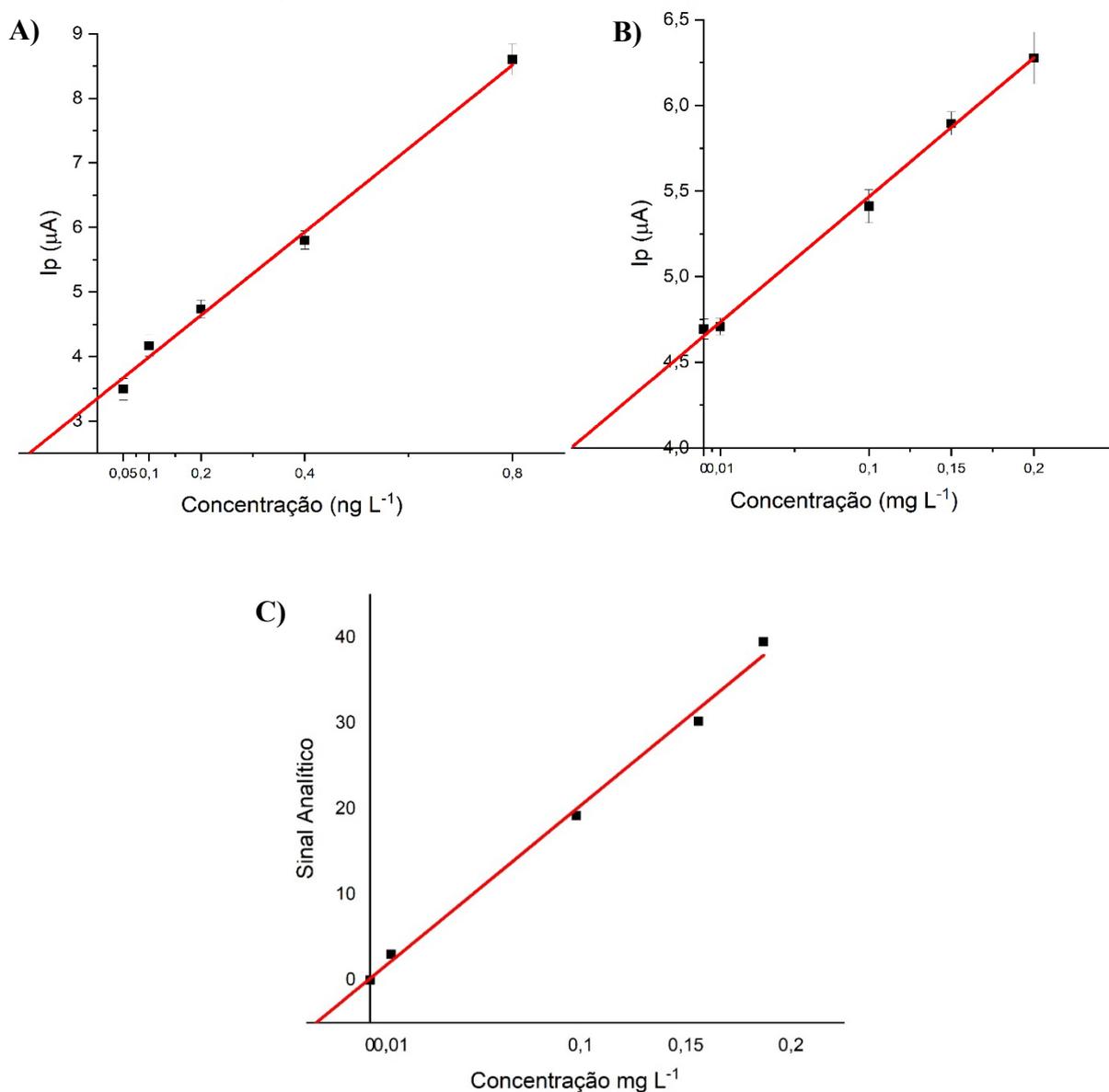
Esses resultados demonstraram que houve bastante similaridade entre as duas técnicas empregadas na detecção dos íons de Pb²⁺ e que o analito estava presente nas amostras de águas naturais.

Na Figura 18 constam as curvas de calibração das concentrações em ng L⁻¹ e mg L⁻¹ em a) e b), respectivamente. E em c) o gráfico obtido pela análise do MP-AES 4200. A análise no MP-AES 4200 retornou um r² de 0,995 e no método eletroquímico proposto com EAu na concentração de mg L⁻¹ um r² de 0,996, já na concentração de ng L⁻¹ um r² de 0,990.

Analisando esses dados verifica-se que os resultados foram satisfatórios nas concentrações encontradas e no teste de recuperação realizado no equipamento, uma vez que o resultado apresentou quantidades aproximadas ao que foram colocados nos tubos. Resultado que corrobora com a fala de Rodrigues (2023) em seu trabalho, onde cita que a espectrometria de emissão atômica é considerada um método com alta seletividade e que permite a quantificação de pequenas concentrações do analito.

Para comparar estatisticamente os resultados obtidos nas análises no MP-AES 4200 e na VRA, para as concentrações em mg L⁻¹, foi realizado o teste t com 95% de confiança que atribuiu o valor de t crítico maior do que o valor de t calculado o que leva à conclusão de que não há evidências de diferenças significativas entre os resultados alcançados.

