

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**APLICAÇÃO DE MÉTODOS VOLTAMÉTRICOS DE
ANÁLISE NA ESPECIAÇÃO DE CROMO, SELÊNIO E
ANTIMÔNIO EM MATRIZES SALINAS**

TESE DE DOUTORADO

Cristiane Luisa Jost

Santa Maria, RS, Brasil

2010

**APLICAÇÃO DE MÉTODOS VOLTAMÉTRICOS DE ANÁLISE
NA ESPECIAÇÃO DE CROMO, SELÊNIO E ANTIMÔNIO EM
MATRIZES SALINAS**

por

Cristiane Luisa Jost

Tese apresentada ao Curso de Doutorado do Programa de
Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em
Química Analítica, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS),
como requisito parcial para obtenção do grau de
Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento

Santa Maria, RS, Brasil

2010

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Química**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Tese de Doutorado

**APLICAÇÃO DE MÉTODOS VOLTAMÉTRICOS DE ANÁLISE NA
ESPECIAÇÃO DE CROMO, SELÊNIO E ANTIMÔNIO EM MATRIZES
SALINAS**

elaborada por
Cristiane Luisa Jost

como requisito parcial para obtenção do grau de
Doutor em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

Paulo Cícero do Nascimento, Dr.
(Presidente/Orientador)

Alzira Yamasaki, Dr. (UFPEL)

Jacqueline Arguello da Silva, Dr. (UFRGS)

Almir Spinelli, Dr. (UFSC)

Ana Lúcia Becker Rohlfs, Dr. (UNISC)

Santa Maria, 04 de Fevereiro de 2010.

Dedico

Aos meus pais Nestor e Larea Jost, pela vida, pelo apoio incondicional, pelo exemplo, pelo carinho e por acreditarem nos meus sonhos.

Aos meus irmãos André, Luiz, Eliana e Rui, pelo exemplo, pela força, amizade, carinho e apoio em todas as horas.

Aos meus sobrinhos queridos Patrícia, Fernanda, Carlos Arthur, Rodrigo e Matheus, por compreenderem minha ausência e proporcionarem muitos momentos de alegria à minha vida.

Ao meu amor Bruno Becker, por toda a força, todo o carinho e todo amor a mim dedicados no decorrer deste curso.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento, pela orientação neste curso de Doutorado e por todas as contribuições à minha formação como pessoa e como profissional, desde a Iniciação Científica.

À Prof^a. Dr^a. Andrea Koschinsky, pela orientação durante o estágio doutoral na Jacobs University Bremen, e à sua família, por terem me acolhido de forma tão acolhedora.

Ao Prof. Dr. Leandro Machado de Carvalho, pelo esclarecimento de dúvidas pertinentes ao desenvolvimento deste trabalho.

À Prof^a. Dr^a. Denise Bohrer, pela contribuição a este e a tantos outros trabalhos desenvolvidos no Lachem.

Às professoras Teruco Arimoto Spengler e Doris Mosbach, pelo ensino da cultura e da língua alemã.

Aos amigos e colegas Denise de Castro Bertagnolli, Maurício Hilgemann, Marlei Veiga dos Santos, Simone Noremburg, Cláudia Wollmann Carvalho, Vanessa Domingues Mörschbacher, Carine Viana, Raquel Stefanello Sanseverino, Sandra Ribeiro, Alexandre Schneider, Josué Missel, Cibele Canabarro, Adriana Berggrav, Larissa Müller, Luciana Gobo, Géssica Silveira e Luís Ferraz pelas risadas, pelos conselhos e pela força.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) e ao Deutscher Akademischer Austausch Dienst (DAAD) pela bolsa de doutoramento sanduíche na Jacobs University Bremen (Probral 240/06).

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de doutoramento na Universidade Federal de Santa Maria.

À Universidade Federal de Santa Maria, pela oportunidade oferecida de realizar os cursos de Graduação e Pós-Graduação e à Jacobs University Bremen, pela oportunidade oferecida de realizar o curso de Doutorado Sanduíche.

RESUMO

Tese de Doutorado
Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade Federal de Santa Maria

APLICAÇÃO DE MÉTODOS VOLTAMÉTRICOS DE ANÁLISE NA ESPECIAÇÃO DE CROMO, SELÊNIO E ANTIMÔNIO EM MATRIZES SALINAS

AUTORA: CRISTIANE LUISA JOST
ORIENTADOR: PROF. DR. PAULO CÍCERO DO NASCIMENTO
Data e Local da Defesa: Santa Maria, 04 de Fevereiro de 2010.

Este trabalho teve como objetivo explorar a análise de especiação de cromo, selênio e antimônio, elementos de relevância clínica e geoquímica, em amostras salinas água do mar, fluido hidrotermal e concentrado salino de hemodiálise. Tais amostras, embora ligadas a diferentes áreas de pesquisa, apresentam similaridades relacionadas à presença de espécies metálicas como contaminantes, assim como a componentes majoritários. Métodos voltamétricos foram usados na determinação dos analitos em meios de alta concentração salina sem diluição, agentes mascarantes ou etapas de separação. Uma vez que mudanças na composição da matriz em análise podem afetar a magnitude da corrente de pico para os analitos, fatores que influenciam o comportamento voltamétrico das espécies e relacionados à composição das amostras (presença de matéria orgânica dissolvida e força iônica) foram avaliados. A análise de especiação de cromo foi executada pela adsorção de complexos Cr-DTPA no eletrodo de trabalho de mercúrio seguida de redissolução aliada a um passo catalítico. Observou-se a predominância de Cr(III) em fluido hidrotermal e, de Cr(VI), em água do mar, sendo o analito determinado em concentração desprezível na amostra de concentrado salino de hemodiálise. Determinou-se selênio por uma etapa de co-eletrólise de Cu_2Se com posterior redissolução catódica do composto em meio ácido. Empregou-se o pré-tratamento por irradiação UV para a redução fotocatalítica de espécies não-eletoativas em Se(IV), assim como para a foto-oxidação da matéria orgânica, sendo a análise de especiação aplicada a amostras reais, para as quais não se evidenciou a presença de espécies de selênio. Fez-se o uso combinado de voltametria adsorptiva e voltametria anódica de redissolução, para a determinação de antimônio. Escolheu-se o reagente ácido clorânico para a formação de complexos com Sb(III) (pH 3,0), sendo a concentração total de antimônio avaliada por voltametria de redissolução anódica em HCl 5,0 mol L⁻¹. Observou-se a predominância de Sb(III) em fluido hidrotermal e, de Sb(V), em água do mar. Não se evidenciou a presença de espécies de antimônio na amostra de concentrado salino de hemodiálise. Levando-se em conta as espécies de cromo, selênio e antimônio, uma dependência entre corrente de pico, potencial de deposição, tempo de deposição e velocidade de varredura foi observada em todos os meios investigados. Obtiveram-se limites de detecção adequados para a determinação dos analitos, sendo que as técnicas otimizadas consistem em procedimentos simples, rápidos e de baixo custo, aplicados à análise de especiação de elementos de relevância clínica e geoquímica, em amostras de alta concentração salina, com exatidão e sensibilidade.

Palavras-chave: especiação; cromo; selênio; antimônio; métodos voltamétricos; amostras salinas.

ABSTRACT

Doctorate Thesis in Chemistry
Post-Graduate in Chemistry
Universidade Federal de Santa Maria

APPLICATION OF VOLTAMMETRIC METHODS TO THE SPECIATION ANALYSIS OF CHROMIUM, SELENIUM AND ANTIMONY IN SALINE MATRICES

AUTHOR: CRISTIANE LUISA JOST
ADVISOR: PAULO CÍCERO DO NASCIMENTO
Santa Maria, February 4th, 2010.

This work aimed to explore the speciation analysis of chromium, selenium and antimony, elements of clinical and geochemical relevance, in the saline samples seawater, hydrothermal fluid and hemodialysis fluid. These samples, although linked to different research areas, have many similarities relating to their chemical compositions or the presence of metallic species as contaminants as well as major components. Voltammetric methods were used to the determination of the analytes in high salt media without the use of dilution, masking agents or separation steps. Since changes in the matrix composition may affect the analyte peak current magnitude, factors affecting the voltammetric behavior of the species related to sample composition (e.g., presence of dissolved organic matter and ionic strength) were evaluated. The chromium speciation analysis was performed by the adsorptive collection of the Cr-DTPA complex on the mercury working electrode, followed by stripping in combination to a catalytic step. Cr(III) species was found as predominant in the hydrothermal fluid sample and, Cr(VI), in the seawater sample, whereas in hemodialysis fluids an ignorable concentration was determined. Selenium was determined by the co-electrolysis of Cu₂Se followed by a cathodic stripping in acidic medium. The UV-irradiation pre-treatment step was used for the reductively conversion of non-electroactive species into Se(IV) as well as for dissolved organic matter photo-oxidation, and the speciation was applied to the real sample analysis, where no selenium species were found. The combined use of adsorptive and anodic stripping voltammetry was employed for antimony determination. Chloranilic acid was chosen as the Sb(III) complex forming reagent (pH 3.0) and the total antimony concentration was evaluated by anodic stripping voltammetry in a 5.0 mol L⁻¹ HCl medium. Sb(III) was found as the predominant species in the hydrothermal fluid sample, whereas Sb(V) is predominant in the seawater sample. No antimony species were found in the hemodialysis fluid. Concerning chromium, selenium and antimony species, remarkable peak current dependences on peak potential, deposition potential, deposition time and scan rate were observed for all investigated media. The limit of detection values were appropriate to the analytes determination, so that the present techniques consist in simple, fast and low cost procedures for the speciation analysis of elements of clinical and geochemical relevance in high salt content samples with accuracy and sensitivity.

Keywords: speciation analysis; chromium; selenium; antimony; voltammetric methods; saline samples.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura do ácido cloranílico, empregado como agente complexante para determinação de antimônio por AdSV.....	41
Figura 2 - Estrutura do DTPA, empregado como agente complexante para determinação de cromo por AdSV.....	46
Figura 3 - Dependência do sinal do selênio frente à concentração de íons Cu(II) para CSV e co-eletrólise. Solução de medida: 10 mL de solução-teste Se(IV) $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ + íons Cu(II) + HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Potencial de deposição: -300 mV . Tempo de deposição: 60 s. Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial).	62
Figura 4 - Efeito do potencial de deposição na corrente de pico para $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ Se(IV). Solução de medida: 10 mL de amostra + $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ Se(IV) + $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ Cu(II) + HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Tempo de deposição: 10 s. Amplitude de pulso: -50 mV (pulso diferencial).	64
Figura 5 - Efeito da amplitude de pulso na corrente de pico para Se(IV) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste Se(IV) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ + Cu(II) $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ + HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Voltametria de pulso diferencial. Potencial de deposição: -300 mV . Tempo de deposição: 10 s.....	65
Figura 6 - Efeito do tempo de deposição na corrente de pico para Se(IV) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste Se(IV) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ + Cu(II) $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ + HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Potencial de deposição: -300 mV . Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial).....	66
Figura 7 - Efeito da velocidade de varredura na corrente de pico para Se(IV) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste Se(IV) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ + Cu(II) $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ + HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Potencial de deposição: -300 mV . Tempo de deposição: 10 s. Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial).	68
Figura 8 - Curvas de calibração para a faixa Se(IV) 1,0 a $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste + Cu(II) $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ + HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Potencial de	

- deposição: -300 mV. Tempo de deposição: 60 s. Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial).....70
- Figura 9 - Curvas de calibração para a faixa Se(IV) $20,0$ a $100,0$ $\mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste + Cu(II) $1,0$ mg L^{-1} + HCl $0,1$ mol L^{-1} . Potencial de deposição: -300 mV. Tempo de deposição: 10 s. Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial).....70
- Figura 10 - Voltamogramas coletados por CSV para adição de Se $7,5$ $\mu\text{g L}^{-1}$ após etapa de irradiação UV. Amostras reais. Solução de medida: 10 mL de amostra real + Se total $7,5$ $\mu\text{g L}^{-1}$ + Cu(II) $1,0$ mg L^{-1} + HCl $0,1$ mol L^{-1} . Potencial de deposição: -300 mV. Tempo de deposição: 10 s. Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial).75
- Figura 11 - Efeito do potencial de deposição na corrente de pico para Sb(III) $10,0$ $\mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste Sb(III) $10,0$ $\mu\text{g L}^{-1}$ + 50 μL CA ($0,01$ mol L^{-1}) + pH $3,0 \pm 0,1$. AdSV. Tempo de deposição: 20 s. Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial).....80
- Figura 12 - Efeito do potencial de deposição na corrente de pico para Sb(V) $10,0$ $\mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste Sb(V) $10,0$ $\mu\text{g L}^{-1}$ + HCl $5,0$ mol L^{-1} . ASV. Potencial de deposição: -400 mV. Tempo de deposição: 90 s. Amplitude de pulso: 50 mV (voltametria de pulso diferencial).81
- Figura 13 - Efeito da amplitude de pulso na corrente de pico para Sb(III) $10,0$ $\mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste Sb(III) $10,0$ $\mu\text{g L}^{-1}$ + 50 μL CA ($0,01$ mol L^{-1}) + pH $3,0 \pm 0,1$. AdSV. Voltametria de pulso diferencial. Potencial de deposição: -400 mV. Tempo de deposição: 20 s.83
- Figura 14 - Efeito da amplitude de pulso na corrente de pico para Sb(V) $10,0$ $\mu\text{g L}^{-1}$. Pulso diferencial. Solução de medida: 10 mL solução-teste Sb(V) $10,0$ $\mu\text{g L}^{-1}$ + HCl $5,0$ mol L^{-1} . ASV. Potencial de deposição: -400 mV. Tempo de deposição: 90 s.84
- Figura 15 - Efeito do tempo de deposição na corrente de pico para Sb(III) 10 $\mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste Sb(III) $10,0$ $\mu\text{g L}^{-1}$ + 50 μL CA $0,01$ mol L^{-1} + pH $3,0 \pm 0,1$. AdSV. Potencial de deposição: -400 mV. Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial).....85
- Figura 16 - Efeito do tempo de deposição na corrente de pico para Sb(V) 10 $\mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste Sb(V) 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ + HCl 5 mol L^{-1} . ASV.

- Potencial de deposição: -400 mV. Amplitude de pulso: 25 mV (voltametria de pulso diferencial).87
- Figura 17 - Efeito da velocidade de varredura na corrente de pico para Sb(III) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste Sb(III) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ + 50 μL CA ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) + pH $3,0 \pm 0,1$. AdSV. Potencial de deposição: -400 mV. Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial).89
- Figura 18 - Efeito da velocidade de varredura na corrente de pico para Sb(V) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste Sb(V) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ + HCl $5,0 \text{ mol L}^{-1}$. ASV. Potencial de deposição: -400 mV. Tempo de deposição: 90 s. Amplitude de pulso: 25 mV (voltametria de pulso diferencial).90
- Figura 19 - Curvas de calibração para a faixa Sb(III) $1,0$ a $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste + 50 μL CA ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) + pH $3,0 \pm 0,1$. AdSV. Potencial de deposição: -400 mV. Tempo de deposição: 20-50 s. Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial).92
- Figura 20 - Curvas de calibração para a faixa Sb(III) $20,0$ a $100,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste + 50 μL CA ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) + pH $3,0 \pm 0,1$. AdSV. Potencial de deposição: -400 mV. Tempo de deposição: 0-10 s. Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial).92
- Figura 21 - Voltamogramas coletados por AdSV para Sb(III). Soluções-teste. A. Meio não-salino (NS). B. Concentrado salino de hemodiálise (HD). Solução de medida: 10 mL solução-teste + 50 μL CA ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) + pH $3,0 \pm 0,1$. AdSV. Potencial de deposição: -400 mV. Tempo de deposição: 50 s (NS); 20 s (HD). Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial).93
- Figura 22 - Curvas de calibração para a faixa Sb(V) $1,0$ a $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste + HCl $5,0 \text{ mol L}^{-1}$. ASV. Potencial de deposição: -400 mV. Tempo de deposição: 90-120 s. Amplitude de pulso: 25 mV (voltametria de pulso diferencial).95
- Figura 23 - Curvas de calibração para a faixa Sb(V) $20,0$ a $100,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste + HCl $5,0 \text{ mol L}^{-1}$. ASV. Potencial de deposição: -400 mV. Tempo de deposição: 10-30 s. Amplitude de pulso: 25 mV (voltametria de pulso diferencial).95
- Figura 24 - Voltamogramas coletados por ASV para Sb(V). Solução-teste. Meio não-salino. ASV. Solução de medida: 10 mL solução-teste + HCl $5,0 \text{ mol L}^{-1}$. Potencial de

- deposição: -400 mV. Tempo de deposição: 90 s. Amplitude de pulso: 25 mV (voltametria de pulso diferencial).....96
- Figura 25 - Voltamogramas coletados por ASV para Sb(V). Solução-teste. Concentrado salino de hemodiálise. ASV. Solução de medida: 10 mL solução-teste + HCl $5,0$ mol L^{-1} . Potencial de deposição: -400 mV. Tempo de deposição: 90 s. Amplitude de pulso: 25 mV (voltametria de pulso diferencial).....97
- Figura 26 - Voltamogramas coletados por ASV para antimônio total. Adição de Sb(V) $0,20$ $\mu g L^{-1}$ a amostras reais. Solução de medida: 10 mL de amostra + HCl 5 mol L^{-1} HCl. Potencial de deposição: -400 mV. Tempo de deposição: 600 s. Amplitude de pulso: 25 mV (voltametria de pulso diferencial). 103
- Figura 27 - Efeito do potencial de deposição na corrente de pico para Cr(VI) $10,0$ $\mu g L^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste Cr(VI) $10,0$ $\mu g L^{-1}$ + 2,5 mL eletrólito (DTPA $0,05$ mol L^{-1} , $NaNO_3$ $2,5$ mol L^{-1} e CH_3COONa $0,2$ mol L^{-1}). pH $6,2 \pm 0,1$. AdSV. Tempo de deposição: 10 s. Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial). 107
- Figura 28 - Efeito da amplitude de pulso na corrente de pico para Cr(VI) $10,0$ $\mu g L^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste Cr(VI) $10,0$ $\mu g L^{-1}$ + 2,5 mL eletrólito (DTPA $0,05$ mol L^{-1} , $NaNO_3$ $2,5$ mol L^{-1} e CH_3COONa $0,20$ mol L^{-1}). pH $6,2 \pm 0,1$. AdSV. Pulso diferencial. Potencial de deposição: -1100 mV. Tempo de deposição: 0 s. . 108
- Figura 29 - Efeito do tempo de deposição na corrente de pico para Cr(VI) 10 $\mu g L^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste Cr(VI) $10,0$ $\mu g L^{-1}$ + 2,5 mL eletrólito (DTPA $0,05$ mol L^{-1} , $NaNO_3$ $2,5$ mol L^{-1} e CH_3COONa $0,20$ mol L^{-1}). pH $6,2 \pm 0,1$. AdSV. Potencial de deposição: -1100 mV. Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial). 110
- Figura 30 - Efeito da velocidade de varredura na corrente de pico para Cr(VI) $10,0$ $\mu g L^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste Cr(VI) $10,0$ $\mu g L^{-1}$ + 2,5 mL eletrólito (DTPA $0,05$ mol L^{-1} , $NaNO_3$ $2,5$ mol L^{-1} e CH_3COONa $0,20$ mol L^{-1}). pH $6,2 \pm 0,1$. AdSV. Potencial de deposição: -1000 mV. Tempo de deposição: 0 s. Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial). 111
- Figura 31 - Diagnóstico para sistemas catalíticos. Efeito da velocidade de varredura na razão entre a corrente de pico para Cr(VI) $10,0$ $\mu g L^{-1}$ e a raiz quadrada da velocidade de varredura. Solução de medida: 10 mL solução-teste Cr(VI) $10,0$ $\mu g L^{-1}$ + 2,5 mL eletrólito (DTPA $0,05$ mol L^{-1} , $NaNO_3$ $2,5$ mol L^{-1} e CH_3COONa $0,2$ mol L^{-1}).

- pH $6,2 \pm 0,1$. AdSV. Potencial de deposição: -1100 mV. Tempo de deposição: 0 s. Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial). 113
- Figura 32 - Curvas de calibração para a faixa Cr(VI) $1,0$ a $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste + 2,5 mL eletrólito (DTPA $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, NaNO_3 $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ e CH_3COONa $0,20 \text{ mol L}^{-1}$). pH $6,2 \pm 0,1$. AdSV. Tempo de deposição: 20 s. Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial). 115
- Figura 33 - Curvas de calibração para a faixa Cr(VI) $1,0$ a $120,0 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr(VI). Solução de medida: 10 mL solução-teste + 2,5 mL eletrólito (DTPA $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, NaNO_3 $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ e CH_3COONa $0,20 \text{ mol L}^{-1}$). pH $6,2 \pm 0,1$. AdSV. Tempo de deposição: 0 s. Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial). 115
- Figura 34 - Voltamogramas coletados por AdSV para a faixa $1,0$ a $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr(VI). Solução-teste. Meio não-salino. Solução de medida: 10 mL solução-teste + 2,5 mL eletrólito (DTPA $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, NaNO_3 $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ e CH_3COONa $0,20 \text{ mol L}^{-1}$). pH $6,2 \pm 0,1$. AdSV. Potencial de deposição: -1100 mV. Tempo de deposição: 0 s. Amplitude de pulso: -50 mV (pulso diferencial). 116
- Figura 35 - Voltamogramas coletados por AdSV para a faixa Cr(VI) 1 a $20 \mu\text{g L}^{-1}$. Solução-teste. Concentrado salino de hemodiálise. Solução de medida: 10 mL solução-teste + 2,5 mL eletrólito (DTPA $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, NaNO_3 $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ e CH_3COONa $0,20 \text{ mol L}^{-1}$). pH $6,2 \pm 0,1$. AdSV. Potencial de deposição: -1100 mV. Tempo de deposição: 0 s. Amplitude de pulso: -50 mV (pulso diferencial). 117
- Figura 36 - Decaimento do sinal de Cr(III)-DTPA em função do tempo. Medidas em $t=0$; 5; 10; 20; 30 e 40 min após adição de eletrólito DTPA à célula voltamétrica. Solução de medida: 10 mL solução-teste Cr(III) $15 \mu\text{g L}^{-1}$ + 2,5 mL eletrólito (DTPA $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, NaNO_3 $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ e CH_3COONa $0,2 \text{ mol L}^{-1}$). Potencial de deposição: -1100 mV. Tempo de deposição: 0 s. Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial). 119
- Figura 37 - Voltamogramas coletados por AdSV para adição de Cr(VI) $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ a amostras reais. Solução de medida: 10 mL amostra real + 2,5 mL eletrólito (DTPA $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, NaNO_3 $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ e CH_3COONa $0,2 \text{ mol L}^{-1}$). Potencial de deposição: -1100 mV. Tempo de deposição: 20 s. Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial). 123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Componentes e seus níveis máximos de concentração em água para hemodiálise.....	23
Tabela 2 - Composição química de matrizes salinas em termos de sais inorgânicos dissolvidos.....	26
Tabela 3 - Tempo de deposição ideal do analito Se(IV) no eletrodo de trabalho HMDE.....	67
Tabela 4 - Análise de regressão para selênio.....	69
Tabela 5 - Ensaio de recuperação para selênio em amostras reais por CSV.....	76
Tabela 6 - Tempo de deposição ideal do analito Sb(III) no eletrodo de trabalho HMDE.	86
Tabela 7 - Tempo de deposição ideal do analito Sb(V) no eletrodo de trabalho HMDE.....	88
Tabela 8 - Análise de regressão para Sb(III) pelo método AdSV.	91
Tabela 9 - Análise de regressão para Sb(V) pelo método ASV.	94
Tabela 10 - Ensaio de recuperação para Sb(III) por AdSV.	99
Tabela 11 - Ensaio de recuperação para combinações Sb(III) e Sb(V) por AdSV e ASV.....	100
Tabela 12 - Ensaio de recuperação para antimônio em amostras reais por ASV e AdSV.....	101
Tabela 13 - Análise de regressão para cromo pelo método AdSV.	114
Tabela 14 - Teste de recuperação de acordo com o decaimento da contribuição do sinal analítico para Cr(III).	120
Tabela 15 - Ensaio de recuperação para cromo em amostras reais por AdSV.	122

LISTA DE SIGLAS E ABREVIações

AAS	Atomic absorption spectrometry
AdSV	Adsorptive stripping voltammetry
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASV	Anodic stripping voltammetry
CA	Chloranilic acid
CE	Capillary electrophoresis
CSV	Cathodic stripping voltammetry
DNA	Desoxyribonucleic acid
DOM	Dissolved organic matter
DP	Differential pulse
DTPA	Ácido dietilenotriaminopentaacético
E^o_{ox/red}	Potencial padrão para reação
GSH-Px	Glutathione peroxidase
HEDTA	Ácido <i>N</i> -dihidróxi-etil-etenodiaminotriacético
HD	Concentrado salino de hemodiálise
HMDE	Hanging mercury drop electrode
HPLC	High performance liquid chromatography
HT	Fluido hidrotermal
HUSM	Hospital Universitário de Santa Maria
ICP-MS	Inductively coupled plasma – mass spectrometry
K_s	Constante de solubilidade
LOD	Limit of detection
MAR	Mid-Atlantic Ridge
NIST	National Institute of Standards and Technology
NS	Meio não-salino
OMS	Organização Mundial da Saúde

r²	Coeficiente de correlação linear
RNA	Ribonucleic acid
rpm	Rotações por minuto
RSD	Relative standard deviation
SqW	Square wave
SW	Água do mar
TTHA	Ácido trietilenotriaminohexaacético
UFC	Unidades formadoras de colônia

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
2.1 Análise de especiação em matrizes salinas.....	20
2.1.1 Características comuns a concentrados salinos de hemodiálise e fluidos hidrotermais.....	21
2.2 Métodos analíticos aplicados à determinação de selênio, cromo e antimônio em matrizes salinas.....	30
2.2.1 Selênio.....	30
2.2.2 Antimônio.....	38
2.2.3 Cromo.....	45
2.3 Influência da composição salina na determinação de espécies químicas por métodos voltamétricos.....	48
2.4 Interação entre espécies químicas, meio-ambiente e seres humanos..	50
2.4.1 Selênio.....	51
2.4.2 Antimônio.....	52
2.4.3 Cromo.....	53
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	54
3.1 Instrumentação.....	54
3.2 Reagentes e soluções.....	54
3.3 Controle da contaminação.....	56
3.4 Amostras.....	56
3.4.1 Soluções-teste.....	56
3.4.2 Amostras reais.....	56
3.5 Procedimentos analíticos.....	57
3.5.1 Ensaios para determinação de selênio.....	57
3.5.2 Ensaios para determinação de antimônio.....	58

3.5.3 Ensaio para determinação de cromo.....	59
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
4.1 Determinação de selênio por voltametria de redissolução catódica.....	60
4.1.1 Efeito da composição salina na corrente de pico do analito.....	63
4.1.2 Faixa linear de trabalho e características analíticas.....	69
4.1.3 Análise de especiação de selênio em soluções-teste.....	71
4.1.4 Interferentes.....	73
4.1.5 Análise de especiação de selênio em amostras reais.....	74
4.2 Determinação de antimônio por voltametria adsortiva de redissolução e voltametria de redissolução anódica.....	76
4.2.1 Efeito da composição salina na corrente de pico do analito.....	79
4.2.2 Faixa linear de trabalho e características analíticas.....	90
4.2.3 Análise de especiação de antimônio em soluções-teste.....	98
4.2.4 Interferentes.....	100
4.2.5 Análise de especiação de antimônio em amostras reais.....	101
4.3 Determinação de cromo por voltametria adsortiva de redissolução.....	103
4.2.1 Efeito da composição salina na corrente de pico do analito.....	106
4.2.2 Faixa linear de trabalho e características analíticas.....	113
4.2.3 Análise de especiação de cromo em soluções-teste.....	118
4.2.4 Interferentes.....	121
4.2.5 Análise de especiação de cromo em amostras reais.....	121
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	125
6 REFERÊNCIAS.....	128

1 INTRODUÇÃO

O conhecimento obtido da análise de especiação é de grande importância para diferentes áreas de pesquisa, tais como a química clínica, a toxicologia e a geoquímica marinha. Devido ao fato de a biodisponibilidade e a toxicidade de um elemento dependerem, dentre outras coisas, do seu estado de oxidação e da forma como está ligado, a análise de especiação proporciona uma maior e mais ampla obtenção de informações quando comparada à simples análise do elemento como um todo. Entretanto, metodologias analíticas adequadas e que possibilitem a determinação seletiva de espécies químicas devem ser empregadas para este fim. A determinação direta de espécies químicas em matrizes salinas, como concentrados salinos de hemodiálise e fluidos hidrotermais, é problemática pela maioria dos métodos analíticos, devido à alta concentração salina destas soluções. Neste sentido, o emprego de métodos eletroquímicos, como a voltametria, pode ser uma alternativa eficiente em estudos nestas matrizes, uma vez que a alta concentração salina da amostra não interfere na medida voltamétrica.

Apesar de serem gerados em ambientes diferentes e serem importantes para as áreas da geoquímica marinha e da química clínica, concentrados salinos de hemodiálise e fluidos hidrotermais possuem características comuns. Dentre as características químicas que assemelham tais amostras, e do ponto de vista analítico, estão as suas composições salinas e a presença de espécies metálicas como contaminantes. Se por um lado, concentrados salinos de hemodiálise devem ser avaliados quanto à presença de espécies químicas tóxicas capazes de atravessar as membranas dos dialisadores, o conhecimento da especiação química em fluidos hidrotermais, por outro, é de fundamental importância para a compreensão dos fenômenos geoquímicos e biológicos em regiões oceânicas hidrotermais. Sendo assim, estudos de especiação de elementos em fluidos salinos são de fundamental importância do ponto de vista clínico e também geoquímico.

Entretanto, existe ainda uma carência de informações em relação à especiação de elementos, tanto em concentrados salinos de hemodiálise quanto em

fluidos hidrotermais, principalmente devido a dificuldades analíticas associadas à determinação seletiva das espécies presentes nestas matrizes.

Considerando que os métodos eletroquímicos apresentam-se como alternativa eficiente para a análise de matrizes salinas, este trabalho tem como proposta o estudo da influência da composição da matriz, i.e., força iônica (μ) e presença de compostos orgânicos eletroativos, no comportamento voltamétrico e na determinação de espécies químicas de selênio, cromo e antimônio, de relevância clínica e ambiental, em amostras de água do mar ($\mu=0,7 \text{ mol L}^{-1}$, coletadas em Cassino, Rio Grande do Sul), concentrado salino de hemodiálise ($\mu=4,0 \text{ mol L}^{-1}$ fração ácida) e fluido hidrotermal ($\mu=0,75 \text{ mol L}^{-1}$, coletadas a bordo de navio de pesquisa no campo Logatchev, Oceano Atlântico).

Realizou-se análise de especiação de selênio através da voltametria de redissolução catódica (do inglês *cathodic stripping voltammetry*, CSV) aliada à co-eletrólise com íons cobre, tendo a irradiação UV como etapa de pré-tratamento das amostras e redução fotolítica. Para a análise de especiação de cromo, fez-se o uso da voltametria adsortiva de redissolução (do inglês *adsorptive stripping voltammetry*, AdSV), através do acúmulo de complexos Cr-DTPA no eletrodo de trabalho e aumento de sensibilidade pela re-oxidação catalítica de Cr(II) a Cr(III) e, para estudos de especiação de antimônio, pela diferenciação entre Sb(III) e antimônio total, utilizou-se da AdSV empregada na quantificação de Sb(III) como complexo com ácido cloranílico, e da voltametria de redissolução anódica (do inglês *anodic stripping voltammetry*, ASV) para a determinação de antimônio total.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Análise de especiação em matrizes salinas

A análise de especiação consiste na identificação e quantificação de diferentes espécies que, juntas, correspondem à concentração total de um determinado elemento. Métodos óticos de análise, como espectrometria de absorção atômica (do inglês *atomic absorption spectrometry*, AAS), combinados à procedimentos de pré-tratamento de amostras e pré-concentração de analitos, são frequentemente empregados na análise de especiação (ANDREAE, 1981). Métodos cromatográficos e eletroforéticos de separação, como a cromatografia líquida de alta eficiência (do inglês *high performance liquid chromatography*, HPLC) (LA FRENIERE *et al.*, 1987) e a eletroforese capilar (do inglês *capillary electrophoresis*, CE) tem sido empregados na determinação de espécies químicas em diferentes matrizes (CASIOT *et al.*, 1998; TIMERBAEV, 2000).

A determinação direta de espécies químicas nos concentrados salinos de hemodiálise e fluidos hidrotermais é problemática pela maioria dos métodos analíticos, devido à alta concentração salina destas soluções. No entanto, o emprego de métodos eletroquímicos mostra-se uma alternativa eficiente em estudos neste tipo de matriz (LOCATELLI, 2003). Dentre as técnicas eletroanalíticas, a voltametria de redissolução (do inglês *stripping voltammetry*) permite a detecção seletiva de espécies como Se(IV)/(VI), Sb(III)/Sb(V) e Cr(III)(VI), baseada no comportamento eletroquímico diferenciado destas espécies no eletrodo de trabalho de mercúrio, com alta sensibilidade, baixo custo e rapidez na análise (HENZE & THOMAS, 2001). Entretanto, a análise voltamétrica de fluidos salinos como fluidos hidrotermais, concentrados salinos e fluidos de hemodiálise tem sido, igualmente, pouco descrita na literatura (LOCATELLI, 2003; LOCATELLI, 2003; LOCATELLI & FAGIOLI, 1986; SANDER & KOSCHINSKY, 2000; DE CARVALHO *et al.*, 2007; DO NASCIMENTO *et al.*, 2009).

Uma vez que a simples transferência de metodologias desenvolvidas para determinações em água para matrizes salinas não é possível (de acordo com o item 2.4), a otimização de parâmetros voltamétricos, visando a aplicação em amostras reais, é de fundamental importância para a realização de medidas sensíveis, precisas e reprodutíveis.

Determinações quantitativas em matrizes de alta concentração salina são problemáticas para a maioria dos métodos óticos de análise. No caso da espectrometria atômica, interferências relacionadas à composição da matriz, e que alteram a viscosidade da solução em análise afetam a magnitude do sinal analítico, pois uma quantidade menor do analito alcança a chama em decorrência do aumento do tamanho das gotículas formadas pelo nebulizador. Também, a geração de haletos voláteis pode ocorrer e, ainda, o efeito do íon comum pelo cloreto, com o deslocamento do equilíbrio de dissociação no sentido contrário, ou seja, da combinação de compostos de cloreto. No caso de métodos de separação, como a HPLC, até mesmo a proteção da coluna pela pré-coluna pode ser afetada, pela adsorção irreversível de compostos à fase estacionária, devido à alta concentração salina (HARRIS, 1999).

2.1.1 Características comuns a concentrados salinos de hemodiálise e fluidos hidrotermais

Apesar de serem gerados em ambientes diferentes e serem importantes para as áreas da geoquímica marinha e da química clínica, concentrados salinos de hemodiálise e fluidos hidrotermais possuem características comuns. A composição salina e a presença de espécies metálicas como contaminantes são características químicas que assemelham tais amostras. Concentrados salinos de hemodiálise devem ser avaliados quanto à presença de espécies químicas tóxicas capazes de atravessar as membranas dos dialisadores, enquanto que, o conhecimento da especiação química em fluidos hidrotermais é de fundamental importância para a compreensão dos fenômenos geoquímicos e biológicos em regiões oceânicas hidrotermais.

Fluidos pré-hemodiálise, ou soluções dialisadoras, são preparados a partir da diluição de concentrados salinos em água tratada (purificação por osmose) para hemodiálise. Na hemodiálise, o sangue do paciente entra em contato com a solução dialisadora por meio de uma circulação extracorpórea. O sangue fica separado do fluido pré-hemodiálise por uma membrana semipermeável, através da qual passam os solutos tóxicos que deveriam ter sido eliminados pelos rins. A solução pré-hemodiálise deve conter aqueles solutos que o sangue deve manter (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Cl^-), para que estes não sejam dialisados. A possível presença de elementos-traço nestas amostras não é, rotineiramente, investigada, apesar do paciente renal crônico entrar em contato direto com, aproximadamente, 360 L de solução dialisadora por semana, em três sessões de hemodiálise. O aspecto mais crítico deste problema relaciona-se à incapacidade dos pacientes com insuficiência renal em eliminar, pelas vias normais de excreção, espécies tóxicas e indesejáveis ao metabolismo humano.

Assim, os concentrados salinos que irão formar os fluidos pré-hemodiálise devem ser avaliados quanto à presença de espécies químicas capazes de atravessar as membranas dos dialisadores e penetrar na corrente sanguínea dos pacientes. Apesar de não haver ainda uma legislação clara, faz-se necessário o estabelecimento de uma regulamentação internacional pela Organização Mundial da Saúde (OMS) em relação ao controle dos concentrados salinos utilizados na hemodiálise. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) regulamenta apenas a determinação de certos elementos na água utilizada para compor os fluidos pré-hemodiálise (BRASIL, 2004). De acordo com a Tabela 1, observa-se que a água empregada para hemodiálise deve ter ausência de coliformes fecais e apresentar uma baixa quantidade de bactérias heterotróficas (200 unidades formadoras de colônia, UFC). Elementos como selênio, cromo, antimônio, arsênio, alumínio, chumbo, mercúrio, prata, tálio e berílio, considerados como espécies tóxicas aos pacientes renais, devem ser determinados, assim como solutos componentes do sangue, como sódio, magnésio, potássio e cálcio.

Tabela 1 - Componentes e seus níveis máximos de concentração em água para hemodiálise.

Componentes	Valor máximo permitido	Freqüência de análise
Coliformes totais	Ausência em 100 mL	Mensal
Bactérias heterotróficas	200 UFC mL ⁻¹	Mensal
Endotoxinas	1 ng mL ⁻¹	Mensal
Nitrato, Cálcio	2 mg L ⁻¹	Semestral
Alumínio	0,01 mg L ⁻¹	Semestral
Cloramina	0,1 mg L ⁻¹	Semestral
Cloro	0,5 mg L ⁻¹	Semestral
Fluoreto	0,2 mg L ⁻¹	Semestral
Sódio	70 mg L ⁻¹	Semestral
Magnésio	4 mg L ⁻¹	Semestral
Potássio	8 mg L ⁻¹	Semestral
Bário, Zinco e Cobre	0,1 mg L ⁻¹	Semestral
Sulfato	100 mg L ⁻¹	Semestral
Arsênio, Chumbo e Prata	0,005 mg L ⁻¹	Semestral
Cádmio	0,001 mg L ⁻¹	Semestral
Cromo	0,014 mg L ⁻¹	Semestral
Selênio	0,09 mg L ⁻¹	Semestral
Antimônio	0,006 mg L ⁻¹	Semestral
Berílio	0,0004 mg L ⁻¹	Semestral
Tálio	0,002 mg L ⁻¹	Semestral
Mercúrio	0,0002 mg L ⁻¹	Semestral

FONTE: adaptado de Anvisa (BRASIL, 2004).

Elementos como alumínio, ferro, cromo, manganês, zinco, cádmio, chumbo e tálio foram determinados em amostras de concentrado salino de hemodiálise de diversos fabricantes (LOCATELLI, 2003; LOCATELLI, 2003; LOCATELLI & FAGIOLI, 1986; DE CARVALHO *et al.*, 2005; BOHRER *et al.*, 1999; DO NASCIMENTO *et al.*, 2005; DE CARVALHO *et al.*, 2007). Igualmente, a determinação de selênio foi realizada em uma amostra de concentrado salino de hemodiálise (fração ácida, fabricante não mencionado) (DO NASCIMENTO *et al.*, 2009), mas não evidenciou-se a presença de espécies do analito.

