

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**VOLTAMETRIA ADSORTIVA NA DETERMINAÇÃO DE TRAÇOS E  
ULTRA-TRAÇOS DE Zr(IV), V(V), Ti(IV), Mo(VI), Hf(IV), Nb(V) E Ta(V)  
EM ÁGUAS NATURAIS**

**TESE DE DOUTORADO**

**Alexandre Batista Schneider**

**Santa Maria, RS, Brasil  
2014**

**VOLTAMETRIA ADSORTIVA NA DETERMINAÇÃO DE TRAÇOS E  
ULTRA-TRAÇOS DE Zr(IV), V(V), Ti(IV), Mo(VI), Hf(IV), Nb(V) E Ta(V)  
EM ÁGUAS NATURAIS**

**por**

**Alexandre Batista Schneider**

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**

**2014**

**Universidade Federal de Santa Maria  
Centro de Ciências Naturais e Exatas  
Departamento de Química**

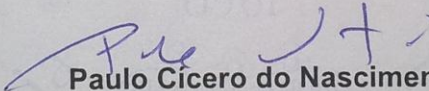
A Comissão Examinadora, abaixo assinada,  
aprova a Tese de Doutorado

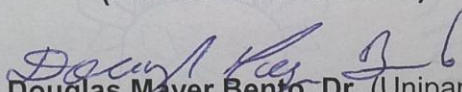
**VOLTAMETRIA ADSORTIVA NA DETERMINAÇÃO DE TRAÇOS E  
ULTRA-TRAÇOS DE Zr(IV), V(V), Ti(IV), Mo(VI), Hf(IV) Nb(V) E Ta(V)  
EM ÁGUAS NATURAIS**

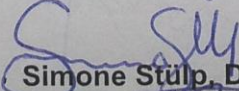
elaborada por  
**Alexandre Batista Schneider**


como requisito parcial para a obtenção do grau de  
**Doutor em Química**

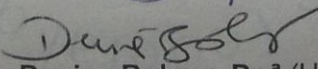
**COMISSÃO EXAMINADORA**

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

  
**Douglas Mayer Bento, Dr.** (Unipampa)

  
**Simone Stulp, Dr.<sup>a</sup>** (Univates)

  
**Marcelo Barcellos da Rosa, Dr.** (UFSM)

  
**Denise Bohrer, Dr.<sup>a</sup>** (UFSM)

Santa Maria, 13 de março de 2014.

Dedico

*“A toda minha família, principalmente  
a meus pais, que me garantiram todo o  
suporte emocional e amor incondicional  
necessários para que eu pudesse  
sempre continuar em frente.  
A meus amigos, que estiveram ao meu  
lado durante todo o decorrer de minha vida.  
A Deus pela renovação constante da fé  
em meu trabalho, em minha religião,  
em mim mesmo e no próximo.”*

## AGRADECIMENTOS

A meu orientador, Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento, pela orientação e ótimo convívio durante toda a iniciação científica, mestrado e doutorado.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Denise Bohrer pela orientação durante a iniciação científica e pela prontidão ao esclarecimento de dúvidas.

Ao Prof. Dr. Leandro Machado de Carvalho pela co-orientação e pelos conselhos para uma melhor elaboração do trabalho.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Andrea Koschinsky pela orientação e ótimo convívio junto a sua instituição durante o doutorado sanduíche em Bremen, Alemanha.

À Jacobs University Bremen pela disponibilidade de suas instalações para o desenvolvimento de grande parte deste trabalho.

A meus queridos pais Bruno Ricardo Schneider e Neldite Batista Schneider pela indescritível prontidão para conselhos e palavras acolhedoras nos momentos bons e difíceis.

A minha querida avó Olívia Neto Batista pela experiência sempre transmitida a mim de forma aberta e clara.

A meus queridos irmãos Alberto Batista Schneider e Eduardo Batista Schneider e cunhada Janaína Aparecida Vieira dos Santos pela amizade e companheirismo.

Aos colegas e amigos dos laboratório Lachem, UFSM: Simone Noremborg, Marlei Veiga, Cristiane Luisa Jost, Fábio Júnior, Ananda Guarda, Bruna Wiethan, Cristian Krause, Alessandro Colim, Thaís Dalmolin, Diana Muratt, Larissa Müller, Gabriela Zemolin, Ana Paula Moreira, Géssica da Silveira, Daiane Dias, Sandra Ribeiro, Luis Ferraz, Luciana Gobo, Valéria Dal Prá, Patrícia Mattiazzi, pela amizade e proveitosos conselhos durante meu trabalho.

Aos colegas e amigos do laboratório OceanLab. Jabos University: Joseph Kiprotych, Sandra Pöhle, Geerd Smidt, Autun Purser, Annika Moje, Daniela Meissner, Jule Mawick, Dennis Mohwinkel, Sebastian Viehmann, Nathalie Tepe, Katja Schmidt, Serkan Kulaksiz, Hannelore.

Aos colegas e amigos do Instituto Cultural Brasileiro Alemão de Santa Maria.

Ao CNPq, DAAD e Fapergs pelo suporte financeiro.

À Deus...

*Out to sea  
It's the only place, I honestly,  
Can get myself some peace of mind,  
You know it's getting hard to fly.*

(Liam Gallagher)

## RESUMO

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

### **VOLTAMETRIA ADSORTIVA NA DETERMINAÇÃO DE TRAÇOS E ULTRA-TRAÇOS DE Zr(IV), V(V), Ti(IV), Mo(VI), Hf(IV), Nb(V) E Ta(V) EM ÁGUAS NATURAIS**

AUTOR: Alexandre Batista Schneider  
ORIENTADOR: Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento  
Data e Local da Defesa: Santa Maria, 13 de Março de 2014

Métodos sensíveis e sequenciais de voltametria adsortiva de redissolução foram desenvolvidos e otimizados para a determinação de traços e ultra-traços de zircônio, vanádio, titânio e molibdênio em águas de rio, estuário e mar, independentemente da salinidade e conteúdo de matéria orgânica na amostra. Os métodos são baseados na acumulação de complexos de Zr(IV) e V(V) com cupferron-ácido oxálico-1,3-difenilguanidina e de complexos de Ti(IV) e Mo(VI) com ácido mandélico no eletrodo de mercúrio de gota pendente (HMDE). Pulso diferencial, potenciais de adsorção de -0,6; -0,2; -0,1 e -0,1 V (vs Ag/AgCl), tempos de adsorção de 400, 20, 120 e 1 s e velocidades de varredura de 0,01; 0,06; 0,02 e 0,02 V s<sup>-1</sup>, para Zr(IV), V(V), Ti(IV) e Mo(VI), respectivamente, foram usados como parâmetros instrumentais. Os picos de redução para os complexos de Zr(IV), V(V), Ti(IV) e Mo(VI) surgiram próximos de -0,95; -0,65; -0,85 e -0,4 V, respectivamente. As variações de corrente de pico assim como de potencial de pico de cada complexo dos metais foram plotados contra as forças-iônicas aparentes das amostras. Os métodos voltamétricos propostos foram aplicados em águas de rio e estuário coletadas na Alemanha e no Brasil e em amostras de água do mar do Mar do Norte coletadas no norte da Alemanha e Oceano Atlântico, coletadas durante expedição científica entre o Chile e Alemanha. Estes métodos se mostraram ser alternativas simples a métodos bastante complexos e demorados, baseados em pré-concentração *outline* e separação da matriz, sujeitos a contaminação externa. Os limites de detecção e quantificação estavam na ordem de partes por trilhão e a exatidão dos métodos foi avaliada através de teste de recuperação de amostras adicionadas com os analitos em estudo e em 2 materiais de referência certificados. Também foram realizados experimentos de mistura estuarina com o objetivo de obter informações da distribuição de Ti(IV), Zr(IV), Mo(VI) e V(V) ao longo de estuários dos rios Reno, Weser e Elba com o Mar do Norte. Neste intuito, as águas dos rios e do mar foram misturadas em diferentes razões.

Palavras-chave: voltametria adsortiva de redissolução, titânio, zircônio, molibdênio, vanádio, águas naturais.

## ABSTRACT

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

### **ADSORPTIVE VOLTAMMETRY IN THE DETERMINATION OF TRACES AND ULTRA-TRACES OF Zr(IV), V(V), Ti(IV), Mo(VI), Hf(IV), Nb(V) E Ta(V) IN NATURAL WATERS**

AUTHOR: Alexandre Batista Schneider  
ADVISOR: Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento  
Santa Maria, March 13<sup>th</sup>, 2014

Single sensitive sequential AdSV methods were developed and optimized for the determination of trace zirconium, vanadium, titanium and molybdenum in river, estuary and seawater, independent of the salinity and content of organic matter in the sample. The methods are based on the accumulation of Zr(IV)-and V(V)-cupferron-oxalic acid-1,3-diphenylguanidine complexes and the accumulation of Ti(IV)-and Mo(VI)-mandelic acid at the hanging mercury drop electrode (HMDE). Differential pulse, adsorption potential of -0.6, -0.2, -0.1 and -0.1 V (vs. Ag/AgCl), adsorption time of 400, 20, 120 and 1 s and scan rates of 0.01, 0.06, 0.02 and 0.02 V s<sup>-1</sup> for Zr(IV), V(V), Ti(IV) and Mo(VI), respectively, were used as instrumental parameters. The reduction peak for the complexes of Zr(IV), V(V), Ti(IV) and Mo(VI) appeared nearly -0.95, -0.65, -0.85 and -0.4 V, respectively. The variations of the peak current as well as the peak potential of each metal complexes were plotted against the apparent ionic strengths. The proposed voltammetric methods were applied in German and Brazilian rivers and estuaries as well as in seawater from the North Sea collected at the north of Germany and the Atlantic Ocean, collected during scientific cruise between Chile and Germany, as interesting and very simple alternatives to very laborious and time-consuming pre-existent methods, based on outline pre-concentration and separation from the matrix and subject to external contamination. The limits of detection and determination were in the range of ppt-levels and the methods accuracy were evaluated by recoveries tests and by measuring V(V) and Mo(VI) in two NRCC reference materials. Estuarine mixtures experiments were also carried out with the aim to get more insight on the distribution of Ti(IV), Zr(IV), Mo(VI) and V(V) along the estuaries of the rivers Rhine, Weser and Elbe with the North Sea. In this context, natural fresh waters were mixed with seawater at different ratios.

Keywords: adsorptive stripping voltammetry, zirconium, vanadium, titanium, molybdenum, natural waters.