Figura 18 – Curva analítica obtida para o chumbo em amostras naturais em: A) e B) VRA concentrações ng L^{-1} e mg L^{-1} , respectivamente. Tempo de deposição = 200 s, $f = 81 \text{ Hz}$, $a = 98 \text{ mV}$, $s = 04 \text{ mV}$ e C) Análise no MP-AES 4200.



Fonte: Elaborado pela Autora, 2023.

4.9.1 Teste de Recuperação

O percentual de recuperação do analito demonstra a exatidão do método analítico. Para se obter essa porcentagem, foi realizado a relação entre a concentração média determinada experimentalmente e a concentração teórica conforme demonstra a Equação 8 (BRASIL, 2017). Com o intuito de averiguar a exatidão obtida nas análises realizadas nas amostras de águas naturais, valores de recuperação de ambas as técnicas eletroquímicas empregadas na detecção do chumbo foram calculados e estão expressos na Tabela 13.

$$\text{Recuperação} = \frac{\text{Concentração média encontrada}}{\text{Concentração média adicionada}} \times 100 \quad (8)$$

Tabela 13 – Recuperação total de chumbo em águas naturais.

Método analítico	Concentração total recuperada (mg L⁻¹)	% de Recuperação
MP-AES	0,451	98
VRA	0,457	99

Fonte: Elaborado pela Autora, 2023.

Por ser tratar de amostras complexas, o método de adição de padrão foi escolhido com o intuito de minimizar o efeito matriz que, por sua vez, pode ocasionar em interferências nas análises (RIBANI, 2004). Tais resultados obtiveram 98% de recuperação ao utilizar o MP-AES e 99% na técnica de VRA. Assim como no trabalho de Vasconcellos et al. (2020) e Gonçalves (2016) que ao fazer uso do Espectrômetro de Emissão Óptica com plasma induzido por micro-ondas para determinar Al, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn em amostras diversas obteve altas porcentagens de recuperação.

O Teste t foi utilizado para comparar estatisticamente a média das duas amostras obtidas no teste de recuperação (TORMAN; COSTER; RIBOLDI, 2012). Com um nível de significância de 95%, obteve um valor de t de 0,79046. Isso demonstra que não apresenta evidências de diferenças significativas entre os resultados fornecidos pela VRA com o uso do eletrodo de ouro e o MP-AES 4200.

Outros trabalhos realizados com o intuito de detectar chumbo em amostras naturais de água se encontram na Tabela 14. Porém, Cuña (2021), Cerqueira et al. (2014) e Guo et al. (2017) utilizaram eletrodos modificados superficialmente o que dificulta a realização das análises, uma vez que, precisa despender recursos que muitas vezes se torna oneroso. Já Lima (2016) fez uso do eletrodo de mercúrio que é altamente tóxico.

Portanto, o EAu utilizado neste trabalho mostrou-se eficiente tanto em relação aos custos quanto nos limites de detecção e quantificação alcançados nas análises. Uma vez que, não possui pré-tratamento em sua superfície e atingiu níveis de detecção em nanogramas. Sendo assim, o método proposto juntamente com este eletrodo se mostrou uma alternativa eficaz para detectar de maneira rápida, com alta sensibilidade níveis baixos de íons Pb²⁺ em águas naturais.

Tabela 14 – Análise comparativa entre o método proposto para a determinação de chumbo e métodos previamente descritos.

Eletrodo de trabalho	Técnica	LD	Amostra	Referência
Eletrodo de ouro	Voltametria de Redissolução Anódica	0,04 ng L ⁻¹	Amostra real	Este trabalho
Nanopartículas de ouro e ftalocianina de cobre	Voltametria de Redissolução Anódica	9,1 µg L ⁻¹	Amostra real	Cuña, 2021
Eletrodo de mercúrio de gota pendente	Voltametria de Redissolução Anódica	0,050 µg L ⁻¹	Amostra real	Lima, 2016
Eletrodo de carbono vítreo modificado com filme fino de mercúrio	Decapagem Potenciométrica	0,410 µg L ⁻¹	Amostra real	Cerqueira et al., 2014
Eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno-quitosana/poli-L-lisina	Voltametria de Decapagem Anódica de Pulso Diferencial	0,020 µg L ⁻¹	Amostra real	Guo et al., 2017

Fonte: Elaborado pela Autora, 2023.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O eletrodo de ouro se mostrou eficaz e promissor na detecção de íon chumbo (II) sem qualquer tipo de alteração de superfície ou pré-tratamento mediante voltametria de redissolução anódica em amostras de águas naturais. O método eletroquímico teve seus parâmetros otimizados por meio do DCCR e apresentou melhor resposta analítica no pH 0,0.

As amostras foram coletadas no Córrego Lanoso, um dos afluentes do Rio Uberaba. Os métodos foram validados pelo MP-AES 4200, no qual retornaram um r^2 de 0,995 e r^2 de 0,996 para VRA, com taxa de recuperação de 98% e 99%, respectivamente. Tal resultado foi confirmado estatisticamente pelo teste t, que comprovou a ausência da diferença substancial entre os procedimentos analíticos.