A contaminação em sais empregados como matéria-prima para o preparo de soluções de concentrados salinos de hemodiálise, assim como a presença de elementos-traço em fluidos pós-hemodiálise, tem sido pouco investigada (SABBIONI *et al.*, 1989; DO NASCIMENTO *et al.*, 2009; DO NASCIMENTO *et al.*, 2006).

Os fluidos hidrotermais são originados em regiões oceânicas vulcanicamente ativas, pelo contato da água do mar com o magma, através de fendas originadas por forças tectônicas na crosta oceânica. Sistemas hidrotermais estabilizam os estados físicos e químicos da crosta oceânica através da dispersão de perturbações na pressão e na densidade do magma, pela redistribuição de energia e massa em resposta à circulação de água (NORTON, 1984). Quando a água do mar penetra na crosta terrestre em regiões vulcanicamente ativas, esta atinge temperaturas em torno de 350 °C. Como a solubilidade de metais aumenta significativamente a altas temperaturas, como as apresentadas neste campo, estes são mobilizados da rocha para os fluidos. Assim, nesta zona chamada “zona de reação”, os fluidos adquirem sua composição química final, de onde são expelidos através de fendas no solo marinho. Estes fluidos são caracterizados pela presença de diversos elementos como ferro, cromo, manganês, zinco, cobre, arsênio, selênio, antimônio, entre outros, em concentrações geralmente mais elevadas do que em água do mar (HALBACH *et al.*, 1999; ELDERFIELD & SCHULTZ, 1996; VON DAMM, 1995).

Os fluidos hidrotermais transportam os elementos que compõem os minerais da crosta terrestre para a hidrosfera e formam a base da vida para a diversificada fauna hidrotermal. Do ponto de vista biológico, sabe-se que a vida de organismos que se desenvolvem nestes ambientes extremos depende, fundamentalmente, das espécies químicas que são carregadas pelos fluidos hidrotermais. Assim, o conhecimento da especiação de elementos em fluidos hidrotermais é de fundamental importância para a compreensão dos fenômenos geoquímicos e

biológicos em regiões hidrotermais ativas submersas nos oceanos. Além disso, os fluidos hidrotermais influenciam de maneira significativa a distribuição e a especiação dos elementos nos oceanos, mesmo em regiões distantes daquelas onde ocorrem as erupções, visto que estes se misturam rapidamente com a água do mar (LUTHER *et al.*, 2001; HALBACH *et al.*, 1999).

Fluidos hidrotermais podem ser obtidos através da coleta de amostras com submersíveis em campos de pesquisa marinha, em profundidades de até 4.000 m. Um exemplo é o campo Logatchev, de onde retirou-se a amostra empregada neste trabalho, situado em um pequeno *plateau* na cordilheira dorsal meso-atlântica (*Mid-Atlantic ridge*, MAR) em 14°45'N, considerado de lenta expansão (1 a 5 cm/ano) (MACDONALD, 1982). Esta região do MAR é dominada por rochas ígneas, compostas predominantemente por minerais ferromagnesianos, e também por material basáltico. O campo mencionado é um dos poucos dominados por rochas ultramáficas, ou seja, rochas de caráter básico, conhecidos no mundo. Estudos preliminares demonstram que este campo está em atividade há, pelo menos, 100.000 anos. O campo Logatchev é caracterizado por duas diferentes fontes (ou fendas) de atividade hidrotermal, originadas em alta pressão e temperatura: (i) as crateras (denominadas Quest, Anna-Louise, IRINA 1, Candelaber e Site B) e (ii) os pequenos montes com *black smokers* em seu topo (denominados Irina II e Site A).

As características principais do campo Logatchev indicam interação entre processos magmáticos, tectônicos, hidrotermais e biológicos, tais como: (i) reações entre água e rochas em condições de alta temperatura e pressão, (ii) alta concentração de gases dissolvidos, como metano e hidrogênio, quando comparado a campos hidrotermais de característica puramente basáltica, e geração de energia por diversas bactérias através do consumo de hidrogênio, (iii) dados inconclusivos sobre a relação entre química dos fluidos hidrotermais e variações nas comunidades microbianas e seus metabolismos (PETERSEN *et al.*, 2008).

Os processos tectônicos e magmáticos em 15°N no MAR podem influenciar a atividade hidrotermal, assim como o ecossistema envolvido. Crateras e *black smokers* são caracterizados por diferenças em valores de pH, potencial redox, temperatura e concentração de metais e elementos-traço dissolvidos, assim como de gases, e variações nas comunidades microbianas. Estas características podem estar ligadas ao processo de separação de fases, originário da mistura de água do mar e fluido hidrotermal em alta temperatura.

Fluidos hidrotermais e concentrados salinos de hemodiálise se assemelham, principalmente, em relação às suas composições salinas majoritárias. A Tabela 2 mostra um comparativo entre as composições médias destas matrizes salinas, em termos de sais inorgânicos dissolvidos, em relação à água do mar (DO NASCIMENTO *et al.*, 2009; ELDERFIELD & SCHULTZ, 1996; VON DAMM, 1995).

Tabela 2 - Composição química de matrizes salinas em termos de sais inorgânicos dissolvidos.

Espécie	SW (mol L ⁻¹)	HT (mol L ⁻¹)	HD (mol L ⁻¹)
Na ⁺	0,048	0,05–0,12	3,61
K ⁺	0,010	0,010	0,050–0,070
Ca ²⁺	0,010	0,010–0,050	0,061
Mg ²⁺	0,054	0–0,054	0,017–0,030
Cl ⁻	0,56	0,05–1,2	3,82
SO ₄ ²⁻	0,028	–	–
HCO ₃ ⁻	0,002	0,005–0,015	–
CH ₃ COO ⁻	–	–	0,105

SW: água do mar; HT: fluido hidrotermal; HD: concentrado salino de hemodiálise. Adaptado de: DO NASCIMENTO *et al.*, 2009; ELDERFIELD & SCHULTZ, 1996; VON DAMM, 1995.

Como pode se observar na Tabela 2, fluidos hidrotermais e concentrados salinos de hemodiálise são compostos por sais em altas concentrações (em relação à água do mar) e uma concentração total de cloretos que pode variar de 0,05 a 4,0 mol L⁻¹. A concentração de magnésio diminui em amostras de fluido hidrotermal, em comparação a amostras de água do mar, devido à incorporação deste elemento a precipitados compostos por sulfeto, manganês ou ferro, presentes nas imediações de *black smokers* (ELDERFIELD & SCHULTZ, 1996). No entanto, a disponibilidade de cálcio aumenta (por contrabalancear o magnésio) e a concentração de sulfato diminui, pela precipitação como sulfato de cálcio hidratado (gesso) em condições hidrotermais (MOTTLL & HOLLAND, 1978).

Manganês e ferro são os principais componentes de sedimentos ricos em metais próximos a fendas com atividade hidrotermal (BONATTI, 1975). Sendo assim, o fluido hidrotermal coletado no campo Logatchev é caracterizado por elevada concentração de ferro, sendo esta em torno de 130,0-150,0 mg L⁻¹ (Fe total), dos quais 60-80% são relativos à espécie Fe(II), em comparação à água do mar, para a qual a concentração média é de 0,25 µg L⁻¹. Manganês também é enriquecido em tais amostras, sendo encontrado em nível médio de 18,0 mg L⁻¹, frente à 0,07 µg L⁻¹ para água do mar (BONATTI, 1975). Sulfeto também é encontrado em fluidos coletados neste campo, em concentração variável, que pode chegar a 60,0 mg L⁻¹, sendo nula a concentração em água do mar (SCHMIDT *et al.*, 2007; PETERS *et al.*, 2009).

Investigações sobre a composição química de fluidos hidrotermais fornecem informações sobre processos geológicos que ocorrem no subsolo marinho sob altas temperaturas e condições variadas de pressão, tais como evaporação, separação de fases, interações rocha-água do mar e precipitação mineral. Espécies como Cr(III)/Cr(VI), Se(IV)/Se(VI) e Sb(III)/Sb(V), sensíveis ao potencial redox dos fluidos hidrotermais (geralmente de caráter redutor), são excelentes marcadores das condições redox em ambientes hidrotermais e dos processos redox que ocorrem em águas marinhas oriundas destas fontes e que se misturam com a água do mar (SANDER & KOSCHINSKY, 2000).

A distribuição de elementos-traço, como antimônio, cromo e selênio, é controlada pela composição química e mineral das rochas envolvidas no processo hidrotermal, assim como pelo tempo de residência da água do mar neste meio (MOTTTL & HOLLAND, 1978). A alta temperatura (250-300 °C) aliada à profundidade, favorece a lixiviação de elementos presentes nas rochas para o ambiente de água do mar.

No caso do campo de pesquisa Logatchev, observou-se que o fenômeno de separação de fases, no qual cloretos, metais formadores de complexos de cloreto e gases se separam entre fase vapor e fase saturada, não ocorre (SCHMIDT *et al.*, 2007). Logo, o enriquecimento esperado nestes casos também é significativamente menor em comparação à água do mar. Enquanto que, para fluidos originados em campos com separação de fase há um enriquecimento para metais em torno de 2 a 6 vezes, para campos de baixa concentração de cloretos, este enriquecimento é discreto.

Sendo assim, o campo Logatchev não atua como fonte significativa de formas reduzidas de elementos como telúrio, cromo, selênio, antimônio e arsênio (SCHMIDT *et al.*, 2007), fato evidenciado pela análise temporal de amostras coletadas em expedições marítimas nos anos de 1996, 2005 e 2007. Apesar de predições de cálculos termodinâmicos demonstrarem que espécies reduzidas deveriam ser as espécies dominantes em meio redutor, estas são raramente detectadas, assim como formas oxidadas destes elementos. A explicação mais plausível para este fato pode ser a inclusão de arsênio, selênio, antimônio e telúrio como minerais de sulfeto, enquanto que cromo (como Cr(III) não forma sulfetos) deve ser estabilizado por complexação pela matéria orgânica presente em fluidos hidrotermais (SANDER & KOSCHINSKY, 2000).

No que diz respeito ao antimônio, infere-se que Sb(III) é a espécie em maior concentração em fluidos hidrotermais (DOUVILLE *et al.*, 1999) por apresentar-se na forma de hidróxidos (Sb(OH)_2^+ , Sb(OH)_3 e Sb(OH)_4^-), sendo Sb(OH)_3 a forma dominante, ou complexos de cloreto (SbCl_2^+ , SbCl_3 , SbCl_4^-) (OELKERS *et al.*, 1998), em solução, enquanto que Sb(V) é depositado como sulfeto (SbS_2^- , SbS_3^{3-} , $\text{Sb}_2\text{S}_4^{2-}$ e $\text{Sb}_4\text{S}_7^{2-}$) em condições hidrotermais, apesar do ambiente de caráter redutor (SHERMANN *et al.*, 2000; KOSCHINSKY *et al.*, 2002).

No que diz respeito a espécies de selênio, provavelmente elas precipitam como sulfetos em condições hidrotermais, fato suportado por seu enriquecimento em amostras de partículas adsorventes (KOSCHINSKY *et al.*, 2002). O selênio substitui o enxofre em soluções contendo minerais de sulfeto, especialmente os de origem hidrotermal, como a calcopirita (AUCLAIR *et al.*, 1987). Também, em condições adequadas, o sulfeto presente no fluido hidrotermal pode reduzir os oxianions de selênio (assim como os de molibdênio, vanádio e arsênio) sendo este elemento, então, incorporado à estrutura de minerais de enxofre, como a pirita (KOSCHINSKY *et al.*, 2002). No entanto, sabe-se que oxianions de cromo são levados a Cr(III), que é cineticamente inerte à reações com sulfetos. Esta é uma explicação razoável para a elevada concentração de Cr(III) apresentada por amostras de fluidos hidrotermais, frente à Cr(VI) (KOSCHINSKY *et al.*, 2002).

Para selênio, ainda não foram estipulados níveis de concentração esperados para fluidos hidrotermais, uma vez que este elemento geralmente não é enriquecido em tais amostras frente à água do mar ($\sim 0,5 \mu\text{g L}^{-1}$) pois é dificilmente detectado (SCHMIDT *et al.*, 2007). No caso de antimônio, a concentração total esperada para

este analito varia entre $0,06 \mu\text{g L}^{-1}$ (fluido hidrotermal originário de rochas basálticas, básicas, como dos campos Logatchev e Rainbow, no Oceano Atlântico) e $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ para amostras de água do mar, sendo o elemento enriquecido em fluidos hidrotermais originários de rochas de caráter ácido, para os quais o valor pode chegar a $25,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (campos Lau e Manus, no Oceano Pacífico) (DOUVILLE *et al.*, 1999). A concentração total de cromo é esperada entre $0,2$ e $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para água do mar (SANDER & KOSCHINSKY, 2000). Em campos hidrotermais, já foram relatados valores para perfil em coluna d'água de até $0,77 \mu\text{g L}^{-1}$ (cromo total dissolvido), enquanto que para fluidos hidrotermais foram encontradas concentrações de cromo total dissolvido de até $2,51 \mu\text{g L}^{-1}$ (SANDER & KOSCHINSKY, 2000).

Para oxianions, para os quais a atividade hidrotermal não é fonte significativa, a co-precipitação com oxihidróxidos de ferro atua como retirante (ELDERFIELD & SCHULTZ, 1996). Espécies facilmente incorporadas a óxidos e hidróxidos de ferro, como As(V), apresentam-se em menor concentração do que suas formas livres, como As(III).

Fluidos hidrotermais são ricos em partículas de precipitação e oxidação em alta temperatura, assim como em matéria orgânica dissolvida (*dissolved organic matter*, DOM). Os fluidos hidrotermais são caracterizados por composição química única, significativamente diferente do ambiente de água do mar. A disponibilidade de H_2S , metano e hidrogênio (moléculas conhecidas como doadores de elétrons), em fluidos hidrotermais, se explica por sua emersão de crateras e *black smokers* e subsequente diluição em água do mar. Comunidades microbianas simbióticas realizam a fixação de CO_2 e a oxidação de hidrogênio e H_2S , processos que determinam a biomassa, a atividade e a produtividade das mesmas, pela transferência de energia (PETERS *et al.*, 2009).

A especiação química de determinados elementos tem sido sugerida como a chave do controle da estrutura de comunidades biológicas nestes ambientes aquáticos extremos (LUTHER *et al.*, 2001). No entanto, a análise de especiação de elementos em fluidos hidrotermais tem sido pouco abordada na literatura, devido à dificuldade de obtenção e coleta de amostras, assim como à preservação das características químicas das mesmas (LUTHER *et al.*, 2001; SANDER & KOSCHINSKY, 2000; ELDERFIELD & SCHULTZ, 1996). O pré-requisito para uma correta estimativa da composição de fluidos hidrotermais é a coleta das amostras sem a entrada de água do mar no amostrador, o que causa imediata precipitação de

sulfetos e barita; logo, perda de constituintes da amostra. Outra exigência é a inércia dos materiais envolvidos no processo de coleta (com baixos coeficientes de adsorção), evitando erros sistemáticos introduzidos pela contaminação ou perda por adsorção.

2.2 Métodos analíticos aplicados à determinação de selênio, cromo e antimônio em matrizes salinas

2.2.1 Selênio

O selênio é um elemento essencial aos animais quando em baixa concentração, sendo a diferença entre o valor necessário e o tóxico muito próxima (SHAMBERGER, 1983). A avaliação das espécies de selênio presentes em matrizes ambientais vem ganhando atenção, tendo em vista a conhecida dependência entre forma química e efeito biológico/toxicológico. Vários estudos de análise de especiação de selênio vem sendo publicados em busca do entendimento do papel que suas formas desempenham no meio-ambiente e na saúde humana (VAN DEN BERG & KHAN, 1990; DE CARVALHO *et al.*, 1999; MATTSSON *et al.*, 1995; PAPOFF *et al.*, 1998; FERRI *et al.*, 1998; FERRI & FAVERO, 2007).

Técnicas de separação, tais como HPLC e CE acoplada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (do inglês *inductively coupled plasma – mass spectrometry*, ICP-MS), assim como métodos óticos de análise, como AAS com etapa complementar de co-precipitação, vem sendo empregados na especiação de selênio (TANZER & HEUMANN, 1991; KUO & JIANG, 2008; MORALES & LÓPEZ-SÁNCHEZ, 2008; B'HYMER & CARUSO, 2006; ZHANG, L. *et al.*, 2007).

Técnicas eletroanalíticas, como a polarografia de pulso diferencial e a CSV, foram propostas para a determinação de selênio. Como alternativa a eletrodos de mercúrio, o uso de filmes de bismuto tem sido relatado (LONG & NAGAOSA, 2007). Quanto à análise de especiação, eletrólitos como HCl e reagentes específicos como cobre tem sido usados com sucesso (EBHARDT & UMLAND, 1982; HENZE *et al.*, 1979; FORBES *et al.*, 1979; JARZABEK & KUBLIK, 1982; ADELOJU & BOND, 1983;

BIN AHMAD *et al.*, 1983). A formação de uma camada insolúvel de Cu_2Se como etapa de pré-concentração é uma ferramenta útil para determinações de selênio por CSV. A adição de íons Cu(II) não apenas torna o método menos suscetível a possíveis interferências de íons metálicos, devido à formação favorável de selenetos estáveis, assim como gera um aumento da sensibilidade (VAN DEN BERG & KHAN, 1990; MATTSSON *et al.*, 1995; HENZE *et al.*, 1979; KAISER & TÖLG, 1986).

O uso de eletrodos de trabalho de mercúrio vem sendo questionado. No entanto, o mercúrio satisfaz quase todas as condições requeridas para um eletrodo de trabalho ideal (HENZE & THOMAS, 2001):

- facilidade de manipulação;
- superfície reprodutível ou de fácil recondicionamento;
- estabilidade;
- interface ideal entre fases para reações no eletrodo;
- larga faixa útil de potenciais para reações anódicas e catódicas;
- corrente residual baixa implicando em uma alta sensibilidade.

Apenas com mercúrio, obtém-se uma superfície definida, homogênea e limpa a cada medida voltamétrica, com reprodutibilidade. Ainda, a ampla faixa útil de potenciais que pode ser empregada é uma vantagem adicional frente aos eletrodos sólidos de metais nobres como ouro e platina.

No entanto, eletrodos de trabalho de mercúrio tem tendência à formação de calomelano (cloreto mercurioso) em matrizes com alta concentração de íons cloreto. Um cuidado adicional em tais matrizes deve ser observado, como evitar polarizar o eletrodo de trabalho em potenciais mais positivos que 0 mV, o que poderia deteriorá-lo (DO NASCIMENTO *et al.*, 2005).

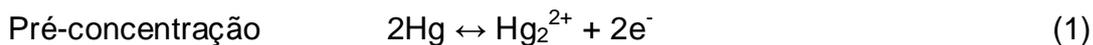
Na CSV, a transferência do analito presente na solução em análise à superfície do eletrodo de trabalho é feita por oxidação eletrolítica. O resultado é a formação de um amálgama (quando o analito é em íon metálico) com o eletrodo de trabalho, sendo este mantido em potencial constante durante a etapa conhecida como pré-concentração, acúmulo ou deposição do elemento em análise. Eletrodos de trabalho de mercúrio, com área constante (como de gota pendente ou filme), de carbono, de metais nobres ou, ainda, eletrodos modificados podem ser empregados.

A transferência do analito da solução para a superfície do eletrodo pode ser aumentada pela agitação da amostra ou pelo emprego de eletrodos dinâmicos ou não-estacionários. Na etapa de pré-concentração, uma fração do analito é transferida da solução em análise e forma uma fase sob ou no eletrodo de trabalho, sendo que nesta fase sua concentração é de ordens de magnitude superior à solução (HENZE & THOMAS, 2001). Complementarmente à pré-concentração, uma etapa de quiescência deve ser empregada - para o descanso das cargas previamente a um segundo passo - à redissolução do elemento do eletrodo de trabalho para a solução em análise e conseguinte determinação do analito. Neste segundo passo, a quantidade de analito acumulada no eletrodo é determinada variando-se o potencial do eletrodo de trabalho e monitorando-se a resposta de corrente elétrica rica em decorrência do processo de redução das espécies químicas. Este passo é conhecido como redissolução ou *stripping*, uma vez que o material acumulado no eletrodo de trabalho é 'removido' do eletrodo para a solução em análise.

Em métodos voltamétricos, a variação de potencial aplicada ao eletrodo de trabalho pode ser feita empregando-se técnicas de pulso diferencial (do inglês *differential pulse*, DP) ou onda quadrada (do inglês *square wave*, SqW), por exemplo.

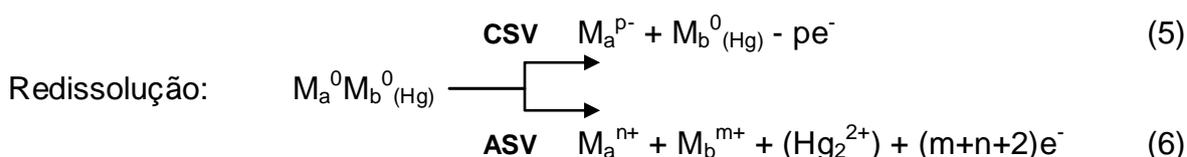
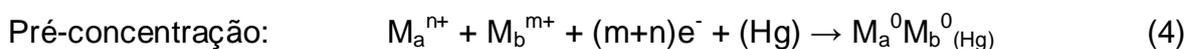
A CSV é uma ferramenta útil na determinação de ânions orgânicos e inorgânicos que formam sais parcialmente solúveis com Hg(I) ou Ag(I). Quando um eletrodo de trabalho de mercúrio (ou prata) é polarizado anodicamente, espécies Hg_2^{2+} (ou Ag^+) são produzidas e reagem com o analito para formar o sal parcialmente solúvel com Hg(I) (ou Ag(I)) que é acumulado na superfície do eletrodo. O potencial de pré-concentração depende do eletrólito suporte, mas em geral encontra-se na faixa de +400 mV a -200 mV para eletrodos de mercúrio (*versus* Ag/AgCl, KCl 3 mol L⁻¹). Na etapa de redissolução e determinação, uma variação ou varredura catódica de potenciais (ou seja, no sentido de potenciais mais negativos) é aplicada ao eletrodo de trabalho a fim de reduzir-se Hg(I) (ou Ag(I)) do sal parcialmente solúvel acumulado no eletrodo, o que origina um sinal analítico ou voltamograma.

De forma geral, para um eletrodo de mercúrio, observam-se as seguintes reações:



A corrente de pico originada da redissolução da camada insolúvel é proporcional à quantidade de ânions acumulada, a qual, sob condições constantes de pré-concentração e redissolução, é proporcional à concentração do analito na solução em amostra.

Íons metálicos de elementos como arsênio, selênio e telúrio podem ser determinados pela voltametria de redissolução aliada à uma etapa complementar de co-eletrólise, pela adição de um segundo metal, como cobre, à solução em análise. As espécies são co-eletrizadas na superfície do eletrodo de trabalho. Íons cobre agem como agentes co-depositores, facilitando a solubilização do analito na superfície do eletrodo como um composto inter-metálico. O analito pode ser redissolvido por uma etapa de redução (CSV) ou ainda por oxidação (do inglês *anodic stripping voltammetry*, ASV) a espécies aniônicas, de acordo com as reações:



onde M_a^{n+} são íons do analito e M_b^{m+} são íons co-depositores, para um eletrodo de trabalho de mercúrio.

Uma vez que apenas Se(IV) é a espécie determinada por CSV e selênio é usualmente encontrado como Se(IV), Se(VI) ou Se(-II), métodos seletivos são necessários para a conversão de Se(VI) (selenato) a Se(IV) (selenito) previamente à análise voltamétrica. Um procedimento bem estabelecido para a redução de selenato é a irradiação UV, empregada com eficiência como etapa de pré-tratamento fotolítico de amostras (VAN DEN BERG & KHAN, 1990; PAPOFF *et al.*, 1998; ELLEOUET *et al.*, 1996). Adicionalmente, em amostras com baixa concentração de DOM, os compostos orgânicos interferentes são removidos com a irradiação UV e

espécies de selênio ligadas à DOM são convertidas a selênio inorgânico. Processos como redução por aquecimento em condições drásticas (em HCl, 4-6 mol L⁻¹) também tem sido relatados (CUTTER, 1978; PETERSON & OLIN, 1991). No entanto, o emprego de tais procedimentos pode levar a perdas por volatilização (CUTTER, 1978) e conversão do analito ao estado metálico, mesmo em abertura por microondas (FERRI & SANGIORGIO, 1996; FERRI *et al.*, 1998).

Aplicação da irradiação UV na análise de especiação

Um dos métodos mais eficientes empregado para a liberação de elementos ligados a compostos orgânicos da matriz envolve a irradiação da amostra com luz ultravioleta (UV) por um determinado período. Durante a irradiação da amostra com uma fonte de luz UV (ex., lâmpada de mercúrio), espécies altamente reativas, como o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), são formadas na presença de H₂O₂, provocando a oxidação dos compostos orgânicos da amostra e a subsequente liberação do elemento em análise na solução. Comparativamente a outros métodos de decomposição de amostras, a irradiação UV consiste em um método extremamente eficiente e que reduz a um mínimo a possibilidade de contaminação da amostra, devido ao baixo consumo de reagentes.

Quando associada a uma etapa de pré-tratamento da amostra com irradiação UV, a medida voltamétrica possibilita a determinação da concentração total do elemento. Desta forma, é possível a análise de especiação da fração lábil (obtida pela medida voltamétrica direta), da concentração total (obtida pela medida voltamétrica após a irradiação UV) e da fração particulada (obtida por diferença entre as duas anteriores) dos elementos na amostra.

Do ponto de vista toxicológico e geoquímico, a especiação é de grande relevância, pois fornece informações sobre as formas de ligação dos elementos nas matrizes (ACHTERBERG & VAN DEN BERG, 1994). Além da determinação das formas de ligação dos elementos, a irradiação UV possibilita a especiação de elementos em relação aos seus estados de oxidação. Devido ao fato de estas espécies serem reduzidas ou oxidadas na presença da irradiação UV e de que, em alguns casos, apenas um estado de oxidação do elemento é eletroquimicamente

ativo (a exemplo de Sb(III)), o pré-tratamento de amostras com irradiação UV possibilita também a especiação dos elementos nestas condições quando associado à medida voltamétrica (ACHTERBERG & VAN DEN BERG, 1994).

Decomposição de matéria orgânica dissolvida por irradiação UV

A matéria orgânica presente na amostra interfere na determinação da concentração de metais por voltametria (i) pela formação de fortes complexos com metais, os quais não são detectados durante a análise da amostra, levando a quantificação apenas da fração eletroquimicamente lábil; (ii) pela competição com o metal pela superfície do eletrodo, diminuindo assim a intensidade do sinal do analito ou provocando o aparecimento de sinais interferentes; e (iii) pela redução ou oxidação eletroquímica da própria matéria orgânica, aumentando a corrente residual a ponto de impedir a execução da análise (VAN DEN BERG, 1988).

A expressão pré-tratamento da amostra indica o conjunto de procedimentos necessários para converter física e quimicamente uma amostra em uma forma que permita efetuar, dentre as limitações impostas pela natureza e a morfologia da mesma, a determinação de analitos e realizar sua quantificação o quanto mais precisa e exata (CAVICCHIOLI & GUTZ, 2003).

Cerca de 40 a 80% da matéria orgânica presente em amostras de águas naturais é formada por compostos húmicos, que são macromoléculas de estrutura complexa e composição elementar variável. Grupos cromóforos com ácidos carboxílicos e estruturas aromáticas são abundantes nos compostos húmicos, que absorvem fortemente a irradiação UV e podem atuar como fotossensibilizadores (AGUER *et al.*, 1999). Os fotossensibilizadores são moléculas que quando excitadas transferem sua energia de excitação para outras moléculas presentes em solução, podendo formar espécies altamente reativas como o radical hidroxila (OH^{\bullet}), peróxido de hidrogênio (H_2O_2), oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$), íon superóxido (O_2^-), elétron hidratado (e^-_{hid}) e radicais alquilperóxido. Estas novas espécies podem fotooxidar os próprios fotossensibilizadores, como também outros compostos orgânicos presentes em solução. Portanto, na presença de uma fonte contínua e intensa de irradiação UV, a fotodegradação da matéria orgânica pode ser bastante rápida e eficiente

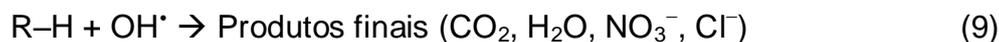
(GOLIMOWSKI & GOLIMOWSKA, 1996; ACHTERBERG & VAN DEN BERG, 1994). A adição de H_2O_2 pode contribuir como fonte de oxigênio molecular e de radicais hidroxila, produzidos a partir de sua decomposição fotoquímica (SCULLY *et al.*, 1996). Durante a irradiação da amostra com uma fonte de radiação UV (lâmpadas de mercúrio), ocorrem reações fotoquímicas geralmente do tipo radicalar, baseadas na formação do radical hidroxila (OH^\bullet). Este radical, agente oxidante altamente reativo, é capaz de romper ligações de caráter covalente e induzir a mineralização completa dos compostos orgânicos presentes na amostra, com subsequente liberação do metal na solução.

Substâncias húmicas absorvem fótons na região UV e na região visível do espectro até 500 nm. A energia absorvida faz com que vários processos fotoquímicos possam ocorrer na faixa de 58-98 kJ mol^{-1} . Em particular, várias espécies reativamente capazes de transformar uma grande variedade de combinações orgânicas podem ser produzidas. O interesse pelo comportamento fotoquímico de substâncias húmicas se dá pela sua capacidade de agir como agentes de degradação de poluentes através da fotoindução. Aguer e colaboradores (AGUER *et al.*, 1999) identificaram algumas espécies reativas geradas por excitação fotoquímica de substâncias húmicas como, elétrons solvatados, radicais hidroxila, oxigênio singlete e tripleto. A formação de radicais OH^\bullet e sua subsequente reação com a matéria orgânica é uma das formas naturais de biodegradação de compostos.

Os processos de mineralização usados em laboratórios empregam um método direto para geração de radical hidroxila de alta reatividade através da fotoclivagem do peróxido de hidrogênio por meio de irradiação UV. O processo H_2O_2/UV forma radicais OH^\bullet durante a irradiação UV pela adição de H_2O e H_2O_2 à amostra, podendo levar à degradação completa e à conversão a CO_2 e H_2O e sais inorgânicos da maioria dos compostos orgânicos ali presentes (CALVOSA *et al.*, 1991).

A fotólise do H_2O_2 e da H_2O pela irradiação UV gera os radicais hidroxila (reações 7 e 8), que agem degradando a matéria orgânica e formando compostos minerais mais simples (reação 9) como possíveis produtos finais (ACHTERBERG & VAN DEN BERG, 1994; CALVOSA *et al.*, 1991). Quando o H_2O_2 está em excesso, pode ocorrer uma reação paralela, que diminui a razão de degradação da matéria

orgânica (reação 10) formando o radical menos reativo hidroperóxil ($\text{HO}_2\cdot$). Isso ocorre porque o H_2O_2 em excesso age capturando radicais hidroxila.



O sinergismo atribuído ao peróxido de hidrogênio deve-se ao fato do mesmo mostrar-se como um aceptor de elétrons mais eficiente do que o oxigênio molecular, assim como à geração de radicais hidroxila adicionais. Conseqüentemente, a adição de peróxido de hidrogênio resultará em efeito combinado: aumento da concentração de sítios disponíveis de oxidação (aumento da geração de radicais hidroxila) e formação de radicais hidroxilas adicionais devido à redução pelo H_2O_2 . Por outro lado, uma grande quantidade de peróxido de hidrogênio diminuirá a eficiência do processo devido à inibição das reações que os radicais hidroxila provocam. Estudos com o peróxido de hidrogênio sugerem que seu efeito é uma função de muitos parâmetros inter-relacionados, incluindo as propriedades de radiação (comprimento de onda, intensidade), pH da solução, propriedades físico-químicas dos contaminantes e a fração molar de oxidante em relação ao contaminante (AGUER *et al.*, 1999).

A influência da adição de H_2O_2 sobre a eficiência da mineralização UV tem sido estudada para compostos em solução (SODRÉ *et al.*, 2004). Um método de decomposição frequentemente usado consiste em acidificar (pH~2,0) amostras mineralizadas contendo H_2O_2 , passo combinado à uma posterior etapa de fotooxidação. Estudos por espectroscopia de infravermelho, aplicados à determinação de carbono orgânico dissolvido, mostram que a decomposição de substâncias orgânicas é quantitativa. Também, a acidificação auxilia a dissociação de complexos de compostos organometálicos lábeis, favorecendo a liberação de analitos possivelmente complexados em solução.

Comparativamente a outros métodos de decomposição de amostras, a irradiação UV consiste em um método extremamente eficiente e que reduz a um mínimo a possibilidade de contaminação da amostra, devido ao baixo consumo de

reagentes. A decomposição com irradiação UV proporciona uma associação muito vantajosa com as técnicas voltamétricas. O renovado interesse registrado nas últimas décadas mostra a irradiação UV como uma técnica de abertura aplicável a uma gama de amostras (CAVICCHIOLI & GUTZ, 2003). São exemplos de aplicação da digestão por irradiação UV, a análise de metais como Zn, Cd, Pb, Cu, Co e Ni em amostras de águas de origem ambiental e efluentes de indústria galvânica (KOLB *et al.*, 1992), assim como cobre em amostras de águas naturais e Zn, Cd, Pb e Cu em amostras de água e sangue (BATLEY & FARRAR, 1978).

2.2.2 Antimônio

Antimônio é um elemento encontrado em dois estados de oxidação em ambientes naturais, Sb(III) e Sb(V), como resultado de intemperismo, erosão e atividades humanas. Há um crescimento no interesse da diferenciação de espécies deste elemento em matrizes biológicas e geoquímicas, manifestado por órgãos ambientais regulamentadores, devido à conhecida dependência entre estado de oxidação e efeitos biológicos/tóxicos: espécies Sb(III) são mais tóxicas do que Sb(V) (COUNCIL OF THE EUROPEAN COMMUNITIES, 1976; UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1979).

Amostras de água do mar, concentrado salino de hemodiálise e fluido hidrotermal, ligadas a diferentes áreas de pesquisa, tem sido estudadas no que diz respeito à contaminação por espécies tóxicas (do ponto de vista clínico) e à análise de especiação para a compreensão de fenômenos geoquímicos e biológicos que ocorrem em regiões oceânicas hidrotermais.

Métodos óticos de análise tem sido empregados na quantificação de antimônio nas mais diversas matrizes (FAN, 2007; RATH *et al.*, 1997; TIWARI *et al.*, 2006; WIFLADT *et al.*, 1997). Reagentes cromogênicos como rodamina B (TRIVELIN *et al.*, 2006; MAREN, 1996), verde brilhante (BURNS *et al.*, 1993) e cristal violeta (HUDAK *et al.*, 1997) tem sido utilizados como agentes complexantes para a determinação de Sb(V) por espectrometria de absorção molecular. Rath e colaboradores (RATH *et al.*, 1997) revisaram a aplicação de iodeto, molibdato e vermelho de bromopirogalol na determinação de Sb(III). De acordo com os autores,

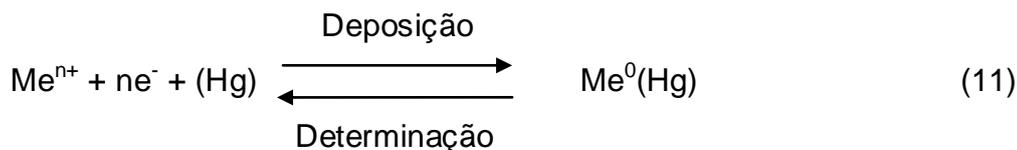
o complexante vermelho de bromopirogalol confere rapidez e simplicidade à análise e, quando combinado à uma etapa de redução de Sb(III), possibilita a determinação de antimônio total.

No entanto, a alta concentração salina apresentada por amostras como água do mar, fluido hidrotermal e concentrado salino de hemodiálise introduz relevante desvantagem na análise direta por métodos espectrométricos e cromatográficos. Contudo, através da aplicação de métodos eletroquímicos de análise, determinações diretas em matrizes salinas podem ser executadas com boa seletividade e sensibilidade.

Apesar da variedade de métodos eletroquímicos aplicáveis à determinação da concentração total de antimônio em amostras de água (ADELOJU *et al.*, 1998; GILBERT & HUME, 1973; GILLAIN *et al.*, 1979; SANDER, 1999; BRIHAYE *et al.*, 1983; KHOO & ZHU, 1998; VAN DEN BERG, 1991), apenas alguns realizam a análise de especiação em tais amostras (CAPODAGLIO *et al.*, 1987; GONZÁLEZ *et al.*, 2007; QUENTEL & FILELLA, 2002; WAGNER *et al.*, 1996). Particularmente, a voltametria de redissolução é uma técnica vantajosa nestes casos, de fácil instrumentação, rapidez, baixo custo e excelente sensibilidade/seletividade, e que permite a diferenciação entre estados de oxidação de diversas espécies.

No que diz respeito à análise de especiação de antimônio, os estados de oxidação III e V podem ser diferenciados pela combinação das técnicas de AdSV e ASV (RENEDO & MARTINEZ, 2007), baseada na conhecida dependência da resposta voltamétrica para Sb(III)/Sb(V) em condições ácidas. Enquanto que em concentrações brandas em ácido clorídrico (HCl 0,1 mol L⁻¹) apenas Sb(III) pode ser reduzido no eletrodo de trabalho (ex., HMDE, do inglês *hanging mercury drop electrode*), ambos os estados de oxidação são reduzidos em concentrações superiores a 4,0 mol L⁻¹, e a concentração total de antimônio é determinada após a redissolução anódica do analito previamente acumulado como amálgama (BOND *et al.*, 1997). Em um segundo momento, Sb(III) pode ser determinado como complexo formado com ácido cloranílico (2,5-dicloro-3,6-dihidroxi-1,4-benzoquinona – do inglês *chloranilic acid*, CA) por voltametria adsortiva de redissolução. Então, a concentração de Sb(V) é calculada por diferença.

Na ASV, dois processos envolvem o analito, que é acumulado por redução eletrolítica e formação de amálgama e determinado por oxidação, de acordo com a equação 11:



Por um período de tempo, o analito é transportado à superfície do eletrodo de trabalho por convecção e difusão e, então, depositado por eletrólise em um determinado potencial. O transporte é facilitado pela agitação da solução em análise ou emprego de eletrodos não-estacionários, de forma que uma constante espessura de dupla camada de difusão seja mantida. Durante a deposição, a eletrólise não é exaustiva e apenas uma pequena fração do analito é transferida da solução em análise para o eletrodo de trabalho. Tendo em vista a obtenção de resultados reprodutíveis, é essencial que a mesma quantidade de amostra seja utilizada em cada medida. Assim, faz-se necessário o controle de todos os fatores que possivelmente afetam o transporte do analito e sua deposição na superfície do eletrodo. Além do controle de temperatura e do potencial do eletrodo, atenção especial deve ser dada ao emprego reprodutível do tempo de deposição, do volume na célula voltamétrica, da posição dos eletrodos, da área do eletrodo e de condições mecânicas, como a velocidade do agitador ou eletrodo rotatório (HENZE & THOMAS, 2001). O período de quiescência, no qual as cargas se acomodam em solução, também deve ser respeitado, pois o eletrodo é mantido em potencial constante e a corrente decorrente da convecção é nula. Também, este período permite a correta distribuição do analito na gota de mercúrio.