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Componentes majoritários em água do mar e sua concentração.....	31
Tabela 2 -	Componentes minoritários em água do mar e sua concentração.....	31
Tabela 3 -	Locais de amostragem para o experimento de mistura estuarina e parâmetros medidos <i>on site</i> .....	39
Tabela 4 -	Parâmetros experimentais dos métodos aplicados.....	48
Tabela 5 -	Observações experimentais em força iônica 0,7 mol L <sup>-1</sup> para Ti(IV), Zr(IV) e Hf(IV) com diferentes ligantes por voltametria adsortiva.....	50
Tabela 6 -	Observações experimentais em força iônica 0,7 mol L <sup>-1</sup> para V(V), Nb(V) e Ta(V) com diferentes ligantes por voltametria adsortiva.....	51
Tabela 7 -	Correlação entre razão de mistura, condutividade e força-iônica aparente durante o experimento de mistura estuarina.....	81
Tabela 8 -	Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para Zr(IV), V(V), Ti(IV) e Mo(VI) em diferentes forças-iônicas em águas naturais.....	91
Tabela 9 -	Linearidade para Zr(IV), V(V), Ti(IV) e Mo(VI) em diferentes forças-iônicas. $r^2 \geq 0,99$ . ....	92
Tabela 10 -	Determinações e recuperações de Zr(IV), V(V), Ti(IV) e Mo(VI) em águas naturais. $n=3$ .....	94
Tabela 11 -	Determinação de Zr(IV), V(V), Ti(IV) e Mo(VI) em amostras reais.....	98
Tabela 12 -	Determinação e recuperação de Zr(IV) em amostras de água do mar. ....	99
Tabela 13 -	Determinação de Zr(IV) em águas do Atlântico com o método voltamétrico. ....	100
Tabela 14 -	Determinação de Zr(IV) em águas de rio e estuários com o método voltamétrico. ....	100
Tabela 15 -	Determinação de V(V) em águas do Atlântico com o método voltamétrico. ....	101
Tabela 16 -	Determinação de V(V) em águas de rio e estuários com o método voltamétrico.....	102
Tabela 17 -	Determinação de Ti(IV) em águas do Atlântico com o método voltamétrico.....	103
Tabela 18 -	Determinação de Ti(IV) em águas de rio e estuários com o método voltamétrico.....	104

Tabela 19 – Determinação de Mo(VI) em águas do Atlântico com o método voltamétrico.....	105
Tabela 20 – Determinação de Mo(VI) em águas de rio e estuários com o método voltamétrico.....	105

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Trajetória de diferentes metais-traço a partir de suas fontes até suas sedimentações. Existem três principais fontes de metais-traço particulado e dissolvido para os oceanos, os quais são inserções eólicas, fluviais e hidrotermais. Também há circulações de águas superficiais e profundas, as quais causam a mistura dos metais dissolvidos..... 19
- Figura 2 - Pontos de amostragem na Alemanha (setas e quadrados). Fonte: Google maps..... 40
- Figura 3 - Exemplo de uma estação de amostragem durante expedição ANT XXVIII/5. Parâmetros medidos durante a descida do CTD em um site de amostragem plotados contra a profundidade. Site PS79/314. Latitude: 05° 05.90' S; longitude: 26° 38.57' W. .... 41
- Figura 4 – Expedição ANT-XXVIII/5 com o navio de pesquisa alemã Polarstern. A linha indica o trajeto e os pequenos quadrados as estações de amostragem..... 42
- Figura 5 - mapa mostrando os trajetos e pontos de amostragem de amostragem (linhas escuras e quadrados, respectivamente) em rios da Amazônia brasileira. Fonte: Google maps..... 43
- Figura 6 - Esquema simplificado do experimento de mistura estuarina..... 46
- Figura 7 - Voltamogramas a.c. no HMDE. pH 4,8. (1) 5 mL de amostra de (ver texto para detalhes) + 500 µL de cada tampão; (2) 40 µL solução de trabalho COD + (1); (3) Zr(IV)  $2,2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  + (2). Tempo de adsorção: 60 s; potencial de adsorção: -0,6 V; frequência: 30 Hz; ângulo de fase: 90°; velocidade de varredura dos potenciais:  $0,01 \text{ V s}^{-1}$ ..... 54
- Figura 8 - Efeito do potencial de adsorção na corrente de pico de Zr(IV)  $7,7 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ .  $t_d$ : 220 s;  $v$ :  $0,06 \text{ V s}^{-1}$ . Na célula voltamétrica: 5 mL de amostra de água do mar + 500 µL de cada tampão + 40 µL de solução de trabalho COD..... 56
- Figura 9 - Efeito do tempo de adsorção na corrente de pico de Zr(IV)  $2,7 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d$ : -0,6 V;  $v$ :  $0,01 \text{ V s}^{-1}$ . Na célula voltamétrica: 5 mL de amostra de água do mar + 500 µL de cada tampão + 40 µL de solução de trabalho COD. .... 57

- Figura 10 - Voltamogramas cíclicos. (1) Linha-base contendo 5 mL de amostra de água do mar + 500  $\mu\text{L}$  de cada tampão. (2) 40  $\mu\text{L}$  de solução de trabalho COD + (1), (3) Zr(IV)  $2,2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  + (2). Para (1), (2) e (3),  $E_d$ : -0,6 V;  $t_d$ : 30 s;  $v$ :  $0,1 \text{ V s}^{-1}$ ..... 58
- Figura 11 - Influência da concentração de **A**) cupferron (contendo cerca de  $2,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de ácido oxálico), **B**) ácido oxálico (contendo  $3,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de cupferron) e **C**) 1,3-difenilguanidina (contendo  $6,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de cupferron +  $2,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de ácido oxálico) no sinal analítico de Zr. 9 mL de água do mar irradiada + 300  $\mu\text{L}$  da solução 500  $\mu\text{L}$  do tampão pH 4,6 + 500  $\mu\text{L}$  do tampão pH 5,7. Zr  $1,1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $E_d = -0,6 \text{ V}$ ,  $t_d = 20 \text{ s}$ ,  $U_{amp} = -0,05 \text{ V}$ ,  $v = 0,01 \text{ V s}^{-1} \left(\frac{4 \text{ mV}}{0,4 \text{ s}}\right)$ ..... 60
- Figura 12 - Voltamogramas de pulso diferencial para determinação de Zr(IV) em água do mar como complexo Zr(IV)-COD. Concentrações de Zr(IV) (a..d):  $5,20 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $3,26 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $6,00 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$  e  $8,74 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d$ : -0,6 V;  $t_d$ : 400 s;  $v$ :  $0,01 \text{ V s}^{-1}$  (0,004 V/0,4 s);  $U_{amp}$ : -0,05 V. 40  $\mu\text{L}$  da solução COD. .... 61
- Figura 13 - Ensaio de recuperação de  $40 \text{ ng L}^{-1}$  de Zr adicionados anteriormente em água do mar, em amostra onde Zr não foi detectado. A) DP-voltamogramas para (a – e): 40,93, 90,43, 140,93, 190,93 e 290,93  $\text{ng L}^{-1}$  de Zr. B) Curva de calibração de adição-padrão de A).  $E_d$ : -0,6 V;  $t_d$ : 400 s;  $v$ :  $0,01 \text{ V s}^{-1}$  (0,004 V/0,4s);  $U_{amp}$ : -0,05 V. 40  $\mu\text{L}$  da solução COD. .... 62
- Figura 14 - Efeito do potencial de adsorção na corrente de pico de V(IV)  $5,1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d$ : -0,2 V;  $v$ :  $0,06 \text{ V s}^{-1}$ . Na célula voltamétrica: 5 mL de amostra de água do mar + 500  $\mu\text{L}$  de cada tampão + 40  $\mu\text{L}$  de solução de trabalho COD. .... 64
- Figura 15 - Efeito do tempo de adsorção na corrente de pico de V(IV)  $5,5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d$ : -0,2 V;  $v$ :  $0,06 \text{ V s}^{-1}$ . Na célula voltamétrica: 5 mL de amostra de água do mar + 500  $\mu\text{L}$  de cada tampão + 40  $\mu\text{L}$  de solução de trabalho COD. .... 65
- Figura 16 - Voltamogramas de pulso diferencial para determinação de V(V)-COD em 40% rio Elba : 60% água do mar. Concentrações de V(V) (a..c):

- 3,03 x 10<sup>-8</sup> mol L<sup>-1</sup>; 7,74 x 10<sup>-8</sup> mol L<sup>-1</sup> e 1,24 x 10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup>. E<sub>d</sub>: -0,2 V; t<sub>d</sub>: 400 s; v: 0,06 V s<sup>-1</sup>; U<sub>amp</sub>: -0,05 V. 40 µL da solução COD..... 66
- Figura 17 - Voltamogramas de pulso diferencial para Ti(IV)-ácido mandélico em água do mar. Concentrações de Ti(IV) (a..c): 0,51; 4,68 8,86 x 10<sup>-9</sup> mol L<sup>-1</sup>. E<sub>d</sub>: -0,1 V; t<sub>d</sub>: 120 s; v: 0,02 V s<sup>-1</sup>; U<sub>amp</sub>: -0,05 V. Ácido mandélico 4,4 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> e clorato de sódio 4,4 x 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>..... 68
- Figura 18 – Voltamogramas de pulso diferencial para Mo(VI)-ácido mandélico em amostra baseada em 20% rio : 80% água do mar. Concentrações de Mo(VI) (a..c) : 1,1; 3,2 e 5,3 x 10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup>. E<sub>d</sub>: -0,1 V; t<sub>d</sub>: 1 s; v: 0,02 V s<sup>-1</sup>; U<sub>amp</sub>: -0,05 V. Ácido mandélico 4,4 x 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> e clorato de sódio 4,4 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. ..... 69
- Figura 19 - Voltamogramas DP para **A)** Hf(IV)-calcon e **B)** Zr(IV)-calcon em água ultrapura. Concentrações de Hf(IV) (a – c): 0, 5,6 x 10<sup>-8</sup>, 1,12 x 10<sup>-7</sup>, 1,68 x 10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup>. Concentrações de Zr(IV) a – d: 0, 3,29 x 10<sup>-7</sup>, 6,58 x 10<sup>-7</sup>, 9,87 x 10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup>. pH 2,5; E<sub>d</sub>: + 0,1 V; t<sub>d</sub>: 30 s; U<sub>amp</sub>: -0,05 V. Calcon 5,0 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>. ..... 72
- Figura 20 - Voltamogramas DP para Ta(V)-ácido gálico em água do mar artificial. Concentração de Tântalo (a..c): 1,1 x 10<sup>-7</sup>, 5,5 x 10<sup>-6</sup> e 1,1 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>. E<sub>d</sub>: -0,8 V; pH 5; ácido gálico: 2,0 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>..... 73
- Figura 21 - Voltamogramas DP para Ta(V)-Formazon em água do mar. pH 4,3; 500 µL Formazon; E<sub>d</sub>: -0,7 V; t<sub>d</sub>: 300 s; Concentrações de Ta(V) (**a..c**): 1,1 x 10<sup>-8</sup>, 2,5 x 10<sup>-8</sup>, 3,9 x 10<sup>-8</sup> mol L<sup>-1</sup>..... 73
- Figura 22 - Voltamogramas DP em água do mar real irradiada. E<sub>d</sub>: -0,1 V; t<sub>d</sub>: 120 s; v: 0,02 V s<sup>-1</sup>. **a)** Ti(IV) 2,09 x10<sup>-7</sup>, Nb(V) 1,08 x 10<sup>-8</sup>, Zr(IV) 1,1 x 10<sup>-8</sup> mol L<sup>-1</sup>; **b)** Ti(IV) 4,18 x 10<sup>-8</sup>, Nb(V) 2,15 x 10<sup>-8</sup>; Zr(IV) 2,19 x 10<sup>-8</sup> mol L<sup>-1</sup>; **c)** Ti(IV) 6,27 x 10<sup>-8</sup>, Nb(V) 3,23 x 10<sup>-8</sup>, Zr(IV) 3,29 x 10<sup>-8</sup> mol L<sup>-1</sup>; **d)** Ti(IV) 8,36 x 10<sup>-8</sup>, Nb(V) 4,30 x 10<sup>-8</sup>, Zr(IV) 4,38 x 10<sup>-8</sup> mol L<sup>-1</sup>. Cupferron 7,14 x 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>. ..... 74
- Figura 23 - Voltamogramas DP para Nb(V)-Vermelho de alizarina S em água do mar filtrada e irradiada. 500 µL tampão pH 4,6; E<sub>d</sub>: -0,1 V; t<sub>d</sub>: 400 s;. **(a)** Clorato de potássio 0,1 mol L<sup>-1</sup>, Vermelho de alizarina S 1 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>, v: 0,06 V s<sup>-1</sup>; **(b)** (a) + clorato de potássio 0,05 mol L<sup>-1</sup>, v: 0,06 V s<sup>-1</sup>; **(c)** b + Nb(V) 8,6 x 10<sup>-11</sup> mol L<sup>-1</sup>, v: 0,06 V s<sup>-1</sup>; **(d)** (c) + Nb(V) 8,6 x 10<sup>-11</sup>

mol L<sup>-1</sup>, v: 0,06 V s<sup>-1</sup>; **(e)** (c), v: 0,01 V s<sup>-1</sup> (0,0004 V/0,4 s); **(f)** (e) + 2,1 x 10<sup>-10</sup> mol L<sup>-1</sup>; **(g)** (f) + 2,1 x 10<sup>-10</sup> mol L<sup>-1</sup>; **(h)** (g) + 2,1 x 10<sup>-10</sup> mol L<sup>-1</sup>.....75