Ao analisar a metodologia proposta neste trabalho, verificou-se a possibilidade de trabalhar com eletrodos impressos a fim de reduzir o tempo despendido nas limpezas eletroquímicas do eletrodo de trabalho.

Portanto, o método eletroquímico apresentado empregando o eletrodo de ouro sem pré-tratamento demonstrou uma alternativa viável de detecção de íons chumbo (II) em amostras de águas naturais. A referida metodologia que torna viável as análises *in situ*, se destacando das técnicas espectrofotométricas. Além de promover diagnósticos em tempo real em águas superficiais utilizadas para abastecimento público.

Como propostas futuras para o sensor eletroquímico, o sistema precisa ser miniaturizado e aplicado em estudos de viabilidade econômica para implementação comercial, indispensável para o monitoramento de íons Pb^{2+} em concentrações traços nas Estações de Tratamento de Água (ETA) e águas subterrâneas destinadas ao consumo público.

Nos próximos trabalhos o nosso grupo de pesquisa também objetiva desenvolver eletrodos impressos para desenvolver sensores portáteis para avaliar em tempo real as águas de abastecimento público na cidade de Uberaba, para a detecção de outros íons metálicos: bário, cádmio, mercúrio e cobre, causadores de diversos efeitos nocivos aos organismos humanos.

REFERÊNCIAS

- ACHARYA, J. *et al.* Removal of lead(II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation. **Chemical Engineering Journal**, Vol. 149, n. 1–3, p. 249–262, 2009.
- AGOSTINHO, S. M. L. *et al.* O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Química Nova**, Vol. 27, n. 5, p. 813–817, 2004.
- AGUIAR, M. R. M. P.; GUARINO, A. W. S.; NOVAES, A. C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. Rio de Janeiro. **Química Nova**, Vol. 25, Nº 6B, 2002.
- ALEIXO, H. Desenvolvimento de métodos voltamétricos para análise de antimicrobianos em água e leite. **Tese de Doutorado**. Universidade de Viçosa. Viçosa - MG. 2018.
- ALEIXO, L. M. Voltametria: Conceitos e Técnicas. **Revista Chemkeys**, n. 3, p. 01-21, 2003.
- ALI, H.; KHAN, E.; SAJAD, M. A. Phytoremediation of heavy metals – Concepts and applications. **Chemosphere**, Vol. 91, n. 7, p. 869-881, 2013.
- ANDRADE, V.L. *et al.* Metal environmental contamination within different human exposure context- specific and non-specific biomarkers. **Toxicol Lett**, p.46-53, 2020.
- ANGHEL, I. A. C.; STADEN, S. V. Raluca Ioana. Extraction of heavy metals by cooking/preserving of seafood, tuna and poultry from Romania – A source of contamination with heavy metals. **Food Chemistry**, Vol. 407, n. April 2022, p. 1–5, 2023.
- ANICETO, A. P. P; IRAZUSTA, S. P. Biorremediação de solos contaminados com chumbo: revisão. **Brazilian Journal of Business**, Vol. 5, n. 1, p. 40–52, 2023.
- ANJOS, J. A. S. A. Avaliação da eficiência de uma zona alagadiça (wetland) no controle da poluição por metais pesados: o caso da plumbum em Santo Amaro da Purificação/BA. **Tese de Doutorado**. São Paulo – SP. 2003.
- ASTATKIE, H., AMBELU, A., BEYENE, E.M. Sources and level of heavy metal contamination in the water of Awetu watershed streams, southwestern Ethiopia. **Heliyon** 7. 2021.
- BAHINTING, S. E. D. *et al.* Bismuth film-coated gold ultramicroelectrode array for simultaneous quantification of pb(II) and cd(ii) by square wave anodic stripping voltammetry. **Sensors**, Vol. 21, n. 5, p. 1–19, 2021.
- BALASUBRAMANIAN, B. *et al.* Occupational health hazards on workers exposure to lead (Pb): A genotoxicity analysis. **Journal of Infection and Public Health**, Vol. 13, n. 4, p. 527–531, 2020.

BALOCH, S. *et al.* Occupational exposure of lead and cadmium on adolescent and adult workers of battery recycling and welding workshops: adverse impact on health. **Science of the Total Environment**. Vol. 720. 2020.

BAREK, J. *et al.* Nontraditional electrode materials in environmental analysis of biologically active organic compounds. **Electroanalysis**, 2007.

BARROSO, P. P. Intoxicação pelo chumbo em paciente com projétil de arma de fogo alojado na cabeça femoral: um relato de caso. **Revista Científica da Faculdade de Medicina de Campos**, 16(1), p. 56-60; 2021.

BINDEWALD, E. H. *et al.* Mercury isles in titanate nanotubes: a new strategy for using mercury electrodes in analytical application. **Monatshefte fur Chemie**, Vol. 151, n. 10, p. 1485–1491, 2020.

BOLEJI, L.A. *et al.* Bioconcentration and bioaccumulation of toxic metals in *Scirpus californicus* from natural wetlands in the Central Andes of Peru. **Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 16, n. 5, 2021.