Após a deposição e a quiescência, uma varredura anódica de potenciais, ou seja, no sentido de potenciais mais positivos, é aplicada ao eletrodo, iniciando a etapa de determinação ou redissolução do analito. O voltamograma obtido exibe um pico como resultado de um processo de oxidação e transferência do analito 'enriquecido' do eletrodo de trabalho de volta à solução em análise.

A ASV tem sido amplamente empregada na análise de metais capazes de dissolução no mercúrio e formação de amálgama, como antimônio, bismuto, cádmio, cobre, zinco, chumbo, manganês, tálio e estanho, inclusive em eletrodos de filme de mercúrio (HENZE & THOMAS, 2001).

Na ASV, a técnica de pulso diferencial é a mais empregada na etapa de determinação. A largura dos picos analíticos obtidos aumenta com o número de

elétrons envolvidos no processo e com a reversibilidade do processo e é dependente da técnica empregada para redissolução. Empregando-se velocidades baixas de varredura, assim como menores áreas de eletrodo de mercúrio, picos mais estreitos são obtidos.

Agentes complexantes conhecidos, como trifenilmetano (BRAININA & TCHERNYSHOVA, 1974) e catecol (CAPODAGLIO *et al.*, 1987), não são seletivos para a especiação entre Sb(III) e Sb(V), nem sensíveis o suficiente para a quantificação de ultra-traços de antimônio. Assim, o uso de ácido cloranílico tem sido relatado com sucesso em amostras de água do mar para a determinação deste metal (WAGNER *et al.*, 1996). O ácido cloranílico forma complexos com poucos elementos, como Mo(VI), V(V), U(VI) e Sb(III)/(V) (SANDER, 1999; SANDER *et al.*, 1995; SANDER & HENZE, 1996; KARAKAPLAN *et al.*, 1992; WAGNER *et al.*, 1996). Vantagens do uso de complexos com ácido cloranílico foram publicadas em diversos estudos (SANDER *et al.*, 1995; SANDER & HENZE, 1996; WAGNER *et al.*, 1996). A estrutura do referido complexante é composta por átomos doadores de elétrons- π ligantes, a qual pode ser vista na figura 1.

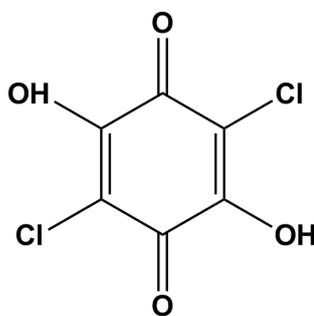


Figura 1 - Estrutura do ácido cloranílico, empregado como agente complexante para determinação de antimônio por AdSV.

Outros agentes complexantes utilizados na determinação de antimônio englobam pirogalol (GONZÁLEZ *et al.*, 2007), vermelho de pirogalol (GUO *et al.*, 2005), rodamina B (TRIVELIN *et al.*, 2006) e vermelho de bromopirogalol (RATH *et al.*, 1997).

Na AdSV, o foco está direcionado à etapa de pré-concentração de um dado analito no eletrodo de trabalho. O complexo formado, após emprego de reagente adequado, é acumulado por adsorção na interface eletrodo-solução em análise. Na AdSV, a magnitude da corrente de pico ou sinal analítico é determinada pelo tempo de pré-concentração do analito ou acúmulo no eletrodo de trabalho, pela quantidade de analito adsorvida por área e pela velocidade de varredura dos potenciais, na etapa de redissolução (HENZE & THOMAS, 2001), sendo os processos no eletrodo controlados por difusão.

Para eletrodos de gota de mercúrio, de raio $\sim 0,5$ mm, a corrente de pico é proporcional à concentração de analito na solução em análise e aproximadamente proporcional à raiz quadrada do tempo de pré-concentração. A corrente de pico deve aumentar linearmente com o tempo de pré-concentração, para uma dada concentração de analito, até que se equilibra quando a superfície do eletrodo começa a se mostrar saturada. A relação linear entre corrente de pico e concentração de analito (em constante tempo de pré-concentração), assim como a relação linear entre corrente de pico e raiz quadrada do tempo de pré-concentração (em constante concentração de analito), são comportamentos ideais (HENZE & THOMAS, 2001). Na prática, a maioria das curvas de calibração em AdSV apresenta forma similar à uma isoterma de adsorção, ou seja, linear em baixas concentrações e de menor inclinação em altas concentrações, como resultado da saturação da superfície do eletrodo de trabalho. Para determinações de analitos em alta concentração, períodos menores de pré-concentração são mais adequados.

A adsorção de moléculas neutras na superfície do eletrodo de trabalho é governada pela energia de adsorção da molécula ativa na interface eletrodo-solução. A adsorção específica do analito, que ocorre na parte mais compacta da dupla camada de difusão entre eletrodo e solução é etapa fundamental. Para isso, moléculas de solvente são substituídas por moléculas de analito. A extensão desta adsorção é relacionada à uma gama de variáveis, entre elas a solubilidade do analito, a natureza hidrofóbica do analito, interações eletrostáticas entre íons e o eletrodo carregado e interações dipolo. O sinal e a magnitude de carga da superfície do eletrodo de trabalho, relacionados ao potencial do eletrodo, determinam a magnitude de adsorção do analito. Enquanto que moléculas neutras tendem a se adsorver em potencial de carga zero (em -560 mV para o eletrodo de mercúrio, para $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, *versus* eletrodo de calomelano), moléculas aniônicas e aromáticas se

adsorvem em potenciais onde o eletrodo está carregado positivamente (de -400 mV a 0 mV) e, moléculas catiônicas, em potenciais mais negativos que o potencial de carga zero (de -600 mV a -1200 mV). No potencial de carga zero, a carga no eletrodo é pequena e o campo elétrico na dupla camada de difusão é relativamente fraco (HENZE & THOMAS, 2001).

Quatro diferentes mecanismos podem estar envolvidos na etapa de pré-concentração (HENZE & THOMAS, 2001; PANELI & VOULGAROPOULOS, 1993):

- 1) A reação entre o ligante e a espécie metálica ocorre na solução em análise e, posteriormente, o complexo formado é adsorvido na superfície do eletrodo;
- 2) A adsorção do ligante ocorre previamente à formação do complexo e, então, o complexante reage com a espécie metálica, sendo que ambos os processos ocorrem de forma quase que simultânea no eletrodo;
- 3) A espécie metálica não forma um complexo ativo com o ligante, mas pode ser reduzida ou oxidada eletroquimicamente e esta nova espécie é complexada, seja em solução, seja na superfície do eletrodo.
- 4) Menos frequente, a pré-concentração da espécie metálica se dá por uma combinação dos passos 2 e 3. O analito está em uma forma em solução que não reage prontamente com o complexante, sendo necessária sua redução prévia e, então, a reoxidação à uma valência adequada à formação do complexo.

As espécies adsorvidas são subseqüentemente reduzidas ou oxidadas por uma varredura de potenciais, o que torna possível a determinação de analitos que não formam amálgama ou não são prontamente adsorvidas no eletrodo de trabalho (PANELI & VOULGAROPOULOS, 1993). Voltamogramas de redissolução geralmente são coletados por técnicas de pulso diferencial. Na AdSV, o analito está presente na superfície do eletrodo após sua deposição, e não difunde no eletrodo como no caso da formação de amálgama. Assim, na etapa de redissolução, o analito é imediata e totalmente disponível (a difusão de dentro do eletrodo não ocorre), e técnicas rápidas de varredura de potenciais podem ser empregadas. A corrente de pico é proporcional à velocidade de varredura e varia com a raiz quadrada do tempo de deposição (HENZE & THOMAS, 2001).

Técnicas de pulso foram introduzidas em determinações voltamétricas na tentativa de minimização da corrente capacitiva, ou ruído, e aumento da sensibilidade da medida. A mais empregada técnica de pulso é a voltametria de pulso diferencial, onde uma rampa de voltagem é usada e um pulso retangular e de amplitude constante (10 a 100 mV) é aplicado a cada gota de mercúrio. A duração do pulso é de 40 a 60 ms. A área do eletrodo é sempre a mesma e duas medidas de corrente são executadas: uma imediatamente após o início da aplicação do pulso e a outra, próxima ao fim da aplicação do pulso. A diferença (Δi) entre estas duas correntes é plotada em um gráfico *versus* a voltagem aplicada, o que origina um voltamograma em que Δi atinge seu máximo no potencial de meia-onda ($E_{1/2}$) do analito (HENZE & THOMAS, 2001). A corrente de pico depende também da amplitude do pulso aplicado e da duração do pulso. No entanto, não apenas a altura do pico aumenta com a amplitude como também sua largura, efeito indesejável no que diz respeito à resolução entre picos em certas medidas simultâneas. A voltametria de onda quadrada também merece destaque, pela possibilidade de aplicação de alta velocidade de varredura de potenciais, o que implica em curto tempo de análise, característica fundamental em métodos de análise em fluxo, por exemplo. No entanto, processos irreversíveis ou lentos tendem a gerar correntes de pico não muito significantes, pela rapidez na etapa de redissolução do analito.

O emprego da AdSV possibilita a determinação de elementos-traço nas mais variadas matrizes, assim como a análise de especiação com alta sensibilidade e seletividade. As características seletividade e sensibilidade vem sendo melhoradas desde a década de 90 (PANELI & VOULGAROPOULOS, 1993) pelo emprego de:

- novos agentes complexantes, ainda não explorados pela AdSV;
- efeitos catalíticos, onde a corrente faradáica soma-se à corrente catalítica, decorrente de reações na superfície do eletrodo de trabalho, e um aumento da resposta analítica é obtido;
- técnicas rápidas na etapa de redissolução do analito pela varredura de potenciais (como a voltametria de onda quadrada), uma vez que a resposta analítica é mais dependente da camada de complexo adsorvida do que da transferência do analito da solução em análise para o eletrodo de trabalho, salvo em sistemas catalíticos;
- complexantes mistos;

- reações competitivas para determinação de espécies nanoeletroativas;
- análises multielementares ou sequenciais, que proporcionam menor consumo de amostra.

2.2.3 Cromo

A análise de especiação de cromo determina não apenas seu impacto ecológico mas também sua mobilidade e transporte no meio-ambiente. Mineralização, hidrotermalismo e vulcanismo (SANDER & KOSCHINSKY, 2000), assim como a ação humana (NRIAGU & NIEBOER, 1998), são fontes do analito a amostras ambientais, sendo o mesmo presente em águas naturais em vários níveis de concentração - de 0,2 a 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ em água do mar (BRULAND, 1983; RICHARD & BOURG, 1991) e até 200,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ em água poluída (LANGARD, 1982). O cromo ocorre em águas naturais em dois estados de oxidação, Cr(VI) e Cr(III) (AHERN *et al.*, 1986; CRANSTON & MURRAY, 1978). A presença e a razão entre estas formas depende de vários processos, que incluem transformações redox químicas e foto-químicas, precipitação/dissolução e adsorção/desorção. No pH natural da água do mar ($\text{pH} \geq 7,0$), a espécie predominante de Cr(VI) é CrO_4^{2-} , enquanto que Cr(III) é encontrado como Cr(OH)_3 e Cr(OH)_2^+ (BAES & MESMER, 1976). Em ambientes aquáticos aeróbicos, Cr(VI) é o estado de oxidação predominante (ISSHIKI *et al.*, 1989; SIRINAWIN & WESTERLUND, 1997), o qual também é o mais tóxico, frequentemente reportado como mutagênico e carcinogênico para seres humanos. No entanto, Cr(III) é um suplemento mineral essencial em níveis traço (SANER, 1980).

A AdSV foi amplamente empregada na análise de especiação de cromo, sendo o analito acumulado no HMDE como complexo formado com DTPA (ácido *N*-dietilenotriaminopentaacético) na presença de ions nitrato atuando como catalisadores (ACHTERBERG & VAN DEN BERG, 1997; BOUSSEMARY & VAN DEN BERG, 1992; BOBROWSKI *et al.*, 2004; ELLEOUET *et al.*, 1992; GOLIMOWSKI *et al.*, 1985; LI & XUE, 2001; SCHOLZ *et al.*, 1990; TORRANCE & GATFORD, 1987). A estrutura do DTPA é composta por átomos doadores de

elétrons- π ligantes, que favorecem o processo de adsorção, como nitrogênio e oxigênio (PANELI & VOULGAROPOULOS, 1993), como pode ser visto na figura 2.

A re-oxidação catalítica de Cr(II) a Cr(III), pela ação de íons nitrato na etapa de redissolução do complexo Cr(III)-DTPA, confere um aumento de sensibilidade ao método voltamétrico (GOLIMOWSKI *et al.*, 1985), sendo o cromo determinado em concentrações na faixa de nano-molar.

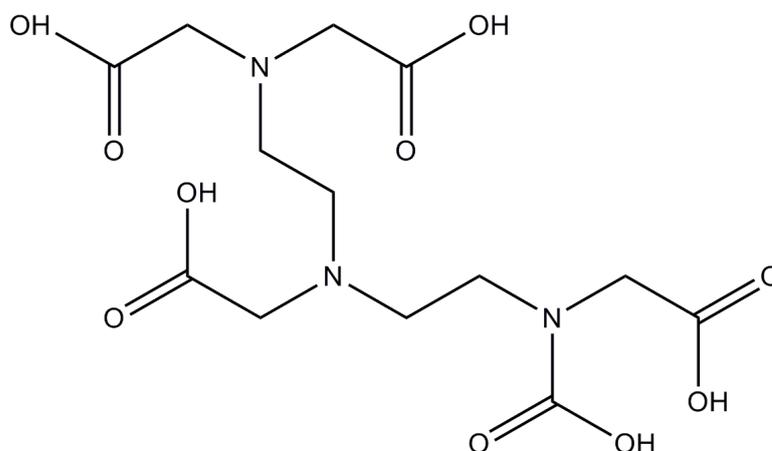


Figura 2 - Estrutura do DTPA, empregado como agente complexante para determinação de cromo por AdSV.

Uma vez que alta sensibilidade é requerida para determinações em amostras ambientais, como água do mar e fluido hidrotermal, a voltametria pode ser aplicada (i) fazendo-se o uso de técnicas de pulso diferencial ou onda quadrada na etapa de redissolução do analito, (ii) pelo emprego de etapas complementares, como a deposição do analito de forma eletroquímica ou adsortiva com a pré-concentração de espécies eletroativas no eletrodo de trabalho e (iii) pelo uso de sistemas catalíticos, nos quais a espécie analisada é envolvida em reações catalíticas cíclicas na superfície do eletrodo de trabalho, o que confere aumento da resposta analítica, ou seja, da corrente faradáica (BOBROWSKI & ZAREBSKI, 2001).

O uso combinado dos itens anteriormente descritos é prática comum em métodos voltamétricos. Assim, o emprego da AdSV, já descrita previamente no item 2.2.2, em conjunto com reações catalíticas, alia a eficiente etapa de acúmulo

adsortivo de um determinado elemento, na forma de complexos com inúmeros ligantes orgânicos e inorgânicos, a reações catalíticas na etapa de redissolução (BOBROWSKI & ZAREBSKI, 2001). Vários complexos de metais, que induzem reações catalíticas com agentes oxidantes voltametricamente inativos, são também adsorvidos na superfície de eletrodos de trabalho. O sinal analítico, a corrente faradáica, é o produto desta dupla amplificação de efeitos de acúmulo de interface e reação catalítica. O aumento da seletividade também é observado nestes casos, uma vez que ocorre uma específica reação de um dado íon catalisado com um certo agente catalítico.

Dentre os vários tipos de sistemas catalíticos, os mais aplicados à análise de amostras ambientais são:

- Sistemas catalíticos do tipo um:

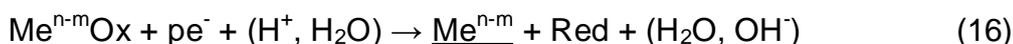
O metal redissolvido (Me^{n+}) participa inúmeras vezes dos ciclos descritos pelas equações 12 e 13, o que gera aumento da corrente faradáica e da sensibilidade da determinação do dado metal.



onde Me^{n+} e Me^{n-m} são as formas oxidada e reduzida, respectivamente, do metal em questão, Ox é um agente oxidante e Red é o produto da redução catalítica do agente oxidante.

- Sistemas catalíticos do tipo dois:

O íon catalisado causa a redução eletroquímica do ligante inativo (Ox), o que também acarreta um aumento de sensibilidade do método.



- Sistemas catalíticos compostos:

Nestes sistemas, ambos os casos citados acima ocorrem. No primeiro passo, a reação catalítica do tipo um produz um ligante que toma parte do sistema catalítico do tipo dois.

- Sistemas catalíticos de íons hidrogênio:

São baseados na sobrevoltagem ocasionada pela redução de íons hidrogênio na superfície de um eletrodo de trabalho.

O sistema Cr-DTPA-nitrato é um exemplo de sistema catalítico composto (BOBROWSKI & ZAREBSKI, 2001), entre os poucos conhecidos. O efeito catalítico é explicado pela reoxidação de espécies, estas produzidas pela redução das espécies adsorvidas no eletrodo de trabalho, e retorno ao ciclo de redução eletroquímica.

Para concentrações altas de nitrato ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) e presença de um agente complexante, como DTPA, apenas um sinal analítico é obtido, correspondente à redução global de Cr(VI) a Cr(II). Este sinal, envolvendo 4 elétrons, é responsável pela alta sensibilidade do sistema catalítico (BOBROWSKI & ZAREBSKI, 2001). Deste grupo também fazem parte outros ligantes em sistemas com Cr(III) e nitrato, como HEDTA (ácido *N*-dihidróxietililenodiaminotriacético) e TTHA (ácido trietilenotriamino-hexaacético), que apresentam estruturas semelhantes ao DTPA.

2.3 Influência da força iônica na determinação de espécies químicas por métodos voltamétricos

Uma vez relacionado ao potencial padrão do eletrodo ($E^{\circ}_{\text{ox/red}}$, relativo ao eletrodo de referência) para uma dada reação, o potencial de meia onda ($E_{1/2}$) é característica de um dado analito e independente de sua concentração, em um eletrólito suporte particular, em processos reversíveis. Analogamente, as formas oxidadas ou reduzidas do analito apresentam, muitas vezes, similares coeficientes de difusão, ou seja, o termo referente à difusão $(D_{\text{red}}/D_{\text{ox}})^{1/2}$ se aproxima à unidade e não afeta o potencial de meia onda. A equação 17, obtida por substituições à equação de Nernst, define o potencial de meia onda (HENZE & THOMAS, 2001):

$$E_{1/2} = E^{\circ}_{\text{ox/red}} + RT/nF \cdot \ln \left\{ (D_{\text{red}}/D_{\text{ox}})^{1/2} \cdot (f_{\text{ox}}/f_{\text{red}})^{1/2} \right\} \quad (17)$$

onde R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta, F é a constante de Faraday e n é o número de elétrons envolvidos na reação. Assim, as cargas das formas oxidadas e reduzidas diferem em número de elétrons (n) e seus coeficientes de atividade $(f_{\text{ox}}/f_{\text{red}})^{1/2}$ serão diferentemente afetados por mudanças na concentração e na natureza do eletrólito suporte. Isto se torna significativo em altas concentrações de eletrólito e se reflete em mudanças no potencial de meia onda. Em baixas concentrações de eletrólito suporte ($\sim 0,1 \text{ mol L}^{-1}$), este efeito é desprezível e o termo à direita da equação é pequeno o suficiente para ser negligenciado, sendo o potencial de meia onda considerado o potencial padrão ($E^{\circ}_{\text{ox/red}}$) para a reação no eletrodo (HENZE & THOMAS, 2001).

A influência da força iônica no potencial de meia onda para analitos como cádmio, zinco, índio e tálio foi investigada por Durst e colaborador (DURST & HUME, 1991) em eletrodos de mercúrio. Os autores relatam a alteração do coeficiente de difusão das espécies devido a variações da força iônica do meio. Para meios de alta concentração salina, devem ser levadas em consideração as mudanças na atividade da água frente a íons hidratados, geradas pelo aumento de íons em solução. Em íons hidratados, as moléculas de solvente coordenadas à esfera de hidratação podem ser comparadas a moléculas de agentes complexantes, ou seja, qualquer mudança nesta esfera, gerada pela alta concentração de íons, será evidenciada por um deslocamento no potencial de meia onda para o analito. Apenas moléculas de solvente na esfera de hidratação primária produzem mudanças no potencial de meia onda. Desta forma, o efeito da atividade da água aumenta quando se eleva a concentração do eletrólito suporte. Em meios de baixa força iônica, a influência da atividade da água é considerada constante e este fator é negligenciado. No entanto, para a valores de força iônica entre $4,0$ e $10,0 \text{ mol L}^{-1}$, este termo não pode ser ignorado (DURST & HUME, 1991).

Os resultados indicaram influência de uma combinação dos fatores coeficiente de atividade das espécies envolvidas, atividade da água e o coeficiente de difusão no deslocamento do potencial de meia onda. Um deslocamento catódico pode estar relacionado à diminuição na atividade da água para íons complexos (como aminocomplexos dos elementos estudados). No entanto, igualmente

evidenciou-se um deslocamento anódico relacionado à diminuição do coeficiente de difusão das espécies. De modo geral, o deslocamento catódico foi de maior significância. Este deslocamento no sentido dos potenciais mais negativos pode ser devido à associações de pares iônicos, mas ainda assim, de menor intensidade que o provocado pela atividade da água (DURST & HUME, 1991). Isto porque tais associações não afetam a esfera de hidratação primária dos íons envolvidos. Porém, a adsorção de pares iônicos na superfície do eletrodo pode impedir a transferência de elétrons entre as espécies de interesse e eletrodo de trabalho, gerando distorções no sinal analítico e deslocamentos do potencial de meia onda (XING *et al.*, 1995).

2.4 Interação entre espécies químicas, meio-ambiente e seres humanos

No organismo dos seres humanos, os elementos-traço podem ser divididos em essenciais e não-essenciais. Os primeiros são fundamentais para o desenvolvimento e a manutenção da vida, devido à sua participação em diversos processos bioquímicos. Sua deficiência ou ausência na dieta ocasiona patologias carenciais. Por outro lado, o excesso destes elementos pode causar efeitos tóxicos ao organismo. Para alguns deles, a diferença entre a concentração considerada tóxica e essencial é muito pequena. Um metal pode atuar na atividade biológica de outro metal aumentando ou diminuindo sua toxicidade (WYNGAARDEN *et al.*, 1993).

Os elementos não essenciais são aqueles que não participam do metabolismo humano e podem gerar sérios danos à saúde. A toxicidade de um metal ou composto metálico está relacionada diretamente aos níveis de concentração máximas toleradas num organismo. Estes elementos podem reagir com as proteínas, DNA, RNA e outras substâncias, afetando os processos metabólicos, resultando em mudanças fisiológicas.

Os efeitos toxicológicos de contaminantes variam de uma espécie para outra. A seguir será dada uma breve descrição da toxicidade e de alguns efeitos benéficos que as espécies estudadas podem apresentar ao meio-ambiente e aos seres humanos.

2.4.1 Selênio

Selênio é um elemento-traço que tem despertado grande interesse. É um elemento essencial para animais e seres humanos; entretanto, é tóxico em altas concentrações. A deficiência é, geralmente, provocada pela insuficiente ingestão de doses diárias de selênio através de alimentos e bebidas, enquanto que problemas tóxicos estão relacionados ao seu acúmulo em tecidos humanos, sendo este originário de contaminação na cadeia alimentar (HARTIKAINEN, 2005). Efeitos tóxicos são esperados quando a dose excede 1 mg kg^{-1} alimento.

No que diz respeito à saúde humana, a carência de selênio em dietas tem sido ligada a diversas doenças metabólicas (HARTIKAINEN, 2005). Testes realizados em animais mostram que a suplementação de selênio aumenta a taxa de crescimento de filhotes, assim como sua taxa de reprodução (HARTIKAINEN, 2005). De fato, a suplementação de selênio é técnica comum em fazendas de criação de animais na Finlândia, onde todas as formulações nutricionais fornecidas ao mesmo são adicionadas do elemento desde 1969.

Geralmente, a carência de selênio em dietas é consequência da baixa biodisponibilidade do elemento em solos cultiváveis, ou seja, do baixo fluxo de selênio no sistema solo-planta-seres humanos. Isto pode estar relacionado (i) à adsorção do elemento na matéria orgânica presente no solo e/ou (ii) redução de selenato a selenito pela matéria orgânica atuando como fonte de elétrons, sendo este estado de oxidação mais suscetível à formação de complexos de esfera interna estáveis com óxidos de ferro (com formação de ligações covalentes), enquanto que Se(VI) é adsorvido fracamente como complexo de esfera externa (de interação eletrostática apenas) (HARTIKAINEN, 2005).

Uma dieta carente em selênio está ligada ao aumento do risco de doenças cardiovasculares e câncer, assim como pode promover infecções virais (HARTIKAINEN, 2005). De fato, o emprego da suplementação de selênio tem se mostrado efetivo na redução do risco de câncer em seres humanos e animais.

Rotruck e colaboradores (ROTRUCK *et al.*, 1973) relataram estudos para o entendimento da função do selênio em sistemas biológicos. Os autores identificaram o elemento como um componente essencial da enzima glutathiona peroxidase (GSH-Px), reguladora da presença de peróxido de hidrogênio em células humanas. Estes

estudos iniciais forneceram base para pesquisas sobre efeitos do selênio e selenoenzimas que regulam, ex. o balanço hormonal, a transferência de elétrons na biosíntese de nucleotídeos e comportamento redox da vitamina C em células animais e humanas. Também foi demonstrado que a função antioxidativa do elemento pode amenizar os efeitos da irradiação UV-B em humanos e animais.

Os rins exercem um papel importante na homeostase do selênio e acumulam os mais altos níveis do elemento. Uma vez que a rota principal para a excreção do selênio em seres saudáveis é a via renal, a insuficiência renal deve gerar um desequilíbrio do elemento no corpo humano (ZACHARA *et al.*, 2004). A concentração de selênio em componentes sanguíneos de pacientes renais crônicos mostra-se inferior à observada em amostras coletadas de pacientes controle saudáveis. O fato pode estar relacionado à baixa atividade plasmática da enzima GSH-Px, seleno-dependente, em pacientes renais crônicos. A medida da atividade plasmática de GSH-Px pode ser empregada como indicador funcional de selênio (ZACHARA *et al.*, 2004).

2.4.2 Antimônio

Os efeitos tóxicos dos compostos de antimônio são similares aos efeitos de compostos de arsênio. Os compostos trivalentes são dez vezes mais tóxicos quando comparados aos compostos pentavalentes. Intoxicações letais por antimônio ou seus compostos são raros e os sintomas de envenenamento agudo são vômitos, náuseas, diarreia, desidratação e efeitos cardíacos (SEILER & SIGEL, 1988). O antimônio é considerado um elemento clastogênico (gera alterações em cromossomos), no seu estado trivalente, sendo esta espécie responsável pelos efeitos tóxicos e sua meia-vida biológica é relativamente curta em mamíferos, embora haja evidências que certas quantidades são retidas no organismo por um longo período de tempo. Ainda não foi comprovada a carcinogenicidade do antimônio em seres humanos. As poucas informações existentes sobre a toxicidade do antimônio são provenientes de compostos orgânicos à base de antimônio de uso farmacológico (GEBEL, 1997). Em geral, o antimônio se acumula em órgãos vascularizados e tecidos, principalmente rins e fígado, além de possuir alta afinidade pelo baço e sangue. Uma quantidade expressiva de antimônio no sangue pode estar

relacionada com a grande afinidade do Sb(III) pelos eritrócitos, enquanto que Sb(V) permanece livre no plasma, sendo mais facilmente excretado (RATH, 2003).

O metabolismo do antimônio está relacionado com a mudança de valência após incorporação no organismo vivo. No homem, assim como em roedores, apenas uma pequena quantidade de Sb(V) é reduzida à forma trivalente. Entretanto, quantidades similares de Sb(III) são oxidados à Sb(V) (GEBEL, 1997). A excreção das espécies Sb(III) e Sb(V) em humanos é, preferencialmente, via renal, o que pode ser dificultado em pacientes renais crônicos e, o elemento, acumulado no organismo.

2.4.3 Cromo

Cromo pode ser encontrado em solução como Cr(III) e/ou Cr(VI). As propriedades destas duas espécies diferem consideravelmente: Cr(VI) é tóxico, sendo considerado como um forte agente carcinogênico, enquanto que Cr(III) é um elemento-traço essencial ao funcionamento do nosso organismo, participando da manutenção do metabolismo de lipídios, glicose e proteínas (WYNGAARDEN *et al.*, 1993). Porém, quando em excesso, se torna tóxico. A absorção de cromo por via cutânea depende do tipo de composto, de sua concentração e do tempo de contato. O cromo absorvido permanece por longo tempo retido na junção dermo-epidérmica e no estrato superior da mesoderme. Os compostos de cromo produzem efeitos cutâneos, nasais, bronco-pulmonares, renais, gastrointestinais e carcinogênicos, sendo excretados principalmente pela via renal algumas horas após a exposição. Os cutâneos são caracterizados por irritação no dorso das mãos e dos dedos, podendo transformar-se em úlceras. As lesões nasais iniciam-se com um quadro irritativo inflamatório, supuração e formação crostosa. Em níveis bronco-pulmonares e gastrointestinais produzem irritação bronquial, alteração da função respiratória e úlceras gastroduodenais.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Instrumentação

- Potenciostato VA 646 com processador VA 675 (Metrohm, Suíça);
- Potenciostato VA 693 com processador VA 694 (Metrohm, Suíça);
- Eletrodo de referência: Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹;
- Contra-eletrodo: Platina;
- Eletrodo de trabalho: HMDE (eletrodo de mercúrio de gota pendente);
- pHmetro digital DM 20 (Digimed, Brasil);
- Sistema de purificação de água Milli-Q, resistividade 18,2 MΩ cm⁻¹ (Millipore, Bedford, EUA);
- Balança analítica com 4 casas de precisão (Sartorius);
- Digestor UV (Modelo UV 705) com lâmpada de mercúrio de alta pressão (500W) e tubos de quartzo (Metrohm, Suíça).

3.2 Reagentes e soluções

Empregaram-se reagentes de grau analítico em todos os ensaios. Utilizou-se água destilada, deionizada e purificada por sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, EUA) no preparo de todas as soluções, sendo as mesmas armazenadas ao abrigo da luz. Para a solução estoque para selênio, empregou-se o material de referência 3149 (lote F707118, National Institute of Standards and Technology – NIST, EUA), composto por Se(IV) 1,0 g L⁻¹ (SpecSol, Brasil). Através da dissolução de 0,2392 g de selenato de sódio (Fluka, Alemanha) em 100 mL de solução HNO₃ 0,5 mol L⁻¹ obteve-se a solução estoque Se(VI) 1,0 g L⁻¹. Alíquotas destas soluções estoque foram retiradas para o preparo diário de soluções de trabalho Se 1,0 mg L⁻¹. Preparou-se a solução Cu(II) 100 mg L⁻¹ pela dissolução de sal de cloreto de cobre

(Merck, Alemanha) em água. Para o preparo do eletrólito empregado nos ensaios de especiação de selênio, retiraram-se alíquotas da solução HCl 6,0 mol L⁻¹ (Synth, Brasil) para a obtenção de HCl 0,1 mol L⁻¹ em célula. Empregou-se peróxido de hidrogênio (30%, v/v) (Vetec, Brasil) na etapa de irradiação UV.

Como solução estoque Sb(V) 1,0 g L⁻¹, empregou-se o material de referência 3102a (lote F70712, National Institute of Standards and Technology – NIST, EUA) fornecido pela SpecSol (Brasil). Pela dissolução de Sb₂O₃ (Synth, Brasil) em HCl concentrado e posterior diluição a HCl 1,0 mol L⁻¹, obteve-se a solução estoque Sb(III) 1,0 g L⁻¹. Igualmente, alíquotas destas soluções estoque foram retiradas para o preparo diário de soluções de trabalho Sb 1,0 mg L⁻¹. Preparou-se diariamente uma solução ácido clorânico 1x10⁻² mol L⁻¹ (Acros Organics, Alemanha) pela dissolução de quantidade adequada em água. Para a manutenção do pH ideal da célula eletroquímica no método adsortivo (pH 3,0±0,1), empregaram-se soluções diluídas de HCl (Synth, Brasil) e/ou NH₃ (Vetec, Brasil).

Como solução estoque Cr(III) 1,0 g L⁻¹, empregou-se o material de referência 3112a (lote F707283, National Institute of Standards and Technology – NIST, EUA) fornecido pela SpecSol (Brasil). Dissolvendo-se uma quantidade apropriada de cromato de potássio (Merck, Alemanha) em água ultrapura, obteve-se a solução padrão estoque Cr(VI) 1,0 g L⁻¹. Alíquotas destas soluções estoque foram empregadas no preparo diário de soluções de trabalho Cr 1,0 mg L⁻¹. Empregou-se a solução estoque de eletrólito suporte constituída por DTPA 0,05 mol L⁻¹ (Fluka, Alemanha), NaNO₃ 2,5 mol L⁻¹ (Merck, Alemanha) e CH₃COONa 0,2 mol L⁻¹ (Merck, Alemanha). Preparou-se tal solução pela dissolução de 4,9167 g de DTPA, 53,12 g de NaNO₃ e 4,1 g de CH₃COONa, nesta ordem, em água, em um volume final de 250 mL. Para a manutenção do pH ideal da célula eletroquímica (6,2±0,1), empregaram-se soluções diluídas de HCl (Synth, Brasil) e/ou NH₃ (Vetec, Brasil).

Preparou-se uma solução estoque ácido húmico 0,1% (m/v) pela dissolução de 50 mg do reagente (Aldrich, Alemanha) em 40 mL de água contendo uma gota de NH₃ 25% (m/v), aferindo-se o volume a 50 mL (BOUSSEMART & VAN DEN BERG, 1992). Empregaram-se alíquotas desta solução para obtenção de concentração final de 10,0 mg L⁻¹ em soluções-teste, descritas a seguir.

Empregaram-se alíquotas de soluções estoque 1,0 g L⁻¹ de íons interferentes, sendo estas constituídas pela dissolução dos sais correspondentes em água.

3.3 Controle da contaminação

Todos os materiais empregados neste trabalho foram deixados por pelo menos 48 h em solução alcoólica HNO₃ 10% (v/v) e lavados abundantemente com água purificada.

3.4 Amostras

3.4.1 Soluções-teste

Realizaram-se os experimentos de otimização dos métodos voltamétricos em soluções-teste de água do mar (SW), fluido hidrotermal (HT) e concentrado salino de hemodiálise (HD), constituídas pela adição das espécies a serem analisadas às soluções preparadas de acordo com a composição salina das amostras reais, conforme a Tabela 2. Para a solução de ácido húmico com concentração final de 10,0 mg L⁻¹, foram retiradas alíquotas de solução 0,1% (m/v) em soluções-teste SW e HT. Adicionou-se a espécie a ser analisada igualmente à amostra não-salina (NS), constituída apenas por água ultrapura.

3.4.2 Amostras reais

Analisaram-se amostras reais de água do mar coletadas em dezembro de 2008, na praia de Cassino (Rio Grande do Sul, Brasil), filtradas através de membrana 0,20 µm (Millipore, EUA) e então refrigeradas em frascos de polietileno. Igualmente, analisou-se uma mistura (pelo volume limitado) de amostras de fluidos hidrotermais coletados no campo de pesquisa marinha Logatchev (15°N, 45°W), através de duas expedições científicas: Hydromar III, a bordo do navio de pesquisa alemão Maria S. Merian, entre os meses de janeiro e fevereiro de 2007 e Hydromar V, com o navio de pesquisa francês L'Atalante, no período de dezembro/2007 a janeiro/2008). Armazenaram-se tais fluidos sob refrigeração, sem etapas de pré-tratamento. Obteve-se a amostra de concentrado salino de hemodiálise (Salbego, São Paulo, Brasil) através do Hospital Universitário de Santa Maria (HUSM), sendo a

mesma mantida em sua embalagem original (frasco de polietileno), sem etapas de pré-tratamento ou diluição prévia à análise.

3.5 Procedimentos analíticos

3.5.1 Ensaio para determinação de selênio

Voltametria

Aplicou-se a CSV em meio HCl 0,1 mol L⁻¹ aliada à co-eletrólise de selênio pela adição de íons Cu(II) em concentração final 1,0 mg L⁻¹, de acordo com Mattsson e colaboradores (MATTSSON *et al.*, 1995). Executou-se a etapa de deposição sob agitação (400 rpm) em um potencial de -300 mV para todos os meios (60 s para a faixa de 1 a 20 µg L⁻¹ e 10 s para 20 a 100 µg L⁻¹). Após um período de quiescência de 10 s, varreram-se os potenciais de -300 a -750 mV, aplicando-se pulso diferencial (velocidade de varredura: 60 mV s⁻¹; amplitude de pulso: -50 mV) – o pico ocorre em aproximadamente -610±20 mV, de acordo com a amostra. Coletaram-se os voltamogramas através do processador 694 VA operando com o potenciostato 693 VA (Metrohm; Herisau, Suíça) no modo HMDE (*hanging mercury drop electrode*). Tomou-se um fio de Pt como eletrodo auxiliar e os potenciais foram cotados frente a um eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹. Adotou-se 10 mL como volume de amostra ou solução-teste. Aplicou-se o método de adição do padrão para a determinação da concentração de selênio através da medida da altura do pico. As medidas foram executadas em temperatura de 20±3 °C.

Redução fotolítica por irradiação UV

Realizou-se a etapa de redução fotolítica pelo emprego de 10 mL de amostra, adicionada de uma concentração conhecida de Se(IV) ou Se(VI), em HCl 0,1 mol L⁻¹. Fez-se a adição de 50 µL H₂O₂ 30% (v/v) imediatamente à irradiação das amostras

e, outra adição, após passados 30 minutos de seu início, totalizando 60 minutos de irradiação em temperatura de $85\pm 5^\circ\text{C}$ (lâmpada de Hg de alta pressão, 500 W, Metrohm, Herisau, Suíça). O procedimento foi relatado por Mattsson e colaboradores (MATTSSON *et al.*, 1995) a fim de testar-se a determinação de selênio total por voltametria de redissolução catódica aliada à co-eletrólise.

3.5.2 Ensaio para determinação de antimônio

Voltametria: ASV

Avaliou-se a concentração total de antimônio pela ASV em HCl $5,0\text{ mol L}^{-1}$. Efetuou-se a etapa de deposição sob agitação (2000 rpm) em um potencial de deposição de -400 mV para todas as amostras investigadas (90 a 120 s para $1,0$ a $20,0\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ e 0 a 10 s para $20,0$ a $100,0\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$). Após um período de quiescência de 10 s, varreram-se os potenciais de -500 to -100 mV , aplicando-se pulso diferencial (velocidade de varredura: 4 mV s^{-1} ; amplitude de pulso: 25 mV) – sendo que o pico analítico ocorre em torno de $-200\pm 10\text{ mV}$. Coletaram-se os voltamogramas através do processador 675 VA operando com o potenciostato 646 VA (Metrohm; Herisau, Suíça) no modo HMDE. Tomou-se um fio de platina como eletrodo auxiliar e os potenciais foram cotados frente a eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl 3 mol L^{-1} . Adotou-se 10 mL como volume de amostra ou solução-teste. Aplicou-se o método de adição do padrão para a avaliação da concentração de antimônio através da medida da altura do pico. As medidas foram executadas em temperatura de $20\pm 3^\circ\text{C}$.