Figura 24 - Voltamogramas DP em diferentes águas naturais. **A)** Zr(IV) **a - c:** 0,44; 1,53 e 2,63 x 10<sup>-9</sup> mol L<sup>-1</sup> em força-iônica: 0,4 mol L<sup>-1</sup>. E<sub>d</sub> = -0,6 V, t<sub>d</sub> = 400 s, v = 0,01 V s<sup>-1</sup>. **B)** V(V) **a - c:** 29; 77 e 124 x 10<sup>-9</sup> mol L<sup>-1</sup> em força-iônica: 0,4 mol L<sup>-1</sup>. E<sub>d</sub> = -0,2 V, t<sub>d</sub> = 30s, v = 0,06 V s<sup>-1</sup>. **C)** Ti(IV) **a - c:** 0,51; 4,68 e 8,86 x 10<sup>-9</sup> mol L<sup>-1</sup> em força-iônica 0,58 mol L<sup>-1</sup>. E<sub>d</sub> = -0,1 V, t<sub>d</sub> = 120 s, v = 0,02 V s<sup>-1</sup>. **D)** Mo(VI) **a - c:** 115; 323 e 531 x 10<sup>-9</sup> mol L<sup>-1</sup> em força-iônica 0,58 mol L<sup>-1</sup>. E<sub>d</sub> = -0,1 V, t<sub>d</sub> = 1 s, v = 0,02 V s<sup>-1</sup>. Para **A)** e **B)** Cupferron 3,8 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>, ácido oxálico 2,1 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> e 1,3-difenilguanidina 1,8 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>; pH 4,8 (tamponado). Para **C)** e **D)** Ácido mandélico 4,4 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> e clorato de sódio 4,4 x 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>; pH 3.3 (tamponado). ..... 77

Figura 25 - Correlação entre corrente de pico, força-iônica e condutividade. CRUZ: Zr(IV) com COD; QUADRADO ABERTO: V(V) com COD; CÍRCULO: Ti(IV) com ácido mandélico e clorato de sódio; TRIÂNGULO: Mo(VI) com ácido mandélico e clorato de sódio. Para **Zr(IV)**, pH 4,8; cupferron 3,8 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>, ácido oxálico 2,1 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, 1,3-difenilguanidina 1,8 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>; E<sub>d</sub>: -0,6 V; t<sub>d</sub>: 400 s; v: 0,01 V s<sup>-1</sup>. Para **V(V)**, pH 4,8; cupferron 3,8 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>, ácido oxálico 2,1 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, 1,3-difenilguanidina 1,8 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>; E<sub>d</sub>: -0,2 V; t<sub>d</sub>: 30 s; v: 0,06 V s<sup>-1</sup>. Para **Ti(IV)**, pH 3,3; ácido mandélico 4,4 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>; clorato de sódio 4,4 x 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>; E<sub>d</sub>: -0,1 V; t<sub>d</sub>: 120 s; v: 0,02 V s<sup>-1</sup>. Para **Mo(VI)**, pH 3,3; ácido mandélico 4,4 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>; clorato de sódio 4,4 x 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>; E<sub>d</sub>: -0,1 V; t<sub>d</sub>: 1 s; v: 0,02 V s<sup>-1</sup>. ..... 82

Figura 26 - Variação da corrente de pico com a força-iônica de águas naturais. Símbolos para as curvas: Traço-ponto-ponto-traço: misturas Reno-Mar do Norte, Traço: mistura Elba-Mar do Norte, Linha sólida: estuário artificial. **A)** Zr(IV)-COD; Zr(IV) 1,1 10<sup>-9</sup> mol L<sup>-1</sup>; cupferron 3,8 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>, ácido oxálico 2,1 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, 1,3-difenilguanidina 1,8 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>. E<sub>d</sub> = -0,6 V, t<sub>d</sub> = 400 s, v = 0,01 V s<sup>-1</sup>. **B)** V(V)-COD; V(V) 4,7 10<sup>-8</sup> mol L<sup>-1</sup>; cupferron 3,8 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>, ácido oxálico 2,1 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, 1,3-difenilguanidina 1,8 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>. E<sub>d</sub> = -0,2 V, t<sub>d</sub> = 30s, v = 0,06 V s<sup>-1</sup>. **C)** Ti(IV)-AMD; Ti(IV) 6,3 10<sup>-9</sup> mol L<sup>-1</sup>; AMD 4,4 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>; clorato de

sódio  $4,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -0,1 \text{ V}$ ,  $t_d = 120 \text{ s}$ ,  $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ . **D)** Mo(VI)-AMD; Mo(VI)  $2,1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ; AMD  $4,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; clorato de sódio  $4,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -0,1 \text{ V}$ ,  $t_d = 1 \text{ s}$ ,  $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ . COD: Cupferron-Ácido oxálico-Difenilguanidina. AMD: Ácido mandélico.....84

Figura 27 - Variação da corrente de pico de Zr(IV)-COD com a força-iônica. Símbolos para as curvas: Traço-ponto-ponto-traço: misturas Reno-Mar do Norte, Traço: mistura Elba-Mar do Norte, Linha sólida: estuário artificial. Zr(IV)  $1,1 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ ; cupferron  $3,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , ácido oxálico  $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , 1,3-difenilguanidina  $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -0,6 \text{ V}$ ,  $t_d = 400 \text{ s}$ ,  $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$ . ..... 85

Figura 28 - Variação da corrente de pico de V(V)-COD com a força-iônica. Símbolos para as curvas: Traço-ponto-ponto-traço: misturas Reno-Mar do Norte, Traço: mistura Elba-Mar do Norte, Linha sólida: estuário artificial. V(V)  $4,7 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ ; cupferron  $3,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , ácido oxálico  $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , 1,3-difenilguanidina  $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -0,2 \text{ V}$ ,  $t_d = 30 \text{ s}$ ,  $v = 0,06 \text{ V s}^{-1}$ . ..... 86

Figura 29 - Variação da corrente de pico de Ti(IV)-AMD com a força-iônica. Símbolos para as curvas: Traço-ponto-ponto-traço: misturas Reno-Mar do Norte, Traço: mistura Elba-Mar do Norte, Linha sólida: estuário artificial. Ti(IV)  $6,3 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ ; Ácido mandélico  $4,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; clorato de sódio  $4,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -0,1 \text{ V}$ ,  $t_d = 120 \text{ s}$ ,  $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ . ..... 87

Figura 30 - Variação da corrente de pico de Mo(VI)-AMD com a força-iônica. Símbolos para as curvas: Traço-ponto-ponto-traço: misturas Reno-Mar do Norte, Traço: mistura Elba-Mar do Norte, Linha sólida: estuário artificial. Mo(VI)  $2,1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ . Ácido mandélico  $4,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; clorato de sódio  $4,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -0,1 \text{ V}$ ,  $t_d = 1 \text{ s}$ ,  $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ ...88

Figura 31 - Potenciais de pico de Mo(VI)-AMD, V(V)-COD, Ti(IV)-AMD e Zr(IV)-COD contra a força-iônica ( $n = 3$ ). Mo(VI)  $2,08 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $E_d = -0,1 \text{ V}$ ,  $t_d = 1 \text{ s}$ ,  $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ . V(V)  $4,71 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $E_d = -0,2 \text{ V}$ ,  $t_d = 30 \text{ s}$ ,  $v = 0,06 \text{ V s}^{-1}$ . Ti(IV)  $6,27 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $E_d = -0,1 \text{ V}$ ,  $t_d = 120 \text{ s}$ ,  $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ . Zr(IV)  $1,10 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $E_d = -0,6 \text{ V}$ ,  $t_d = 400 \text{ s}$ ,  $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$ . Para Zr(IV) e V(V) cupferron  $3,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , ácido oxálico  $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e 1,3-difenilguanidina  $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; pH 4,8 (tamponado). Para Ti(IV)

	e Mo(VI) ácido mandélico $4,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e clorato de sódio $4,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ; pH 3,3 (tamponado).....	89
Figura 32 -	Concentrações de elementos e ânions majoritários e minoritários em razões crescentes de força-iônica durante a mistura estuarina. 1F: uma vez filtrado; 2F: duas vezes filtrado.....	95
Figura 33 -	Correlação entre condutividade e razão de mistura durante o experimento de mistura estuarina.....	97
Figura 34 -	Pefil de profundidade para Zr(IV), V(V), Ti(IV) e Mo(VI) em amostras coletadas no Oceano Atlântico durante expedição ANT XXVIII com o navio Polarstern. Parâmetros experimentais, ver tabela 4.....	107
Figura 35 -	Distribuição de Ti(IV) dissolvido ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ) em águas superficiais com aumento de salinidade, durante mistura em laboratório de água do rio Reno com água do Mar do Norte. 1F: amostras filtradas uma vez (após mistura); 2F: amostras filtradas duas vezes (rio e após a mistura); NF: amostra não-filtrada (extremidades, <i>endmembers</i> rio e água do mar). Ácido mandélico $4,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; clorato de sódio $4,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . $E_d = -0,1 \text{ v}$ , $t_d = 120 \text{ s}$ , $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ .....	112
Figura 36 -	Distribuição de Ti(IV) dissolvido ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ) em águas superficiais com aumento de salinidade, durante mistura em laboratório de água do rio Weser com água do Mar do Norte. 1F: amostras filtradas uma vez (após mistura); 2F: amostras filtradas duas vezes (rio e após a mistura); NF: amostra não-filtrada (extremidades, <i>endmembers</i> rio e água do mar). Ácido mandélico $4,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; clorato de sódio $4,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . $E_d = -0,1 \text{ v}$ , $t_d = 120 \text{ s}$ , $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ . ....	112
Figura 37 -	Distribuição de Ti(IV) dissolvido ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ) em águas superficiais com aumento de salinidade, durante mistura em laboratório de água do rio Elba com água do Mar do Norte. 1F: amostras filtradas uma vez (após mistura); 2F: amostras filtradas duas vezes (rio e após a mistura); NF: amostra não-filtrada (extremidades, <i>endmembers</i> rio e água do mar). Ácido mandélico $4,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; clorato de sódio $4,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . $E_d = -0,1 \text{ v}$ , $t_d = 120 \text{ s}$ , $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ . ....	113
Figura 38 -	Distribuição de Zr(IV) dissolvido ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ) em águas superficiais com aumento de salinidade, durante mistura em laboratório de água do rio Reno com água do Mar do Norte. 1F: amostras filtradas uma vez (após	



mistura); 2F: amostras filtradas duas vezes (rio e após a mistura); NF: amostra não-filtrada (extremidades, *endmembers* rio e água do mar). Cupferron  $3,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , ácido oxálico  $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , 1,3-difenilguanidina  $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -0,6 \text{ V}$ ,  $t_d = 400 \text{ s}$ ,  $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$ . ..... 116