BOURG, A. C. M.; LOCH, J. P. G. Mobilization of Heavy Metals as Affected by pH and Redox Conditions. **Biogeochemistry of Pollutants in Soils and Sediments**, n. Stigliani 1993, p. 87–102, 1995.

BOX, G. E. P.; WILSON, K. B. On the Experimental Attainment of Optimum Conditions. **Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Methodological)**, Vol. 13, n. 1, p. 1–38, 1951.

BRASIL. Lei nº 6.938 de 1981: Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente. **Diário Oficial da União**. 1981.

BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. PORTARIA GM/MS Nº 888. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial da União**, edição 85, seção 1, p. 127, 2021.

BRASIL. Resolução Diretoria Colegiada ANVISA nº 166/2017. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, seção 1, n. 141, p. 87-89, 2017.

CALVO, A. S.; LÓPEZ, M. C. B.; GARCÍA, A. C. Paper-based working electrodes coated with mercury or bismuth films for heavy metals determination. **Biosensors**, Vol. 10, n. 5, p. 17–19, 2020.

CANELHAS, B. B. Desenvolvimento de método alternativo para remoção de metais potencialmente tóxicos da água de abastecimento público empregando materiais sorventes. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. **Tese de Doutorado**. 2021.

CARVALHO, M. S. Uso de eletrodos a base de carbono impressos em 3D para a detecção eletroquímica de hidroxicloroquina em formulações farmacêuticas e em águas. Universidade Federal de Uberlândia. **Dissertação de mestrado**, 2023.

- CERQUEIRA, M. R. F. *et al.* Optimization and determination of dissolved trace metals (Cu, Cd, Zn and Pb) in rainwater by potentiometric stripping at a southeaster site of Brazil. **Sustainable Environment Research**, Vol. 24, n. 1, p. 13–21, 2014.
- CHAGAS, F. W. M.; MANGAS, M. B. P.; SILVA, J. G. Determination of Emerging Contaminants in Water Samples in Brazil by Voltammetric Techniques: A Literature Review. **Revista Virtual de Química**, Vol. 15, n. 1, p. 92–121, 2023.
- CHOW, E.; GOODING, J. J. Peptide modified electrodes as electrochemical metal ion sensors. **Electroanalysis**, Vol. 18, n. 15, p. 1437–1448, 2006.
- CLAUDINO, A. Determinação de íons de metais traço (Cu^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}) por voltametria de redissolução em água do mar da Baía Norte da grande Florianópolis. **Dissertação de Mestrado**. 2003.
- CONAMA, Resolução Conselho Nacional do Meio Ambiente N° 430 de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. **Legislação Federal**. 2011.
- COPAM, Deliberação Normativa Conjunta CERH-MG n° 01 de 05 de maio de 2008. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento. **Diário do Executivo**. 2008.
- COSTA, J. H. Desenvolvimento de um novo eletrodo modificado à base de maghemita e ferritas para detecção de chumbo. **Relatório de Química**. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis – SC. 2021.
- CUI, Q. *et al.* Trends in elemental Pb concentrations within atmospheric PM_{2.5} and associated risk to human health in major cities of China. **Environmental Pollution**, Vol. 320, p. 121036, 2023.
- CUÑA, L. J. Q. Desenvolvimento de um sensor eletroquímico com nanopartículas de ouro e ftalocianina de cobre para a detecção de metais potencialmente tóxicos. **Dissertação de Mestrado**. 2021.
- FARIA, J. C. N. Quantificação de atrazina por meio de sensor eletroquímico em águas naturais. Universidade Federal do Triângulo Mineiro – UFTM. Uberaba – MG. **Dissertação de Mestrado**. 2022.
- DE LA CUEVA, F. *et al.* Presence of heavy metals in raw bovine milk from Machachi, Ecuador. **Granja**, v. 33, n. 1, p. 21–30, 2021.
- EBRAHIMI, M. *et al.* Effects of lead and cadmium on the immune system and cancer progression. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, Vol. 18, n. 1, p. 335–343, 2020.
- ELGRISHI, N. *et al.* A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, Vol. 95, n. 2, p. 197-206, 2018.
- EL-NAGGAR, I. M. *et al.* A Novel approach for the removal of lead (II) ion from wastewater

using Kaolinite/Smectite natural composite absorbent. **Water Science**. 2019.

FELIX, F. S. *et al.* Determinação de manganês em material particulado atmosférico de ambientes de trabalho utilizando eletrodo de diamante dopado com boro e voltametria de onda quadrada com redissolução catódica. **Química Nova**, Vol. 28, n. 6, p. 1000–1005, 2005.

FINŠGAR, M.; PETOVAR, B.; VODOPIVEC, K. Bismuth-tin-film electrodes for Zn(II), Cd(II), and Pb(II) trace analysis. **Microchemical Journal**, Vol. 145, n. November 2018, p. 676–685, 2019.

FONSECA, I.; PROENÇA, L.; CAPELO, S. A voltametria cíclica e de varrimento linear unidirecional: suas potencialidades na caracterização de processos de corrosão. **Revista Corrosão e Proteção de Materiais**, Vol. 34, n. 1, 2015.