Voltametria: AdSV

Fez-se a determinação de Sb(III) por AdSV adicionando-se $50\text{ }\mu\text{L}$ da solução $1\times 10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$ ácido cloranílico em 10 mL de amostra. Ajustou-se o pH em um valor ideal de $3,0\pm 0,1$. Efetuou-se a etapa de deposição em um potencial de -400 mV para todos os meios (tempo de deposição variável), sob agitação (2000 rpm). Após um período de quiescência de 10 s, varreram-se os potenciais de -100 a -500 mV , aplicando-se pulso diferencial (velocidade de varredura: 4 mV s^{-1} ; amplitude de pulso: -50 mV), sendo que o pico analítico ocorre em torno de $-350\pm 30\text{ mV}$.

Coletaram-se os voltamogramas através do processador 675 VA em conjunto com o potenciostato 646 VA (Metrohm; Herisau, Suíça) operando no modo HMDE. Tomou-se um fio de platina como eletrodo auxiliar e os potenciais foram cotados frente a um eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹. Adotou-se 10 mL como volume de amostra ou solução-teste. Aplicou-se o método de adição do padrão para a avaliação da concentração de antimônio através da medida da altura do pico. As medidas foram executadas em temperatura de 20±3 °C.

3.5.3 Ensaio para determinação de cromo

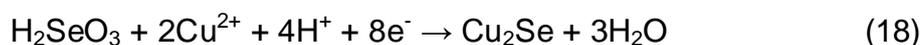
Voltametria

Efetuar-se as medidas voltamétricas em 10 mL de amostra ou solução teste adicionada de 2,5 mL de solução estoque do eletrólito suporte (DTPA 0,05 mol L⁻¹, NaNO₃ 2,5 mol L⁻¹ e CH₃COONa 0,2 mol L⁻¹). Ajustou-se o pH da célula eletroquímica em um valor ideal de 6,2±0,1, de acordo com trabalho publicado anteriormente (GOLIMOWSKI *et al.*, 1985). Sob agitação (2000 rpm), realizou-se a etapa de deposição em -1100 mV (20 s - 0,2 a 1,0 µg L⁻¹; 0 s - 1,0 a 120,0 µg L⁻¹). Após período de quiescência de 10 s, coletaram-se voltamogramas de pulso diferencial pela varredura de potenciais de -1000 a -1450 mV (velocidade de varredura: 4 mV s⁻¹; amplitude de pulso: -50 mV). O pico analítico ocorre em -1250±20 mV. Empregou-se o processador 675 VA em conjunto com o potenciostato 646 VA (Metrohm, Herisau, Suíça) operando no modo HMDE. Tomou-se um fio de platina como eletrodo auxiliar e os potenciais foram cotados frente a um eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹. Aplicou-se o método de adição do padrão para a avaliação da concentração de cromo através da medida da altura do pico. As medidas foram executadas em temperatura de 20±3 C.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Determinação de selênio por voltametria de redissolução catódica

O método convencional para determinação de selênio baseia-se no acúmulo de HgSe no eletrodo de trabalho de mercúrio em meio ácido (LINGANE & NIEDRACH, 1948; LINGANE & NIEDRACH, 1949; JARZABEK & KUBLIK, 1982). O pico para selênio obtido durante a varredura catódica dos potenciais também pode ser atribuído à redução de espécies de Se(IV) pouco solúveis, como HgSeO_3 e $\text{Hg}_3(\text{HSeO}_3)_2$ (SeO_3)₂, formadas com íons de mercúrio na superfície do eletrodo (ZUMAN & SOMER, 2000). No entanto, na presença de alta concentração de íons cloreto, característica apresentada pelas amostras investigadas, pode ocorrer a formação de calomelano, este responsável pela conversão parcial de Se(IV) a Se(VI) e Se(0) em conjunto com a oxidação de Hg(I) a Hg(II) (DEUTSCHE CHEMISCHE GESELLSCHAFT, 1949). Desta forma, o método CSV aliado à co-eletrólise ou co-eletrólise de Se(IV) com íons Cu(II) (VAN DEN BERG & KHAN, 1990; DE CARVALHO *et al.*, 1999; MATTSSON *et al.*, 1995; HENZE *et al.*, 1979; KAISER & TÖLG, 1986) mostra-se mais conveniente, considerando-se a concentração de íons cloreto apresentada pelas amostras investigadas nestes estudos. Complementarmente, o sinal voltamétrico obtido pelo acúmulo de espécies Cu_2Se no HMDE implica em limites de detecção mais adequados (MATTSSON *et al.*, 1995), com aumento da faixa linear e baixa interferência de íons metálicos quando comparado ao gerado pelo método convencional. O sinal analítico para Cu_2Se depende do acúmulo de espécies intermediárias no HMDE, com subsequente redução pela varredura catódica de potenciais, de acordo com as reações abaixo descritas:



Conforme as reações 18 e 19, percebe-se que a redução de Se(IV) a Se(-II) é dependente do pH do meio. A adequação de HCl e HClO₄ para emprego como eletrólito suporte, em concentrações em torno de 0,1 mol L⁻¹, foi relatada (ZUMAN & SOMER, 2000). Sinais analíticos gaussianos são obtidos em valores de pH na faixa 1,0 a 2,0. Adicionalmente, com o aumento da concentração de íons Cu(II), os sinais analíticos são afetados (ZUMAN & SOMER, 2000).

Assim, investigou-se o efeito da concentração de íons Cu(II) na corrente de pico para selênio nos meios salinos SW, HT e HD, em relação ao meio não-salino, por CSV e co-eletrólise em HMDE. A faixa de concentração Cu(II) 0 a 10,0 mg L⁻¹ foi empregada para Se(IV) 2,0 µg L⁻¹. De acordo com a figura 3, observa-se um aumento do sinal do analito para concentrações de até Cu(II) 2,0 mg L⁻¹, comportamento também relatado por Ferri e colaboradores (FERRI *et al.*, 1998). Através da figura 3, pode-se perceber que a adição de Cu(II) 1,0 mg L⁻¹ à solução de medida já é suficiente para a formação do complexo intermetálico Cu₂Se, em todos os meios investigados, sendo a resposta analítica pronunciada no meio não-salino.

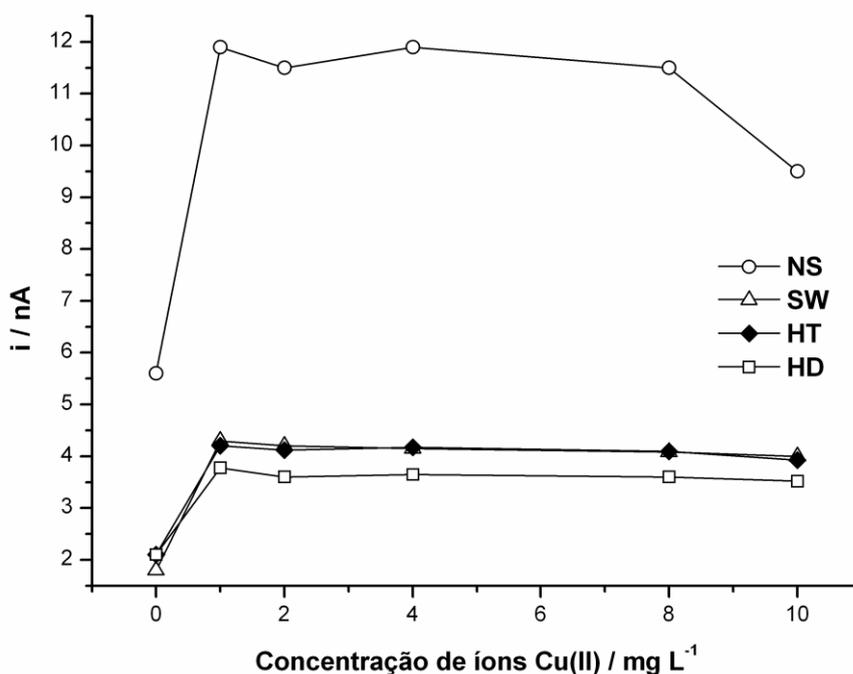


Figura 3 - Dependência do sinal do selênio frente à concentração de íons Cu(II) para CSV e co-eletrólise. Solução de medida: 10 mL de solução-teste Se(IV) 2,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ + íons Cu(II) + HCl 0,1 mol L⁻¹. Potencial de deposição: -300 mV. Tempo de deposição: 60 s. Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial).

Os valores de força iônica dos meios investigados são altos e cobrem uma faixa ampla devido à presença de íons cloreto em variada concentração. Uma dependência entre o deslocamento do potencial de redução do selênio e a força iônica dos meios investigados foi observada. Comparando os dados obtidos por CSV através da medida das soluções-teste NS ($\mu=0,10 \text{ mol L}^{-1}$), SW ($\mu=0,70 \text{ mol L}^{-1}$), HT ($\mu=0,75 \text{ mol L}^{-1}$) e HD ($\mu=4,0 \text{ mol L}^{-1}$), observou-se um deslocamento do potencial de redução do selênio de ca. -630 mV (NS) a -530 mV (HD). Com o aumento da força iônica, o efeito da atividade da água aumenta e o número de hidratação das espécies metálicas diminui, deslocando o potencial de redução de espécies para valores mais positivos (DURST & HUME, 1991; DE CARVALHO *et al.*, 2005). Assim, o pico analítico para selênio, obtido por CSV e co-eletrólise, depende em parte da composição da amostra em análise e da concentração de seus íons constituintes.

Em meios salinos contendo íons cloreto, pode-se esperar um deslocamento catódico do potencial de redução, pela formação de complexos de cloreto e competição entre o analito e tais complexos pela superfície do eletrodo de mercúrio. Apesar do relatado deslocamento catódico em ASV (DO NASCIMENTO *et al.*, 2005), este comportamento não foi observado em medidas de selênio por CSV e co-eletrólise neste estudo. O fato pode estar relacionado à favorável formação de uma monocamada de Cu_2Se ($K_s 3,8 \times 10^{-9}$) sob a superfície do eletrodo de mercúrio.

4.1.1 Efeito da composição salina na corrente de pico do analito

Soluções-teste SW, HT e HD, preparadas de acordo com a Tabela 2, de composição semelhante às amostras reais, foram empregadas para investigação do comportamento voltamétrico de $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ Se(IV) fazendo-se o uso de CSV e co-eletrólise, frente ao meio não-salino (NS). A influência da composição da matriz (i.e., força iônica e presença de interferentes orgânicos) no pico de redução para selênio foi investigada levando-se em conta não só o potencial e o tempo de deposição na etapa de pré-concentração, mas também a velocidade de varredura dos potenciais na etapa de redissolução.

Variações no potencial de deposição demonstraram que o pico de redução para $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ Se(IV) em -610 mV apresenta os mais altos valores na faixa de potenciais de -200 a -400 mV, de acordo com a figura 4, para todos os meios investigados.

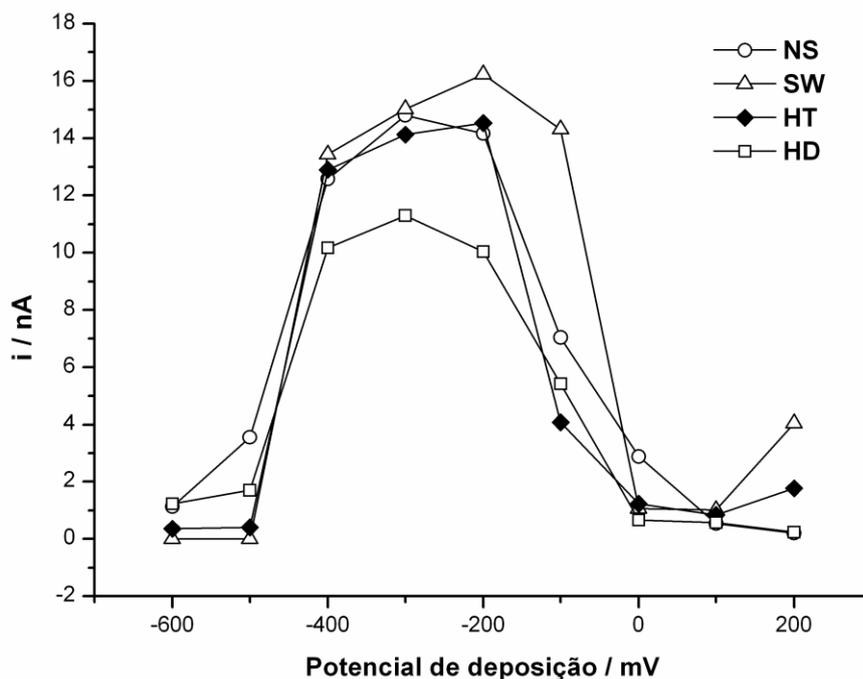


Figura 4 - Efeito do potencial de deposição na corrente de pico para $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ Se(IV). Solução de medida: 10 mL de amostra + $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ Se(IV) + $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ Cu(II) + HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Tempo de deposição: 10 s . Amplitude de pulso: -50 mV (pulso diferencial).

Os valores de corrente mais baixos foram apresentados pela solução-teste HD, de maior força iônica ($\mu=4,0 \text{ mol L}^{-1}$), sendo que entre as demais amostras não foram observadas diferenças significativas em valores de força iônica de $0,1$ a $0,75 \text{ mol L}^{-1}$. Este resultado sugere que o processo responsável pela deposição do analito é, predominantemente, de caráter eletrostático. Um potencial de deposição em torno de -300 mV deve ser escolhido para todas as amostras investigadas. Apesar destes resultados, valores de potencial de deposição positivos também foram estudados, uma vez que a faixa de força iônica apresentada pelas amostras é ampla e compostos de cobre foram empregados na co-eletrólise. Para eletrólitos contendo íons cloreto, o cobre ocorre predominantemente como Cu(I) em potenciais de deposição de 200 mV a -150 mV , devido à estabilização por complexação. Em potenciais mais positivos, a formação incompleta de Cu_2Se pode ocorrer, uma vez

que seu potencial de redução é próximo a -50 mV (VAN DEN BERG & KHAN, 1990).

Por outro lado, a diminuição da corrente para selênio em potenciais de deposição mais negativos que -400 mV pode estar relacionada à carga apresentada pelo eletrodo de mercúrio, que muda de caráter positivo para negativo em potencial -500 mV em meios contendo íons cloreto (VAN DEN BERG & KHAN, 1990).

O efeito da amplitude de pulso na corrente de pico do analito foi avaliada variando-se a amplitude de pulso na faixa de -2 a -50 mV em concentração de Se(IV) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$, de acordo com a figura 5. Devido à sensibilidade conferida, empregou-se uma amplitude de pulso de -50 mV em todos os testes seguintes.

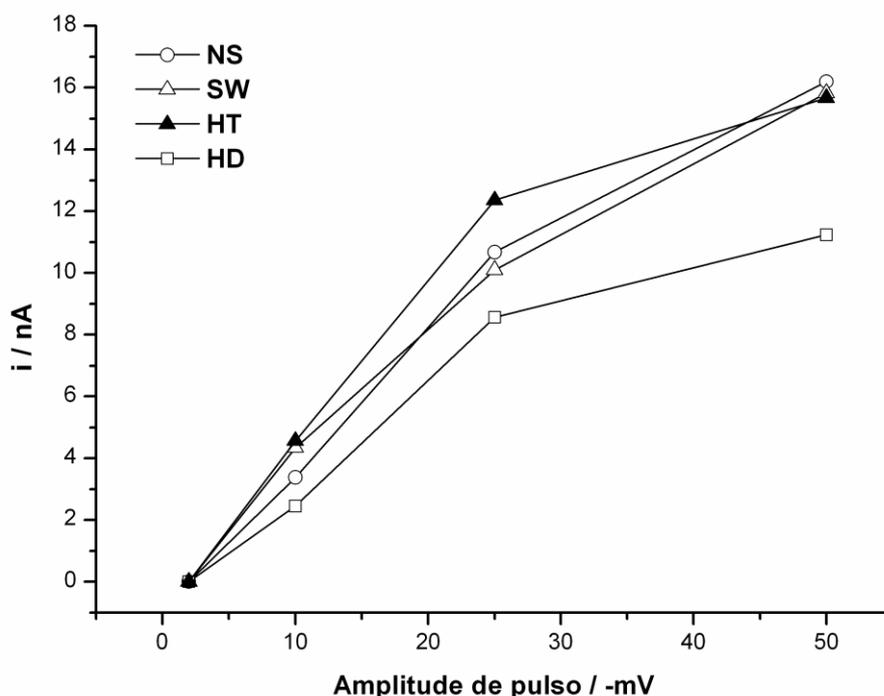


Figura 5 - Efeito da amplitude de pulso na corrente de pico para Se(IV) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste Se(IV) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ + Cu(II) $1,0 \text{mg L}^{-1}$ + HCl $0,1 \text{mol L}^{-1}$. Voltametria de pulso diferencial. Potencial de deposição: -300 mV. Tempo de deposição: 10 s.

A influência do tempo de deposição na corrente de pico para selênio foi avaliada variando-se este parâmetro na faixa de 0 a 200 s. Dois comportamentos foram observados, como mostra a figura 6.

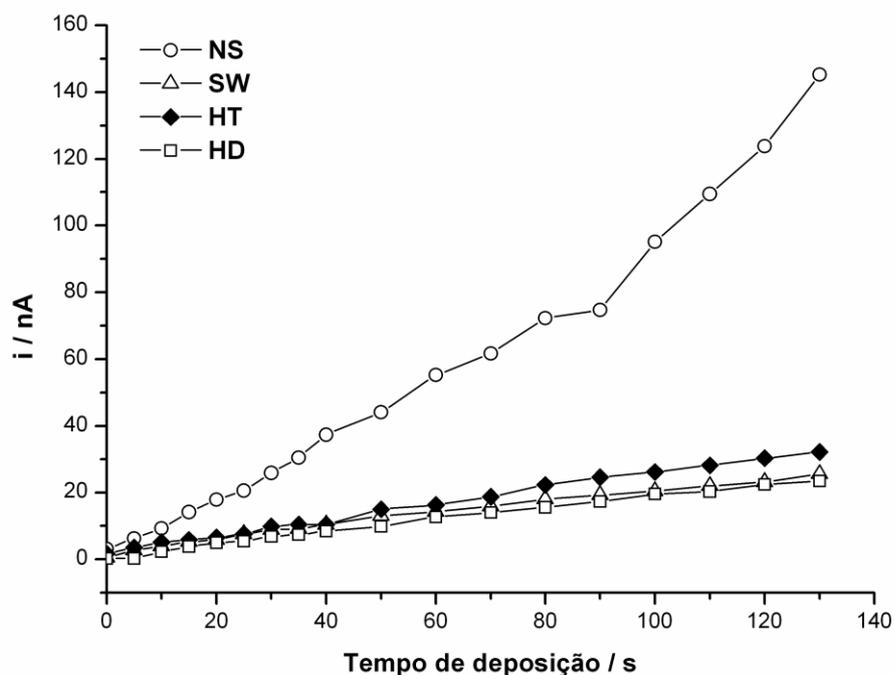


Figura 6 - Efeito do tempo de deposição na corrente de pico para Se(IV) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste Se(IV) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ + Cu(II) $1,0 \text{mg L}^{-1}$ + HCl $0,1 \text{mol L}^{-1}$. Potencial de deposição: -300mV . Amplitude de pulso: -50mV (voltametria de pulso diferencial).

Para a solução-teste em meio não-salino (NS), observou-se um aumento constante com o tempo de deposição para valores até 100 s, seguido de um aumento mais evidente para valores mais altos, até 140 s. A curva obtida, em forma de 's', pode estar relacionada à saturação da superfície do eletrodo de mercúrio (VAN DEN BERG & KHAN, 1990), que parece ocorrer apenas para a amostra de menor força iônica. Este comportamento confere com o descrito anteriormente, em que um processo de caráter predominantemente eletrostático ocorre na superfície do eletrodo.

De acordo com os dados reunidos na Tabela 3, um tempo de deposição de 10 s foi considerado adequado para a determinação de selênio na faixa de 20,0 a 100,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, e 60 s.

Tabela 3 - Tempo de deposição ideal do analito Se(IV) no eletrodo de trabalho HMDE.

Amostra	Faixa de trabalho ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Tempo de deposição ideal (s)
Meio não-salino	1,0-20,0	60
	20,0-100,0	10
Água do mar	1,0-20,0	60
	20,0-100,0	10
Fluido hidrotermal	1,0-20,0	60
	20,0-100,0	10
Concentrado salino de hemodiálise	1,0-20,0	60
	20,0-100,0	10

Dentre os parâmetros voltamétricos estudados, o valor da corrente relativa ao pico de redução para selênio mostrou-se menos afetado na avaliação da influência da velocidade de varredura dos potenciais na etapa de redissolução. Observou-se um aumento da corrente de acordo com o aumento da velocidade de varredura, na faixa de 4 a 120 mV s^{-1} , independentemente da composição da amostra analisada, o que está representado na figura 7.

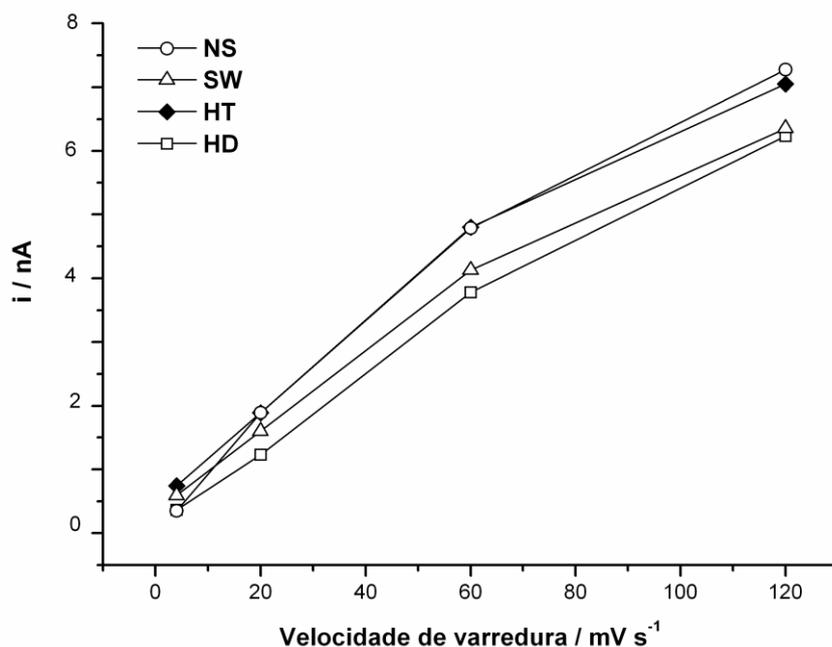


Figura 7 - Efeito da velocidade de varredura na corrente de pico para Se(IV) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste Se(IV) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ + Cu(II) $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ + HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Potencial de deposição: -300 mV . Tempo de deposição: 10 s . Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial).

Esta linearidade sugere que o composto Cu_2Se é depositado como monocamada na superfície do eletrodo de mercúrio, uma vez que um precipitado em multi-camadas ou compostos envolvendo reações catalisadas apresentariam um comportamento não-linear, como resultado de efeitos cinéticos relacionados a um processo de natureza heterogênea ocorrido no eletrodo (VAN DEN BERG & KHAN, 1990). Uma vez que picos gaussianos foram obtidos em uma velocidade de varredura de 60 mV s^{-1} , este valor foi considerado como ótimo e empregado nos demais ensaios.

4.1.2 Faixa linear de trabalho e características analíticas

Obtiveram-se respostas lineares de corrente para a faixa de Se(IV) 1,0 a 100,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo que para concentrações até Se(IV) 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ um tempo de deposição de 60 s foi empregado e, para a faixa Se(IV) 20,0 a 100,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, um tempo menor de pré-concentração (10 s) foi necessário para a obtenção de picos gaussianos. A análise de regressão mostrou valores de correlação $r^2 \geq 0,996$ para todas os meios investigados e as equações, as quais podem ser visualizadas na Tabela 4, onde x é concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$ e y é corrente em nA. Observa-se maior sensibilidade (conforme o coeficiente angular da curva de calibração) na faixa de 1,0 a 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, em todos os meios investigados, para a qual empregou-se um maior tempo de deposição.

Tabela 4 - Análise de regressão para selênio.

Amostra	Faixa de trabalho Se(IV) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Equação
Meio não-salino	1,0-20,0	$y = 1,297x + 0,562$
	20,0-100,0	$y = 0,396x + 0,795$
Água do mar	1,0-20,0	$y = 1,461x + 0,514$
	20,0-100,0	$y = 0,389x + 0,187$
Fluido hidrotermal	1,0-20,0	$y = 1,528x + 0,376$
	20,0-100,0	$y = 0,406x + 0,003$
Concentrado salino de hemodiálise	1,0-20,0	$y = 1,160x + 0,100$
	20,0-100,0	$y = 0,307x + 0,185$

Dois conjuntos de curvas de calibração, de acordo com as figuras 8 e 9, puderam ser construídos, dependendo do nível de concentração de selênio nas amostras.

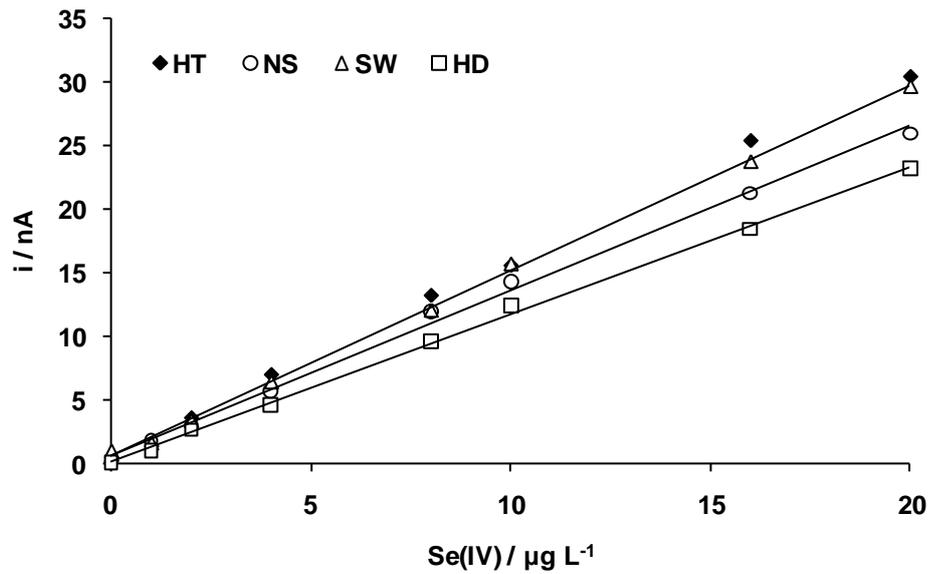


Figura 8 - Curvas de calibração para a faixa Se(IV) 1,0 a 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste + Cu(II) 1,0 mg L^{-1} + HCl 0,1 mol L^{-1} . Potencial de deposição: -300 mV . Tempo de deposição: 60 s. Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial).

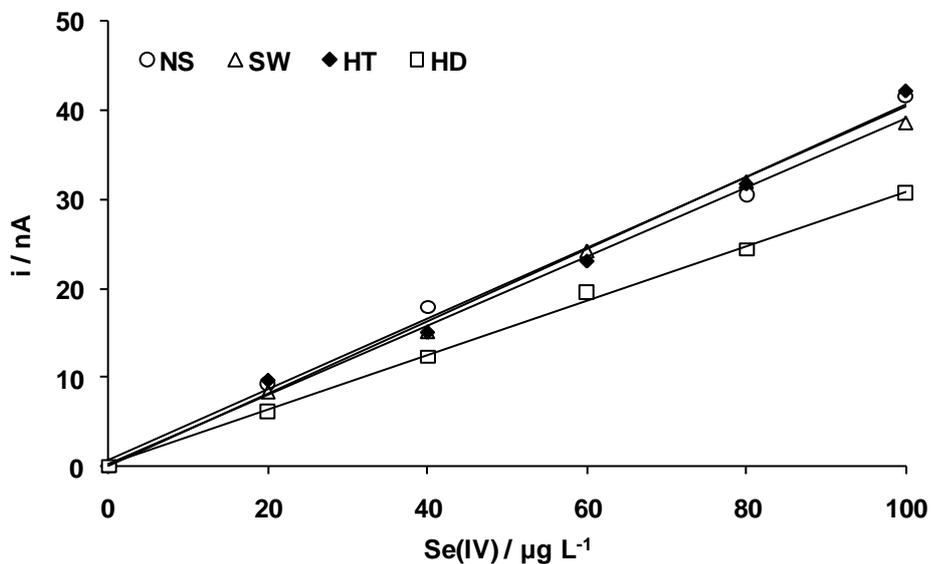


Figura 9 - Curvas de calibração para a faixa Se(IV) 20,0 a 100,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste + Cu(II) 1,0 mg L^{-1} + HCl 0,1 mol L^{-1} . Potencial de deposição: -300 mV . Tempo de deposição: 10 s. Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial).

O desvio padrão relativo (*relative standard deviation*, RSD) foi calculado como 6,19% para cinco medidas independentes para a quantificação de Se(IV) $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Um limite de detecção (*limit of detection*, LOD) de $0,030 \mu\text{g L}^{-1}$ (tempo de deposição: 240 s) foi calculado considerando-se a condição ($3\sigma \pm B$), onde σ é o desvio relativo ($n=10$) da corrente de fundo (B) em -610 mV .

Este LOD é adequado para todas as amostras investigadas, uma vez que a concentração total esperada para este analito (i) varia entre $0,2$ e $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ para água do mar; (ii) deve ser máxima em $90,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para água de hemodiálise (BRASIL, 2004); (iii) ainda não foi estipulada para fluidos hidrotermais (SCHMIDT *et al.*, 2007).

4.1.3 Análise de especiação de selênio em soluções-teste

Uma vez que Se(IV) é a espécie eletroativa, o uso de uma etapa complementar de pré-tratamento faz-se necessário para a determinação voltamétrica de Se(VI). A irradiação UV é uma conhecida ferramenta empregada na redução fotolítica de espécies.

Redução fotolítica de selênio

Investigou-se a redução fotolítica de Se(VI) nas matrizes salinas pela ação de irradiação UV em meio básico e meio ácido, tomando-se como controle o meio não-salino (NS). Fez-se a irradiação das amostras após a adição de Se(VI) $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ a soluções-teste SW, HT e HD, sem a presença de ácido húmico, ou seja, a fim de se investigar apenas a condição ideal para a redução fotolítica de Se(VI), sem a influência da DOM.

O emprego de condições alcalinas foi relatado para redução fotolítica de selênio em amostras de água do mar (DE CARVALHO *et al.*, 1999). No entanto, fazendo-se uso do meio básico ($\text{NaOH } 0,4 \text{ mol L}^{-1}$, pH 11,0), não obtiveram-se sinais analíticos relativos à redução de Se(VI), em 90 minutos de irradiação, para as

amostras salinas SW, HT e HD. Neste caso, obteve-se recuperação apenas em NS (115%). Em um tempo de irradiação de 180 minutos, recuperações em torno de 88 a 105% foram obtidas.

Sendo o eletrólito empregado neste trabalho uma solução HCl 0,1 mol L⁻¹, testou-se a eficiência da irradiação UV neste meio, como previamente descrito por Mattsson e colaboradores (MATTSSON *et al.*, 1995). Os autores fizeram o uso de 60 minutos de irradiação, o que foi igualmente empregado no presente trabalho. Em tais condições, recuperações em torno de 91,1 a 98,4% foram obtidas para todos os meios investigados, representando excelente resultado em apenas 1h de irradiação UV.

Diversos autores relataram a obtenção de melhores resultados fazendo-se o uso de HCl frente a H₂SO₄ e HClO₄ (CUTTER, 1978; DE CARVALHO *et al.*, 1999; ELLEOUET *et al.*, 1996; FERRI & SANGIORGIO, 1998; MATTSSON *et al.*, 1995; PAPOFF *et al.*, 1998; VAN DEN BERG & KHAN, 1990).

Desta forma, fez-se a escolha do meio ácido (HCl 0,1 mol L⁻¹) em 60 minutos de irradiação UV, pela obtenção de melhores resultados frente ao meio básico, para a redução fotolítica de Se(VI). Dispense-se um tempo menor na etapa de pré-tratamento e a amostra apresenta-se pronta para a análise, uma vez que o meio ótimo para a irradiação também constitui o eletrólito empregado na determinação de selênio.

Degradação de DOM

A fim de investigar-se a eficiência da irradiação UV na degradação da DOM, fez-se o uso de soluções-teste dos meios salinos SW e HT adicionadas de Se(IV)/(VI) e ácido húmico. De acordo com Mattsson e colaboradores (MATTSSON *et al.*, 1995), o uso de peróxido de hidrogênio pode implicar na degradação da DOM. Assim, um ensaio de recuperação realizado nas condições ótimas para a redução fotolítica (HCl 0,1 mol L⁻¹, 60 minutos de irradiação UV) foi aliado à presença de peróxido de hidrogênio 30% (v/v) (50 µL/30 minutos). Fazendo-se a adição de Se(VI) 5,0 µg L⁻¹, valores de recuperação entre 104,6% e 113,8% foram obtidos. No

entanto, fazendo-se o uso de 30 ou 90 minutos de irradiação, obtiveram-se recuperações em torno de 85 e 125%, respectivamente.

Estes resultados podem ser explicados por um possível equilíbrio redox estabelecido entre as espécies Se(IV)/(VI) durante a irradiação (MATTSSON *et al.*, 1995). Complementarmente, a redução fotolítica de Se(VI) pode ser induzida pela direta absorção de comprimentos de onda abaixo de 230 nm ou pela ação de radicais contendo carbono, gerados pela degradação fotoquímica da matéria orgânica presente, com propriedades redutoras.

Por outro lado, cloro e radicais hidroxila, formados pela ação de luz UV em comprimentos de onda inferiores a 200 nm, também podem ser importantes, especialmente na reoxidação de Se(IV) após longos períodos de irradiação ou repouso da amostra. Há possibilidade de reação destes radicais oxidantes com a matéria orgânica até seu consumo, com conseguinte oxidação de Se(IV).

Finalmente, o procedimento adotado contou-se da adição de 50 μL H_2O_2 30% (v/v) ao meio salino ou não-salino investigado em HCl 0,1 mol L^{-1} . Uma eficiente degradação da DOM, ou seja, sua completa conversão a dióxido de carbono e água, ocorre em 60 minutos de irradiação UV, o que também garante a conversão de espécies inativas de selênio em meio HCl 0,1 mol L^{-1} .

4.1.4 Interferentes

Uma vez que a interferência por DOM foi eliminada pelo emprego de irradiação UV, a possível interferência de elementos-traço foi investigada pela adição de certas espécies às soluções-teste NS, SW, HT e HD, possíveis constituintes ou contaminantes de amostras reais. Desta forma, escolheram-se Fe(II)/(III), Zn(II), Mn(II), Al(III), Cr(VI), Sb(III), Pb(II), As(III), Cd(II), Te(IV) e S^{2-} como possíveis interferentes. Apenas Cd(II) e Te(IV) em concentrações maiores do que 10,0 mg L^{-1} interferiram nos picos voltamétricos em -650 e -870 mV para Cd(II) e Te(IV), respectivamente. No entanto, esta concentração é 100 vezes maior do que o limite para selênio testado neste trabalho e, ainda, em amostras reais, as concentrações para Cd(II) e Te(IV) são muito mais baixas (ou até nulas, como no caso de Te(IV) em amostras de concentrado salino de hemodiálise).

4.1.5 Análise de especiação de selênio em amostras reais

Uma vez que não foi possível a quantificação e a análise de especiação de selênio em amostras reais, pois a concentração do elemento mostrou-se abaixo do limite de detecção do método ($30,0 \text{ ng L}^{-1}$ em 240 s deposição), verificou-se a exatidão do método otimizado por ensaios de recuperação com Se(IV) e Se(VI). As amostras SW, HT e HD foram adicionadas de Se(IV) e/ou Se(VI) em variadas concentrações. Todas as amostras SW e HT adicionadas de selênio foram irradiadas para redução fotolítica e degradação da DOM. No que diz respeito à análise de HD, apenas a amostra adicionada de Se(VI) foi irradiada para fins de redução da espécie e determinação de selênio total. Voltamogramas típicos de amostras reais adicionadas de uma combinação de espécies Se(IV) e Se(VI), totalizando $7,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, podem ser observados na figura 10.

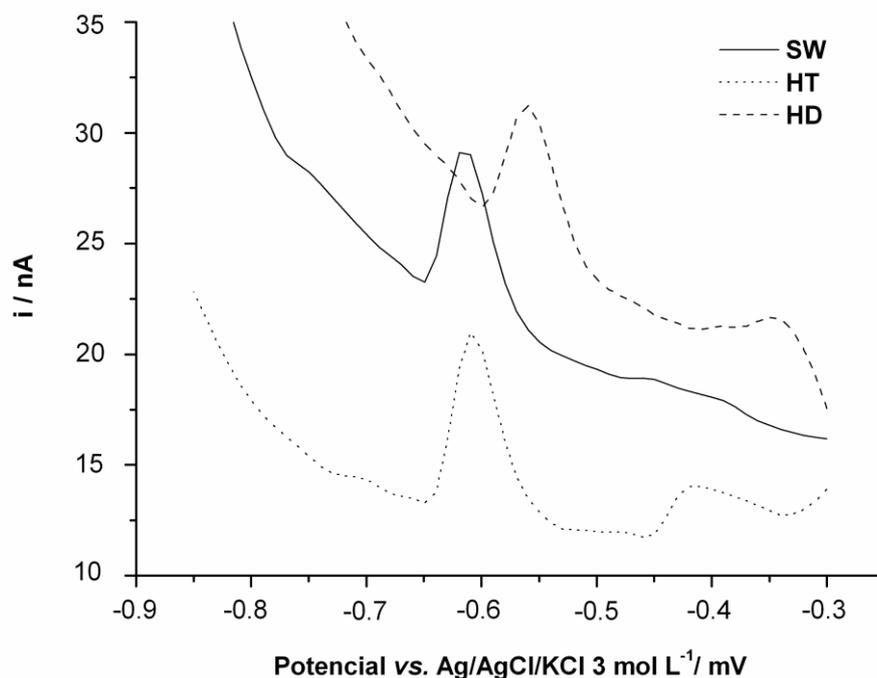


Figura 10 - Voltamogramas coletados por CSV para adição de Se $7,5 \mu\text{g L}^{-1}$ após etapa de irradiação UV. Amostras reais. Solução de medida: 10 mL de amostra real + Se total $7,5 \mu\text{g L}^{-1}$ + Cu(II) $1,0 \text{mg L}^{-1}$ + HCl $0,1 \text{mol L}^{-1}$. Potencial de deposição: -300mV . Tempo de deposição: 10 s. Amplitude de pulso: -50mV (voltametria de pulso diferencial).

De acordo com a Tabela 5, valores de recuperação entre 99,2 e 110,2% foram obtidos para as amostras reais adicionadas apenas de Se(IV). Em amostras adicionadas de combinações de espécies Se(IV) e Se(VI), a etapa de redução fotocatalítica mostrou-se satisfatória, uma vez que valores de recuperação entre 91,7% e 112,9% foram observados, sendo o selênio total determinado com sucesso.

A exatidão do método pode ser testada também na presença de matéria orgânica pela análise do material de referência certificado de fígado bovino NIST 15776 (*certificate reference material*, CRM) onde a concentração de selênio é $0,73 \mu\text{g g}^{-1}$. Através da metodologia estudada neste trabalho, o valor determinado neste trabalho foi de $0,69 \pm 0,06 \mu\text{g g}^{-1}$ ($n=3$).

Tabela 5 - Ensaio de recuperação para selênio em amostras reais por CSV.