Figura 39 - Distribuição de Zr(IV) dissolvido ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ) em águas superficiais com aumento de salinidade, durante mistura em laboratório de água do rio Weser com água do Mar do Norte. 1F: amostras filtradas uma vez (após mistura); 2F: amostras filtradas duas vezes (rio e após a mistura); NF: amostra não-filtrada (extremidades, *endmembers* rio e água do mar). Cupferron  $3,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , ácido oxálico  $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , 1,3-difenilguanidina  $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -0,6 \text{ V}$ ,  $t_d = 400 \text{ s}$ ,  $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$ . ..... 116

Figura 40 - Distribuição de Zr(IV) dissolvido ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ) em águas superficiais com aumento de salinidade, durante mistura em laboratório de água do rio Elba com água do Mar do Norte. 1F: amostras filtradas uma vez (após mistura); 2F: amostras filtradas duas vezes (rio e após a mistura); NF: amostra não-filtrada (extremidades, *endmembers* rio e água do mar). Cupferron  $3,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , ácido oxálico  $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , 1,3-difenilguanidina  $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -0,6 \text{ V}$ ,  $t_d = 400 \text{ s}$ ,  $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$ . ..... 117

Figura 41 - Distribuição de Mo(VI) dissolvido ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ) em águas superficiais com aumento de salinidade, durante mistura em laboratório de água do rio Reno com água do Mar do Norte. 1F: amostras filtradas uma vez (após mistura); 2F: amostras filtradas duas vezes (rio e após a mistura); NF: amostra não-filtrada (extremidades, *endmembers* rio e água do mar). Ácido mandélico  $4,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; clorato de sódio  $4,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -0,1 \text{ V}$ ,  $t_d = 1 \text{ s}$ ,  $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ . ..... 119

Figura 42 - Distribuição de Mo(VI) dissolvido ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ) em águas superficiais com aumento de salinidade, durante mistura em laboratório de água do rio Weser com água do Mar do Norte. 1F: amostras filtradas uma vez (após mistura); 2F: amostras filtradas duas vezes (rio e após a mistura); NF: amostra não-filtrada (extremidades, *endmembers* rio e água do mar).

Ácido mandélico  $4,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; clorato de sódio  $4,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .  
 $E_d = -0,1 \text{ V}$ ,  $t_d = 1 \text{ s}$ ,  $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ . .....119

Figura 43 - Distribuição de Mo(VI) dissolvido ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ) em águas superficiais com aumento de salinidade, durante mistura em laboratório de água do rio Elba com água do Mar do Norte. 1F: amostras filtradas uma vez (após mistura); 2F: amostras filtradas duas vezes (rio e após a mistura); NF: amostra não-filtrada (extremidades, *endmembers* rio e água do mar).  
Ácido mandélico  $4,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; clorato de sódio  $4,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .  
 $E_d = -0,1 \text{ V}$ ,  $t_d = 1 \text{ s}$ ,  $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ . .....120

Figura 44 - Distribuição de Mo(VI) dissolvido ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ) em águas superficiais com aumento de salinidade, durante mistura em laboratório de água do rio Elba com água do Mar do Norte. 1F: amostras filtradas uma vez (após mistura); 2F: amostras filtradas duas vezes (rio e após a mistura); NF: amostra não-filtrada (extremidades, *endmembers* rio e água do mar).  
Ácido mandélico  $4,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; clorato de sódio  $4,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .  
 $E_d = -0,1 \text{ V}$ ,  $t_d = 1 \text{ s}$ ,  $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ . .....122

Figura 45 - Distribuição de V(V) dissolvido ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ) em águas superficiais com aumento de salinidade, durante mistura em laboratório de água do rio Reno com água do Mar do Norte. 1F: amostras filtradas uma vez (após mistura); 2F: amostras filtradas duas vezes (rio e após a mistura); NF: amostra não-filtrada (extremidades, *endmembers* rio e água do mar).  
Cupferron  $3,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , ácido oxálico  $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , 1,3-difenilguanidina  $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -0,2 \text{ V}$ ,  $t_d = 20 \text{ s}$ ,  
 $v = 0,06 \text{ V s}^{-1}$ . .....123

Figura 46 - Distribuição de V(V) dissolvido ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ) em águas superficiais com aumento de salinidade, durante mistura em laboratório de água do rio Weser com água do Mar do Norte. 1F: amostras filtradas uma vez (após mistura); 2F: amostras filtradas duas vezes (rio e após a mistura); NF: amostra não-filtrada (extremidades, *endmembers* rio e água do mar).  
Cupferron  $3,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , ácido oxálico  $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , 1,3-difenilguanidina  $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -0,2 \text{ V}$ ,  $t_d = 20 \text{ s}$ ,  
 $v = 0,06 \text{ V s}^{-1}$ . .....123

Figura 47 - Distribuição de V(V) dissolvido ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ) em águas superficiais com aumento de salinidade, durante mistura em laboratório de água do rio

Elba com água do Mar do Norte. 1F: amostras filtradas uma vez (após mistura); 2F: amostras filtradas duas vezes (rio e após a mistura); NF: amostra não-filtrada (extremidades, *endmembers* rio e água do mar). Cupferron  $3,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , ácido oxálico  $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , 1,3-difenilguanidina  $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -0,2 \text{ V}$ ,  $t_d = 20 \text{ s}$ ,  $v = 0,06 \text{ V s}^{-1}$ . ..... 124

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

1F	filtrado uma vez
2F	filtrado duas vezes
AdSV	Voltametria adsortiva de redissolução
AMD	ácido mandélico
AOX	ácido oxálico
ASV	Voltametria de redissolução anódica
ASW	do inglês <i>artificial seawater</i> , água do mar artificial
COD	cupferron, ácido oxálico, 1,3-difenilguanidina
CTD	do inglês <i>Conductivity-Temperature-Depth</i> , Condutividade-Temperatura-Profundidade, aparelho usado para amostragem de água do mar em toda a coluna de água.
CUP	cupferron
DIF	1,3-difenilguanidina
DME	do inglês <i>dropping mercury electrode</i> , eletrodo gotejante de mercúrio
DP	Pulso diferencial
DPCSV	Voltametria de redissolução catódica com pulso diferencial
$E_d$	potencial de adsorção durante a pré-concentração (pré-eletrólise)
$E_p$	potencial de pico
E : SW ou E_SW	Mistura do rio Elba com o Mar do Norte
ETRs	elementos terras-raras
F. I. ou I	Força-iônica aparente
HFSE	do inglês <i>high-field strength elements</i>
HMDE	do inglês <i>hanging mercury drop electrode</i> , eletrodo de mercúrio de gota pendente
I ou F. I.	Força-iônica aparente
IC	do inglês <i>ionic chromatography</i> (cromatografia iônica)
ICP-MS	espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado
ICP-OES	espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado

$I_p$	corrente de pico
LD	limite de detecção
LQ	limite de quantificação
MME	do inglês <i>multi mode electrode</i>
$\text{mmol L}^{-1}$	milimol por litro, milimolar, $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
$\text{nmol L}^{-1}$	nanomol por litro, nanomolar, $10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$
NF	não filtrado
PE	polietileno
$\text{pmol L}^{-1}$	picomol por litro, picomolar, $10^{-12} \text{ mol L}^{-1}$
PP	Polipropileno
R : SW ou R_SW	Mistura do rio Reno com o Mar do Norte
SW	do inglês <i>seawater</i> , água do mar
t. pH 4,6	tampão pH 4,6
t. pH 5,7	tampão pH 5,7
$t_d$	tempo de adsorção
$U_{\text{amp}}$	amplitude de pulso
$\mu\text{mol L}^{-1}$	micromol por litro, micromolar, $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$
$v$	velocidade de varredura dos potenciais ( <i>scan rate, sweep rate</i> )
W : SW ou W_SW	Mistura do rio Weser com o Mar do Norte

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	18
<b>2.1 Elementos-traço e oceanos</b> .....	18
2.1.1 Fontes de elementos-traço e sua distribuição nos oceanos.....	18
2.1.2 Elementos-traço como marcadores.....	21
<b>2.2 Metais de transição dos grupos IVB, VB e VIB</b> .....	21
<b>2.3 Metais de transição do grupo IVB em águas naturais</b> .....	22
<b>2.4 Metais de transição dos grupos VB e VIB em água naturais</b> .....	25
2.4.1 Nióbio e tântalo.....	25
2.4.2 Vanádio e Molibdênio.....	26
<b>2.5 O uso de voltametria para a determinação de espécies químicas em fluidos salinos</b> .....	27
<b>2.6 Voltametria adsortiva de redissolução (AdSV)</b> .....	28
<b>2.7 Água do mar, um eletrólito natural</b> .....	30
<b>2.8 Determinação de Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV), V(V), Nb(V), Ta(V) e Mo(VI) por polarografia e voltametria</b> .....	32
<b>2.9 Irradiação ultravioleta como procedimento de pré-tratamento de amostras de águas naturais</b> .....	34
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	35
3.1 Objetivo geral.....	35
3.2 Objetivos específicos.....	35
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	36
4.1 Instrumentação.....	36
4.2 Reagentes e soluções.....	36
4.3 Amostragens.....	38
4.3.1 Amostragem de rios alemães e do Mar do Norte.....	38
4.3.2 Expedição ANT XXVIII/5 com o navio FS Polarstern.....	40
4.3.3 Expedição de amostragens de rios da Amazônia.....	43
4.4 Procedimentos analíticos.....	44
4.4.1 Tratamento de amostras de água do mar, rios e estuários.....	44