FREITAS, E. V. S. *et al.* Disponibilidade de cádmio e chumbo para milho em solo adubado com fertilizantes fosfatados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Vol. 33, p. 1899-1907, 2009.

FUCHS, C. R. Classificação da qualidade da água do córrego Lanoso, Uberaba – MG. **Tese** (Doutorado em Agronomia), Universidade Estadual Paulista – UNESP, 2012.

GALLI, A. *et al.* Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos. **Química Nova**, Vol. 29, n. 1, 105-112, 2006.

GNONSORO, U.P. *et al.* Avaliação do risco para a saúde de metais pesados (Pb, Cd, Hg) em géis hidroalcoólicos de Abidjan, Côte d'Ivoire. **Biological Trace Element Research** 200, p. 2510–2518. 2022.

GONÇALVES, D. A. Desenvolvimento de métodos analíticos empregando à espectrometria de emissão óptica para avaliação dos níveis de contaminantes elementares em amostras de diversas origens. **Tese de Doutorado**. 2016.

GOYER, R. A. Lead toxicity: From overt to subclinical to subtle health effects. **Environmental Health Perspectives**, Vol. 86, n. 1, p. 177–181, 1990.

GUENANG, L.S. *et al.* Oxygen Plasma/Bismuth Modified Inkjet Printed Graphene Electrode for the Sensitive Simultaneous Detection of Lead and Cadmium. **American Journal of Analytical Chemistry**, Vol. 11, n. 01, p. 1–14, 2020.

GUILHEN, S. N.; PIRES, M. A. F.; DANTAS, E. S. K. Validação de metodologia analítica para determinação de mercúrio total em amostras de urina por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (CV-AAS). Estudo de caso. **Química Nova**, Vol. 33, n. 6, p. 1285-1290, 2010.

GUO, Z. *et al.* Simultaneous determination of trace Cd(II), Pb(II) and Cu(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry using a reduced graphene oxide-chitosan/poly-L-lysine nanocomposite modified glassy carbon electrode. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 490, p. 11–22, 2017.

GURGANARI, L. *et al.* Assessment of heavy metals in cyprinid fishes: Rivers of district Khuzdar Balochistan Pakistan. **Brazilian Journal of Biology**, v. 84, p. 1–9, 2022.

GUTIERRES, L. I. Produção e Caracterização de Fotoeletrodos à base de rutênio e níquel depositados sobre BIVO₄. **Tese de Doutorado**. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre – RS. 2019.

HAGE, D. S.; CARR, J. D. Química Analítica e Análise Quantitativa. 1^a ed. São Paulo. **Pearson Education do Brasil Ltda**, 2012.

HAN, R. *et al.* Bibliometric overview of research trends on heavy metal health risks and impacts in 1989–2018. **Journal of Cleaner Production**, Vol. 276, p. 123249, 2020.

JAISHANKAR, M. *et al.* Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. **Interdisciplinary Toxicology**, Vol. 7, n. 2, p. 60–72, 2014.

JÄRUP, L. Hazards of heavy metal contamination. **British Medical Bulletin**, Vol. 68, p. 167–182, 2003.

JESUS, J.; SANTOS, S.; RODRIGUES, A. L. Metais pesados na água. **Revista Lusófona de Ciência e Medicina Veterinária**, p. 18 – 22, 2011.

JESUS, E. F. *et al.* Caracterização e recomposição da mata ciliar do Córrego Lanhoso. **Revista Brasileira de Agroecologia**, v. 4, n. 1, p. 18-28, 2008.

JODA, N. N.; RASHCHI, F. Recovery of ultra fine grained silver and copper from PC board scraps. **Separation and Purification Technology**, Vol. 92, p. 36–42, 2012.

JOVANOVSKI, V.; HRASTNIK, N. I. Insights into the anodic stripping voltammetric behaviour of copper film electrodes for determination of trace mercury. **Microchemical Journal**, Vol. 146, n. January, p. 895–899, 2019.

KAN, X. *et al.* Contamination and health risk assessment of heavy metals in China's lead-zinc mine tailings: A meta-analysis. **Chemosphere**, Vol. 267, 2020.

KHAN, Q. *et al.* Phytoremediation of toxic heavy metals in polluted soils and water of Dargai District Malakand Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan. **Brazilian Journal of Biology**, v. 84, p. 1–6, 2022.

KOBIELSKA, P. A. *et al.* Metal-organic frameworks for heavy metal removal from water. **Coordination Chemistry Reviews**, Vol. 358, p. 92–107, 2018.

KOEDRITH, P. *et al.* Toxicogenomic approaches for understanding molecular mechanisms of heavy metal mutagenicity and carcinogenicity. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, Vol. 216, n. 5, p. 587–598, 2013.

KOLO, M.T. *et al.* Assessment of health risk due to the exposure of heavy metals in soil around mega coalfired cement factory in Nigeria. **Results Physics** 11, p. 755-762. 2018.

KRÓL, A.; MIZERNA, K.; BOŻYM, M. An assessment of pH-dependent release and mobility of heavy metals from metallurgical slag. **Journal of Hazardous Materials**, Vol. 384. 2020.