Amostra	Se ($\mu\text{g L}^{-1}$) adicionado	Se(IV) ($\mu\text{g L}^{-1}$) determinado	Recuperação (%)
HD	-	<LOD	-
	5,00 como Se(IV)	4,99 \pm 0,24	99,80
	5,00 Se(IV) + 2,50 Se(VI) [#]	6,88 \pm 0,26	91,73
	2,00 como Se(IV)	2,20 \pm 0,19	110,00
HT + UV [#]	-	<LOD	-
	5,00 como Se(IV)	5,51 \pm 0,12	110,20
	5,00 Se(IV) + 2,50 Se(VI)	8,41 \pm 0,10	112,13
	2,00 como Se(IV)	2,11 \pm 0,20	105,50
SW + UV [#]	-	<LOD	-
	5,00 como Se(IV)	4,96 \pm 0,17	99,20
	5,00 Se(IV) + 2,50 Se(VI)	8,47 \pm 0,12	112,93
	2,00 como Se(IV)	2,01 \pm 0,23	100,50

SW: água do mar; HT: fluido hidrotermal; HD: concentrado salino de hemodiálise. <LOD: abaixo do limite de detecção. # determinação combinada à etapa de irradiação UV. $n=3$.

4.2 Determinação de antimônio por voltametria adsortiva de redissolução e voltametria de redissolução anódica

O método convencional para a determinação de Sb(III) e Sb(V) baseia-se na resposta voltamétrica diferenciada destas espécies em baixa ou alta concentração de HCl (ZONG & NAGAOSA, 2009). Enquanto que em concentrações elevadas de HCl, ambas as espécies são reduzidas no eletrodo de trabalho de mercúrio, em meio HCl 0,1 mol L⁻¹, apenas Sb(III) forma amálgama. A solubilidade de antimônio no eletrodo de mercúrio é da ordem de 2,9 x 10⁻⁵% (m/m) em meio HCl 0,1 mol L⁻¹, em uma reação reversível (LOVRÍĆ, 2005). Forma-se um amálgama, Sb(Hg), e se obtém, conseqüentemente, a concentração total de antimônio presente na amostra. No entanto, erros de 10-20% podem ser observados na quantificação de Sb(III) em misturas de espécies Sb(III) e Sb(V) por ASV.

A AdSV permite a determinação de Sb(III) fazendo-se o uso do ligante orgânico ácido cloranílico (pH $3,0 \pm 0,1$) (WAGNER *et al.*, 1996), assim como a determinação de Sb(V) (pH $1,0 \pm 0,1$), com posterior redissolução do analito pela varredura catódica dos potenciais. A formação do complexo de Sb(V) com tal ligante ocorre em 10 minutos, sendo necessário considerar este tempo reacional previamente à análise, e também em cada adição de solução padrão do analito no momento da medida.

Devido ao tempo necessário para a formação de complexos entre Sb(V) e ácido cloranílico, optou-se por realizar a análise de especiação de antimônio através de uma combinação de técnicas voltamétricas, sendo Sb(III) determinado por AdSV e antimônio total, por ASV, pelo emprego de eletrólito HCl $5,0 \text{ mol L}^{-1}$. Subtraindo-se o valor obtido para Sb(III) por AdSV do valor obtido para Sb total, tem-se a concentração de Sb(V), atingindo-se o objetivo inicial. No entanto, realizaram-se algumas medidas de Sb(V) por AdSV e ácido cloranílico a fim de se especiar antimônio nas soluções-teste, de forma complementar, como pode ser visto no item 4.2.3.

A influência da força iônica no sinal analítico para a especiação de antimônio em formulações farmacêuticas foi investigada por Santos e colaboradores (SANTOS *et al.*, 2009). Os autores observaram a diminuição do pico analítico para antimônio em valores de força iônica acima de $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ em eletrodos de pasta de nanotubos de carbono, através de análise por potenciometria de redissolução.

Comportamento semelhante ao relatado por Santos e colaboradores foi observado neste trabalho, porém, empregando-se a AdSV e complexos de Sb(III) com ácido cloranílico, onde pode-se evidenciar uma resposta analítica menor para os meios salinos (amostras SW, HT e HD) em relação ao meio não-salino (amostra NS). Esta diminuição da resposta analítica está relacionada ao aumento da concentração de íons em solução nas amostras salinas e competição pela superfície do eletrodo. Ou seja, com o aumento da força iônica do meio, torna-se mais difícil a formação da dupla camada de difusão entre as espécies do analito e a superfície do eletrodo e, como consequência, ocorre a diminuição da eficiência do processo de adsorção dos complexos de antimônio. Uma vez que uma menor concentração de espécies foi adsorvida, o sinal analítico obtido na etapa de redissolução será diminuído. Outra possibilidade é a ocorrência de uma difusão mais lenta das espécies de antimônio adsorvidas na superfície do eletrodo de trabalho para a

solução em análise na etapa de *stripping*, o que afeta seriamente o processo de redissolução e, por conseguinte, a determinação do analito. O efeito da composição salina na corrente de pico do analito está discutido em detalhes no item 4.2.1.

Os valores de força iônica dos meios investigados são altos e cobrem uma faixa ampla devido à presença de íons cloreto em variada concentração. No caso do método adsorptivo, observou-se uma dependência entre o deslocamento do potencial de redução de Sb(III) e a força iônica dos meios investigados. Comparando dados obtidos por AdSV através da medida de soluções-teste NS ($\mu=0,10 \text{ mol L}^{-1}$), SW ($\mu=0,70 \text{ mol L}^{-1}$), HT ($\mu=0,75 \text{ mol L}^{-1}$) e HD ($\mu=4,0 \text{ mol L}^{-1}$), houve um deslocamento do potencial de redução de Sb(III) de *ca.* -380 mV (NS/SW) a -320 mV (HD). Similarmente ao comportamento apresentado por selênio no presente trabalho (item 4.1), com o aumento da força iônica, o efeito da atividade da água aumenta e o número de hidratação das espécies metálicas diminui, deslocando o potencial de redução de espécies Sb(III) para valores mais positivos (DURST & HUME, 1991; DE CARVALHO *et al.*, 2005). Desta forma, o pico analítico para Sb(III), obtido por AdSV, depende, em parte, da composição da amostra em análise e da concentração de seus íons constituintes. Em meios salinos contendo íons cloreto, pode-se esperar um deslocamento catódico do potencial de redução, pela formação de complexos de cloreto e competição entre o analito e tais complexos pela superfície do eletrodo de mercúrio. Apesar do relatado deslocamento catódico em ASV para tálio, cádmio e chumbo (DO NASCIMENTO *et al.*, 2005), este comportamento não foi observado em medidas de complexos de ácido clorânico e Sb(III) por AdSV.

No caso do método ASV, para determinação de antimônio total, igualmente observou-se uma dependência entre o deslocamento do potencial para o analito Sb(V) e a força iônica dos meios investigados. No entanto, comparando dados obtidos por ASV através da medida de soluções-teste NS ($\mu=5,00 \text{ mol L}^{-1}$), SW ($\mu=5,70 \text{ mol L}^{-1}$), HT ($\mu=5,75 \text{ mol L}^{-1}$) e HD ($\mu=9,0 \text{ mol L}^{-1}$), houve um deslocamento catódico do potencial para Sb(V) de *ca.* -220 mV (NS/SW) a -240 mV (HD). Observa-se comportamento contrário ao apresentado por Se(IV) (co-eletrólise) e Sb(III) (adsorção), onde um deslocamento anódico dos potenciais foi evidenciado, neste trabalho (DURST & HUME, 1991; DE CARVALHO *et al.*, 2005). Sabe-se que, em meios contendo íons cloreto, pode-se esperar um deslocamento catódico do potencial, pela formação de complexos de cloreto e, conseqüentemente, competição entre o analito e tais complexos pela superfície do eletrodo de mercúrio. A formação

de amálgama entre as espécies Sb(V) e o eletrodo mostra-se influenciada pela difusão favorecida das espécies de antimônio, complexadas a íons cloreto e depositadas no eletrodo de trabalho. Como acima mencionado, comportamento semelhante foi previamente relatado na análise de amostras de concentrado salino de hemodiálise por ASV, sendo a determinação de tálio, cádmio e chumbo favorecida pela boa separação dos sinais analíticos originada do deslocamento catódico dos potenciais de pico (DO NASCIMENTO *et al.*, 2005).

4.2.1 Efeito da composição salina na corrente de pico do analito

Soluções-teste SW, HT e HD, preparadas de acordo com a Tabela 2, de composição semelhante às amostras reais, foram empregadas para investigação do comportamento voltamétrico de Sb(III) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ fazendo-se o uso de AdSV e ácido clorânico, frente ao meio não-salino (NS). A influência da composição da matriz, ou seja, a força iônica e a presença de interferentes orgânicos, no pico de redução para antimônio foi investigada levando-se em conta o potencial e o tempo de deposição na etapa de pré-concentração, assim como a velocidade de varredura dos potenciais, na etapa de redissolução.

Variações no potencial de deposição entre -600 e 200 mV demonstraram que o pico de redução para Sb(III) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ em -380 mV apresenta os mais altos valores na faixa de -200 a -400 mV, de acordo com a figura 11, com comportamento semelhante para todos os meios investigados. A corrente de redução para Sb(III) aumenta entre 200 e -300 mV e se mantém constante até -500 mV.

No entanto, no que diz respeito à intensidade da corrente de redução de Sb(III), os valores de corrente mais baixos foram apresentados pela solução-teste HD, de maior força iônica ($\mu=4,0 \text{ mol L}^{-1}$), sendo que entre as demais amostras não foram observadas diferenças significativas em valores de força iônica de $0,1$ a $0,75 \text{ mol L}^{-1}$.

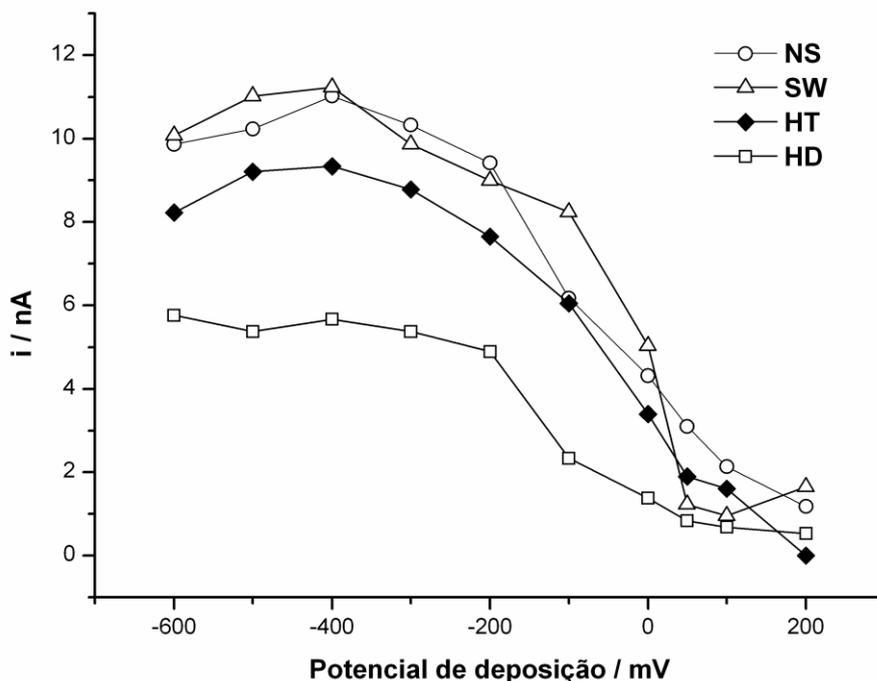


Figura 11 - Efeito do potencial de deposição na corrente de pico para Sb(III) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste Sb(III) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ + 50 μL CA ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) + pH $3,0 \pm 0,1$. AdSV. Tempo de deposição: 20 s. Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial).

Este resultado sugere que o processo responsável pela deposição do analito é, predominantemente, de caráter eletrostático. Um potencial de deposição em torno de -400 mV deve ser escolhido para todas as amostras investigadas. A tênue diminuição da corrente para Sb(III) em potenciais de deposição mais negativos que -500 mV pode estar relacionada à mudança na carga apresentada pelo eletrodo de trabalho de mercúrio, que passa de caráter positivo a negativo neste potencial, em meios contendo íons cloreto (VAN DEN BERG & KHAN, 1990), comportamento semelhante ao apresentado por espécies de selênio em CSV e co-eletrólise (item 4.1) no presente trabalho.

Paralelamente, soluções-teste SW, HT e HD, preparadas de acordo com a Tabela 2 e de composição semelhante às amostras reais, foram empregadas para investigação do comportamento voltamétrico de Sb(V) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ fazendo-se o uso de ASV, frente ao meio não-salino (NS). A influência da composição da matriz, ou

seja, a força iônica e a presença de interferentes orgânicos, no pico de oxidação para antimônio foi investigada levando-se em conta o potencial e o tempo de deposição na etapa de pré-concentração, assim como a velocidade de varredura dos potenciais, na etapa de redissolução.

Variações no potencial de deposição entre -800 e -200 mV demonstraram que o pico para Sb(V) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ em -220 mV apresenta os mais altos valores na faixa de -300 a -600 mV, de acordo com a figura 12. A corrente de oxidação para Sb(V) aumenta entre -200 e -300 mV e, então, se mantém constante até -600 mV, para todos os meios investigados.

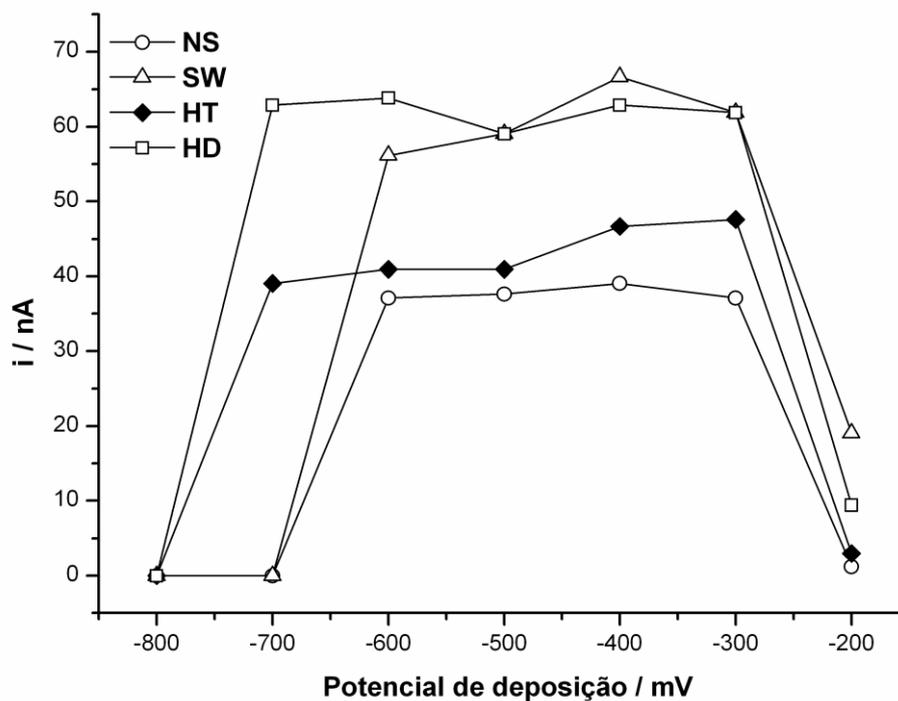


Figura 12 - Efeito do potencial de deposição na corrente de pico para Sb(V) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste Sb(V) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ + HCl $5,0 \text{ mol L}^{-1}$. ASV. Potencial de deposição: -400 mV. Tempo de deposição: 90 s. Amplitude de pulso: 50 mV (voltametria de pulso diferencial).

No entanto, no que diz respeito à intensidade da corrente de Sb(V), os valores mais baixos foram apresentados pela solução-teste NS, de menor força iônica ($\mu=5,0 \text{ mol L}^{-1}$), em comportamento contrário ao apresentado pelo método adsorptivo utilizado para Sb(III). Considerando-se o método ASV, a intensidade da corrente com o emprego de amálgama mostrou-se aumentada na presença de íons cloreto, de acordo com a figura 12. Levando-se em conta os meios SW e HD, para os quais a concentração de cloreto supera àquela apresentada por HT e NS, observa-se uma resposta analítica pronunciada. Este aumento na intensidade de corrente pode ter sido gerado pela formação de complexos de cloreto (DO NASCIMENTO *et al.*, 2005), que favorecem a transferência das espécies Sb(V) da solução em análise para o eletrodo de trabalho e a formação de amálgama, gerando aumento da resposta analítica. De acordo com os dados obtidos, um potencial de deposição em torno de -400 mV deve ser escolhido para todos os meios investigados.

A influência da amplitude de pulso na corrente de pico para Sb(III) foi avaliada variando-se este parâmetro para a faixa de -2 a -50 mV a uma concentração de Sb(III) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$, conforme exposto na figura 13. Devido à sensibilidade conferida, empregou-se uma amplitude de pulso de -50 mV em todos os testes seguintes.

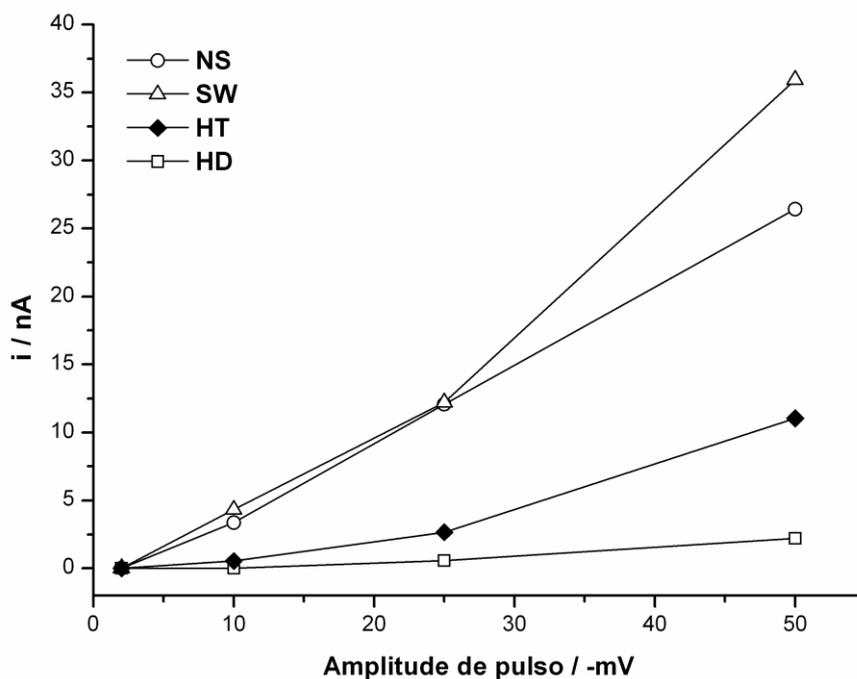


Figura 13 - Efeito da amplitude de pulso na corrente de pico para Sb(III) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste Sb(III) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ + 50 μL CA ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) + pH $3,0 \pm 0,1$. AdSV. Voltametria de pulso diferencial. Potencial de deposição: -400 mV . Tempo de deposição: 20 s.

Da mesma forma, avaliou-se a influência da amplitude de pulso na corrente de pico para Sb(V) pela variação do parâmetro para Sb(V) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ na faixa de 2 a 50 mV, como mostra a figura 14. Devido à forma dos sinais obtidos – mais gaussianos – empregou-se uma amplitude de pulso de 25 mV para a ASV em todos os testes seguintes.

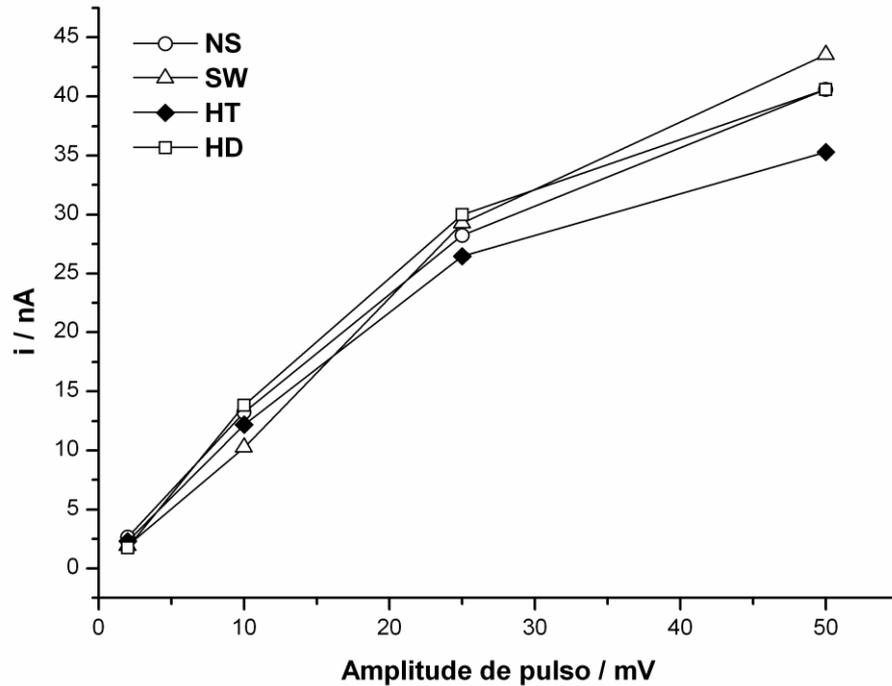


Figura 14 - Efeito da amplitude de pulso na corrente de pico para Sb(V) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Pulso diferencial. Solução de medida: 10 mL solução-teste Sb(V) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ + HCl $5,0 \text{ mol L}^{-1}$. ASV. Potencial de deposição: -400 mV . Tempo de deposição: 90 s.

Igualmente, variou-se o tempo de deposição para Sb(III) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ na faixa de 0 a 200 s a fim de se avaliar a influência deste parâmetro na corrente de pico para o analito. De acordo com a figura 15, sensibilidade satisfatória já é alcançada sem o emprego de pré-concentração no caso de análises na faixa Sb(III) $20,0$ a $100,0 \mu\text{g L}^{-1}$, em todos os meios investigados.

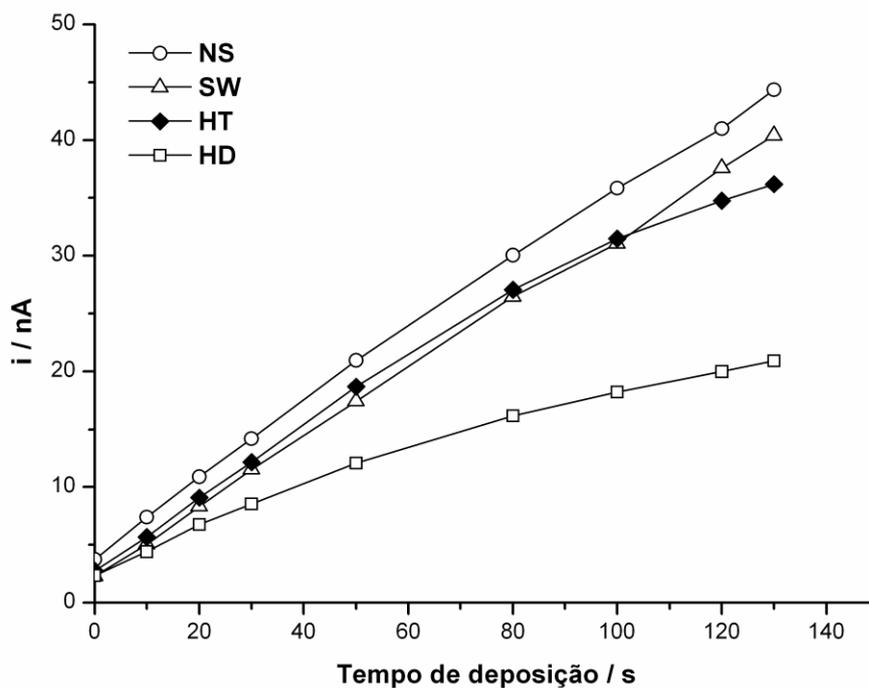


Figura 15 - Efeito do tempo de deposição na corrente de pico para Sb(III) $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste Sb(III) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ + 50 μL CA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ + pH $3,0 \pm 0,1$. AdSV. Potencial de deposição: -400 mV . Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial).

No entanto, em concentrações abaixo de Sb(III) $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$, fez-se necessária a pré-concentração em tempos variados, como pode ser visto na Tabela 6. Devido a uma menor sensibilidade na solução-teste HD, um tempo maior de pré-concentração foi empregado.

Tabela 6 - Tempo de deposição ideal do analito Sb(III) no eletrodo de trabalho HMDE.

Amostra	Método empregado	Espécie analisada	Faixa de trabalho ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Tempo de deposição ideal (s)
Meio não-salino	AdSV	Sb(III)	0,2-1,0	300
			1,0-20,0	20
			20,0-100,0	0
Água do mar	AdSV	Sb(III)	0,2-1,0	300
			1,0-20,0	20
			20,0-100,0	0
Fluido hidrotermal	AdSV	Sb(III)	0,2-1,0	300
			1,0-20,0	20
			20,0-100,0	0
Conc. sal. de hemodiálise	AdSV	Sb(III)	0,2-1,0	300
			1,0-20,0	50
			20,0-100,0	10

Também para o método ASV, variou-se o tempo de deposição para Sb(V) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ na faixa de 0 a 300 s a fim de se avaliar a influência deste parâmetro na corrente de pico para antimônio. De acordo com a figura 16, sensibilidade satisfatória já é alcançada com o emprego de 10 s de pré-concentração no caso de análises na faixa Sb(V) $20,0$ a $100,0 \mu\text{g L}^{-1}$, para as soluções-teste NS, SW e HD.

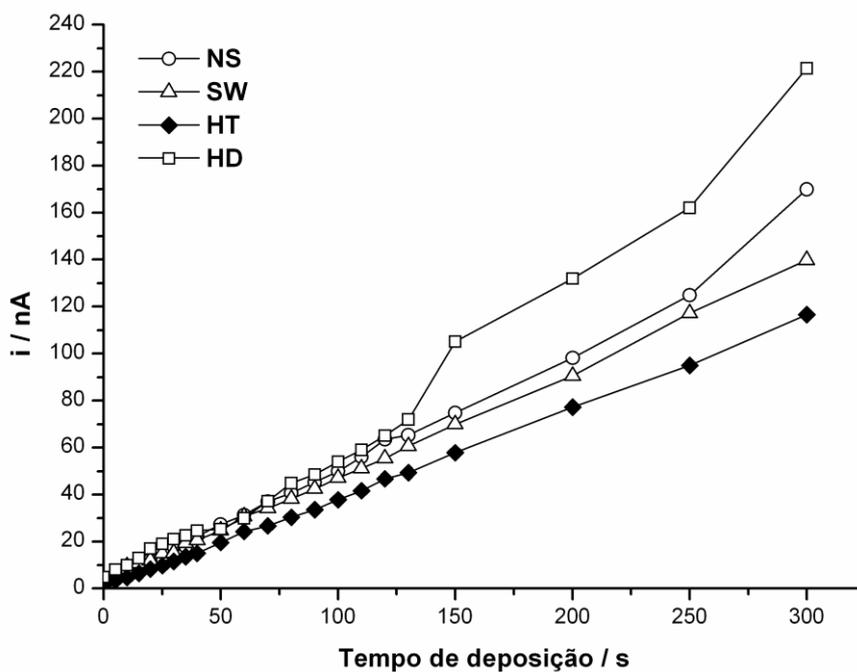


Figura 16 - Efeito do tempo de deposição na corrente de pico para $\text{Sb(V)} 10 \mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste $\text{Sb(V)} 10 \mu\text{g L}^{-1} + \text{HCl } 5 \text{ mol L}^{-1}$. ASV. Potencial de deposição: -400 mV . Amplitude de pulso: 25 mV (voltametria de pulso diferencial).

No entanto, em concentrações abaixo de $\text{Sb(V)} 20,0 \mu\text{g L}^{-1}$, fez-se necessária a pré-concentração em 90 s, como pode ser visto na Tabela 7. Devido a uma menor sensibilidade na solução-teste HT, um tempo maior de pré-concentração foi empregado em todas as faixas.

Tabela 7 - Tempo de deposição ideal do analito Sb(V) no eletrodo de trabalho HMDE.

Amostra	Método empregado	Espécie analisada	Faixa de trabalho ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Tempo de deposição ideal (s)
Meio não-salino	ASV	Sb total	0,2-1,0	600
			1,0-20,0	90
			20,0-100,0	10
Água do mar	ASV	Sb total	0,2-1,0	600
			1,0-20,0	90
			20,0-100,0	10
Fluido hidrotermal	ASV	Sb total	0,2-1,0	600
			1,0-20,0	120
			20,0-100,0	30
Conc. sal. de hemodiálise	ASV	Sb total	0,2-1,0	600
			1,0-20,0	90
			20,0-100,0	10

Observou-se uma tênue diminuição da corrente para Sb(III) de acordo com o aumento da velocidade de varredura dos potenciais, na faixa de 4 a 60 mV s^{-1} , independentemente da composição da amostra analisada, conforme a figura 17. Para o método adsortivo, optou-se pelo uso de 4 mV s^{-1} como valor ideal de velocidade de varredura nos testes seguintes. Este aumento de corrente em valores mais lentos de *stripping* está relacionado à redissolução do complexo na superfície do eletrodo de trabalho, para o qual uma varredura mais alta não é favorável.

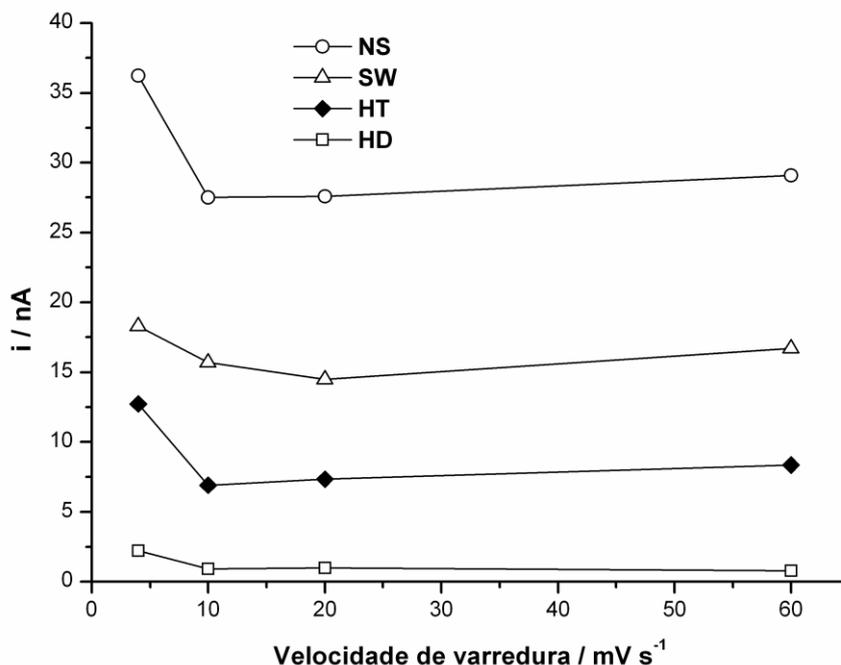


Figura 17 - Efeito da velocidade de varredura na corrente de pico para Sb(III) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste Sb(III) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ + 50 μL CA ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) + pH $3,0 \pm 0,1$. AdSV. Potencial de deposição: -400 mV . Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial).

Similarmente ao método adsortivo, observou-se uma tênue diminuição da corrente para Sb(V) de acordo com o aumento da velocidade de varredura dos potenciais para ASV, na faixa de 4 a 60 mV s^{-1} , independentemente da composição da amostra analisada, conforme a figura 18. Optou-se pelo uso de 4 mV s^{-1} como valor ideal de velocidade de varredura nos testes seguintes. Este aumento de corrente em valores mais lentos de *stripping* está relacionado à redissolução do analito do amálgama para a solução em análise, para o qual uma varredura mais alta não é favorável.

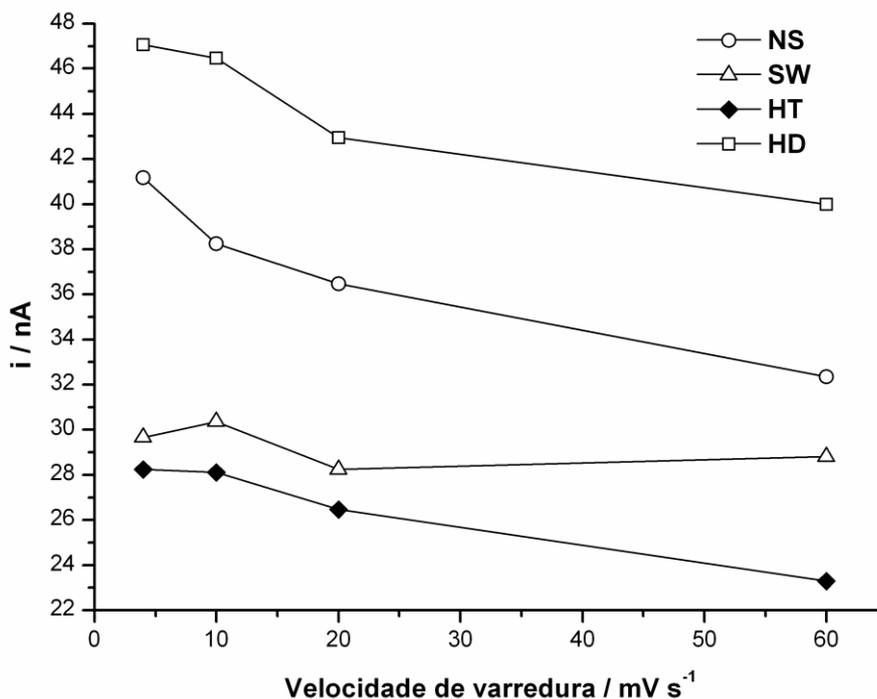


Figura 18 - Efeito da velocidade de varredura na corrente de pico para Sb(V) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste Sb(V) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ + HCl $5,0 \text{ mol L}^{-1}$. ASV. Potencial de deposição: -400 mV . Tempo de deposição: 90 s. Amplitude de pulso: 25 mV (voltametria de pulso diferencial).

4.2.2 Faixa linear de trabalho e características analíticas

Para o método adsortivo, obtiveram-se respostas lineares de corrente para a faixa Sb(III) $1,0$ a $100,0 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo que para concentrações até $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ um tempo de deposição de 20 s foi empregado e, para a faixa $20,0$ a $100,0 \mu\text{g L}^{-1}$, o tempo de pré-concentração não foi necessário para a obtenção de picos gaussianos. Apenas para a solução-teste concentrado salino de hemodiálise, para a qual o método apresentou menor sensibilidade, fez-se necessário o uso de um tempo de pré-concentração maior - para a faixa Sb(III) $20,0$ a $100,0 \mu\text{g L}^{-1}$, 10 s de deposição e, para a faixa Sb(III) $1,0$ a $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$, 50 s. A análise de regressão mostrou valores de correlação $r^2 \geq 0,9945$ para todas os meios investigados e as seguintes

equações, de acordo com a Tabela 8, onde x é concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$ e y é corrente em nA. Observa-se maior sensibilidade (conforme o coeficiente angular da curva de calibração) na faixa de 0,2 a 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, em todos os meios investigados, para a qual empregou-se um maior tempo de deposição.

Tabela 8 - Análise de regressão para Sb(III) pelo método AdSV.

Amostra	Faixa de trabalho Sb(III) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Equação
Meio não-salino	0,2-1,0	$y = 5,50x + 0,1123$
	1,0-20,0	$y = 1,0303x + 0,4604$
	20,0-100,0	$y = 0,2637x + 0,9219$
Água do mar	0,2-1,0	$y = 3,6044x + 0,2424$
	1,0-20,0	$y = 3,0402x + 0,453$
	20,0-100,0	$y = 0,3691x - 0,6649$
Fluido hidrotermal	0,2-1,0	$y = 1,4514x + 0,5701$
	1,0-20,0	$y = 0,9903x + 0,1098$
	20,0-100,0	$y = 0,2583x + 0,9048$
Concentrado salino de hemodiálise	0,2-1,0	$y = 5,88x + 0,087$
	1,0-20,0	$y = 1,2468x + 0,2118$
	20,0-100,0	$y = 0,4874x + 0,4233$

Dois conjuntos de curvas de calibração, de acordo com as figuras 19 e 20, puderam ser construídos para AdSV, dependendo do nível de concentração de Sb(III) nas amostras.

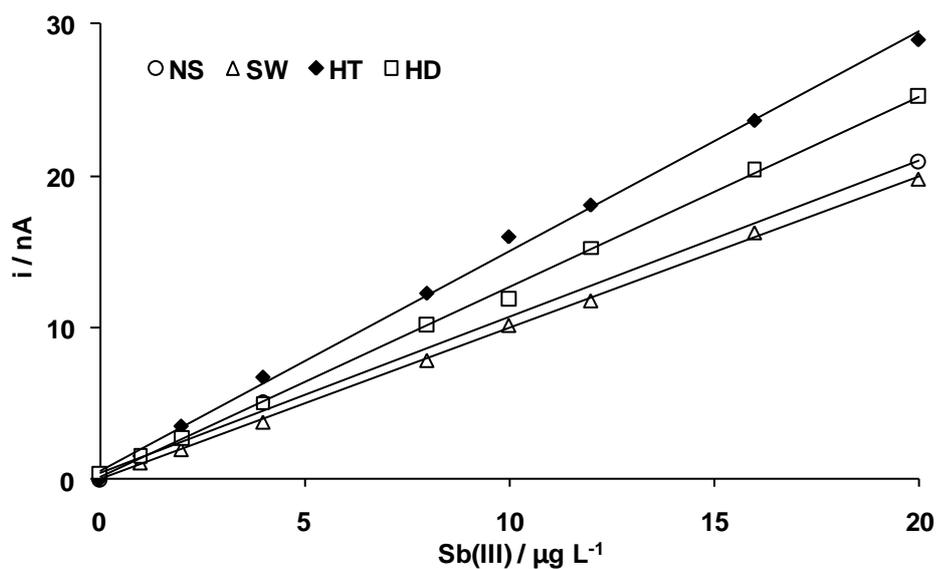


Figura 19 - Curvas de calibração para a faixa Sb(III) 1,0 a 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste + 50 μL CA ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) + pH $3,0 \pm 0,1$. AdSV. Potencial de deposição: -400 mV . Tempo de deposição: 20-50 s. Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial).

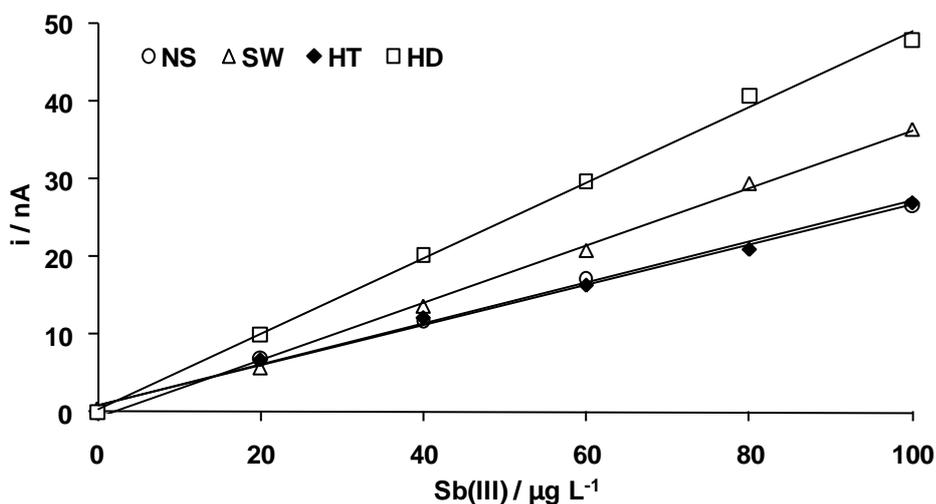


Figura 20 - Curvas de calibração para a faixa Sb(III) 20,0 a 100,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste + 50 μL CA ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) + pH $3,0 \pm 0,1$. AdSV. Potencial de deposição: -400 mV . Tempo de deposição: 0-10 s. Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial).