4.4.2 Experimentos de mistura estuarina.....	44
4.4.3 Determinação sequencial de Zr e V em água do mar, rios e estuários por AdSV.....	47
4.4.4 Determinação sequencial de Ti e Mo em água do mar, rios e estuários.....	47
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>49</b>
<b>5.1 Desempenho de diferentes ligantes frente a Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV), V(V), Nb(V) e Ta(V).....</b>	<b>49</b>
<b>5.2 Desenvolvimento de método voltamétrico para a determinação de Zr(IV) em água do mar.....</b>	<b>52</b>
5.2.1 Adsorção seletiva do complexo Zr(IV)-COD no HMDE.....	54
5.2.2 AdSV do complexo Zr(IV)-COD.....	55
5.2.3 Características analíticas.....	59
5.2.4 Interferências no método de Zr(IV) .....	62
<b>5.3 Determinação de V(V) posteriormente à determinação de Zr(IV).....</b>	<b>63</b>
5.3.1 Interferências no método de V(V).....	67
<b>5.4 Determinação sequencial de Ti(IV) e Mo(VI).....</b>	<b>68</b>
5.4.1 Interferências nos métodos de Ti(IV) e Mo(VI).....	70
<b>5.5 Determinação de Hf(IV), Nb(V) e Ta(V) por voltametria.....</b>	<b>71</b>
<b>5.6 Uso de irradiação UV como procedimento de digestão de amostra.....</b>	<b>76</b>
<b>5.7 Determinação de Zr(IV), V(V), Ti(IV) e Mo(VI) em águas naturais com diferentes salinidades.....</b>	<b>77</b>
<b>5.8 Dependência da corrente de pico e com a força-iônica.....</b>	<b>81</b>
<b>5.9 Dependência do potencial de pico com a força-iônica.....</b>	<b>89</b>
<b>5.10 Demais características analíticas.....</b>	<b>90</b>
<b>5.11 Validação dos métodos.....</b>	<b>93</b>
<b>5.12 Análise de amostras reais.....</b>	<b>97</b>
<b>5.13 Concentrações e comportamento de mistura dos metais de transição Ti(IV), Zr(IV), V(V) e Mo(VI) em estuários do Elba, Reno e Weser.....</b>	<b>110</b>
5.13.1 Comportamento do titânio durante a mistura estuarina.....	111
5.13.2 Comportamento do zircônio durante a mistura estuarina.....	115
5.13.3 Comportamento do molibdênio durante a mistura estuarina.....	118
5.13.4 Comportamento do vanádio durante a mistura estuarina.....	122
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>124</b>

<b>7. REFERÊNCIAS</b> .....	127
<b>Anexo A – Folha de rosto de artigo publicado durante o doutorado</b> .....	138
<b>Apêndice A - Locais e profundidades amostradas no oceano Atlântico durante a expedição ANT XXVIII/5 com o navio Polarstern</b> .....	139





## 1. INTRODUÇÃO

A determinação direta de espécies químicas em matrizes salinas como estuários e água do mar é problemática pela maioria dos métodos analíticos, devido à alta concentração de cloretos destas soluções aliada à presença de matéria orgânica. Neste sentido, o emprego de técnicas eletroquímicas como a voltametria pode ser uma alternativa eficiente para estudos nestas soluções em virtude de uma série de fatores, como a pequena interferência dos meios salinos, a rapidez da análise e o baixo custo.

A determinação de elementos-traço (como Ti, Zr) em água do mar é dificultada devido às concentrações extremamente baixas (SOHRIN *et al.*, 1998) e à alta força-iônica das amostras. Soluções para estes problemas têm sido, geralmente, ligadas a um pré-tratamento extensivo da amostra, com colunas de troca-iônica, tanto para concentrar os elementos de interesse quanto para remover sais dissolvidos (FIRDAUS, 2007). A transferência e a manipulação de amostras durante este processo aumentam o risco de contaminação e o tempo de análise.

Na presente proposta, houve foco nos grupos de elementos-traço titânio, zircônio, háfnio, vanádio, nióbio, tântalo e molibdênio que, em parte, não têm recebido grande atenção. No entanto, eles são importantes no sistema marinho, contribuindo, por exemplo, para a formação de depósitos de minérios valiosos no fundo do mar, tais como nódulos-ferromangânês e crostas (SCHMIDT, 2010). Muitos deles também servem como fontes elementares indiretas nos oceanos, movimentos de massas aquáticas, ou condições paleo-redox (ANBAR, 2004; FRANK, 2002; TRIBOVILLARD *et al.*, 2006). Considera-se que, devido a mudanças globais, as fontes e condições geoquímicas para metais-traço nos oceanos podem também mudar e que muitos dos elementos listados, os quais são elementos *hightech* em economias modernas (exemplo, aplicações em semicondutores), podem tanto ser extraídos dos oceanos em um futuro próximo, como podem entrar neles como contaminantes de atividades industriais. Há uma enorme necessidade para entender completamente seus ciclos (bio)geoquímicos no sistema marinho. Um número de questões tais como a distribuição de Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta e Mo nos diferentes sistemas das camadas de água do mar ainda não podem ser respondidas.

Os elementos investigados pertencem ao grupo dos metais de transição e são caracterizados por pequeno raio iônico e alta carga (geralmente tetra, penta e hexavalente) em sistemas marinhos. Ambos, Ti e Zr, mostram um comportamento não conservativo com distribuição semelhante na superfície durante a formação de estuários, devido à sua química similar (ambos são elementos pertencentes ao grupo IV). Ti e Zr são elementos fortemente reativos às partículas e, portanto, são rapidamente removidos da solução junto a baixas salinidades (SKRABAL *et al.*, 1992; SKRABAL, 1994; GODFREY, 2008).

As concentrações de ambos, Mo e V, são maiores em água do mar, sugerindo que há uma pequena remoção dos dois durante a formação de estuários. Portanto, adsorção parece ter um efeito menor na regulação da concentração destes dois elementos em comparação com Ti. No geral, Mo parece apresentar um comportamento conservativo durante a mistura de rio com água do mar. Análise das misturas com ICP-OES e ICP-MS foram realizadas e comparadas com os resultados voltamétricos. Medidas, também com ICP-OES e cromatografia iônica foram realizadas quanto ao teor de elementos e íons conservativos (B, Br, Ca, K, Mg, Na, S, Si, Sr, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) a fim de verificar a validade do experimento, ou seja, garantir que a mistura dos rios com água do mar era, de fato, linear.

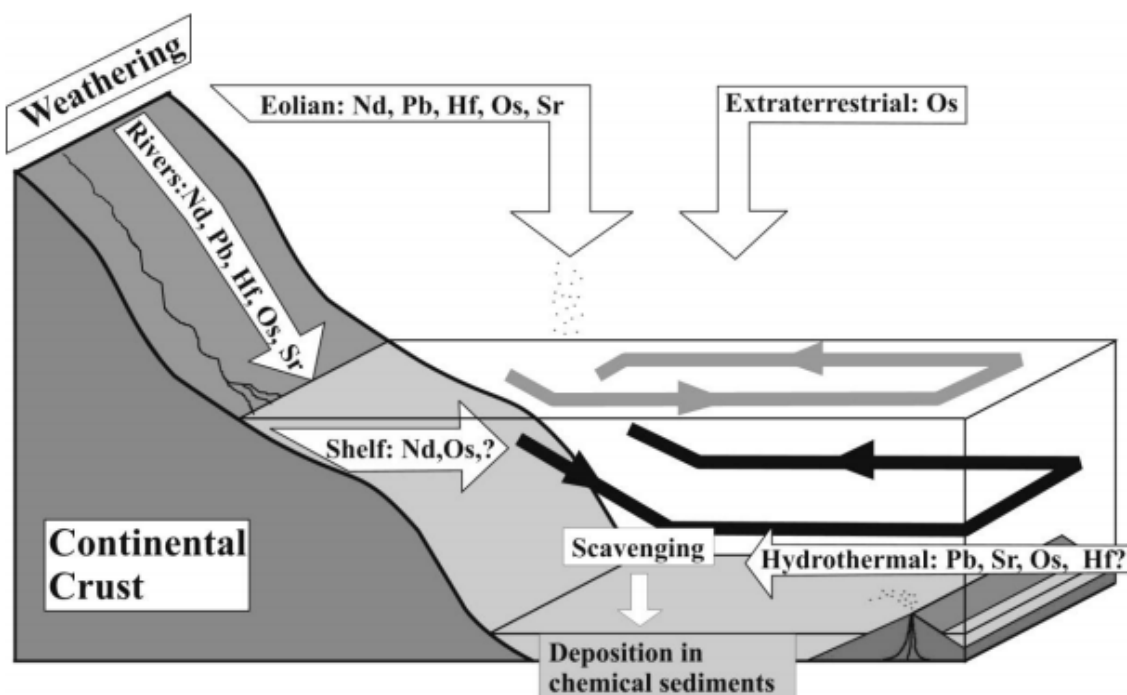
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Elementos-traço e oceanos

#### 2.1.1 Fontes de elementos-traço e sua distribuição nos oceanos

As principais fontes de metais traço dissolvidos e na forma particulada em água do mar são poeira, rios e sedimentos da plataforma continental, ou seja, suas adições são controladas por fontes continentais, enquanto que fontes hidrotermais são significantes para somente um número limitado de metais. Após a introdução em

água do mar, os metais sofrem ciclo (bio)geoquímico, o qual causa fracionamento e transporte vertical da superfície para águas profundas. Ao mesmo tempo, metais são transportados e distribuídos por circulação entre águas superficiais e profundas (Figura 1) (FRANK, 2002; FRANK, 2010; FRANK, 2011).



Fonte: Frank, 2011.

Figura 1 - Trajetória de diferentes metais-traço a partir de suas fontes até suas sedimentações. Existem três principais fontes de metais-traço particulado e dissolvido para os oceanos, os quais são inserções eólicas, fluviais e hidrotermais. Também há circulações de águas superficiais e profundas, as quais causam a mistura dos metais dissolvidos.

Durante o ciclo biogeoquímico, os elementos-traço são ingeridos por pequenos organismos, assim como ocorrem com os micronutrientes ferro e zinco. Quando os restos destes organismos sedimentam, processos de remineralização e dessorção liberam os metais em águas profundas. Estes metais tornam-se progressivamente enriquecidos ao longo de correntes profundas, se seu tempo de residência oceânico assim o permitir. O tempo de residência é controlado pela reatividade de partículas de cada metal: se a reatividade é alta, o tempo de residência é muito curto e não há acumulação em águas profundas, porque os

metais são rapidamente transferidos para os sedimentos. Se o tempo de residência é muito longo, também não há acumulação em águas profundas, porque os elementos são, então, misturados homoganeamente ao longo de todas as bacias e profundidades (FRANK, 2002). No entanto, a distribuição de metais com um tempo de residência intermediário, tais como cádmio, acompanha até certo grau a distribuição de nutrientes tais como fosfato ou nitrato. No caso do cádmio, a similaridade com ciclo de nutrientes, tem sido usada para construir modelos do passado de oceanos. Dados de razões entre cádmio e cálcio em conchas de microorganismos bênticos, que compõem sedimentos oceânicos, podem ajudar a delinear a distribuição de nutrientes do passado no oceano profundo (OPPO & CURRY, 2012). Distribuições atuais da maioria dos metais-traço são, no entanto, pouco entendidas. Isto ocorre porque, entre outros, há dificuldade de se obter amostras confiáveis e livres de contaminação e há carência de técnicas de medida com exatidão apropriada.

Próximo à superfície, metais-traço dissolvidos, frequentemente, mostram uma alta afinidade às partículas de origem biogênica ou terrestre. Estas partículas se depositam, levando os metais-traço consigo e, então, liberando-os novamente em água profundas. Lá, então, os metais se acumulam na forma dissolvida: quanto maior for o tempo em que a massa aquática ficar fora de contato com o continente ou atmosfera, maior será a concentração do metal-traço. Dois pares de tais elementos-traço, zircônio e háfnio, por um lado, nióbio e tântalo por outro, são “gêmeos químicos”. Dentro de cada par, a abundância relativa dos elementos não deveria, portanto, ser afetada de forma significativa por ciclos biogeoquímicos em água do mar. Desta forma, espera-se que as razões de Zr/Hf e Nb/Ta sejam uniformes ao longo dos oceanos. No entanto, verificou-se, no sul do Oceano Pacífico, que as razões entre cada par destes elementos variam substancialmente com a latitude e a profundidade (FIRDAUS *et al.*, 2011).