KUMAR, A. *et al.* Lead Toxicity: Health Hazards, Influence on Food Chain, and Sustainable Remediation Approaches. **Internacional Journal Environmental Reseach Public Health**, 17, 2179. 2020.

LARINI, L. Toxicologia. São Paulo. **Editora Manole**, 1987.

LATIF, M. *et al.* Bioaccumulation of lead in different organs of Ctenopharyngodon Idella (grass fish) and Tor putitora (Mahseer) fish. **Brazilian Journal of Biology**, v. 84, p. 1–7, 2022.

LEAL, K. N. S.; BASTOS, I. C.; BARROS, S. R. R. C. Delineamento composto central rotacional (DCCR) para avaliação sensorial de sobremesas lácteas. **Brazilian Journal of Science**, v. 1, n. 7, p. 44–51, 2022.

LIMA, L. B. Determinação de metais pesados: zinco, cádmio, chumbo e cobre, em águas de região de manguezais nos municípios de Raposa e São Luís, utilizando a Voltametria. **Monografia**. 2016.

LIN, H.; LI, M.; MIHAILOVIČ, D. Simultaneous Determination of Copper, Lead, and Cadmium Ions at a Mo6S9-xIx Nanowires Modified Glassy Carbon Electrode Using Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry. **Electrochimica Acta**, Vol. 154, p. 184–189, 2015.

LU, Y. *et al.* A review of the identification and detection of heavy metal ions in the environment by voltammetry. **Talanta**, Vol. 178, p. 324–338, 2018.

LU, Y. *et al.* A review of the identification and detection of heavy metal ions in the environment by voltammetry. In **Talanta**, Vol. 178, p. 324–338, 2018.

MARQUES, C. O. Otimização de Metodologia Voltamétrica para Determinação de Alumínio em Águas. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Viçosa. Viçosa – MG. 2017.

MARTINIANO, L. C. Validação de um método para determinação de metais em microemulsões de combustíveis por voltametria de redissolução. **Tese de Doutorado**. 2009.

MARTOS, L. M. D. Contaminantes metálicos em fertilizantes fosfatados e águas superficiais: determinação simultânea e sequencial de urânio, prata, tálio, chumbo e cádmio por voltametria de redissolução. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal de Santa Catarina. 2019.

MENDONÇA, L. A. Desempenho do Delineamento Composto Central em experimentos com alto coeficiente de variação. **Dissertação de mestrado**, p. 68, 2012.

MIELKE, H. W.; REAGAN, P. L. Soil is na 66mportante pathway of human lead exposure. **Environmental Health Perspectives**, Vol. 106, n. SUPPL. 1, p. 217–229, 1998.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. SISAGUA (2018-2020). Descubra o que tem na água de Uberaba (MG). **Mapa da Água**. 202. Disponível em: <https://mapadaagua.reporterbrasil.org.br/municipios/mg/uberaba>. Acesso em: mai. 2022.

MONTEIRO, A. *et al.* Especificação Dinâmica De Metais Traço Em Ambiente Aquático Usando Cronopotenciometria De Redissolução Anódica. **Química Nova**, v. 41, n. 7, p. 796–809, 2018.

MONTEIRO, M. D. S.; JÚNIOR, J. C. S.; SUSSUCHI, E. M. Electrochemistry: Modified electrodes and their potentialities. **Revista Virtual de Química**, Vol. 12, n. 5, p. 1145–1160, 2020.

MORAIS S.; COSTA F. G.; PEREIRA M.L. Heavy metals and human health. **Environmental health – emerging issues and practice** (Oosthuizen J ed), p. 227–246, InTech. 2012.

MORILLO, A. C. V. Eletrodo quimicamente modificado com nanopartículas de prata estabilizadas em heparina aplicado na determinação de ácido clorogênico. **Trabalho de Conclusão de Curso**. p. 52, 2017.

MUNOZ, R. A. A.; ANGNES, L. Simultaneous determination of copper and lead in ethanol fuel by anodic stripping voltammetry. **Microchemical Journal**, Vol. 77, n. 2, p. 157–162. 2004.

NASCIMENTO, F. H.; MASINI, J. Análise por injeção sequencial com detecção por voltametria de onda quadrada para determinação de As(iii) em amostras de águas usando eletrodo de ouro. **Química Nova**, Vol. 41, n. 1, p. 43–48, 2017.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. Planejamento e otimização de experimentos. Campinas: Editora Unicamp, 1996.

NOH, M. F. M.; TOTHILL, I. E. Development and characterisation of disposable gold electrodes, and their use for lead(II) analysis. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**. Cranfield University. 2006.

NOURBAKSH, A. *et al.* Simultaneous electro-determination of trace copper, lead, and cadmium in tap water by using silver nanoparticles and graphene nanoplates as nanocomposite modified graphite electrode. **Microchemical Journal**, Vol. 175, p. 107-137, 2022.

NOVAES, C. G. *et al.* Otimização de Métodos Analíticos Usando Metodologia de Superfícies De Resposta - Parte II: Variáveis de Mistura. **Revista Virtual de Química**, Vol. 10, Nº 2, 2018.