Na figura 21, podem ser observados voltamogramas coletados por AdSV para as soluções-teste meio não-salino e concentrado salino de hemodiálise, para a faixa Sb(III) 1,0 a 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$.

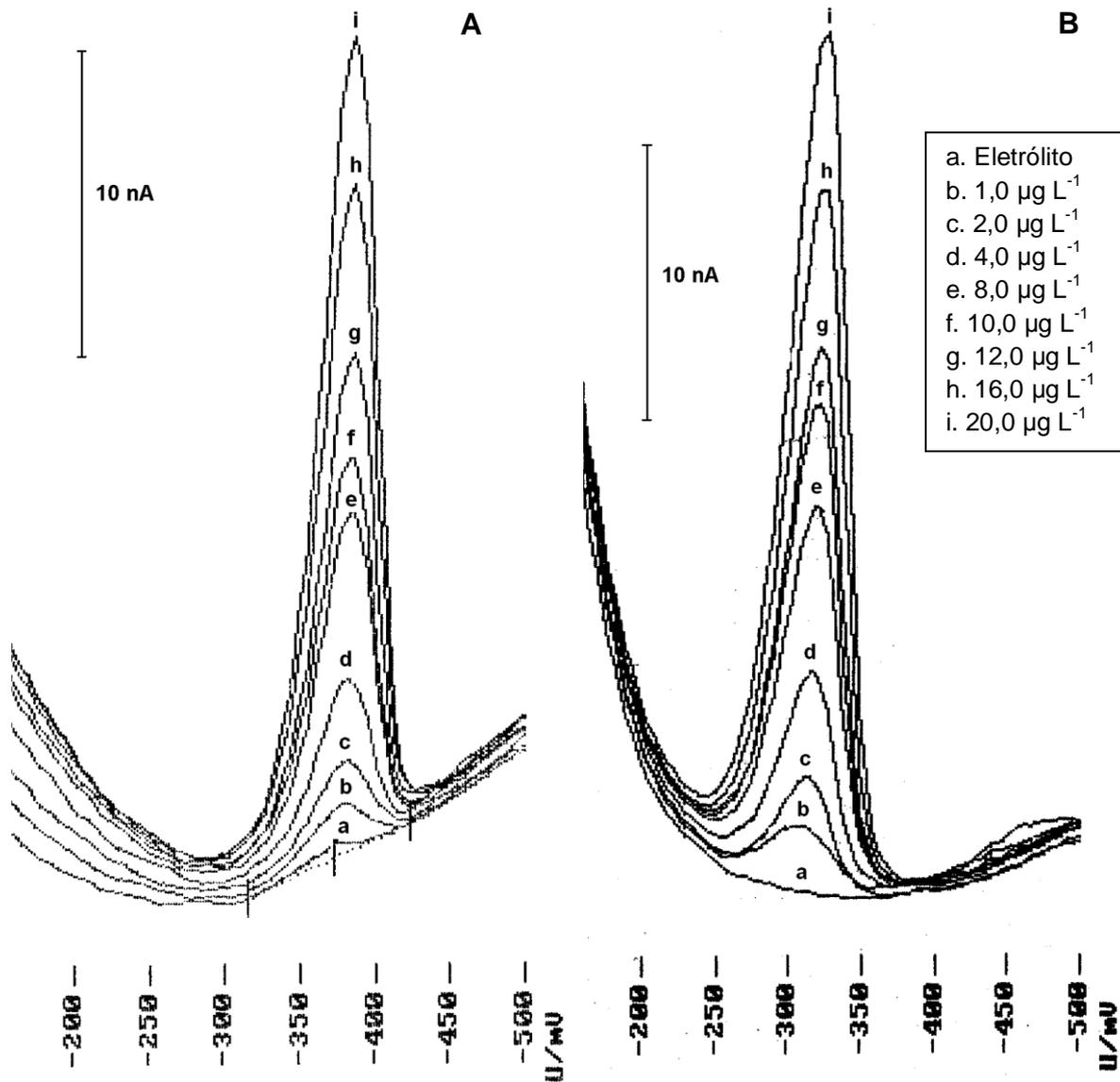


Figura 21 - Voltamogramas coletados por AdSV para Sb(III). Soluções-teste. A. Meio não-salino (NS). B. Concentrado salino de hemodiálise (HD). Solução de medida: 10 mL solução-teste + 50 μL CA ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) + pH $3,0 \pm 0,1$. AdSV. Potencial de deposição: -400 mV . Tempo de deposição: 50 s (NS); 20 s (HD). Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial).

Para o método ASV, obtiveram-se respostas lineares de corrente para a faixa Sb(V) 1,0 a 100,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo que para concentrações até 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ um tempo de deposição variável de 90 a 120 s foi empregado e, para a faixa Sb(V) 20,0 a 100,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, um tempo de pré-concentração de 10 a 30 s foi necessário para a obtenção de picos gaussianos. A análise de regressão mostrou valores de correlação $r^2 \geq 0,9941$ para todas os meios investigados e as seguintes equações, de acordo com a Tabela 9, onde x é concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$ e y é corrente em nA. Observa-se maior sensibilidade (conforme o coeficiente angular da curva de calibração) na faixa de 0,2 a 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, em todos os meios investigados, para a qual empregou-se um maior tempo de deposição.

Tabela 9 - Análise de regressão para Sb(V) pelo método ASV.

Amostra	Faixa de trabalho Sb(V) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Equação
Meio não-salino	0,2-1,0	$y = 17,88 + 0,2447x$
	1,0-20,0	$y = 5,462x - 3,3865$
	20,0-100,0	$y = 1,1689x - 1,0216$
Água do mar	0,2-1,0	$y = 17,081x + 2,5772$
	1,0-20,0	$y = 4,4217x - 2,4361$
	20,0-100,0	$y = 1,1516x - 1,4545$
Fluido hidrotermal	0,2-1,0	$y = 12,155x + 0,79$
	1,0-20,0	$y = 6,3939x - 5,0021$
	20,0-100,0	$y = 1,0484x - 0,7278$
Concentrado salino de hemodiálise	0,2-1,0	$y = 21,414x + 0,077$
	1,0-20,0	$y = 4,1248x - 2,9514$
	20,0-100,0	$y = 1,1059x - 1,4216$

Dois conjuntos de curvas de calibração, puderam ser construídos para ASV, dependendo do nível de concentração de antimônio total nas amostras, conforme as figuras 22 e 23.

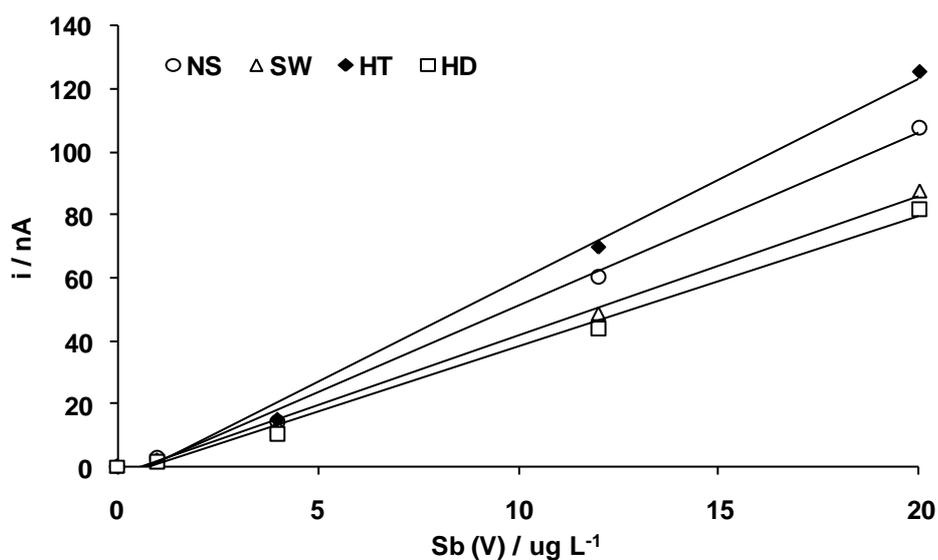


Figura 22 - Curvas de calibração para a faixa Sb(V) 1,0 a 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste + HCl 5,0 mol L^{-1} . ASV. Potencial de deposição: -400 mV. Tempo de deposição: 90-120 s. Amplitude de pulso: 25 mV (voltametria de pulso diferencial).

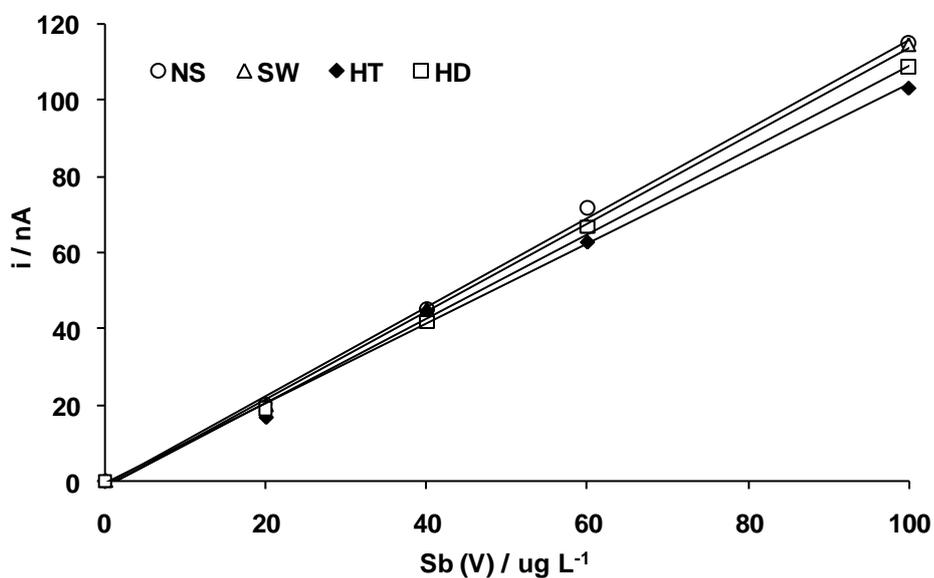


Figura 23 - Curvas de calibração para a faixa Sb(V) 20,0 a 100,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste + HCl 5,0 mol L^{-1} . ASV. Potencial de deposição: -400 mV. Tempo de deposição: 10-30 s. Amplitude de pulso: 25 mV (voltametria de pulso diferencial).

Nas figuras 24 e 25, podem se observar voltamogramas coletados por ASV para as soluções-teste meio não-salino e concentrado salino de hemodiálise, respectivamente, para a faixa Sb(V) 1,0 a 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$.

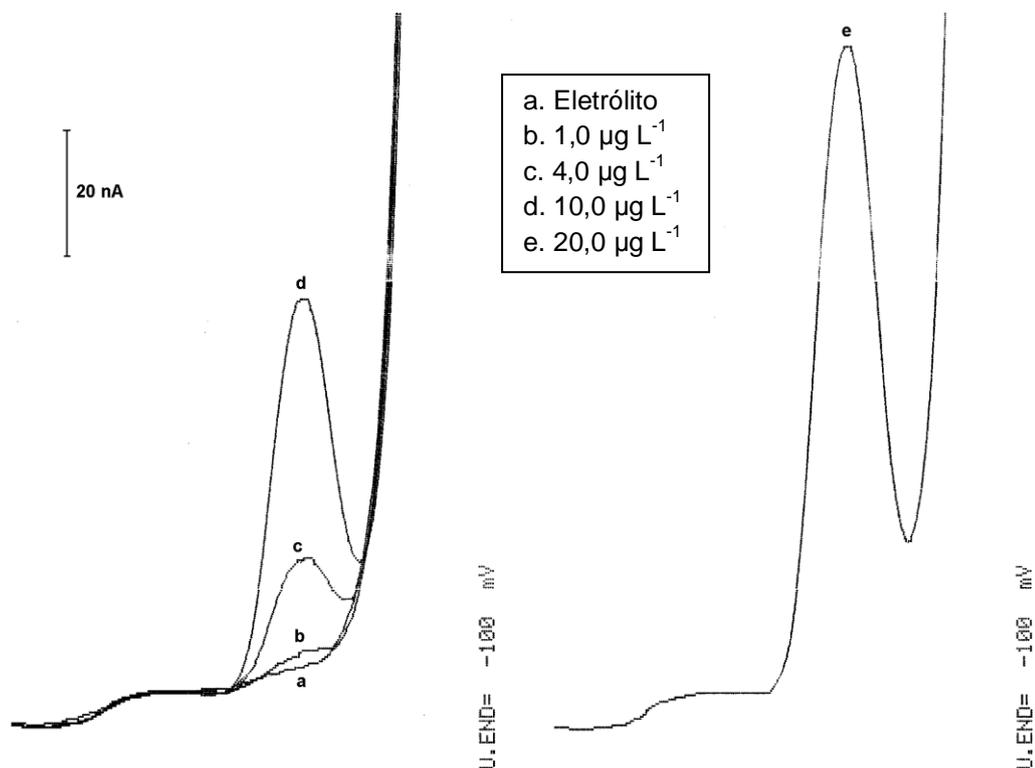


Figura 24 - Voltamogramas coletados por ASV para Sb(V). Solução-teste. Meio não-salino. ASV. Solução de medida: 10 mL solução-teste + HCl 5,0 mol L^{-1} . Potencial de deposição: -400 mV. Tempo de deposição: 90 s. Amplitude de pulso: 25 mV (voltametria de pulso diferencial).

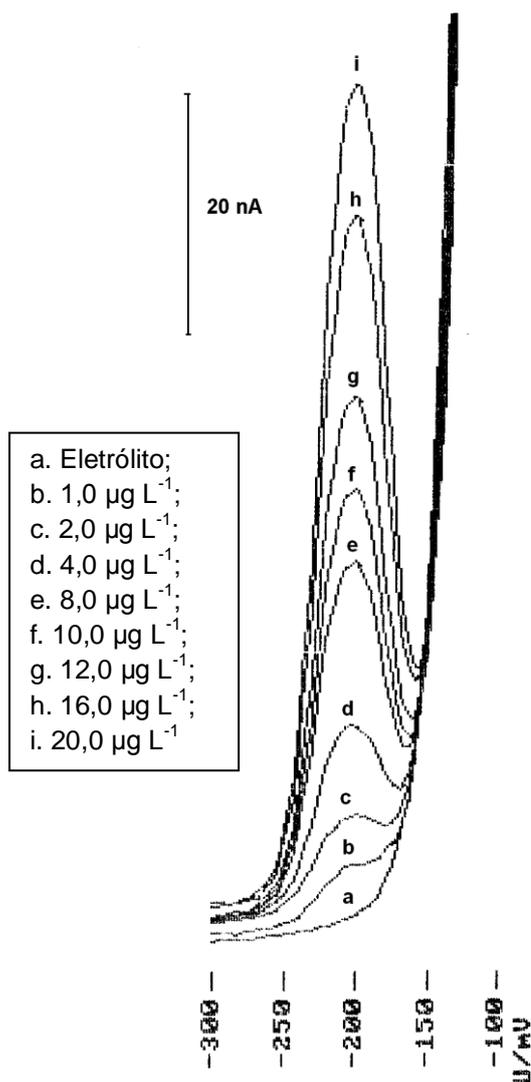


Figura 25 - Voltamogramas coletados por ASV para Sb(V). Solução-teste. Concentrado salino de hemodiálise. ASV. Solução de medida: 10 mL solução-teste + HCl 5,0 mol L⁻¹. Potencial de deposição: -400 mV. Tempo de deposição: 90 s. Amplitude de pulso: 25 mV (voltametria de pulso diferencial).

Para o método adsortivo, o desvio padrão relativo (*relative standard deviation*, RSD) foi calculado como 5,33% para cinco medidas independentes para quantificação de Sb(III) 0,2 µg L⁻¹. Um limite de detecção (*limit of detection*, LOD) de 49,0 ng L⁻¹ (tempo de deposição: 300 s) foi calculado considerando-se a condição ($3\sigma \pm B$), onde σ é o desvio relativo ($n=10$) da corrente de fundo (B) em -380 mV.

Para o método ASV, o desvio padrão relativo (*relative standard deviation*, RSD) foi calculado como 1,58% para cinco medidas independentes para quantificação de Sb(V) $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$. Um limite de detecção (*limit of detection*, LOD) de $51,0 \text{ ng L}^{-1}$ (tempo de deposição: 600 s) foi calculado considerando-se a condição ($3\sigma \pm B$), onde σ é o desvio relativo ($n=10$) da corrente de fundo (B) em -220 mV .

Estes valores de LOD são adequados para todas as amostras investigadas. A concentração total esperada para este analito varia entre $0,06 \mu\text{g L}^{-1}$ (fluido hidrotermal originário de rochas basálticas, básicas, como dos campos Logatchev e Rainbow, no Oceano Atlântico) e $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ para amostras de água do mar, sendo o elemento enriquecido em fluidos hidrotermais originários de rochas de caráter ácido, para os quais o valor pode chegar a $25,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (campos Lau e Manus, no Oceano Pacífico) (DOUVILLE *et al.*, 1999). Quanto à amostra de concentrado salino de hemodiálise, esperava-se que o analito fosse detectado em uma concentração mínima de $6,0 \mu\text{g L}^{-1}$, valor estipulado como limite para água de hemodiálise (BRASIL, 2004).

4.2.3 Análise de especiação de antimônio em soluções-teste

Realizaram-se as determinações de espécies de antimônio baseando-se na adsorção de Sb(III) com ácido cloranílico no eletrodo de trabalho e na formação de amálgama pelas espécies Sb(III) e Sb(V), quantificando-se antimônio total em meio HCl $5,0 \text{ mol L}^{-1}$. Fez-se a especiação pela diferença entre o valor obtido para antimônio total e para Sb(III). Como anteriormente descrito, ambas as espécies de antimônio se reduzem a Sb(0) em concentrações de HCl maiores que $4,0 \text{ mol L}^{-1}$, enquanto que apenas Sb(III) forma complexos com ácido cloranílico em pH 3,0. Em pH 1,0, a espécie Sb(V) reage com tal complexante; no entanto, a reação ocorre em 10 minutos, dispendendo tempo de análise. A determinação de Sb(V) por AdSV não foi investigada no presente trabalho, mas testes para esta espécie também foram incluídos no ensaio de recuperação, a fim de se verificar a especiação em soluções-teste.

Em condições otimizadas para a determinação de Sb(III) por AdSV, Sb(V) não foi detectado. Em ensaio de recuperação, de acordo com a Tabela 10, obtiveram-se

valores entre 87,8 e 104,6% para determinação de Sb(III) em soluções-teste adicionadas de ambas as espécies do analito (Sb(III) $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e Sb(V) $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$). Para soluções adicionadas apenas de Sb(III), recuperações entre 93,2 e 120% foram observadas, sendo a determinação por AdSV realizada nas soluções-teste SW, HT e HD.

Tabela 10 - Ensaio de recuperação para Sb(III) por AdSV.

Amostra	Sb(III) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sb(III) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação
	adicionado	detectado	(%)
Conc. sal. de hemodiálise	5,00	4,70	94,00
	5,00 + 5,00 Sb(V)	4,39	87,80
Fluido hidrotermal	5,00	6,03	120,60
	5,00 + 5,00 Sb(V)	5,23	104,60
Água do mar	5,00	4,66	93,20
	5,00 + 5,00 Sb(V)	4,96	99,20

Em outro ensaio, fez-se a medida de Sb(V) e antimônio total em combinações de espécies de antimônio, em soluções-teste, por AdSV e ASV. Porém, neste teste fez-se a quantificação de Sb(V) por AdSV, levando-se em conta um tempo reacional de 10 minutos para a medida da solução em análise e após cada adição de padrão do analito. De acordo com a Tabela 11, valores de recuperação entre 96,2 e 106,6% foram obtidos para a análise de antimônio total, enquanto que valores entre 88,2 e 112,0% foram observados para a quantificação de Sb(V) por AdSV.

Tabela 11 - Ensaio de recuperação para combinações Sb(III) e Sb(V) por AdSV e ASV.

Amostra	Sb(V) ($\mu\text{g L}^{-1}$) adicionado	Sb(V) ($\mu\text{g L}^{-1}$) detectado	Recuperação (%)
Conc. sal. de hemodiálise	5,00	5,33 (ASV - total)	106,60
	5,00 + 5,00 Sb(III)	5,60 (AdSV)	112,00
Fluido hidrotermal	5,00	5,30 (ASV - total)	106,00
	5,00 + 5,00 Sb(III)	9,62 (ASV - total)	96,20
	5,00 + 5,00 Sb(III)	4,41 (AdSV)	88,20
	5,00	5,28 (ASV - total)	105,60
Água do mar	5,00	9,87 (ASV - total)	98,70
	5,00 + 5,00 Sb(III)	4,78 (AdSV)	95,60
	5,00		

4.2.4 Interferentes

A possível interferência de elementos-traço foi investigada pela adição de certas espécies às soluções-teste NS, SW, HT e HD, possíveis constituintes ou contaminantes de amostras reais. Desta forma, escolheram-se Fe(II)/(III), Zn(II), Mn(II), Al(III), Cr(VI), Sb(III), Pb(II), As(III), Cd(II), Cu(II) e S^{2-} como interferentes. Dentre estas espécies, apenas cobre mostrou um sinal analítico evidente em ASV, mas sem influência por sobreposição de picos, sendo um sinal analítico em torno de -350 mV observado em concentrações acima de $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$, o que excede a concentração apresentada pelas amostras reais.

4.2.5 Análise de especiação de antimônio em amostras reais

Aplicou-se o método otimizado a amostras ambientais de água do mar e fluido hidrotermal, assim como à amostra de concentrado salino de hemodiálise. Quantificaram-se Sb(III) e antimônio total nas amostras reais, no nível $\mu\text{g L}^{-1}$, de forma que a análise de especiação foi alcançada com sucesso em meios de baixa e alta força iônica, levando-se em consideração a composição da matriz.

De acordo com estudos previamente publicados, Sb(V) pode ser a espécie predominante em águas oceânicas de superfície (na presença de condições oxidantes) (ZOTOV *et al.*, 2003), o que também foi observado neste trabalho, conforme a Tabela 12.

Tabela 12 - Ensaio de recuperação para antimônio em amostras reais por ASV e AdSV.

Amostra	Sb(V) ($\mu\text{g L}^{-1}$) adicionado	Sb tot ($\mu\text{g L}^{-1}$) determinado	Sb(III) ($\mu\text{g L}^{-1}$) determinado	Recuperação (%)
HD	-	<LOD	<LOD	-
	0,20	0,197±0,011	-	98,50
HT	-	0,065±0,009	0,067±0,011	-
	0,20	0,270±0,010	-	103,50
SW	-	0,151±0,007	<LOD	-
	0,20	0,357±0,012	-	103,00

SW: água do mar; HT: fluido hidrotermal; HD: concentrado salino de hemodiálise. <LOD: abaixo de limite de detecção. $n=3$.

Evidenciou-se uma maior concentração de Sb(III) em relação à Sb(V) na amostra de fluido hidrotermal, característica de fluidos com caráter ácido e redutor, com elevada concentração de sulfeto de hidrogênio e intensa atividade bacteriana, como os encontrados no campo Logatchev. Observa-se uma possível estabilização de Sb(V) por precipitação ou deposição como minerais de sulfeto (VINK, 1996); logo, não-reativo em solução. A presença de Sb(V) apenas seria esperada em

concentrações elevadas de oxihidróxidos de ferro e manganês, sob a superfície dos quais Sb(III) poderia se oxidar a Sb(V), com liberação de Sb(V) e Fe(II) em solução (BELZILE *et al.*, 2001).

Sabe-se que campos hidrotermais contêm elevada concentração de antimônio em rochas de sulfeto e depósitos (ZOTOV *et al.*, 2003). No entanto, o campo de pesquisa hidrotermal Logatchev não é fonte significativa do analito, pois apresenta características desfavoráveis à lixiviação de espécies das rochas basálticas (ou de caráter básico) para o fluido hidrotermal. Campos hidrotermais como Lau e Manus, no Oceano Pacífico, apresentam rochas ácidas em sua constituição, o que confere um aumento na concentração de elementos, como antimônio e arsênio, na água do mar em sua proximidade e fluidos hidrotermais. A concentração para tais elementos é, no mínimo, 10 vezes maior para estes campos do que para o campo Logatchev, mostrando que a presença de antimônio é controlada pela solubilidade de tais rochas em água do mar e pela interação fluido-rocha (DOUVILLE *et al.*, 1999).

No que diz respeito à análise da amostra de concentrado salino de hemodiálise, não evidenciou-se a presença de espécies de antimônio. No entanto, mesmo que uma baixa concentração do analito fosse encontrada, isto não implicaria em perigo à saúde dos pacientes, uma vez que faz-se a diluição de 3,6 L do concentrado salino de hemodiálise a 120 L com água tratada, ou seja, a contribuição de antimônio para os pacientes renais tornaria-se desprezível para a amostra investigada.

Como dito anteriormente, analisaram-se as amostras reais SW, HT e HD por ASV (antimônio total) e AdSV (Sb(III)). Em um segundo momento, adicionaram-se as mesmas de Sb(V) $0,20 \mu\text{g L}^{-1}$. Fez-se um ensaio de recuperação, sendo os valores obtidos na faixa de 98,5 a 103,5%, para todas as amostras reais investigadas, conforme a Tabela 12, descrita anteriormente.

Voltamogramas típicos de amostras reais, adicionadas de Sb(V) $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ e analisadas por ASV para determinação de antimônio total, podem ser observados na figura 26.

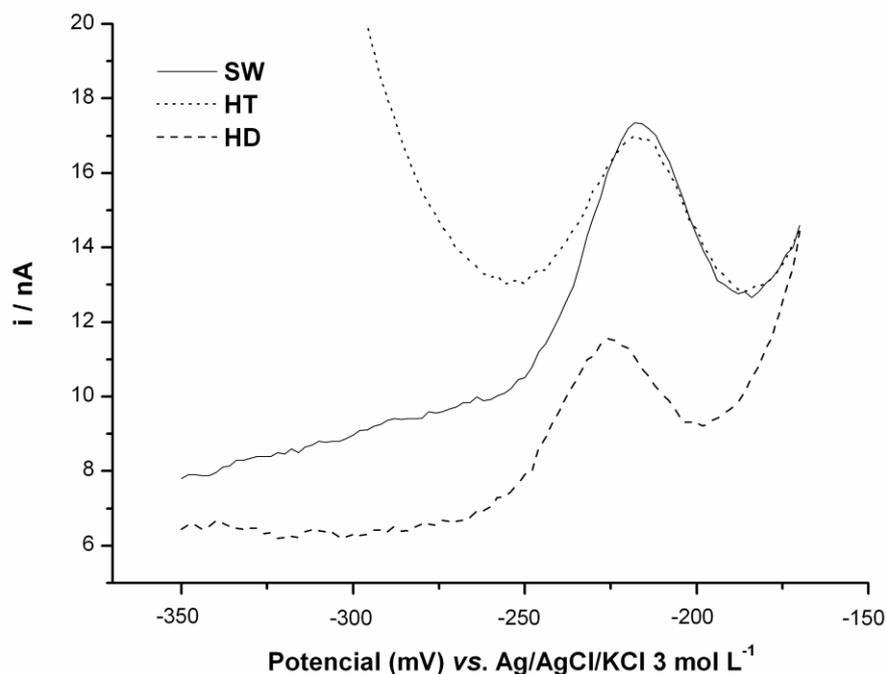


Figura 26 - Voltamogramas coletados por ASV para antimônio total. Adição de Sb(V) $0,20 \mu\text{g L}^{-1}$ a amostras reais. Solução de medida: 10 mL de amostra + HCl 5 mol L^{-1} HCl. Potencial de deposição: -400 mV . Tempo de deposição: 600 s. Amplitude de pulso: 25 mV (voltametria de pulso diferencial).

4.3 Determinação de cromo por voltametria adsortiva de redissolução

Em métodos voltamétricos adsortivos baseados na variação catódica dos potenciais na etapa de redissolução, a redução do complexo ocorre pela redução do íon metálico central, sendo esta corrente de redução proporcional à concentração do metal adsorvido na forma de complexo na superfície do eletrodo de trabalho; logo, à concentração de metal presente na solução em análise (HENZE & THOMAS, 2001).

As espécies Cr(VI) e Cr(III) sofrem reações de troca de carga reversíveis ou quase-reversíveis no eletrodo de trabalho de mercúrio, em soluções aquosas de DTPA. O Cr(III) presente em solução e aquele formado *in situ* na superfície do eletrodo (da redução de íons Cr(VI)) forma complexos com DTPA. Estes complexos Cr(III)-DTPA adsorvidos apresentam um pico analítico em torno de -1250 mV , como

resultado da redução de Cr(III) a Cr(II). A regeneração catalítica de Cr(III) devido à oxidação de Cr(II) por íons nitrato aumenta a sensibilidade do método (HENZE & THOMAS, 2001; KOROLCZUK *et al.*, 1976).

De fato, o emprego da voltametria baseada na adsorção de espécies na superfície do eletrodo de trabalho, seguido de uma reação catalítica homogênea é amplamente aceito como método de análise de elementos-traço (VAN DEN BERG & JACINTO, 1988; KOPANICA & STARA, 1973; KOPANICA & STARA, 1974; VEGA & VAN DEN BERG, 1994). No entanto, mudanças na composição da matriz em análise (como variações de força iônica) afetam mais drasticamente a magnitude da corrente catalítica em relação à corrente de difusão e devem ser considerados (HENZE & THOMAS, 2001).

A análise de especiação de cromo baseia-se nas diferentes propriedades de Cr(III) e Cr(VI). Cr(III) reage espontaneamente com DTPA. O complexo é transitório na superfície do eletrodo, formando um composto eletroquimicamente inativo em, aproximadamente, 40 minutos. As estruturas de ambos os compostos não são conhecidas. Estudos de espectrometria confirmaram que a formação do complexo Cr(III)-DTPA é dependente do tempo (GOLIMOWSKI *et al.*, 1985) e medidas voltamétricas demonstraram que a corrente de redução para o complexo desaparece gradualmente (BOBROWSKI *et al.*, 2004). Este comportamento pode estar relacionado (i) à formação de um complexo de segunda ordem (como Cr(III)-DTPA₂), que não se adsorve no eletrodo devido ao impedimento estérico (BOUSSEMART & VAN DEN BERG, 1992); (ii) à presença de esfera de coordenação apenas no primeiro complexo, seguido da perda parcial ou total desta na formação de um segundo complexo (BOUSSEMART & VAN DEN BERG, 1992); (iii) competição de espécies Cr(III) pelo ligante DTPA livre (em solução) ou adsorvido (na superfície do eletrodo), com gradual transferência do Cr(III) da superfície do eletrodo para a solução em análise, pela formação favorável de Cr(III)-DTPA.

A fim de sustentar a última afirmação, testou-se o método adsortivo em solução inicialmente contendo cromo apenas como Cr(VI). Neste estágio, a corrente manteve-se apenas pelo Cr(III) formado *in situ* pela redução do Cr(VI) adicionado. Através da adição de Cr(III) à célula voltamétrica, observou-se um aumento na corrente de redução. No entanto, este sinal reduziu-se gradualmente, retornando ao estágio inicial. Considerando-se que Cr(VI) não forma complexos com DTPA, Cr(VI) age somente como fonte de Cr(III) para a manutenção da corrente no eletrodo de

mercúrio modificado com DTPA. Então, o desaparecimento do sinal analítico pode ser interpretado como resultado de uma preferencial e gradual transferência do Cr(III) adicionado à célula do que o formado *in situ* pela redução de Cr(VI) ao DTPA presente na solução em análise.

A força iônica do meio, assim como sua combinação com a presença de DOM, desempenha papel importante nos processos que ocorrem na superfície do eletrodo de trabalho, uma vez que interações eletrostáticas de espécies carregadas são afetadas e, da mesma forma, as reações de competição entre moléculas do ligante e espécies metálicas em solução.

Desta forma, investigou-se a influência da composição da matriz, isto é, força iônica do meio e presença de DOM, no comportamento eletroquímico de espécies de cromo frente ao DTPA no HMDE.

A dependência do pico de redução para Cr(III)-DTPA e o pH do meio foi previamente descrita (BOUSSEMART & VAN DEN BERG, 1992; GOLIMOWSKI *et al.*, 1985), sendo que a resposta analítica é máxima em valores de pH entre 6,0 e 6,2. A influência do pH na formação de espécies em água deionizada (GOLIMOWSKI *et al.*, 1985), água do mar (BOUSSEMART & VAN DEN BERG, 1992) e águas naturais (LANZA & TADDIA, 1984) foi descrita previamente. De acordo com constantes de equilíbrio de desprotonação para DTPA (H_5Y), $pK_1=1,82$; $pK_2=2,66$; $pK_3=4,3$; $pK_4=8,59$ e $pK_5=10,55$ (CHALMERS & MASSON, 1978; MARTELL & SMITH, 1974), as espécies predominantes em pH em torno de 6,0 são H_2Y^{3-} e H_3Y^{2-} . A concentração de outras formas de DTPA não é significativa. Pode-se assumir que em pH 6,0, os complexos Cr(III)-DTPA são formados de acordo com as seguintes equações:



onde CrY^{2-} representa o complexo mais estável ($pK_{stb}=15,3$) (KRUMINA *et al.*, 1969).

Medidas voltamétricas indicam que a adsorção é fundamental na etapa de redução do complexo Cr(III)-DTPA, enquanto que a adição de íons nitrato afeta o processo catalítico (BOUSSEMART & VAN DEN BERG, 1992; GOLIMOWSKI *et al.*, 1985; SANDER *et al.*, 2002; SANDER *et al.*, 2003). Medidas por voltametria de corrente alternada e voltametria cíclica foram publicadas previamente (SANDER *et*

al., 2002; SANDER *et al.*, 2003) e demonstram o papel significativo da atividade na superfície do eletrodo de trabalho e imediações no correspondente sinal voltamétrico.

4.3.1 Efeito da composição salina na corrente de pico do analito

A força iônica apresentada pelas amostras investigadas abrange uma faixa ampla, principalmente devido a diferenças na concentração de íons cloreto. Observou-se uma dependência entre o deslocamento do potencial de redução para cromo e a força iônica do meio. Comparando os dados de AdSV para medidas em soluções-teste NS ($\mu=0,54 \text{ mol L}^{-1}$), SW ($\mu=1,25 \text{ mol L}^{-1}$), HT ($\mu=1,30 \text{ mol L}^{-1}$) e HD ($\mu=4,5 \text{ mol L}^{-1}$) em Cr(VI) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$, o potencial de redução para cromo se deslocou no sentido de potenciais mais positivos com o aumento da força iônica. Este deslocamento pode ser atribuído à diminuição do número de hidratação das espécies metálicas, como consequência da variação da força iônica (DE CARVALHO *et al.*, 2005; DURST & HUME, 1991).

Investigaram-se as melhores condições para a adsorção de Cr-DTPA no HMDE através da variação do potencial de deposição de -800 a -1500 mV , de acordo com a figura 27. O pico de redução para cromo aumenta significativamente de acordo com a variação do potencial de -900 a -1000 mV e, então, se mantém constante até -1200 mV . Em valores mais negativos que -1200 mV , a corrente de redução diminui. Observou-se comportamento semelhante em todos os meios investigados. Adotou-se o potencial de deposição de -1100 mV como valor ideal.

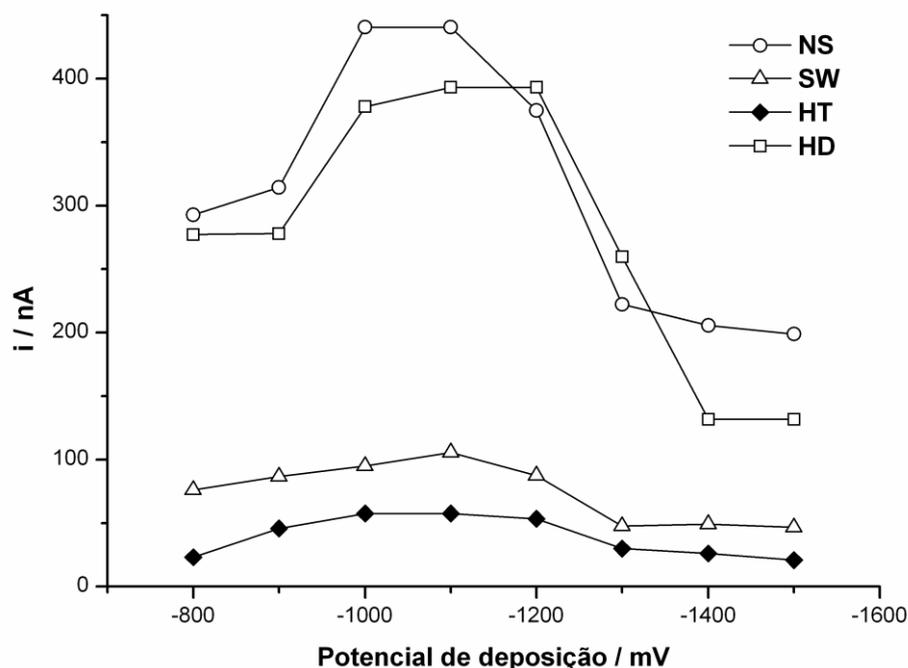


Figura 27 - Efeito do potencial de deposição na corrente de pico para Cr(VI) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste Cr(VI) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ + 2,5 mL eletrólito (DTPA $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, NaNO_3 $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ e CH_3COONa $0,2 \text{ mol L}^{-1}$). pH $6,2 \pm 0,1$. AdSV. Tempo de deposição: 10 s. Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial).

Na análise de elementos-traço, um parâmetro importante a ser investigado é a intensidade da corrente de pico para o analito. Sendo assim, avaliou-se a corrente de pico para cromo, levando-se em conta a força iônica do meio e a composição da solução em análise, uma vez que a corrente de pico em AdSV é afetada por modificações na camada de difusão, assim como por reações de competição pela superfície do HMDE (HENZE & THOMAS, 2001). A influência da composição da matriz na corrente de pico para Cr(VI) foi avaliada variando-se a amplitude de pulso para Cr(VI) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ na faixa de -2 a -50 mV , como mostra a figura 28. Devido à sensibilidade conferida, empregou-se uma amplitude de pulso de -50 mV em todos os testes seguintes.