### 2.1.2 Elementos-traço como marcadores

Entender a circulação de massas de água nos oceanos é crítico para o nosso conhecimento do sistema climático mundial. Elementos traço e seus isótopos são explorados como marcadores para o movimento de massas aquáticas. Elementos de alta razão carga/massa (HFSE, do inglês *High-Field-Strength Elements*), como zircônio (Zr), háfnio (Hf), nióbio (Nb) e tântalo (Ta) são um tipo de candidatos para este fim (FIRDAUS *et al.*, 2011).

O oceano é um sistema dinâmico operando em diferentes escalas de tempo, governando processos globais importantes, tais como formação de minérios, bioprodutividade e mudanças climáticas. Existem evidências crescentes que o estado presente do oceano mudará significativamente e rapidamente em um futuro próximo, devido ao crescente aumento dos níveis de CO<sub>2</sub> atmosféricos, exploração excessiva e severas mudanças de condições climáticas. O entendimento das consequências de tais mudanças requer um conhecimento profundo destes sistemas. Por causa de suas concentrações extremamente baixas em água do mar, elementos-traço e seus ciclos oceânicos são chaves em muitos destes processos (FIRDAUS *et al.*, 2011; FRANK, 2002).

A disponibilidade de elementos-traço controla e limita a produtividade marinha. Sua distribuição momentânea reflete a circulação oceânica e eles podem ser usados para identificar as fontes e disposições de metais e outras matérias. A determinação de elementos-traço e seus isótopos em sedimentos permitem a reconstrução de condições climáticas passadas e mudanças ancestrais na circulação do oceano. A deposição final de metais-traço reativos à partículas no “chão oceânico” leva à formação de recursos minerais importantes tais como nódulos ferromanganês e crostas (FIRDAUS *et al.*, 2011; FRANK, 2002).

## 2.2 Metais de transição dos grupos IVB, VB e VIB

Os metais de transição dos grupos IV, V e VI são caracterizados por raio iônico pequeno e cargas elevadas (geralmente, tetra, penta e hexavalentes) em

sistemas marinhos e Ti, Zr, Hf, Nb e Ta são também agrupados como elementos de alta razão carga/raio (sigla em inglês, HFSE, *High-Field Strength Elements*). Apesar da imobilidade destes elementos durante processos de formação de rochas, mostrou-se, no entanto, que em sistemas geológicos envolvendo água, estes metais podem tornar-se móveis sob determinadas condições, resultando em quocientes fracionados dos pares geoquímicos gêmeos Zr-Hf e Nb-Ta. Recentes investigações em ambiente marinho revelaram razões altamente variáveis de Zr-Hf para água do mar (FIRDAUS *et al.*, 2008; GODFREY *et al.*, 1996; MCKELVEY & ORIAN, 1998), em estuários, em crostas Fe-Mn (BAU *et al.*, 1996; SCHMIDT *et al.*, 2008) e em sedimentos marinhos (BAU & ALEXANDER, 2009).

Como os metais citados anteriormente têm forte tendência à hidrólise, estes elementos são altamente reativos às partículas e rapidamente removidos da solução por interação com as superfícies de partículas sedimentantes, a menos que isto seja contrabalançado por igualmente forte complexação química com ligantes dissolvidos, como no caso de ítrio (Y) e dos elementos terras-raras. A consequência final de uma alta reatividade às partículas são 1) concentrações muito baixas destes elementos “realmente dissolvidos” em águas naturais e 2) um forte impacto de partículas coloidais sobre suas concentrações dissolvidas (FIRDAUS *et al.*, 2008).

Os metais de transição dos sub-grupos IV e V, têm tipicamente só um estado de oxidação em água do mar e em precipitados marinhos, +4 e + 5, respectivamente. Vanádio, em contrapartida, pode se apresentar em duas espécies (IV e V) nos dois sistemas anteriormente citados. Cromo (Cr), por sua vez, apresenta-se nas espécies III e VI (GARDNER & RAVENSCROFT, 1996; COMBER & GARDNER, 2003; SANDER & KOSCHINSKY, 2000; SANDER *et al.*, 2003), e molibdênio (Mo), V e VI (WANG *et al.*, 2009). Condições de redução-oxidação exercem um controle principal sobre o comportamento marinho e distribuição destes metais-traço sensíveis a sistemas redox.

### **2.3 Metais de transição do grupo IVB em águas naturais**

Os elementos Ti, Zr e Hf tem alta tendência à hidrólise, são fortemente reativos às partículas e rapidamente removidos da solução por interação com a

superfície de partículas sedimentantes. Este comportamento conduz a uma concentração verdadeiramente dissolvida muito baixa destes elementos em águas naturais e um forte impacto de partículas e coloides em suas concentrações.

Estes elementos geralmente ocorrem em espécies negativamente carregadas como complexos  $Zr(OH)_5^-$  e  $Hf(OH)_5^-$  (BYRNE, 2002) ou complexos neutros  $Zr(OH)_4^0$ ,  $Hf(OH)_4^0$  e  $TiO(OH)_2^0$  (AJA *et al.*, 1995; ORIANS *et al.*, 1983; SKRABAL, 2006). A forte tendência de íons tetravalentes para hidrólise é, principalmente, devido à carga relativamente alta dos íons do metal (4+) e seus pequenos diâmetros (0,74 e 0,75 Å, para Zr e Hf, respectivamente). As concentrações destes metais são controladas por reações de adsorção com fases minerais disponíveis, especialmente com fases óxi-hidróxidos de ferro, como deduzido a partir de experimentos de sorção e lixiviação sequencial e considerações teóricas (LI, 1991; KOSCHINSKY & HEIN, 2003).

Titânio dissolvido está presente em água do mar em concentrações muito baixas que variam entre 4-8 pmol L<sup>-1</sup> na superfície e entre 200-300 pmol L<sup>-1</sup> próximo do fundo do oceano Pacífico norte (ORIANS *et al.*, 1990). Segundo Skrabal (2006), a concentração de Ti varia em torno de 150 pmol L<sup>-1</sup> no Oceano Atlântico próximo à costa dos EUA. Outros trabalhos mostram, porém, que a concentração de Ti varia de 70 a 870 pmol L<sup>-1</sup> na costa leste dos EUA e de 3 a 7,5 nmol L<sup>-1</sup> no estuário do rio Amazonas (SKRABAL, 1995).

O fluxo global de Ti a partir de rios em direção ao mar é fortemente reduzido por, pelo menos, 90%, durante processos de mistura estuarina (SKRABAL, 1995). Titânio possui um tempo de residência curto, similar a outros elementos predominantemente ligados a hidróxidos, como alumínio (Al) e ferro (Fe). No entanto, ao contrário de Al, há carência de Ti em águas superficiais e aumento de sua concentração com a profundidade, levando a um fundo do mar enriquecido em Ti. Acredita-se que ar e rios sejam as principais fontes de Ti em águas superficiais e fluxos bentônicos (*internal recycling*) e remineralização, fontes em para águas profundas (ORIANS *et al.*, 1990; SKRABAL, 2006).

Assim como para Ti, os altamente reativos à partículas, Zr e Hf, apresentam, em geral, um aumento de suas concentrações com a profundidade em perfis de profundidade da coluna de água dos oceanos Pacífico e Atlântico (GODFREY *et al.*, 1996; FIRDAUS *et al.*, 2008). Concentrações de Zr no Pacífico variam de aproximadamente 25 pmol L<sup>-1</sup> na superfície a 270 pmol L<sup>-1</sup> próximo do fundo do mar.



Háfio, apresenta, no Oceano Pacífico, concentrações próximas de  $0,2 \text{ pmol L}^{-1}$  em águas superficiais até próximas de  $1 \text{ pmol L}^{-1}$ , em águas profundas. Segundo Godfrey e colaboradores (1996), a concentração de Zr dissolvido em águas do nordeste do Oceano Atlântico varia de  $75 \text{ pmol kg}^{-1}$  em profundidade de 500 m,  $125 \text{ pmol kg}^{-1}$  em 1000 m, e  $175 \text{ pmol kg}^{-1}$  em 2500 m. Háfio variaria de  $0,6 \text{ pmol kg}^{-1}$  em 500 m a  $1 \text{ pmol kg}^{-1}$  em 2500 m, ou seja, a razão Zr/Hf ficaria entre 150 e 250 na coluna aquática. No mesmo trabalho, foram medidas concentrações de Zr e Hf nos rios brasileiros Solimões e Negro, nos rios venezuelanos Apure, Orinoco e Parguaza, e nos rios da Sibéria, Kolymar, Lena e Aldan. As concentrações de Zr variaram de  $300 \text{ pmol kg}^{-1}$  no rio Apure a  $1834 \text{ pmol kg}^{-1}$  no rio Lena e as concentrações de Hf, de  $3,2 \text{ pmol kg}^{-1}$  no rio Apure a  $25,4 \text{ pmol kg}^{-1}$  no rio Lena. As razões Zr/Hf em águas de rio ficaria entre 68,5 e 93,8 (GODFREY *et al.*, 1996).

Desagregação por ação de intempéries e erosão dos continentes são as principais fontes da maioria dos metais em água do mar e, parte-se do pressuposto, que isto também vale para Zr e Hf (PETTKE *et al.*, 2002). Assim como outros metais litófilos, Zr e Hf são insolúveis em água e prontamente adsorvidos em superfícies de partículas, resultando em concentrações dissolvidas muito baixas em rios e água do mar (BOSWELL & ELDERFIELD, 1988; MCKELVEY & ORIAN, 1993; GODFREY *et al.*, 1996). Em águas com pH neutro, Zr e Hf são complexados por íons hidroxil, permitindo que eles sejam complexados com ácidos orgânicos, os quais podem aumentar sua solubilidade (VIERS *et al.*, 1997, 2000; POKROVSKY & SCHOTT, 2002; TOSIANI *et al.*, 2004; BRAUN *et al.*, 2005).

Zircônio e Háfio existem como complexos  $\text{M(OH)}_5^-$ , são transportados por colóides de Fe e colóides orgânicos e, portanto, são ótimos candidatos para processos de remoção e floculação e por retirada da solução através de adsorção por óxidos hidratados de Fe e Mn (CABANISS, 1987; BYRNE, 2002; POKROVSKY & SCHOTT, 2002; POKROVSKY *et al.*, 2006). Concentrações dissolvidas de Zr e Hf diminuem similarmente (cerca de 40%) na superfície e águas profundas de salinidade 2-3, indicando que remoção em baixa salinidade é um produto da agregação de colóides contendo Zr e Hf. É possível, que Zr e Hf sejam removidos por complexação com superfície de partículas, mas uma mudança mínima na razão Zr/Hf até salinidade de 8-10 é mais consistente com processos de agregação físicas. O fracionamento de Zr e Hf, que é observado entre rochas (70-80) e água do mar (>100) não parece ser produzido por agregação de colóides em regiões de baixas

salinidade de estuários (JOCHUM *et al.*, 1986; GODFREY *et al.*, 1996; MCKELVEY & ORIAN, 1998). Zircônio e Háfio, presentes em águas profundas, possuem concentrações altas em relação à água superficiais na extensão do estuário do rio Hudson, resultado de fluxo bentônico/água subterrânea ou causadas pela camada nefelóide, contendo material coloidal (GODFREY *et al.*, 2008). Existe um número limitado de estudos estuarinos que incluem dados de Zr dissolvido (POKROVSKY & SCHOTT, 2002; GOBEIL *et al.*, 2005; GODFREY *et al.*, 2008) e menos ainda para Hf (GODFREY *et al.*, 2008).