OLIVEIRA, C. E. B. *et al.* Qualidade da água e estimativa da carga orgânica máxima assimilada pelo Córrego Lanoso. **Revista Brasileira de Ciência, Tecnologia e Inovação**, Vol. 4, Nº 2, 2019.

PACHECO, W. F. *et al.* Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **Revista Virtual de Química**, Vol. 05, n. 4, p. 516-537, 2013.

- PALMA, P. *et al.* Integrative toolbox to assess the quality of freshwater sediments contaminated with potentially toxic metals. **Environmental Research**. 2013.
- QIN, X. *et al.* An electrochemical sensor for simultaneous stripping determination of Cd(II) and Pb(II) based on gold nanoparticles functionalized β -cyclodextrin-graphene hybrids. **International Journal of Electrochemical Science**, Vol. 15, n. 2, p. 1517–1528, 2020.
- RAHMAN, A.; WON, M. S.; SHIM, Y. B. Characterization of an EDTA Bonded Conducting Polymer Modified Electrode : Its Application for the. **Anal. Chem.**, Vol. 75, n. 5, p. 2828–2834, 2003.
- RAO, K. *et al.* Spatial-temporal dynamics, ecological risk assessment, source identification and interactions with internal nutrients release of heavy metals in surface sediments from a large Chinese shallow lake. **Chemosphere**, Vol. 282. 2021.
- RIBANI, M. *et al.* Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771–780, 2004.
- RICHTER, E. M. Desenvolvimento e aplicações de eletrodos de ouro confeccionados a partir de discos compactos graváveis (CD-Rs). **Dissertação de Mestrado**. p. 87, 2001.
- RICHTER, E. M.; LAGO, C. L.; ANGNES, L. Uso de frascos de polipropileno descartáveis no pré-tratamento de amostras de água para determinação de chumbo, cobre e mercúrio por voltametria de onda quadrada. Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo. **Química Nova**, Vol. 29, n. 4, p. 862-864, 2006.
- RODRIGUES, V. A. C. Desenvolvimento de método baseado em espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas para quantificar silício em celulose do tipo kraft. **Dissertação de Mestrado**, 2023.
- ROSEN, M. B.; POKHREL, L. R.; WEIR, M. H. A discussion about public health, lead and Legionella pneumophila in drinking water supplies in the United States. **Science of the Total Environment**, Vol. 590–591, p. 843–852, 2017.
- RUTYNA, I.; KOROLCZUK, M. Determination of lead and cadmium by anodic stripping voltammetry at bismuth film electrodes following double deposition and stripping steps. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, Vol. 204, p. 136–141, 2014.
- SALEEM, R.; AFSHEEN, S. Analysis of antioxidants in water striders (Hemiptera: Gerridae) as bioindicator of water pollution. **Brazilian Journal of Biology**, v. 84, p. 1–9, 2022.
- SALLES, M. O. Desenvolvimento de Sensor Eletroquímico Para Monitoramento de Chumbo em Resíduos de Disparos de Armas de Fogo. **Tese de Doutorado**, p. 142, 2011.
- SANTOS, I. C. A.; MONTEIRO, L. P. C.; MAINIER, F. B. Tratamento de efluentes aquosos contendo cádmio, chumbo e cobre, a partir da técnica de eletrodeposição. **Revista Augustus**. Vol. 20, n. 40. Rio de Janeiro. 2016.
- SANTOS, M.S. *et al.* Análise da concentração e distribuição de metais pesados na água do rio

das Velhas na água do rio das Velhas e a cidade de Várzea da Palma e o distrito de Barra do Guaiçuí – MG. Montes Claros – MG. **Revista Cerrados**, Vol. 16, n. 1, 2018.

SAVIGNANO, V. Lápiz e papel para fazer um sensor eletroquímico. **Brazilian Materials Research Society**. 2017.

SCHIFER, T. S.; JUNIOR, S. B.; MONTANO, M. A. E. Aspectos tecnológicos do chumbo. **Revista Informa**, Vol. 17, n. 5/6, 2005.

SILVA, C. M. *et al.* Chumbo e cádmio em água de poços artesianos da cidade de Buenos Aires-PE. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, Vol. 12, n. 7, p. 291–300, 2021.

SILVA, J. R. Desenvolvimento de sensores químicos de baixo custo visando ao monitoramento da qualidade e da potabilidade de águas. **Dissertação de mestrado**, p. 80, 2018.

SILVA, K. B. O. Avaliação Eletroquímica da Afinidade entre a *Opuntia ficus indica* e Metais Pesados (Cádmio, Chumbo, Mercúrio e o Níquel). **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Pernambuco. Recife - PE. 2021.

SILVA, M. F. C. G. Voltametria Cíclica — Aplicações ao Estudo de Mecanismos de Reações Induzidas por Transferência Electronica. **Química_Técnicas Experimentais**, Vol. 70, p. 20–26, 1998.

SILVA, M. K. L. Desenvolvimento de sensores eletroquímicos para a detecção de metais pesados. **Dissertação** (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu – SP, 2019.

SILVA, P. de S. L. *et al.* Avaliação da produtividade primária autóctone do córrego Lanoso (APA do rio Uberaba), Minas Gerais, Brasil. **Revista UNINGÁ**, Vol. 34, n. 2, p. 16-27, 2019.