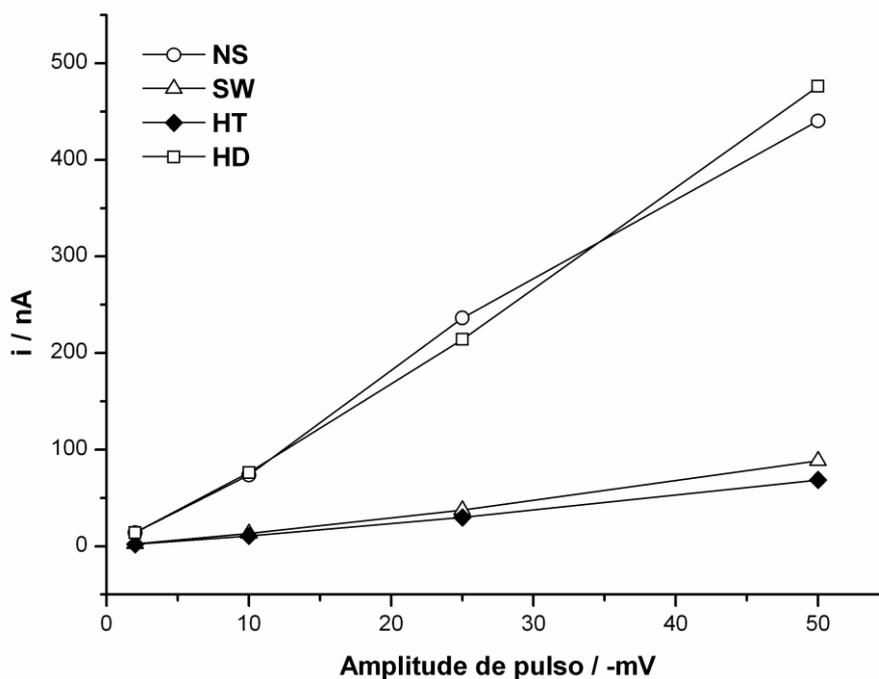


Figura 28 - Efeito da amplitude de pulso na corrente de pico para Cr(VI) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste Cr(VI) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ + 2,5 mL eletrólito (DTPA $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, NaNO_3 $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ e CH_3COONa $0,20 \text{ mol L}^{-1}$). pH $6,2 \pm 0,1$. AdSV. Pulso diferencial. Potencial de deposição: -1100 mV . Tempo de deposição: 0 s.

Avaliou-se a intensidade da corrente de pico empregando-se soluções-teste, de composição semelhante às amostras reais em termos de sais inorgânicos dissolvidos (tabela 2), adicionadas de Cr(VI) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$, pela variação do tempo de deposição do complexo e da velocidade de varredura dos potenciais na redissolução do analito. Investigou-se a influência da DOM pela adição de ácido húmico 10 mg L^{-1} às soluções-teste SW e HT.

Observaram-se os valores mais altos de corrente de redução para cromo no meio NS. Isto pode estar relacionado à uma menor competição de espécies pela superfície do eletrodo de mercúrio, favorecendo a adsorção do complexo Cr-DTPA. Observou-se um breve decaimento de sensibilidade com o aumento da concentração de íons cloreto, característica apresentada pelo meio HD, em comparação aos dados obtidos para o meio NS. Em contraste, obtiveram-se os menores valores de corrente de pico na análise das soluções-teste adicionadas de

ácido húmico, SW e HT, onde uma adsorção competitiva entre DTPA e compostos eletroquimicamente ativos ocorre. De acordo com Boussemart e colaborador (BOUSSEMARY & VAN DEN BERG, 1992), variações na concentração de magnésio igualmente afetam a corrente de pico para cromo, devido à competição entre cátions pelo agente complexante DTPA. De fato, as soluções-teste SW e HT apresentam as mais elevadas concentrações de magnésio entre os meios investigados (Tabela 2). Complementarmente, as constantes de estabilidade para complexos de magnésio e DTPA são de maior valor ($\log K=5,84$ para Mg-DTPAH; $\log K=9,3$ para Mg-DTPA) do que a apresentada pelos complexos de cromo ($\log K=3,67$ para Cr-DTPAH₂) (IUPAC, 1979).

Avaliou-se a influência do tempo de deposição do complexo Cr-DTPA na corrente de pico para cromo variando-se este parâmetro entre 0 a 150 s em HMDE (figura 29). Para o meio de menor força iônica (NS, $\mu=0,54 \text{ mol L}^{-1}$), a corrente de pico aumentou discretamente com a variação do tempo de deposição até 50 s e, mais intensamente, entre 80 e 150 s. No entanto, com o aumento da concentração de íons cloreto apresentado pelos meios SW, HT e HD, e a presença de ácido húmico em SW e HT, observou-se um decréscimo na corrente de redução devido à competição de cátions e compostos eletroquimicamente ativos pela superfície do eletrodo. Pode-se esperar uma saturação do eletrodo de mercúrio em tempos mais curtos de deposição nestes casos, em comparação ao meio NS. Este comportamento confere com o modelo da ocorrência de processos de natureza eletrostática na superfície do eletrodo de trabalho.

Neste trabalho, empregou-se um tempo de deposição de 20 s para a determinação de cromo na faixa de concentração de $0,2-1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para todos os meios investigados, devido à alta sensibilidade conferida ao método pela combinação entre corrente catalítica e processo adsorptivo enquanto que, para a faixa $1,0-120,0 \mu\text{g L}^{-1}$ não se fez necessário um período de deposição.

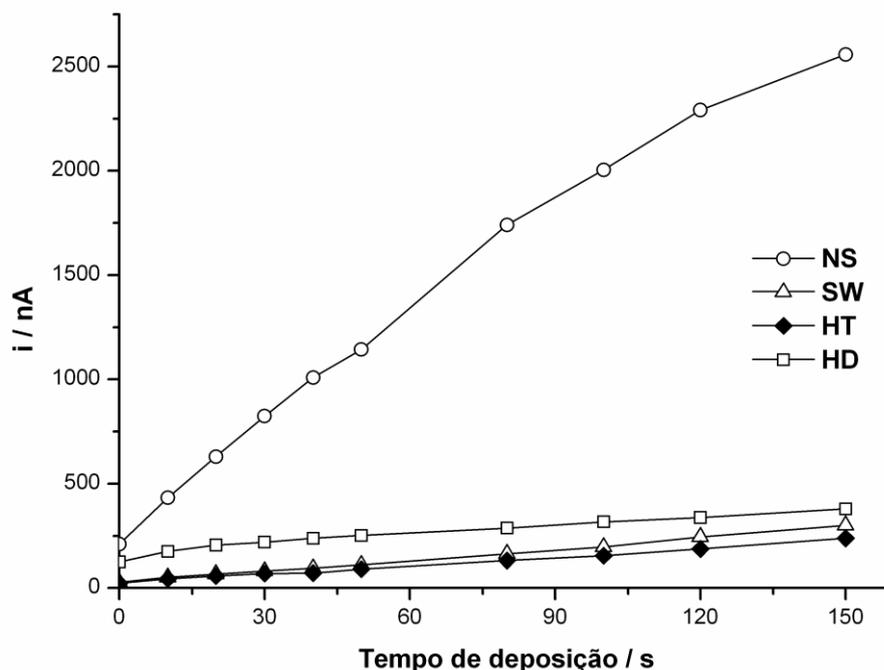


Figura 29 - Efeito do tempo de deposição na corrente de pico para Cr(VI) $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste Cr(VI) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ + 2,5 mL eletrólito (DTPA $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, NaNO_3 $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ e CH_3COONa $0,20 \text{ mol L}^{-1}$). pH $6,2 \pm 0,1$. AdSV. Potencial de deposição: -1100 mV . Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial).

Em outro momento, determinou-se a adsorção do complexo Cr-DTPA como função da varredura dos potenciais (v) na redissolução do analito. Geralmente, a corrente de redução para compostos adsorvidos na superfície do eletrodo aumenta proporcionalmente com o aumento da velocidade de varredura, pois um valor constante de material adsorvido é reduzido em um curto espaço de tempo (HENZE & THOMAS, 2001). Analisando-se o gráfico da corrente de redução de cromo (i) como função da velocidade de varredura (figura 30), este comportamento linear não é observado, o que seria esperado de um processo controlado puramente por difusão. Porém, sabe-se que o método voltamétrico empregado para determinação de cromo alia a adsorção do complexo Cr-DTPA à ação catalítica/oxidante de íons nitrato configurando-se, portanto, como um sistema catalítico. Sendo assim, espera-se que a eficiência da reoxidação de íons Cr(II) a Cr(III) diminua em altos valores de velocidade de varredura, pois uma ineficiente interação entre íons nitrato e espécies

Cr(II) pode ocorrer. Observando-se a figura 30, percebe-se que este comportamento ocorre para as soluções-teste NS e HD – onde não há adição de matéria orgânica, de acordo com a natureza catalítica do processo.

Apesar de um discreto aumento da corrente de redução mostrar-se evidente com o aumento da velocidade de varredura em soluções-teste SW e HT, o comportamento também não é linear. De fato, em varreduras mais rápidas, o processo catalítico que ocorre na superfície do eletrodo é menos afetado pela presença de DOM, como em SW e HT, como previamente descrito em outros sistemas catalíticos em meio salino (LANGE & VAN DEN BERG, 2000).

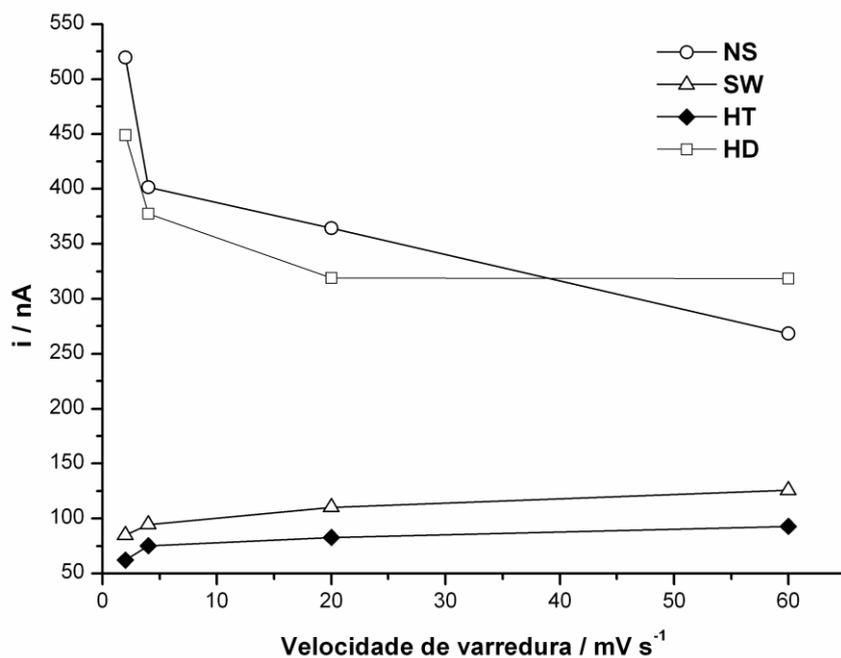


Figura 30 - Efeito da velocidade de varredura na corrente de pico para Cr(VI) 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste Cr(VI) 10,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ + 2,5 mL eletrólito (DTPA 0,05 mol L⁻¹, NaNO₃ 2,5 mol L⁻¹ e CH₃COONa 0,20 mol L⁻¹). pH 6,2±0,1. AdSV. Potencial de deposição: -1000 mV. Tempo de deposição: 0 s. Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial).

A dependência entre a razão da corrente de redução pela raiz quadrada da velocidade de varredura ($i \times v^{-1/2}$) é utilizada como diagnóstico para sistemas catalíticos (LANGE & VAN DEN BERG, 2000; VAN DEN BERG & JACINTO, 1988; VEGA & VAN DEN BERG, 1994). No presente trabalho, constatou-se que o comportamento apresentado por todos os meios investigados é típico de um sistema catalítico, de acordo com a figura 31, como previamente descrito por vários autores para outros elementos (VAN DEN BERG & JACINTO, 1988; LANGE & VAN DEN BERG, 2000; VEGA & VAN DEN BERG, 1994). Em varreduras mais rápidas, a corrente de redução diminui, devido à lentidão no processo catalítico na superfície do eletrodo. No entanto, em baixos valores de varredura, uma maior quantidade de íons nitrato difunde à superfície do eletrodo de trabalho, reoxidando Cr(II) e gerando correntes de pico de maior intensidade do que aquela esperada apenas da redução de Cr(III). Observou-se boa sensibilidade em velocidade de varredura de 4 mV s^{-1} , sendo este valor empregado nos testes seguintes.

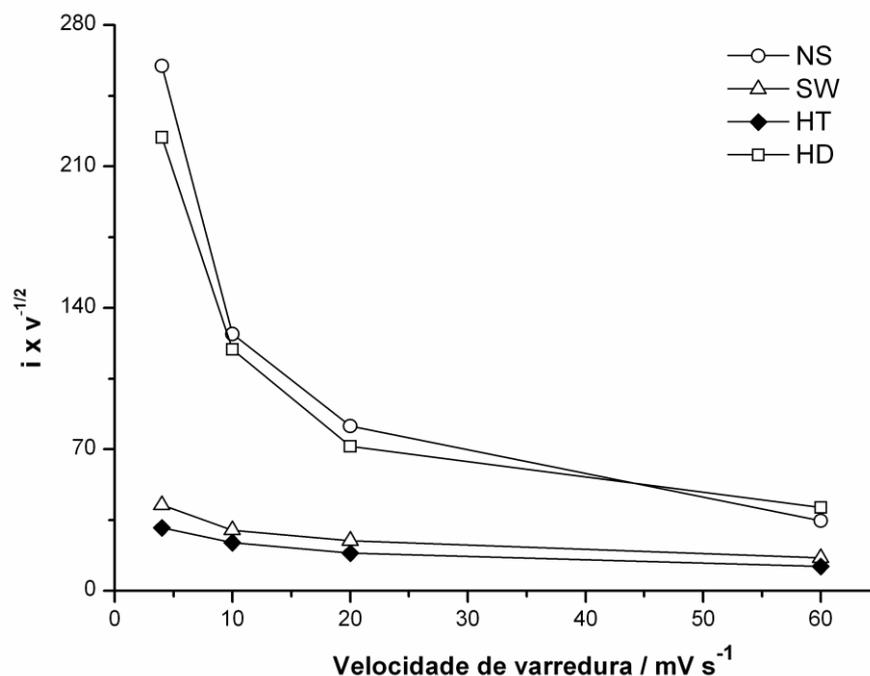


Figura 31 - Diagnóstico para sistemas catalíticos. Efeito da velocidade de varredura na razão entre a corrente de pico para Cr(VI) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e a raiz quadrada da velocidade de varredura. Solução de medida: 10 mL solução-teste Cr(VI) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ + 2,5 mL eletrólito (DTPA $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, NaNO_3 $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ e CH_3COONa $0,20 \text{ mol L}^{-1}$). pH $6,2 \pm 0,1$. AdSV. Potencial de deposição: -1100 mV . Tempo de deposição: 0 s. Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial).

4.3.2 Faixa linear de trabalho e características analíticas

Observaram-se respostas lineares para corrente de redução na faixa Cr(VI) $0,20$ a $120,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Para concentrações até $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$, fez-se necessário o emprego de um tempo de deposição de 20 s, enquanto que, para a faixa $1,0$ a $120,0 \mu\text{g L}^{-1}$, não empregou-se tempo de deposição. Obtiveram-se coeficientes de correlação adequados para todos os meios investigados ($r^2 \geq 0,990$) e as seguintes equações por análise de regressão, conforme a Tabela 13, onde x é concentração em $\mu\text{g L}^{-1}$ e y é corrente em nA.

Tabela 13 - Análise de regressão para cromo pelo método AdSV.

Amostra	Faixa de trabalho ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Equação
Meio não-salino	0,2-1,0	$y = 108,045x + 1,609$
	1,0-120,0	$y = 8,3233x + 59,577$
Água do mar	0,2-1,0	$y = 11,0365x + 2,8348$
	1,0-120,0	$y = 4,8634x + 13,205$
Fluido hidrotermal	0,2-1,0	$y = 37,171x + 3,5252$
	1,0-120,0	$y = 7,6553x + 15,54$
Concentrado salino de hemodiálise	0,2-1,0	$y = 122,545x + 12,679$
	1,0-120,0	$y = 14,558x - 1,5166$

De acordo com as equações apresentadas na Tabela 13, SW e HT apresentam menor sensibilidade do que as soluções-teste NS e HD. Isto está de acordo com trabalho publicado por Boussemart e colaboradores (BOUSSEMART & VAN DEN BERG, 1992), no qual este comportamento foi evidenciado para amostras de água do mar em comparação à água deionizada. A maior concentração de íons magnésio apresentada pelas soluções-teste SW e HT (Tabela 2) gera uma maior competição de cátions pela superfície do eletrodo de trabalho, ocasionando uma menor sensibilidade e, ainda, complexos Mg-DTPA são mais estáveis do que complexos Cr-DTPA, como descrito anteriormente.

Dois conjuntos de curvas de calibração, conforme as figuras 32 e 33, puderam ser construídos para AdSV, dependendo do nível de concentração de cromo nas amostras.

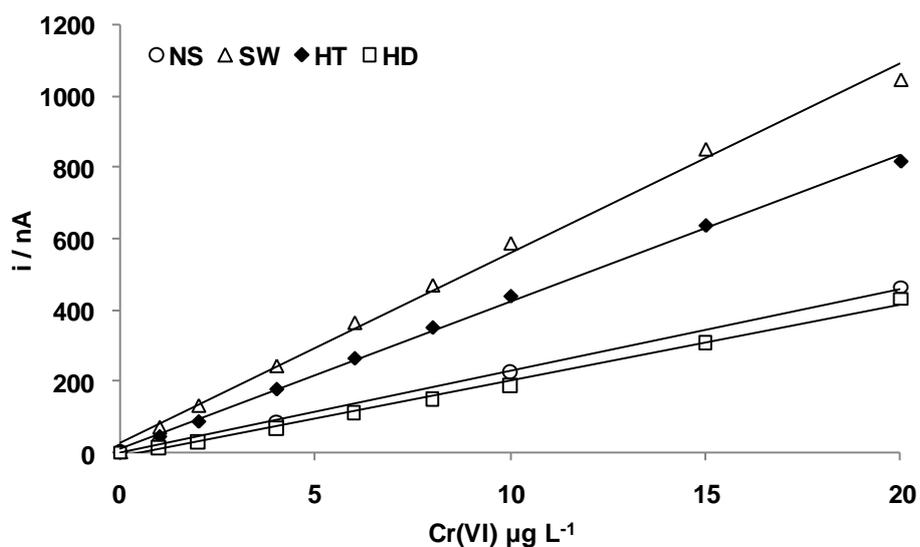


Figura 32 - Curvas de calibração para a faixa Cr(VI) 1,0 a 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Solução de medida: 10 mL solução-teste + 2,5 mL eletrólito (DTPA 0,05 mol L^{-1} , NaNO_3 2,5 mol L^{-1} e CH_3COONa 0,20 mol L^{-1}). pH 6,2 \pm 0,1. AdSV. Tempo de deposição: 20 s. Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial).

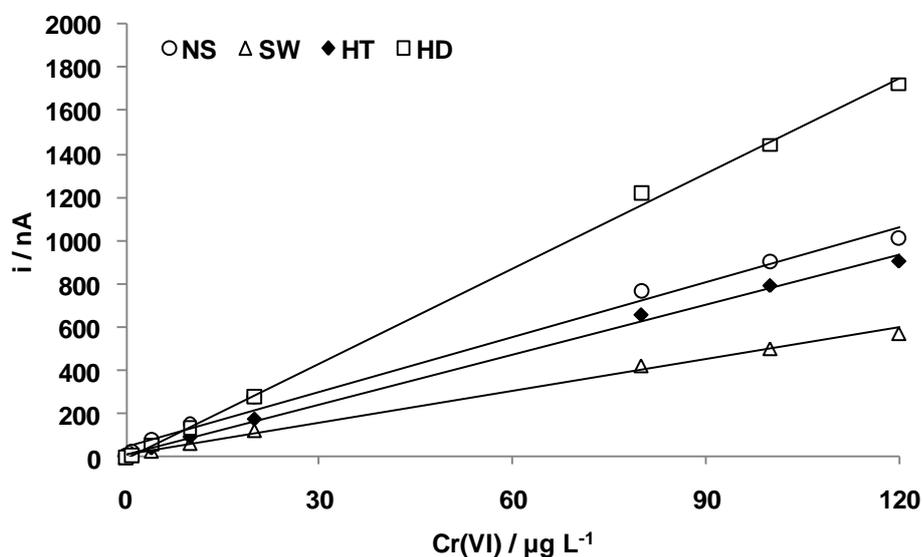


Figura 33 - Curvas de calibração para a faixa Cr(VI) 1,0 a 120,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cr(VI). Solução de medida: 10 mL solução-teste + 2,5 mL eletrólito (DTPA 0,05 mol L^{-1} , NaNO_3 2,5 mol L^{-1} e CH_3COONa 0,20 mol L^{-1}). pH 6,2 \pm 0,1. AdSV. Tempo de deposição: 0 s. Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial).

Nas figuras 34 e 35, seguem os voltamogramas coletados por AdSV para a faixa de 1,0 a 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cr(VI), para soluções-teste em meio não-salino e concentrado salino de hemodiálise, respectivamente.

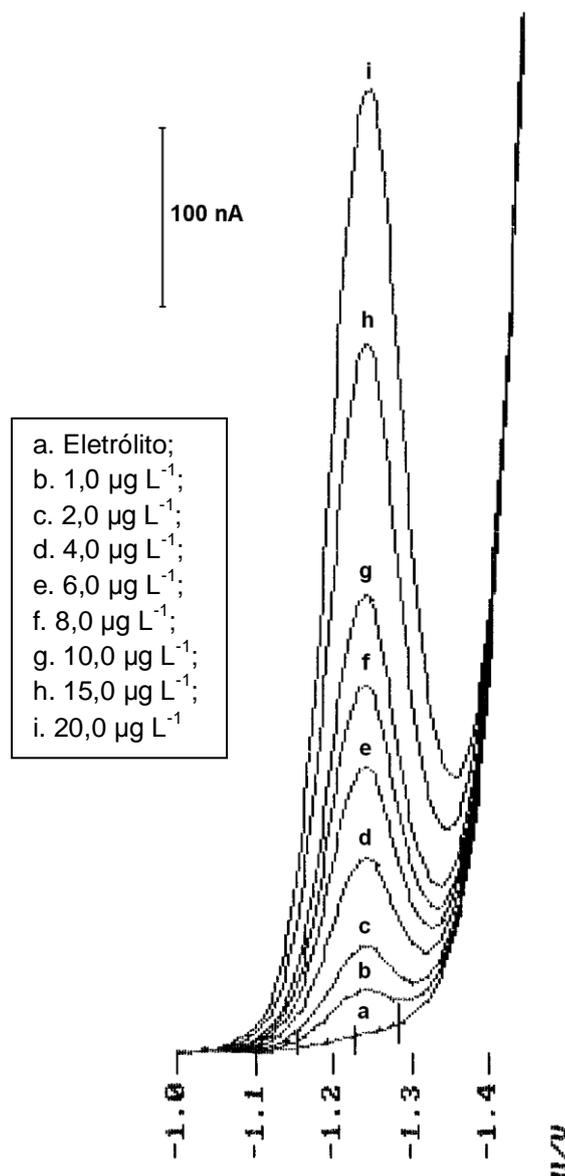


Figura 34 - Voltamogramas coletados por AdSV para a faixa 1,0 a 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ Cr(VI). Solução-teste. Meio não-salino. Solução de medida: 10 mL solução-teste + 2,5 mL eletrólito (DTPA 0,05 mol L^{-1} , NaNO_3 2,5 mol L^{-1} e CH_3COONa 0,20 mol L^{-1}). pH 6,2 \pm 0,1. AdSV. Potencial de deposição: -1100 mV. Tempo de deposição: 0 s. Amplitude de pulso: -50 mV (pulso diferencial).

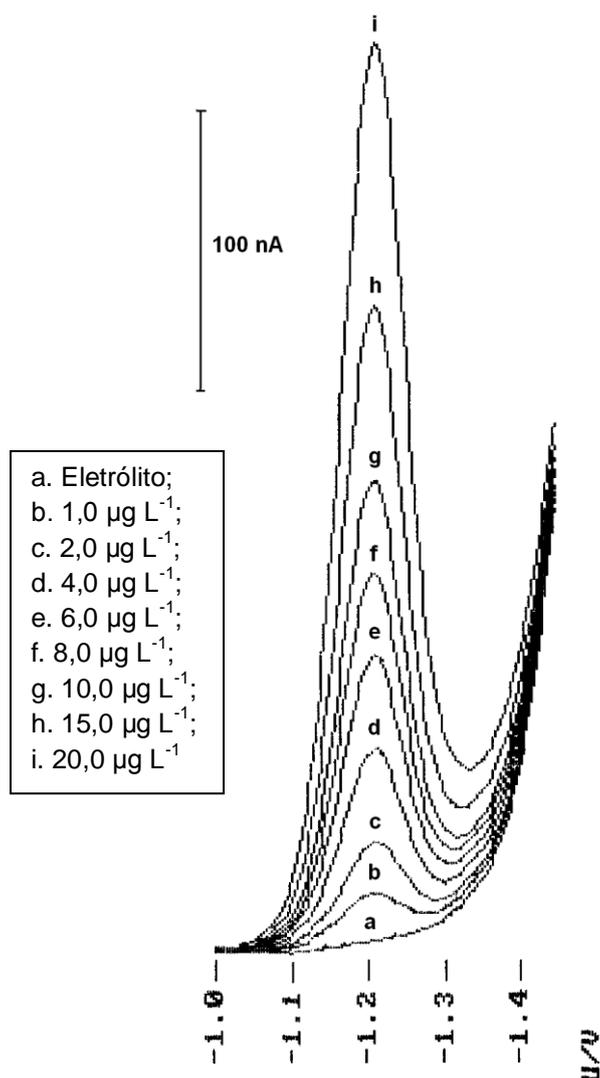


Figura 35 - Voltamogramas coletados por AdSV para a faixa Cr(VI) 1 a 20 µg L⁻¹. Solução-teste. Concentrado salino de hemodiálise. Solução de medida: 10 mL solução-teste + 2,5 mL eletrólito (DTPA 0,05 mol L⁻¹, NaNO₃ 2,5 mol L⁻¹ e CH₃COONa 0,20 mol L⁻¹). pH 6,2±0,1. AdSV. Potencial de deposição: -1100 mV. Tempo de deposição: 0 s. Amplitude de pulso: -50 mV (pulso diferencial).

Calculou-se o desvio padrão relativo (RSD) como 1,71% em cinco medidas independentes para a quantificação de Cr(VI) 0,20 µg L⁻¹ (20 s deposição). Estimou-se o limite de detecção (LOD) como 14,0 ng L⁻¹ (20 s deposição) considerando-se a condição ($3\sigma \pm B$), onde σ é o desvio padrão ($n=10$) da corrente de fundo (B) em -1250 mV.

Este valor de LOD é adequado para todas as amostras investigadas, uma vez que a concentração total de cromo é esperada como sendo entre 0,2 e 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ para água do mar (SANDER & KOSCHINSKY, 2000) e até 14,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para água de hemodiálise (BRASIL, 2004). Para campos hidrotermais, já foram relatados valores para perfil em coluna d'água de até 0,77 $\mu\text{g L}^{-1}$ (cromo total dissolvido), enquanto que para fluidos hidrotermais uma concentração de cromo total dissolvido de até 2,51 $\mu\text{g L}^{-1}$ (SANDER & KOSCHINSKY, 2000).

4.3.3 Análise de especiação de cromo em soluções-teste

Realizaram-se as determinações de espécies de cromo baseando-se no comportamento diferenciado de Cr(III) e Cr(VI) frente ao eletrodo de trabalho de mercúrio, previamente descrito.

Como anteriormente descrito, a determinação de Cr(III) pode ser realizada após o decaimento da contribuição do sinal analítico para Cr(III). Testes realizados na presença de Cr(III) 15,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, empregando-se tempos de reação de 0; 5; 10; 20; 30 e 40 min após a adição de eletrólito DTPA à célula voltamétrica, foram realizados afim de se comprovar o decaimento do sinal analítico para Cr(III). De acordo com a figura 36, após um tempo reacional de 40 minutos, a contribuição da espécie Cr(III) para o sinal analítico é praticamente nula. Para SW, observa-se que em 20 minutos a contribuição do sinal analítico para Cr(III) já é, praticamente, nula.

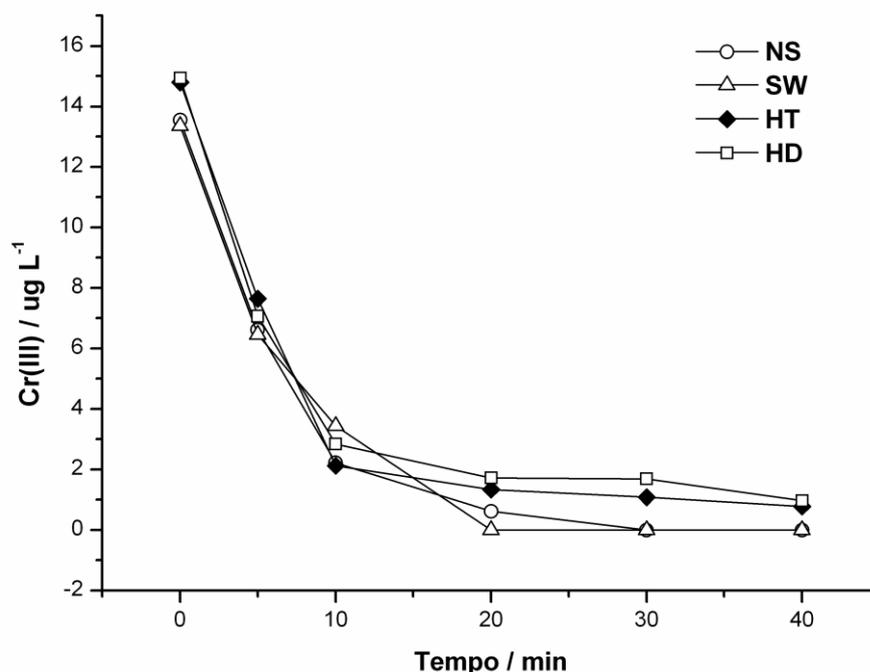


Figura 36 - Decaimento do sinal de Cr(III)-DTPA em função do tempo. Medidas em $t=0$; 5; 10; 20; 30 e 40 min após adição de eletrólito DTPA à célula voltamétrica. Solução de medida: 10 mL solução-teste Cr(III) $15 \mu\text{g L}^{-1}$ + 2,5 mL eletrólito (DTPA $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, NaNO_3 $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ e CH_3COONa $0,2 \text{ mol L}^{-1}$). Potencial de deposição: -1100 mV . Tempo de deposição: 0 s. Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial).

Para a determinação de cromo total reativo, deve-se adicionar o complexante DTPA imediatamente no início da medida voltamétrica, quando ambas as espécies Cr(III) e Cr(VI) contribuem para a corrente de redução.

Desta forma, Cr(VI) pode ser diferenciado de Cr(III) após um tempo reacional de, aproximadamente, 40 minutos, após o qual não se observa a contribuição da espécie Cr(III) para a corrente de redução, e apenas Cr(VI) é responsável pela manutenção do sinal analítico. Para tanto, DTPA deve ser adicionado à solução em análise com 40 minutos de antecedência à medida voltamétrica e a célula, deixada em repouso.

O valor obtido para concentração de Cr(VI) deve ser deduzido do valor encontrado para cromo total e, então, obtém-se a concentração de Cr(III) presente na amostra em análise. Em ensaio de recuperação, de acordo com a Tabela 14,

obtiveram-se valores entre 93,5 e 101,5% para determinação de cromo total em soluções-teste adicionadas de ambas as espécies do analito (Cr(VI) 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e Cr(III) 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$).

Tabela 14 - Teste de recuperação de acordo com o decaimento da contribuição do sinal analítico para Cr(III).

Decaimento do sinal analítico (min)	Cr(III) adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cr(VI) adicionado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Cr total ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Concentrado salino de hemodiálise				
0	5,0	5,0	10,0	101,5
40	5,0	5,0	5,0	111,5
0	10,0	10,0	20,0	97,5
40	10,0	10,0	10,0	89,45
0	5,0	10,0	15,0	102,6
40	5,0	10,0	10,0	81,25
0	10,0	5,0	15,0	93,65
40	10,0	5,0	5,0	123,6
0	2,0	8,0	10,0	120,2
40	2,0	8,0	8,0	101,1
Água do mar				
0	5,0	5,0	10,0	96,8
40	5,0	5,0	5,0	104,7
0	10,0	10,0	20,0	96,2
40	10,0	10,0	10,0	104,7
0	5,0	10,0	15,0	91,55
40	5,0	10,0	10,0	101,2
0	10,0	5,0	15,0	95,95
40	10,0	5,0	5,0	107,1
0	2,0	8,0	10,0	120,4
40	2,0	8,0	8,0	115,1
Fluido hidrotermal				
0	5,0	5,0	10,0	93,5
40	5,0	5,0	5,0	106,1
0	10,0	10,0	20,0	125,0
40	10,0	10,0	10,0	97,0

Após um tempo reacional de 40 minutos, realizaram-se medidas de Cr(VI) em soluções-teste, sendo encontrados valores entre 104,7 e 111,5% (para Cr(VI) 5,0 μg

L⁻¹), de acordo com a Tabela 14. Também em misturas variadas de ambas as espécies, observaram-se valores satisfatórios de recuperação.

Deduziram-se as concentrações de Cr(VI) dos valores obtidos para cromo total e obtiveram-se as concentrações de Cr(III), alcançando-se a análise de especiação de cromo em soluções-teste.

4.3.4 Interferentes

Investigou-se a interferência de elementos-traço pela adição de potenciais interferentes às soluções-teste, sendo estes contaminantes ou constituintes das amostras reais. A influência de Zn(II), Pb(II), Cd(II), Cu(II), Fe(II)/(III), Mn(II), Al(III), Cr(VI), Sb(III), Se(IV), Te(IV), As(III) e S²⁻ até uma concentração de 1,0 mg L⁻¹ é desprezível. No entanto, variações na concentração de Ca(II) e Mg(II) implicaram em um decréscimo na intensidade do sinal analítico para cromo, indicando competição pelo complexante DTPA.

4.3.5 Análise de especiação de cromo em amostras reais

Aplicou-se o método otimizado a amostras ambientais de água do mar e fluido hidrotermal, assim como à amostra de concentrado salino de hemodiálise. Quantificaram-se ambas as espécies Cr(III) e Cr(VI) nas amostras reais, no nível µg L⁻¹, de forma que a análise de especiação foi alcançada com sucesso em meios de baixa e alta força iônica, levando-se em consideração a composição da matriz.

De acordo com estudos previamente publicados, Cr(VI) é a espécie predominante em águas oceânicas (na presença de O₂) (VAN DEN BERG *et al.*, 1994; BOUSSEMART & VAN DEN BERG, 1992; CRANSTON & MURRAY, 1978; GOLIMOWSKI *et al.*, 1985), o que também foi observado neste trabalho, como pode ser observado na Tabela 15.

Tabela 15 - Ensaio de recuperação para cromo em amostras reais por AdSV.

Amostra	Cr(VI) ($\mu\text{g L}^{-1}$) adicionado	Cr tot ($\mu\text{g L}^{-1}$) determinado	Cr(VI) ($\mu\text{g L}^{-1}$) determinado	Recuperação (%)
HD	-	0,163 \pm 0,012	0,103 \pm 0,011	-
	0,20		0,294 \pm 0,015	97,03
HT	-	0,417 \pm 0,011	0,095 \pm 0,012	-
	0,20		0,330 \pm 0,010	111,86
SW	-	0,431 \pm 0,013	0,257 \pm 0,015	-
	0,20		0,455 \pm 0,014	99,56

SW: água do mar; HT: fluido hidrotermal; HD: concentrado salino de hemodiálise. $n=3$.

Apesar de Cr(III) apresentar-se como espécie menos estável que Cr(VI) em águas oceânicas (na presença de O_2), encontrou-se valor de concentração para Cr(III) mais elevado do que a predição teórica para a razão Cr(III)/(VI), comportamento semelhante ao relatado na literatura (SCHULZE *et al.*, 1987; MURRAY *et al.*, 1983).

No entanto, quantificou-se alto valor de espécies Cr(III) em relação às espécies Cr(VI) na amostra de fluido hidrotermal, característica de fluidos com caráter ácido e redutor, com elevada concentração de sulfeto de hidrogênio e intensa atividade bacteriana, como os encontrados no campo Logatchev. Observa-se a estabilização de Cr(III) por complexação a aminoácidos, sendo este solubilizado e não disponível para co-precipitação com óxidos de ferro, assim como pela cinética lenta de conversão de Cr(III) a Cr(VI) (SANDER & KOSCHINSKY, 2000). Sabe-se que campos hidrotermais são fontes significativas de cromo à redondeza como a espécie relativamente estável Cr(III), concluindo-se que as condições redox apresentadas pelo meio influenciam diretamente a biodisponibilidade e a toxicidade das espécies ali existentes.

Com respeito à análise da amostra de concentrado salino de hemodiálise, a presença de cromo pode atuar como fonte de contaminação a pacientes renais crônicos debilitados. Porém, uma vez que faz-se a diluição de 3,6 L do concentrado

salino de hemodiálise a 120 L com água tratada, a contribuição de cromo para os pacientes renais torna-se desprezível para a amostra investigada.

Analisaram-se também amostras reais adicionadas de Cr(VI) $0,20 \mu\text{g L}^{-1}$ (20 s deposição), sendo que valores de recuperação entre 97,03 e 111,86% foram encontrados para todos os meios, como mostra a tabela 15. Os voltamogramas coletados por AdSV, relativos às amostras reais adicionadas de Cr(VI) $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$, estão representados na figura 37. A diminuição da sensibilidade para as amostras SW e HT, em relação à HD, fica aqui evidenciada.

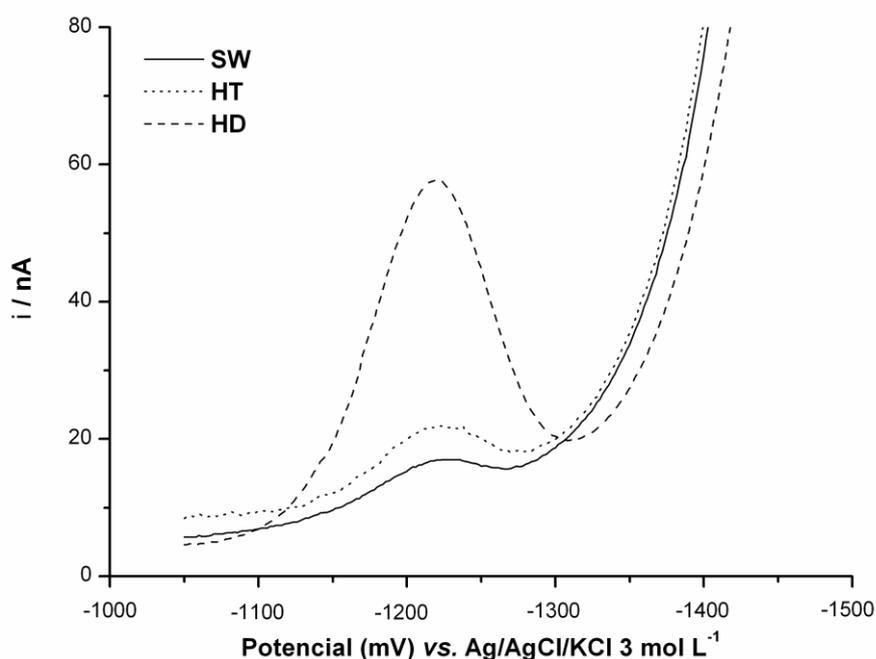


Figura 37 - Voltamogramas coletados por AdSV para adição de Cr(VI) $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ a amostras reais. Solução de medida: 10 mL amostra real + 2,5 mL eletrólito (DTPA $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, NaNO_3 $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ e CH_3COONa $0,2 \text{ mol L}^{-1}$). Potencial de deposição: -1100 mV . Tempo de deposição: 20 s. Amplitude de pulso: -50 mV (voltametria de pulso diferencial).