## 2.4 Metais de transição dos grupos VB e VIB em água naturais

### 2.4.1 Nióbio e tântalo

Dados de concentração para Nb e Ta em água do mar são raros. Dados do oeste do Pacífico Norte (SOHRIN *et al.*, 1998; FIRDAUS *et al.*, 2008) mostram apenas um discreto aumento de concentração de ambos os elementos até profundidades intermediárias, variando de 1 a 7 pmol L<sup>-1</sup> para Nb, e de cerca de 0,1 a 0,2 pmol L<sup>-1</sup> para Ta. Firdaus e colaboradores (2008) sugeriram que há uma reatividade menor de Nb e Ta do que Zr e Hf, frente a partículas sedimentantes nos oceanos. As razões atômicas Nb/Ta (entre 16 e 22) são menos fracionadas do que Zr/Hf (acima de 100). No entanto, como dados de concentração para outras bacias oceânicas não estão disponíveis, isto pode ser uma tendência regional e uma estimativa de reatividade à partículas deve ser feita com cautela. A especiação de Nb e Ta em água do mar também não é muito clara. Assume-se que eles existem como hidróxo-complexos Nb(OH)<sub>6</sub><sup>-</sup>, Nb(OH)<sub>5</sub>, Ta(OH)<sub>5</sub>, e Ta(OH)<sub>6</sub><sup>-</sup> (Turner *et al.*, 1981; Byrne, 2002). No entanto, eles também poderiam formar óxi-ácidos tais como Mo e W e, nesta forma, seriam menos reativos às partículas do que formas com hidróxidos.

#### 2.4.2 Vanádio e Molibdênio

Ao contrário de HSFEs, os quais possuem, tipicamente, somente um estado de oxidação (+4 para o grupo IV e +5 para o grupo V), V e Mo podem apresentar estados de oxidação variáveis em sistemas marinhos. Vanádio pode se apresentar como V(IV) e V(V), enquanto que Mo, como Mo(V) e Mo(VI). Diferentes espécies redox mostram diferentes afinidades frente a partículas e ligantes em solução, levando a variações com respeito a sua biodisponibilidade e reatividade biogeoquímica. Portanto, condições redox apresentam um controle majoritário na distribuição destes elementos-traços redox-sensíveis. Para V, somente o estado de oxidação +5 é estável em águas oxidativas junto a pH neutro. As espécies do ânion vanadato, que se encontram completamente hidrolisadas, tais como  $\text{HVO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{VO}_4^-$  e o complexo  $\text{NaHVO}_4^-$  são predominantes (MIDDELBURG *et al.*, 1988). O íon vanadato é relativamente pouco reativo com a maioria dos cátions dissolvidos e partículas neutras. Complexação com matéria orgânica parece não ter efeito significativo em seu comportamento (JAENDEL *et al.*, 1987). Concentrações médias de V no oceano variam entre 34 a 45  $\text{nmol L}^{-1}$  (EMERSON & HUESTED, 1991) e apresentam um perfil de profundidade aproximadamente conservativo com uma pequena diminuição da concentração na superfície, a qual é mais pronunciada no oceano Pacífico (COLLIER, 1984) do que no oceano Atlântico (JAENDEL *et al.*, 1987; MIDDELBURG *et al.*, 1988). Vanádio desempenha um papel importante em processos biológicos como um componente enzimático para microorganismos. Para V, fontes fluviais e atmosféricas são tão importantes quanto trocas com águas profundas. Como V está preferencialmente adsorvido na sua forma reduzida vanadil,  $\text{VO}^{2+}$ , a massa de água próxima do fundo do mar com baixo teor de oxigênio compreende a principal disposição final para V, onde ele é consumido em sedimentos anoxidantes e ricos em matéria orgânica (EMERSON & HUESTED, 1991).

Molibdênio existe como Mo(VI) em águas oxidativas com pH acima de 6 e forma oxiácidos  $\text{MoO}_4^{2-}$ . No entanto, um estudo recente afirma que Mo é também estável em águas naturais como Mo(V) e contribui com 0 a 15% de Mo dissolvido no estuário do rio Peconic (WANG *et al.*, 2009).

Assim como V, Mo é usado por organismos marinhos como componente enzimático mesmo se seus perfis não seguem a mesma tendência do perfil “*nutrient-type*” característica de outros metais-traço importantes biologicamente como cobre, zinco e níquel. Mo não mostra carência na superfície do tipo “*nutrient type*” porque as concentrações de Mo, que são 100-1000 vezes maiores do que outros metais-traço, excedem requerimentos biológicos (COLLIER, 1985). Sohrin e colaboradores (1987) fornecem uma explicação diferente do porquê oxiácidos não mostram perfis “*nutrient-type*”, sendo que eles dificilmente formam complexos com ligantes orgânicos e, portanto, uma pequena fração deles é adsorvida em organismos e em material particulado orgânico em águas superficiais, portanto, impedindo carência na superfície.

Mo tem sido comparado frequentemente com urânio, já que ambos, geralmente, mostram um comportamento conservativo semelhante, com alto tempo de residência em águas oxigenadas. No entanto, sob condições marinhas com baixo nível de oxigênio, os dois elementos mostram comportamentos diferentes com respeito a processos redox, ligando-se a fases particuladas de óxidos de Fe-Mn e acumulação no sedimento por autigênese. Isto faz do par de elementos Mo-U um forte indicador (*proxy*) ambiental (ALGEO & TRIBOVILLARD, 2009).

## **2.5 O uso de voltametria para a determinação de espécies químicas em fluidos salinos**

Comparativamente aos métodos de espectroscopia de absorção e emissão atômicas, a voltametria e a polarografia apresentam vantagens importantes como a possibilidade de realizar determinações com alta sensibilidade em matrizes de alta concentração salina. Além disso, os métodos voltamétricos são vantajosos considerando o custo da análise principalmente no que se refere à aquisição e manutenção do equipamento. Sensibilidade, seletividade e tempo necessários para realizar análises são também características positivas das medidas voltamétricas (CARVALHO et al., 2004; LOCATELLI & TORSI, 2003). Técnicas voltamétricas tais como voltametria de redissolução anódica têm sido usadas extensivamente na realização de medidas de especiação em águas naturais (HENZE, 2001).

Devido à alta concentração salina dos fluidos aqui investigados, a simples transferência de métodos analíticos desenvolvidos para determinações de espécies químicas em águas nem sempre é possível. Com relação aos métodos voltamétricos, a otimização dos parâmetros químicos e eletroquímicos que envolvem a medida, visando à adaptação e à aplicação das metodologias em matrizes reais, são de fundamental importância para a realização de medidas sensíveis, precisas e reprodutíveis.

## **2.6 Voltametria adsortiva de redissolução (AdSV)**

A união de pré-concentração e determinação voltamétrica é denominada de voltametria adsortiva (AdSV) quando o analito, em uma forma apropriada, é depositado no eletrodo através de adsorção e posteriormente, através de oxidação ou redução, pode ser voltametricamente determinado.

A pré-concentração adsortiva é um complemento importante à eletrólise, porque a voltametria de redissolução também se torna importante para elementos que reagem irreversivelmente com o eletrodo ou que, devido à fraca formação de amálgama no eletrodo de mercúrio, não podem nem ser pré-concentrados nem determinados. A isto pertencem, entre outros, alumínio, ferro, cobalto, níquel, titânio, cromo, molibdênio, tungstênio, antimônio, vanádio, urânio e metais do grupo da platina. Além do mais, AdSV é apropriada para inúmeros compostos orgânicos (HENZE, 2001).

Em geral, AdSV é capaz de determinações mais sensíveis que ASV (voltametria de redissolução anódica). Os limites de detecção ficam na faixa de  $\text{ng L}^{-1}$  (ppt). A maior sensibilidade do método se baseia na permanência da espécie, de forma adsorvida, na superfície do eletrodo, enquanto que com ASV, o metal depositado no filme de mercúrio ou na gota de mercúrio difunde para dentro do filme ou da gota (ABU ZUHRI & VOELTER, 1998). Conseqüentemente, após a pré-concentração adsortiva, o fator de pré-concentração local, isto é, a concentração do analito na superfície do eletrodo disponível para o processo de redissolução, é maior do que após a eletrólise ou a formação de amálgama.

Um importante campo de utilização de AdSV é a determinação de traços de elementos em amostras aquáticas. Em todos os casos o limite de quantificação fica em intermediários a baixos  $\text{ng L}^{-1}$ . Com isto, voltametria adsortiva encontra-se, juntamente com técnica acopladas a espectrometria de massas e análise por ativação neutrônica, entre os métodos mais sensíveis da análise instrumental.

Os voltamogramas de redissolução da maioria dos métodos com pré-concentração adsortiva são registrados em modo DP (pulso diferencial). Como os produtos de pré-concentração cobrem a superfície do eletrodo e estão direta e completamente disponíveis para o processo de redissolução, os voltamogramas podem, independentemente do comportamento de difusão do analito no amálgama junto a determinações por voltametria de redissolução anódica, ser registrados também com rápida velocidade de varredura dos potenciais. A corrente de redução é então proporcional à velocidade de mudança dos potenciais (HENZE, 2001).

Via de regra, os picos de corrente em voltamogramas AdSV referem-se à redução do átomo central da ligação complexo-metal. Em outros casos, o sinal no voltamograma de redissolução é causado pela redução de um ligante. Desta maneira, elementos que em solução aquosa não podem ser ou dificilmente são reduzidos eletroquimicamente, podem ser determinados. A isto pertence, por exemplo, alumínio, cuja determinação em traços é realmente problemática.

Os processos que ocorrem junto a voltametria adsortiva de redissolução diferenciam-se no andamento da formação do complexo e no mecanismo de adsorção. No caso mais simples, o analito forma um complexo com o ligante em solução e só então é adsorvido, na forma complexada, na superfície do eletrodo. Em outros casos, o ligante é primeiramente adsorvido na superfície e só então forma-se o complexo com o analito. Quando a espécie metálica não forma um produto eletroativo com o ligante, ela é então, primeiramente eletroquimicamente reduzida ou oxidada e só então forma um complexo com o ligante em solução ou na superfície do eletrodo (HENZE, 2001).

## 2.7 Água do mar, um eletrólito natural

Há duas grandes categorias de solventes: anfiprótico, os quais são capazes tanto de aceitar quanto de doar prótons, e apróticos, os quais não aceitam ou doam prótons. Os solventes podem ser, adicionalmente, classificados de acordo com suas propriedades protogênicas ou protofílicas e a permissividade ou polaridade relativa. Moléculas de solventes polares contêm um momento de dipolo permanente. Em um campo elétrico, os dipolos orientam-se contra isso e causam um contra-campo elétrico. Em certas moléculas do solvente, o campo elétrico pode induzir um momento de dipolo. Portanto, o campo elétrico resultante no solvente é menor do que ele é no vácuo. Esta diminuição do campo é proporcional a uma constante empírica chamada de constante dielétrica ou permissividade do solvente. A permissividade diminui com o aumento da temperatura. O calor acelera o movimento randômico de moléculas dipolares e perturba sua orientação no campo elétrico. A permissividade de solventes determina a solubilidade de eletrólitos verdadeiros.

Água do mar é o eletrólito natural e aquoso mais abundante. É uma solução de quase todos os elementos, mas existem onze íons que totalizam mais de 99,5% dos sólidos totais dissolvidos em água do mar. Eles estão listados na tabela 1. Os componentes minoritários em água do mar estão listados na tabela 2. Todos os outros componentes em água do mar se encontram em concentrações menores que  $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  (SCHOLZ, 2005).