SILVA, R. A. G. *et al.* Fast and direct determination of mancozeb through batch injection analysis with amperometric detection on boron-doped diamond electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, Vol. 733, p. 85-90, 2014.

SILVEIRA, L. C. Voltametria de redissolução anódica com onda quadrada na determinação de cádmio, chumbo e cobre no arroz. **Trabalho de conclusão de curso em Química Industrial**. Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2021.

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

SOUZA, D. *et al.* Voltametria de onda quadrada. Segunda parte: aplicações. **Química Nova**, Vol. 27, n. 5, 790-797, 2004.

SOUZA, M. A. S. C. Análise do processo ensino e aprendizagem de Educação Ambiental em microbacia hidrográfica. 2012. 78 f. **Tese** (Doutorado em Agronomia) – Faculdade de

Ciências Agrárias e Veterinárias, Universidade Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Jaboticabal, 2012.

SULTANA, S. *et al.* Assessment of heavy metals and its impact on dna fragmentation in different fish species. **Brazilian Journal of Biology**, v. 80, n. 4, p. 823–828, 2020.

SUN, R. *et al.* Contamination features and ecological risks of heavy metals in the farmland along shoreline of Caohai plateau wetland, China. **Chemosphere**, Vol. 254, p. 126828, 2020.

SVORC, L.; RIEVAJ, M.; BUSTIN, D. Green electrochemical sensor for environmental monitoring of pesticides: Determination of atrazine in river waters using a boron-doped diamond electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Vol. 181, p. 294-300, 2013.

TENG, Y. *et al.* Soil and soil environmental quality monitoring in China: A review. **Environment International**, Vol. 69, p. 177–199, 2014.

TEÓFILO, R. F. Planejamentos experimentais para a otimização da resposta voltamétrica na determinação do herbicida glifosato em solo, água e vegetais. **Tese** (Doutorado em Agroquímica), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG, 2003.

TORMAN, V. B. L.; COSTER, R.; RIBOLDI, J. Normalidade de variáveis: métodos de verificação e comparação de alguns testes não-paramétricos por simulação. **Revista HCPA**, v. 32, n. 2, p. 227–234, 2012.

TORRES, B. S. S. Comparação de métodos de decomposição de amostras de sabonetes comerciais e determinação de Cd, Mg, Pb, Sr e Zn por ICP OES. **Dissertação de Mestrado**, 2022.

VAROL, M.; USTAOĞLU, F.; TOKATLI, C. Ecological risks and controlling factors of trace elements in sediments of dam lakes in the Black Sea Region (Turkey). **Environmental Research**, Vol. 205, 2022.

VASCONCELLOS, M. L. S. *et al.* Electroanalytical Method for Determination of Trace Metals in Struvite using Electrochemically Treated Screen-Printed Gold Electrodes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Vol. 31, n. 9, p. 1873-1882, 2020.

VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 3ª ed. - Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. **Livro**. UFMG, 2005.

WHIETAN, B. A. Determinação voltamétrica de zinco, cádmio, chumbo, cobre, selênio e manganês em ovos de galinha. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria – RS. 2014.

WHO. 2017 WHO Guidelines for Drinking Water Quality: First Addendum to the Fourth Edition. **Journal Awwa**. 2017.

WU, B. *et al.* Sensitive and selective electrochemical sensor for serotonin detection based on ferrocene-gold nanoparticles decorated multiwall carbon nanotubes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Vol. 354, 2022.

XU, D. M. *et al.* The geochemical behaviors of potentially toxic elements in a typical lead/zinc (Pb/Zn) smelter contaminated soil with quantitative mineralogical assessments. **Journal of Hazardous Materials**, Vol. 424, n. PA, p. 127127, 2022.

YAMAN, B. *et al.* Sensitive, Accurate and Selective Determination of Cd(II) Using Anodic Stripping Voltammetry with in-situ Hg-Bi Film Modified Pencil Graphite Electrode After Magnetic Dispersive Solid Phase Microextraction. **Electroanalysis**, Vol. 33, n. 10, p. 2161–2168, 2021.

YU, P. *et al.* Heavy metal content and health risk assessment of atmospheric particles in China: A meta-analysis. **Science of the Total Environment**. 2023.

ZHANG, Y.; COMPTON, R. G. Anodic stripping voltammetry using underpotential deposition allows sub 10 ppb measurement of Total As and As(III) in water. **Talanta** Vol. 247. 2022.

ZHAO, L. *et al.* Determination of cadmium(II), cobalt(II), nickel(II), lead(II), zinc(II), and copper(II) in water samples using dual-cloud point extraction and inductively coupled plasma emission spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**. p. 239-240. 2012.

ZHENG, F. *et al.* Variation in pollution status, sources, and risks of soil heavy metals in regions with different levels of urbanization. **Science of the Total Environment**, Vol. 866, p. 161-355, 2023.

ZHU, L. *et al.* Simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II) using square wave anodic stripping voltammetry at a gold nanoparticle-graphene-cysteine composite modified bismuth film electrode. **Electrochimica Acta**, Vol. 115, p. 471–477, 2014.