Adicionalmente, analisou-se uma solução multielementar (NIST) contendo, entre os elementos-traço, Cr $0,50 \mu\text{g L}^{-1}$, para a qual obteve-se recuperação de 100,36%. Evidenciou-se a exatidão do método AdSV otimizado pela análise da

amostra certificada de água do mar NASS-5 (água do mar coletada no oceano Atlântico Norte, ao sul de Halifax, armazenada em frascos de polietileno; National Research Council - NRC, Canadá), para a qual a concentração de cromo total é certificada em $110 \pm 15 \text{ ng L}^{-1}$. Através do método AdSV otimizado neste trabalho, estimou-se a concentração de cromo como $112 \pm 4 \text{ ng L}^{-1}$ ($n=3$) (40 s deposição).

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A determinação direta de espécies químicas em matrizes salinas, como concentrados salinos de hemodiálise e fluidos hidrotermais, é problemática pela maioria dos métodos analíticos, devido à alta concentração salina destas soluções. Neste sentido, o emprego de métodos eletroquímicos de análise, como a voltametria de redissolução, mostrou-se como alternativa eficiente em estudos nestas matrizes. Para tanto, a voltametria de redissolução é única no que diz respeito à análise de especiação, por sua sensibilidade às baixas concentrações dos íons metálicos e às diferentes formas químicas dos mesmos em solução.

Se por um lado concentrados salinos de hemodiálise devem ser avaliados quanto à presença de espécies químicas tóxicas capazes de atravessar as membranas dos dialisadores por outro, o conhecimento da especiação química em fluidos hidrotermais é de fundamental importância para a compreensão dos fenômenos geoquímicos e biológicos em regiões oceânicas hidrotermais.

De acordo com a proposta do presente trabalho, ou seja, o estudo da influência da composição da matriz (i.e., força iônica e presença de compostos orgânicos eletroativos) no comportamento voltamétrico de espécies químicas de selênio, cromo e antimônio, de relevância clínica e ambiental, aplicaram-se diferentes metodologias a fim de se realizar a análise de especiação destes analitos em amostras de água do mar, concentrado salino de hemodiálise e fluido hidrotermal.

Empregou-se a voltametria de redissolução catódica na análise de especiação de Se(IV)/(VI) pela co-eletrólise de Cu_2Se na superfície do HMDE (em HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Otimizaram-se parâmetros analíticos objetivando-se o estudo da influência da composição da matriz na intensidade da corrente de pico para o analito. Observaram-se respostas lineares de corrente para a faixa Se(IV) $1,0$ a $100,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, em dois níveis de concentração: $1,0$ a $20,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (60 s deposição) e $20,0$ a $100,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (10 s deposição). Empregou-se uma etapa complementar de pré-tratamento das amostras pela aplicação da irradiação UV na redução fotolítica das

espécies Se(VI), não-eletoativas, assim como na degradação da matéria orgânica dissolvida presente nas amostras ambientais água do mar e fluido hidrotermal. Através de um intervalo de irradiação de 60 minutos ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), observou-se a completa degradação da matéria orgânica, o que também garantiu a conversão de Se(VI) à espécie Se(IV), eletroativa. Observou-se a eficiência da metodologia otimizada pela análise de especiação de selênio nas diferentes matrizes investigadas, e confirmou-se a exatidão do método pela análise do material de referência certificado de fígado bovino (NIST 15776, $0,73 \mu\text{g g}^{-1}$ Se), para o qual a recuperação foi de 94,52% (60 s deposição).

Investigou-se a análise de especiação de cromo pela voltametria adsortiva de redissolução, através do acúmulo de complexos do elemento com DTPA no HMDE, aliado a um passo catalítico pela ação de íons nitrato. Uma vez que a magnitude da corrente catalítica é mais suscetível à composição da matriz em análise do que a corrente de difusão, avaliou-se o efeito da força iônica e da presença de matéria orgânica dissolvida na intensidade da corrente de redução para cromo. A alta sensibilidade do método originou-se da combinação entre a adsorção de complexos Cr-DTPA e a reoxidação de Cr(II) a Cr(III) na superfície do eletrodo de trabalho. Descreveu-se a aplicação do sistema catalítico Cr-DTPA-nitrato à análise de especiação de cromo em matrizes de baixa e alta força iônica, água do mar, fluido hidrotermal e concentrado salino de hemodiálise. Avaliou-se a exatidão do método pela análise de amostra certificada de água do mar (NASS-5, NRC), para qual a concentração de cromo está certificada em $110 \pm 15 \text{ ng L}^{-1}$. Através da metodologia otimizada no presente trabalho, estimou-se a concentração de cromo como $112 \pm 4 \text{ ng L}^{-1}$ ($n=3$) (40 s deposição).

Empregou-se a combinação de voltametria adsortiva de redissolução, através do acúmulo de complexos de Sb(III) com ácido cloranílico no HMDE, aliada à voltametria de redissolução anódica, para a determinação de antimônio total, na análise de especiação de antimônio. Avaliou-se o efeito da força iônica e da presença de alta concentração de íons cloreto frente à deposição do elemento como amálgama ou à adsorção como complexo. A formação de complexos entre o analito e íons cloreto mostrou-se influente à magnitude da corrente de oxidação para antimônio. Descreveu-se a aplicação da combinação de duas técnicas voltamétricas à análise de especiação de antimônio em matrizes de baixa e alta força iônica, água do mar, fluido hidrotermal e concentrado salino de hemodiálise. Fez-se a análise de

especação em amostras reais, onde evidenciou-se a presença majoritária de espécies Sb(III) em fluido hidrotermal, meio redutor, enquanto que, em água do mar de superfície, evidenciou-se Sb(V) como a espécie em maior concentração.

Comparando-se as metodologias otimizadas para a análise de especificação de selênio, na qual empregou-se a adsorção de complexos aliada à co-eletrólise com íons cobre, ao sistema catalítico Cr-DTPA-nitrato, e à combinação dos métodos adsorptivo e anódico para antimônio, observaram-se as seguintes características:

- Dependência entre a composição da matriz em estudo e os parâmetros voltamétricos potencial de redução/oxidação, tempo de deposição e velocidade de varredura, observada pela influência à intensidade da corrente de redução/oxidação para os analitos;
- Deslocamento do potencial de redução no sentido anódico (ou a valores mais positivos) dos potenciais em meios salinos para cromo, selênio e Sb(III), em comparação ao meio não-salino, devido à diminuição do número de hidratação das espécies metálicas, como consequência da variação da força iônica e deslocamento catódico para antimônio, em amálgama, pela formação de complexos de íons cloreto e espécies do analito;
- Dependência entre a força iônica do meio e a intensidade da corrente de redução para selênio, frente à influência majoritária da presença de matéria orgânica dissolvida e da concentração de íons magnésio no sinal analítico para cromo; influência majoritária da concentração elevada de íons cloreto para antimônio por ASV;
- Ocorrência de um processo predominantemente de caráter eletrostático na adsorção de Cu_2Se na superfície do eletrodo de trabalho, assim como para Sb(III), frente à influência predominante da corrente catalítica em detrimento da corrente de difusão na análise de especificação de cromo;
- Aumento da sensibilidade do método voltamétrico pelo emprego do sistema catalítico Cr-DTPA-nitrato em comparação aos métodos adsorptivos para selênio e cromo, e ao método anódico para antimônio total.

6 REFERÊNCIAS

ACHTERBERG, E.P.; VAN DEN BERG, C.M. In-line ultraviolet-digestion of natural water samples for trace metal determination using an automated voltammetric system. **Anal. Chim. Acta**, v. 291, p. 213, 1994.

ACHTERBERG, E.P.; VAN DEN BERG, C.M. Chemical speciation of chromium and nickel in the western Mediterranean. **Deep-Sea Res.**, v. 44, p. 693, 1997.

ADELOJU, S. et al. Anodic stripping potentiometric determination of antimony on a combined electrode. **Analyst**, v. 123, p. 1871, 1998.

ADELOJU, S.; BOND, A. Determination of selenium, copper, lead and cadmium in biological materials by differential pulse stripping voltammetry. **Anal. Chim. Acta**, v. 148, p. 59, 1983.

AGUER, J. P.; RICHARD, C.; ANDREUX, F. Effect of light on humic substances: production of reactive species. **Analysis**, v. 27, n. 5, p. 387, 1999.

AHERN, F.; ECKERT, J.; PAYNE, N.; WILLIAMS, K. Speciation of chromium in seawater. **Anal. Chim. Acta**, v. 175, p. 147, 1985.

ANDREAE, M. et al. Determination of Antimony(III), Antimony(V), and Methylantimony Species in Natural Waters by Atomic Absorption Spectrometry with Hydride Generation. **Anal. Chem.**, v. 53, p. 1766, 1981.

AUCLAIR, G.; FOUQUET, Y.; BOHN, M. Distribution of selenium in high-temperature sulfide deposits at 13 °N, East Pacific Rise. **Can. Mineral**, v. 25, p. 577, 1987.

BAES, C.; MESMER, R. **The Hydrolysis of Cations**. Nova Iorque, EUA: Wiley, 1976.

BATLEY, G.E.; FARRAR, Y.J. Irradiation techniques for the release of bound heavy metals in natural waters and blood. **Anal. Chim. Acta**, v. 99, p. 283, 1978.

BATLEY, G.E.; MATOUSEK, J. Determination of chromium speciation in natural waters by electrodeposition on tubes for electrothermal atomization. **Anal. Chem.**, v. 52, p. 1570, 1980.

BEERE, H.G.; JONES, P. Investigation of chromium(III) and chromium(VI) speciation in water by ionic chromatography with chemiluminescence detection. **Anal. Chim. Acta**, v. 293, p. 237, 1994.

BELZILE, N.; CHEN, Y.; WANG, Z. Oxidation of antimony(III) by amorphous iron and manganese oxyhydroxides. **Chem. Geo.**, v. 174, p. 379, 2001.

BERMEJO-BARRERA, P.; MOREDO-PIÑEIRO, J.; BERMEJO-BARRERA, A.; MOREDO-PIÑEIRO, A. Chromium determination in seawater by electrothermal atomic absorption spectrometry using Zeeman effect background correction and a multi-injection technique. **Fresenius' J. Anal. Chem.**, v. 360, p. 208, 1998.

B'HYMER, C.; CARUSO, J.A. Selenium speciation analysis using inductively plasma-mass spectrometry. **J. Chromatogr. A**, v. 1114, n. 1, p. 1, 2006.

BIN AHMAD, R.; HILL, J.; MAGEE, R. Direct determination of selenium in biological samples cathodic stripping voltammetry. **Analyst**, v. 108, p. 17, 1983.

BOBROWSKI, A. et al. Chromium speciation study in polluted waters using catalytic adsorptive stripping voltammetry and tangential flow filtration. **Talanta**, v. 63, p. 1003, 2004.

BOBROWSKI, A.; ZAREBSKI, J. Application of catalytic adsorptive stripping voltammetry in water analysis. **Water Supply**, v. 1, n. 2, p. 1, 2001.

BOHRER, D. et al. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of lead, cadmium, copper and zinc in high-salt content samples after simultaneous separation on polyethylene powder impregnated with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol: application to the analysis of hemodialysis fluids. **Analyst**, v. 124, p.1345, 1999.

BONATTI, E. Metallogenesis at oceanic spreading centers. **Ann. Rev. Earth Planet. Sci.**, v. 3, p.401, 1975.

BOND, A.M.; KRATZIS, S.; NEWMAN, M.O. Determination of antimony (III) and antimony (V) in copper plant electrolyte by anodic stripping voltammetry. **Electroanalysis**, v. 9, p. 681, 1997.

BOUSSEMART, M.; VAN DEN BERG, C.M. The determination of the chromium speciation in seawater using catalytic cathodic stripping voltammetry. **Anal. Chim. Acta**, v. 262, p. 103, 1992.

BRAININA, K.H. Z.; TCHERNYSHOVA, A.B. Inverse voltammetry of antimony with triphenylmethane dyes. **Talanta**, v. 21, p. 287, 1974.

BRASIL. Resolução RDC (ANVISA) n°. 154, de 15 de Junho de 2004. **Diário Oficial da União**, Poder Executivo, Brasília, DF, 17 jun. 2004.

BRIHAYE, C.; GILLAIN, G.; DUYCKAERTS, G. Determination of traces of metals by anodic stripping voltammetry at a rotating glassy carbon ring-disc electrode. **Anal. Chim. Acta**, v. 148, p. 51, 1983.

BRULAND, K.W. Trace elements in seawater. In: RILEY, J.P.; SKIRROW, G. (Org.). **Chemical Oceanography**. v. 8, 2. ed. Nova Iorque e Londres: Academic Press, 1975.

BURNS, D.T.; CHIMPALLE, D.; DULLICK, H.J. Spectrophotometric determination of antimony after extractions of brilliant green hexachloroantimoniate (V) with microcrystalline 1,4-dichlorobenzene. **Anal. Chim. Acta**, v. 284, p. 195, 1993.

CALVOSA, L.; MONTEVERDI, A.; RINDOME, B.; RIVA, G. Ozone oxidation of compounds resistant to biological degradation. **Wat. Res.**, v. 25, n. 8, p. 985, 1991.

CAPODAGLIO, G.; VANDENBERG, C.M.G.; SCARPONI, G. Determination of antimony in seawater by cathodic stripping voltammetry. **J. Electroanal. Chem.**, v. 235, p. 275, 1987.

CASIOT, C. et al. Simultaneous speciation of arsenic, selenium, antimony and tellurium in waters and soil extracts by capillary electrophoresis and UV detection. **Analyst**, v. 123, p. 2887, 1998.

CAVICCHIOLI, A.; GUTZ, I.G.R. O uso de radiação ultravioleta para o pré-tratamento de amostras em análise inorgânica. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 913, 2003.

CHALMERS, R.A.; MASSON, M. (Org.). **Atlas of Metal-Ligand Equilibria in Aqueous Solutions**. Chichester: Ellis Horwood, 1978. pp.108 e 442.

COUNCIL OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. Council Directive 76/464/EEC of 4th May 1976 on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the community. **Official J. L129**, 1976. p. 23.

CRANSTON, R.E.; MURRAY, J.W. The determination of chromium species in natural waters. **Anal. Chim. Acta**, v. 99, p. 275, 1978.

CUTTER, C. Species determination of selenium in natural waters. **Anal. Chim. Acta**, v. 98, p. 59, 1978.

DAVISON, W.; WHITFIELD, M. Modulated polarographic and voltammetric techniques in the study of natural water chemistry. **J. Electroanal. Chem.**, v. 75, p. 763, 1977.

DE CARVALHO, L.M. et al. Determination of aluminium as contaminant in dialysis concentrates by adsorptive cathodic stripping voltammetry. **Anal. Chim. Acta**, v. 546, p. 79, 2005.

DE CARVALHO, L.M. et al. Simultaneous determination of cadmium, lead, copper, and thallium in highly saline samples by anodic stripping voltammetry using mercury-film and bismuth-film electrodes. **Electroanalysis**, v. 19(16), p. 1719, 2007.

DE CARVALHO, L.M.; SCHWEDT, G.; HENZE, G.; SANDER, S. Redox speciation of selenium in water samples by cathodic stripping voltammetry using an automated flow system. **Analyst**, v. 124, p. 1803, 1999.

DEUTSCHE CHEMISCHE GESELLSCHAFT (Org.), **Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie**: System-Nr. 10, Selen (B). Gmelin: Alemanha, 1949.

DO NASCIMENTO, P.C. et al. Determination of cadmium, lead and thallium in highly saline hemodialysis solutions by potentiometric stripping analysis (PSA). **Talanta**, v. 65, p. 954, 2005.

DO NASCIMENTO, P.C. et al. Simultaneous determination of aluminoxamine and ferrioxamine in post-hemodialysis fluids by spectrophotometry and multivariate calibration. **J. Anal. Chem.**, v. 64, n. 7, p. 677, 2009.

DO NASCIMENTO, P.C. et al. Voltammetric determination of Se(IV) and Se(VI) in saline samples – Studies with seawater, hydrothermal and hemodialysis fluids. **Anal. Chim. Acta**, v. 648, p. 162, 2009.

DO NASCIMENTO, P.C. et al. Simultaneous determination of Al(III) and Fe(III) in post-hemodialysis fluids by spectrophotometry and multivariate calibration, **Talanta**, v. 70, p. 540, 2006.

DOUVILLE, E. et al. Le comportement de l'arsenic et de l'antimoine dans les fluids provenant de different systems hydrothermaux océaniques. **Ann. Rev. Earth Planet. Sci.**, v. 328, p. 97, 1999.

DURST, R.A.; HUME, D.N. Effect of ionic strength on the polarographic half-wave potential. **Anal. Chim. Acta**, v. 251, p. 3, 1991.

EBHARDT, K.; UMLAND, F. Untersuchung zur Verbesserung der simultan voltammetrischen Bestimmung von Selen und Tellur durch 'cathodic stripping'. **Fresenius' J. Anal. Chem.**, v. 310, p. 406, 1982.

ELDERFIELD, H.; SCHULTZ, A. Mid-ocean ridge hydrothermal fluxes and the chemical composition of the ocean. **Ann. Rev. Earth Planet. Sci.**, v. 24, p. 191, 1996.

ELLEOUET, C.; QUENTEL, F.; MADEC, C. Determination of trace amounts of chromium(VI) in water by electrochemical methods. **Anal. Chim. Acta**, v. 257, p. 301, 1992.

ELLEOUET, C.; QUENTEL, F.; MADEC, C. Determination of inorganic and organic selenium species in natural waters by cathodic stripping voltammetry. **Wat. Res.**, v. 30, p. 909, 1996.

FAN, Z. Determination of antimony (III) and total antimony by single-drop microextraction combined with electrothermal atomic adsorption spectrometry. **Anal. Chim. Acta**, v. 585, p. 300, 2007.

FERRI, T.; FAVERO, G. Selenium speciation in foods: preliminary results in potatoes: **Microchem. J.**, v. 85, n. 2, p. 222, 2007.

FERRI, T.; ROSSI, S.; SANGIORGIO, P. Simultaneous determination of the speciation of selenium and tellurium in geological matrices by use of an iron(III)-modified chelating resin and cathodic stripping voltammetry. **Anal. Chim. Acta**, v. 361, p. 113, 1998.

FERRI, T.; SANGIORGIO, P. Determination of selenium speciation in river waters by adsorption of iron(III)-Chelex-100 resin and differential pulse cathodic stripping voltammetry. **Anal. Chim. Acta**, v. 321, p. 185, 1996.

FORBES, S.; BOUND, G.; WEST, T. Determination of selenium in soils and plants by differential pulse cathodic stripping voltammetry. **Talanta**, v. 26, p. 473, 1979.

GARDNER, M.J.; RAVENSCROFT, J.E. Determination of chromium(III) and total chromium in marine waters. **Fresenius' J. Anal. Chem.**, v. 354, p. 602, 1996.

GEBEL, T. Arsenic and antimony: comparative approach on mechanistic toxicology. **Chem. Bio. Int.**, v. 107, p. 131, 1997.

GILBERT, T.R.; HUME, D.N. Direct determination of bismuth and antimony in sea water by anodic stripping voltammetry. **Anal. Chim. Acta**, v. 65, n. 2, p. 451, 1973.

GILLAIN, G.; DUYNCKAERTS, G.; DISTECHE, A. Direct and simultaneous determinations of Zn, Cd, Pb, Cu, Sb and Bi dissolved in sea water by differential pulse anodic stripping voltammetry with a hanging mercury drop electrode. **Anal. Chim. Acta**, v. 106, n. 1, p. 23, 1979.

GOLIMOWSKI, J.; GOLIMOWSKA, K. UV-photooxidation as pretreatment step in inorganic analysis of environmental samples. **Anal. Chim. Acta**, v. 325, p. 111, 1996.

GOLIMOWSKI, J.; VALENTA, P.; NÜRNBERG, H. Trace determination of chromium in various water types by adsorption differential pulse voltammetry. **Fresenius' J. Anal. Chem.**, v. 322, p. 315, 1985.

GONZÁLEZ, M.J.G.; RENEDO, O.D.; MARTÍNEZ, M.J.A. Speciation of antimony by adsorptive stripping voltammetry using pyrogallol. **Talanta**, v. 71, p. 691, 2007.

GUO, H.; LI, Y.; CHEN, X.; NIE, L.; HE, N. Determination of trace antimony (III) by adsorption voltammetry at carbon paste electrode. **Sensors**, v. 5, p. 284, 2005.

HALBACH, P. et al. Diffuse hydrothermal fluid activity, biological communities, and mineral formation in the North Fiji Basin (SW Pacific): Preliminary results of the R/V Sonne Cruise SO-134. **InterRidge News**, v. 8a, p. 38, 1999.

HARRIS, D. **Análise Química Quantitativa**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos S.A., 1999.

HARTIKAINEN, H. Biogeochemistry of selenium and its impact on food chain quality and human health. **J. Trace Elem. Med. Biol.**, v. 18, p. 309, 2005.

HENZE, G.; THOMAS F.G. **Introduction to Voltammetric Analysis: Theory and Practice**. Collingwood/Victoria: CSIRO Publishing, 2001.

HENZE, G. et al. Über die simultane Bestimmung von Selen und Tellur im unteren ppb- Bereich durch Cathodic Stripping Voltammetrie. **Fresenius' J. Anal. Chem.**, v. 295, p. 1, 1979.

HOSSEINI, M.; ASADI, M. Speciation determination of chromium using 1,4-diaminoanthraquinone with spectrophotometric and spectrofluorometric methods. **Anal. Sciences**, v. 25, p. 807, 2009.

HUDAK, A.; KOSTURIAK, A.; LELUCH, P.; REIFFOVA, K. Spectrophotometric determination of low amounts of antimony with crystal violet in metals, alloys and some reagents. **Chemicke Listy**, v. 91, p. 702, 1997.

ISSHIKI, K.; SOHRIN, Y.; KARATANI, H.; NAKAYAM, E. Preconcentration of chromium(III) and chromium(VI) in seawater by complexation with quinilin-8-ol and adsorption on macroporous resin. **Anal. Chim. Acta**, v. 224, p. 55, 1989.

IUPAC CHEMICAL DATA SERIES. Organic Ligands. In: **Stability Constants of Metal-Ion Complexes**. n. 22 B. Oxford, Inglaterra: Pergamon, 1979.

JARZABEK, G.; KUBLIK, Z. Cyclic and stripping voltammetry of Se(+ 4) and Se(- 2) at the HMDE in acidic media. **J. Electroanal. Chem.**, v. 137, p. 247, 1982.

KAISER, G.; TÖLG, G. Reliable determination of elemental traces in the ng/g range in biotic materials and in coal by inverse voltammetry and atomic absorption spectrometry after combustion of the sample in a stream of oxygen. **Fresenius' J. Anal. Chem.**, v. 325, p. 32, 1986.

KARAKAPLAN, S. GÜCER, HENZE, G. Ultra trace analysis of molybdenum by differential pulse polarography and adsorptive stripping voltammetry in the presence of 2,5-dichloro-3,6-dihydroxy-1,4-benzoquinone. **Fresenius' J. Anal. Chem.**, v. 342, p. 186, 1992.

KHOO, S.; ZHU, J. Poly(pyrogallol) film on glassy carbon electrode for selective preconcentration and stripping voltammetric determination of Sb(III). **Anal. Chim. Acta**, v. 373, p. 15, 1998.

KOLB, M.; RACH, P.; SCHÄFER, J.; WILD, A. Investigation of oxidative UV photolysis. **Fresenius' J. Anal. Chem.**, v. 342, p. 341, 1992.

KOPANICA, M.; STARA, V. The catalytic polarographic behavior of the chromium(III)-triethylenetetraminehexaacetate complex. **Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.**, v. 47, p. 343, 1973.

KOPANICA, M.; STARA, V. Chromium(III)-complexes of some aminopolycarboxylic acids and their polarographic behavior. **Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.**, v. 52, p. 251, 1974.

KOROLCZUK, M.; MATYSIK, J.; FRANČZAK, A. Die polarographische reduktion von NO_3^- in gegenwart von CrO_4^{2-} . **J. Electroanal. Chem.**, v. 71, p. 229-233, 1976.

KOSCHINSKY, A. et al. Geochemistry of diffuse low-temperature hydrothermal fluids in the North Fiji Basin. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 66, n. 8, p. 1409-1427, 2002.

KRUMINA, W.; ASTACHOW, K.; BARKOW, S. **Zh. Fiz. Khim.**, v. 43, p. 2792, 1969.

KUO, C.Y.; JIANG, S.Y. Determination of selenium and tellurium compounds in biological samples by ion chromatography dynamic reaction cell inductively coupled plasma spectrometry. **J. Chromatogr. A**, v. 1181, p. 60, 2008.

LAINZ, K.E.; SHIEH, G.M.; WAI, C.M. Simultaneous determination of arsenic and antimony species in environmental samples using bis(trifluoroethyl)dithiocarbamate

chelation and supercritical fluid chromatography. **J. Chromatogr. Sci.**, v. 30, p. 120, 1992.

LA FRENIERE, K.; VELMER, E.; FASSEL, A. Elemental Speciation via High-Performance Liquid Chromatography Combined with Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopic Detection: Application of a Direct Injection Nebulizer. **Anal. Chem.**, v. 59, p. 879, 1987.

LANGARD, S. **Biological and Environmental Aspects of Chromium**. Amsterdã, Holanda: Elsevier Biomedical Press, 1982.

LANGE, B.; VAN DEN BERG, C.M. Determination of selenium by catalytic cathodic stripping voltammetry. **Anal. Chim. Acta**, v. 418, p. 33, 2000.

LANZA, P.; TADDIA, M. The differential pulse polarographic determination of chromium in gallium arsenide. **Anal. Chim. Acta**, v. 157, p. 37, 1984.

LI, Y.; XUE, H. Determination of Cr(III) and Cr(VI) species in natural waters by catalytic cathodic stripping voltammetry. **Anal. Chim. Acta**, v. 448, p. 121, 2001.

LINGANE, J.; NIEDRACH, L. Polarography of Selenium and Tellurium. I. The -2 States. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 70, n. 12, p. 4115, 1948.

LINGANE, J.; NIEDRACH, L. Polarography of Selenium and Tellurium. II. The + 4 States. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 71, n. 1, p. 196, 1949.

LOCATELLI, C. Analytical procedure for the simultaneous voltammetric determination of toxic metals in dialysis fluids. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 376, p. 518, 2003.

LOCATELLI, C. Simultaneous determination of aluminum and iron in high salt content matrices by adsorptive stripping voltammetry. Application to dialysis fluids. **Electroanalysis**, v. 15, p. 1397, 2003.

LOCATELLI, C.; FAGIOLI, F. Determination of chromium(VI) in dialysis fluids by alternating current and differential pulse voltammetry. **Microchim. Acta**, v. 90, n. 5-6, p. 269, 1986.

LONG, J.; NAGAOSA, Y. Determination of Selenium(IV) by Catalytic Stripping Voltammetry with an *in situ* Plated Bismuth-film Electrode. **Anal. Sci.**, v. 23, p. 1343, 2007.

LOVRIĆ, M. Stripping Voltammetry. In: SCHOLZ, F. (Ed.). **Electroanalytical methods: guide to experiments and applications**. 2. ed. Berlin e Heidelberg, Alemanha: Springer Verlag, 2005. p. 197.

LUTHER, G.W.; ROZAN, T.F.; TAILLEFERT, M.; NUZZIO, D.B.; DI MEO, C.; SHANK, T.M.; LUTZ, R.A.; CARY, S. C. Chemical speciation drives hydrothermal vent ecology. **Nature**, v. 410, p. 813, 2001.

MACDONALD, K. Mid-ocean ridges: fine scale tectonic, volcanic and hydrothermal processes within the plate boundary zone. **Ann. Rev. Earth Planet. Sci.**, v. 10, p. 155, 1982.

MAREN, T.H. Colorimetric microdetermination of antimony with rhodamine-B. **Anal. Chem.**, v. 19, p. 487, 1996.

MARTELL, A.E.; SMITH, R.M. **Critical Stability Constants**. v. 1. Nova Iorque, EUA: Plenum Press, 1974. p. 281.

MOTTL, M.; HOLLAND, H. Chemical exchange during hydrothermal alteration of basalt by seawater – experimental results for major and minor components of seawater. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 42, p. 1103, 1978.

MATTSSON, G. et al. Determination of selenium in freshwaters by cathodic stripping voltammetry after UV irradiation. **Talanta**, v. 42, n. 6, p.817, 1995.

MORALES, R.; LÓPEZ-SÁNCHEZ, J.F. Selenium speciation by capillary electrophoresis. **Trends Anal. Chem.**, v. 27, n. 2, p. 183, 2008.

MURRAY, J.W.; SPELL, B.; PAUL, B. The contrasting geochemistry of manganese and chromium in the eastern tropical Pacific Ocean. In: WONG, C.S.; BOYLE, E.; BRULAND, K.W.; BURTON, J.D.; GOLDBERG, E.D. (Org.). **Trace Metals in Seawater: Marine Sciences**. v. 9. Nova Iorque e Londres: Plenum Press, 1983.

NORTON, D. Theory of hydrothermal systems. **Ann. Rev. Earth Planet. Sci.**, v. 12, p. 155, 1984.

NRIAGU, J.; NIEBOER, E. **Chromium in Natural and Human Environments**. Nova Iorque, EUA: Wiley, 1988.

OELKERS, E. et al. An EXAFS spectroscopic study of aqueous antimony(III)-chloride complexation at temperatures from 25 to 250 °C. **Chem. Geo.**, v. 151, p. 21, 1998.

PANELI, M.G.; VOULGAROPOULOS, A. Applications of adsorptive stripping voltammetry in the determination of trace and ultratrace metals. **Electroanalysis**, v. 5, p. 355, 1993.

PAPOFF, P.; BOCCI, F.; LANZA, F. Speciation of selenium in natural waters and snow by DPCSV at the HMDE. **Microchem. J.**, v. 59, p. 50, 1998.

PETERS, M. et al. Sulfur cycling at the Mid-Atlantic Ridge: A multiple sulfur isotope approach. **Chem. Geo.**, v. 269, p. 180, 2010.

PETERSEN, S. et al. Cruise Report, Atalante Cruise Leg – 1. Temporal and spatial variability of hydrothermal, geochemical and biological systems at the Logatchev hydrothermal vent field, Mid-Atlantic Ridge at 14°45' N. HYDROMAR V, 2008. 97 p.

PETTERSON, J.; OLIN, A. The rate of reduction of selenium(VI) to selenium(IV) in hydrochloric acid. **Talanta**, v. 38, p.413, 1991.

QUENTEL, F.; FILELLA, M. Determination of inorganic antimony species in seawater by differential pulse anodic stripping voltammetry: stability of the trivalent state. **Anal. Chim. Acta**, v. 452, p. 237, 2002.

RATH, S. et al. Antimoniais empregados no tratamento de Leishmaniose: estado da arte. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 550, 2003.

RATH, S.; JARDIM, W.F.; DÓREA, J.G. A simple spectrophotometric procedure for the determination of antimony (III) and (V) in antileishmanial drugs. **Fresenius' J. Anal. Chem.**, v. 358, p. 548, 1997.

RICHARD, F.; BOURG, A. Aqueous geochemistry of chromium: a review. **Wat. Res.**, v. 25, p. 807, 1991.

RENEDO, O.D.; MARTÍNEZ, M.J.A. Anodic stripping voltammetry of antimony using gold nanoparticle-modified carbo screen-printed electrodes. **Anal. Chim. Acta**, v. 589, p. 255, 2007.

ROTRUCK, J.T. et al. Selenium: biochemical role as a component of glutathione peroxidase. **Science**, v.179, p. 588, 1973.

SABBIONI, E. et al. Salts as source of metals in dialysis fluids: an assessment study by means of neutron activation analysis. **Sci. Tot. Environ.**, v. 84, p. 13, 1989.

SANDER, S. Simultaneous adsorptive stripping voltammetric determination of molybdenum, uranium, vanadium and antimony. **Anal. Chim. Acta**, v. 81, p. 81, 1999.

SANDER, S.; HENZE, G. Adsorptive stripping voltammetric determination of vanadium as chloranilic acid complex. **Fresenius' J. Anal. Chem.**, v. 356, p. 259, 1996.

SANDER, S.; HENZE, G. Alternating Current Investigations at the Mercury Drop Electrode on the Adsorption Potential of Metal Complexes. **Electroanalysis**, v. 8, n. 3, p. 253, 1996.

SANDER, S.; KOSCHINSKY, A. On-board ship redox speciation of chromium in diffuse hydrothermal fluids from the North Fiji Basin. **Mar. Chem.**, v. 71, p. 83, 2000.

SANDER, S.; NAVRÁTIL, T.; NOVOTNÝ, L. Study of the Complexation, Adsorption and Electrode Reaction Mechanisms of Chromium(VI) and (III) with DTPA Under Adsorptive Stripping Voltammetric Conditions. **Electroanalysis**, v. 15, n. 19, p. 1513, 2003.

SANDER, S.; NAVRÁTIL, T.; NOVOTNÝ, L. Electrosorption of Chromium-diethylenetriaminepentaacetic acid on mercury electrode under voltammetric conditions. **Electroanalysis**, v. 14, n. 15-16, p. 1133, 2002.

SANDER, S.; WAGNER, W.; HENZE, G. Direct determination of uranium traces by adsorptive stripping voltammetry. **Anal. Chim. Acta**, v. 305, p. 154, 1995.

SANDER, G. **Chromium in Nutrition and Disease**. Nova Iorque, EUA: Liss, 1980.

SANTOS, V. et al. Speciation of Sb(III) and Sb(V) in meglumine antimoniate pharmaceutical formulations by PSA using carbon nanotube electrode. **J. Pharm. Biomed. Anal.**, doi: 10.1016/j.jpba.2009.04.008, 2009.

SCHMIDT, K. et al. Geochemistry of hydrothermal fluids from the ultramafic-hosted Logatchev hydrothermal field, 15°N on the Mid-Atlantic Ridge: Temporal and spatial investigation. **Chem. Geo.**, v. 242, p. 1, 2007.

SCHOLZ, F. et al. The catalytic adsorptive stripping voltammetric determination of chromium with DTPA and nitrate. **Fresenius' J. Anal. Chem.**, v. 338, p. 627, 1990.

SCHULZE, E.D. et al. **Global biogeochemical cycles in the climate system.** California, EUA: Academic Press, 1987.

SCULLY, N.M. et al. Hydrogen peroxide formation: The interaction of ultraviolet radiation and dissolved organic carbon in lake waters along a 43-75 °N gradient. **Limnol. Oceanogr.**, v. 41, n. 3, p. 540, 1996.

SEILER, H.G.; SIGEL, H. **Handbook on Toxicity of Inorganic Compounds.** 1988. cap. 17, p. 67-76.

SHAMBERGER, R.J. **Biochemistry of Selenium.** Nova Iorque, EUA: Plenum, 1983.

SHERMANN, D. et al. Antimony transport in hydrothermal solutions: an EXAFS study of antimony(V) complexation in alkaline sulfide and sulfide-chloride brines at temperatures from 25 to 300 °C at P_{sat} . **Chem. Geo.**, v. 167, p. 161, 2000.

SIRINAWIN, W.; WESTERLUND, S. Analysis and storage of samples for chromium determination on seawater. **Anal. Chim. Acta**, v. 356, p. 35, 1997.

SODRÉ, F.F.; PERALTA-ZAMORA, P.G.; GRASSI, M.T. Digestão fotoquímica, assistida por microondas, de águas naturais: aplicação em estudos de partição e especiação do cobre. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 695, 2004.

SUMIDA, T. et al. Speciation of chromium in seawater by ICP-AES with dual mini-columns containing chelating resin. **Anal. Sci.**, v. 22, p. 161, 2006.

TANZER, D.; HEUMANN, K. Determination of dissolved selenium species in environmental water samples using isotope dilution mass spectrometry. **Anal. Chem.**, v. 63, p. 1984, 1991.

TIMERBAEV, A. Element speciation analysis by capillary electrophoresis. **Talanta**, v. 52, p. 573, 2000.

TIWARI, K.K. et al. A simple and sensitive analytical method for the determination of antimony in environmental and biological samples. **Anal. Sci.**, v. 22, p. 259, 2006.

TORRANCE, K.; GATFORD, C. Determination of soluble chromium in simulated PWR coolant by differential pulse adsorptive stripping voltammetry. **Talanta**, v. 34, p. 939, 1987.

TRIVELIN, L.A.; ROHWEDDER, J.J.R.; RATH, S. Determination of pentavalent antimony in antileishmaniotic drugs using an automated system for liquid-liquid extraction with on-line detection. **Talanta**, v. 68, p. 1536, 2006.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Water Related Fate of the 129 Priority Pollutants. v. 1. **USEPA**, Washington: EUA, 1979. EP-440/4-79-029A.

VAN DEN BERG, C.M. In: **Chemical Oceanography**. Londres, Inglaterra: Academic Press, 1988. p. 198.

VAN DEN BERG, C.M. et al. An electrochemical study of Ni, Sb, Se, Sn, U and V in the estuary of the Tamar. **Estuar. Coastal Shelf Sci.**, v. 33, n. 3, p. 309, 1991.

VAN DEN BERG, C. M. et al. Speciation of aluminum, chromium and titanium in the NW Mediterranean. **Mar. Chem.**, v. 45, p. 267, 1994.

VAN DEN BERG, C. M.; JACINTO, G. The determination of platinum in seawater by adsorptive cathodic stripping voltammetry. **Anal. Chim. Acta**, v. 211, p. 129, 1988.

VAN DEN BERG, C.M.; KHAN, S.H. Determination of selenium in seawater by adsorptive stripping voltammetry. **Anal. Chim. Acta**, v. 231, p. 221, 1990.

VEGA, M.; VAN DEN BERG, C. M. Determination of vanadium in seawater by catalytic adsorptive cathodic stripping voltammetry. **Anal. Chim. Acta**, v. 293, p. 19, 1994.

VINK, B. Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams. **Chem. Geo.**, v. 130, p. 21, 1996.

VON DAMM, K.L. Seafloor Hydrothermal Systems: Physical, Chemical, Biological, and Geological Interactions. **Geophysical Monograph**, v. 91. 1995. p. 222-247.

WAGNER, W.; SANDER, S.; HENZE, G. Trace analysis of antimony (III) and antimony (V) by adsorptive voltammetry. **Fresenius' J. Anal. Chem.**, v. 354, p. 11, 1996.

WIFLADT, A.M.; WIBETOE, G.; LUND, W. Determination of antimony in wine by hydride generation graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Fresenius' J. Anal. Chem.**, v. 357, p. 92, 1997.

WYNGAARDEN, J.; SMITH, L.; BENNET, J. **Tratado de Medicina Interna**. 19. ed. Rio de Janeiro, Brasil: Guanabara Koogan, 1993.

XING, X.; BAE, I.; SCHERSON, D. Solvent effects in metal underpotential deposition on single crystal metal surfaces. **Electrochim. Acta**, v. 40, n. 1, p. 29, 1995.

ZACHARA, B. et al. Selenium and glutathione peroxidases in blood of patients with different stages of chronic renal failure. **J. Trace Elem. Med. Biol.**, v. 17, n. 4, p. 291, 2004.

ZHANG, L. et al. Inorganic speciation of arsenium, selenium and antimony in natural water with GF-AAS using solid phase extraction technology. **Talanta**, v. 72, n. 2, p. 723, 2007.

ZONG, P.; NAGAOSA, Y. Determination of antimony(III) and (V) in natural water by cathodic stripping voltammetry with in-situ plated bismuth film electrode. **Microchim. Acta**, v. 166, p. 139, 2009.

ZOTOV, A.; SHIKINA, N.; AKINFIEV, N. Thermodynamic properties of the Sb(III) hydroxide complex $Sb(OH)_3$ at hydrothermal conditions. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 67, n. 10, p. 1821, 2003.

ZUMAN, P.; SOMER, G. Polarographic and voltammetric behavior of selenious acid and its use in analysis. **Talanta**, v. 51, p. 645, 2000.