Tabela 1 - Componentes majoritários em água do mar e sua concentração.

Constituinte	Concentração (mol L <sup>-1</sup> )
Na <sup>+</sup>	0,47912
Mg <sup>2+</sup>	0,05449
Ca <sup>2+</sup>	0,01051
K <sup>+</sup>	0,01045
Sr <sup>2+</sup>	0,00009
Cl <sup>-</sup>	0,55865
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,02890
Br <sup>-</sup>	0,00086
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,00238
B(OH) <sub>3</sub>	0,00043
F <sup>-</sup>	0,00006

Fonte: Scholz, 2005.

Tabela 2 - Componentes minoritários em água do mar e sua concentração.

Componente	Concentração (μmol L <sup>-1</sup> )
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> e H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>	t. 71
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> e NaNO <sub>3</sub>	36
NaHPO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> e MgHPO <sub>4</sub>	2
Rb <sup>+</sup>	1,4
IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NaIO <sub>3</sub> e MgIO <sub>3</sub> <sup>3+</sup>	0,47
Li <sup>+</sup>	0,26
Ba <sup>2+</sup> e BaCl <sup>+</sup>	0,15
MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,1
Al(OH) <sub>3</sub> e Al(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0,07
HAsO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,05
Fe(OH) <sub>3</sub>	0,04
Ni <sup>2+</sup> , NiCl <sup>+</sup> e NiCO <sub>3</sub>	0,03

Fonte: Scholz, 2005.



## 2.8 Determinação de Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV), V(V), Nb(V), Ta(V) e Mo(VI) por polarografia e voltametria

A maior parte dos métodos desenvolvidos para determinação voltamétrica de zircônio e háfnio tem sido através de voltametria cíclica com pré-concentração adsortiva após formação de complexo entre determinado ligante e estes metais. Assim, Wang e colaboradores (1987), por exemplo, determinaram traços Zr em água do mar após pré-concentração do complexo zircônio-violeta de solocromo RS no eletrodo de gota de mercúrio pendente (HMDE). O Limite de detecção, neste caso foi de  $0,23 \text{ nmol L}^{-1}$ . Não são conhecidos muitos métodos para determinação de háfnio e muitos destes métodos apresentam baixa sensibilidade. Azo-compostos tem sido estudados como possíveis complexantes para Zr(IV) e Hf(IV) para fins voltamétricos (ORSHULYAK & LEVITSKAYA, 2008; LEVYTSKA *et al.*, 2006, LEVYTSKA & ORSHULYAK, 2007).

Outros tipos de eletrodos foram usados para a determinação de Zr, como por exemplo, eletrodo de pasta de carbono através de voltametria adsortiva de redissolução catódica baseada na formação do complexo polinuclear Zircônio-cálcio-vermelho de alizarina S (LI *et al.*, 2001), com um limite de detecção de  $40 \text{ pmol L}^{-1}$ . Trabalho com voltametria adsortiva de estado sólido para a determinação de zircônio em minerais e materiais cerâmicos também foi publicado (DOMÉNECH-CARBÓ *et al.*, 2004). No entanto, há carência de metodologias adequadamente sensíveis para a determinação de um perfil de distribuição de zircônio em águas naturais.

Hua-Li e You-Hua (1984) desenvolveram um método polarográfico utilizando eletrodo gotejante de mercúrio (DME) e uma mistura de três ligantes, cupferron, ácido oxáico e difenilguanidina para determinar níveis de ppm de zircônio em minérios e cerâmicas.

Voltametria adsortiva foi aplicada para a determinação de Ti(IV) com difenilguanidina e Berylon III (ZHAO *et al.*, 1995), azul de metiltimol, alaranjado de xilenol e calceína (GAWRYŚ & GOLIMOWSKI, 2001) e cupferron (CROOT, 2011; BAOXIAN & SHUXUN, 1994). Entretanto, embora outros ligantes tenham sido usados para determinar voltametricamente Ti(IV) em águas naturais, o método mais utilizado para determina-lo em rios, estuários, lagos, mares, etc, com ótima sensibilidade, envolve a adsorção do complexo Ti(IV)-ácido mandélico no eletrodo

de mercúrio (LI & VAN DEN BERG, 1989; YOKOI & VAN DEN BERG, 1991; GAWRYŚ & GOLIMOWSKI, 2000; SKRABAL, 1995; SKRABAL, 2006). Yokoi e van den Berg (1992) utilizaram o método com ácido mandélico e íons clorato em solução para determinar, simultaneamente, Ti(IV) e Mo(VI) em água naturais.

Vários complexantes foram usados para determinar vanádio de modo sensível em diversas matrizes por polarografia e voltametria. Alguns destes complexantes incluem catecol (VAN DEN BERG, 1984; VEGA & VAN DEN BERG, 1994), violeta de pirocatecol (VUKOMANOVIC & VAN LOON, 1994), ácido cloranílico (WANG *et al.*, 2006, SANDER, 1999), cupferron na presença ou não de bromato (WANG *et al.*, 1992, GREENWAY & WOLFBAUER, 1995; ABBASI *et al.*, 2011), 2-(5-bromo-2-piridilazo)-5-dietilaminofenol (RAO *et al.*, 1997), vermelho de alizarina S (DENG *et al.*, 2009). A determinação de vanádio por voltametria adsortiva de redissolução em água do mar inclui o uso de cupferron (GREENWAY & WOLFBAUER, 1995), violeta de pirocatecol (VUKOMANOVIC & VAN LOON, 1994), catecol juntamente com íons bromato (VEGA & VAN DEN BERG, 1994) e ácido cloranílico (SANDER, 1999) e, em água de rio, vermelho de alizarina S (DENG *et al.*, 2009).

Molibdênio foi determinado por voltametria de redissolução com os ligantes Tiron em rio e outras amostras (ENSAFI & KHALOO, 2005), vermelho de alizarina em amostras de água (JUGADE & JOSHI, 2005) e tropolone em águas de estuário (KHAN & VAN DEN BERG, 1989). Ácido cloranílico tem sido usado como complexante para a determinação de Mo(VI) em amostras de água simultaneamente com outros metais, entre eles V(V) (SANDER, 1999). Um dos métodos voltamétricos mais robustos e usados para a determinação de Mo(VI) em águas naturais envolve o uso de ácido mandélico como ligante, com ou sem a adição de íons clorato (YOKOI & VAN DEN BERG, 1992).

Apenas um trabalho para a determinação de nióbio por voltametria foi encontrado na literatura (WUTTIG, 2008). Nióbio pôde ser determinado em água do mar por DPCSV com cupferron em pH 4. Mostrou-se também que em pH mais alto, entre 4,4 e 6,6, também foi possível determina-lo. Neste caso, concentração maior de cupferron foi necessária para alcançar a mesma sensibilidade. Neste método, cupferron atua como agente complexante e agente oxidante, no entanto, para aumentar ainda mais a sensibilidade,  $\text{KBrO}_3$  foi usado como agente oxidante adicional.

Não foram encontrados trabalhos na literatura para a determinação de tântalo por voltametria.

## **2.9 Irradiação ultravioleta como procedimento de pré-tratamento de amostras de águas naturais**

A matéria orgânica presente nas amostras interfere fortemente na determinação de traços e ultra-traços de metais por voltametria, através de 1) formação de complexos relativamente estáveis com os metais; 2) competição com o metal pela superfície do eletrodo; e 3) sua própria redução ou oxidação eletroquímica, aumentando assim, a corrente residual (VAN DEN BERG, 1988).

Pré-tratamento de amostras significa um número de procedimentos necessários para converter física e quimicamente a mesma em uma forma que permita, apesar de suas limitações naturais e morfológicas, a determinação de analitos e poder, assim, quantificá-los da forma mais precisa e exata possível (CAVICCHIOLI & GUTZ, 2003).

Aproximadamente 40 a 80% da matéria orgânica em águas naturais são compostos húmicos, os quais são macromoléculas com estruturas complexas e composição elementar variável. Grupos cromóforos com ácidos carboxílicos e anéis aromáticos são abundantes em compostos húmicos, que absorvem fortemente a irradiação ultravioleta e podem, assim, atuar como fotossensibilizadores (AGUER *et al.*, 1999). Sob irradiação-UV intensa e contínua, isto leva a uma foto-degradação da matéria orgânica, o que pode ser bem rápido e eficiente (GOLIMOWSKI & GOLIMOWSKA, 1996; ACHTERBERG & VAN DEN BERG, 1994). A adição de  $H_2O_2$  pode contribuir como fonte de oxigênio molecular e radicais hidroxila, produzidos a partir de sua decomposição foto-química (SCULLY *et al.*, 1996).

## **3 OBJETIVOS**

### **3.1 Objetivo geral**

O objetivo deste trabalho foi desenvolver e otimizar metodologias eletroanalíticas para a determinação de traços e ultra traços de metais de transição Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV), V(V), Nb(V), Ta(V) e Mo(VI) em água naturais, incluindo rios, estuários e água do mar.

### **3.2 Objetivos específicos**

1. Testar e comparar diferentes concentrações de diferentes ligantes com os analitos em estudo, bem como pH da solução, em relação aos sinais analíticos, utilizando voltametria adsortiva de redissolução.
2. Estudar o comportamento eletroquímico dos elementos sob investigação nos diferentes meios aquosos, com relação às mudanças de condutividade, pH e salinidade do meio.
3. Aplicar os métodos otimizados para determinar as concentrações dos elementos investigados em amostras reais.
4. Utilizar as metodologias analíticas otimizadas para auxiliar no entendimento de processos geoquímicos que envolvem a entrada, distribuição e disposição dos elementos em diferentes meios aquosos naturais.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

As metodologias foram desenvolvidas e as análises realizadas nos laboratórios OceanLab da Jacobs University Bremen e Lachem da Universidade Federal de Santa Maria.

### 4.1 Instrumentação

Voltamogramas de pulso diferencial (DP), cíclicos e de corrente alternada (a. c.) foram obtidos com polarógrafos 693 VA Processor em combinação com um estande 694 VA Stand (Metrohm AG, Herisau, Suíça) e com 757 VA COMPUTRACE, que contem um multieletrodo de mercúrio regular (MME). Uma barra de carbono vítreo foi utilizada como eletrodo auxiliar e todos os potenciais foram medidos em relação a um eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl 3 mol L<sup>-1</sup>. As medidas voltamétricas foram realizadas em células voltamétricas de quartzo 5 – 50 mL. As células voltamétricas de medida foram mantidas em solução descontaminante de HNO<sub>3</sub> 2% (v/v) e, imediatamente antes do uso, lavadas com água ultrapura em excesso. Esta água foi purificada através de um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, EUA). O sistema de filtração usado compreendia torre de filtração (SARTORIUS) e membranas esterilizadas de acetato, nitrato e PESU (SARTORIUS) de tamanhos de poro de 0,2 µm. Medidas também foram realizadas com ICP-OES (SPECTRO Ciros Vision), ICP-MS (Quadrupole Perkin Elmer, Elan DRC-e) e cromatografia iônica (METROHM).

### 4.2 Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados eram de grau ultrapuro, suprapur<sup>®</sup> e analítico (Merck ou Fluka, Alemanha). A solução padrão intermediária de Zr 1,1 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>

foi preparada diariamente através de diluição da solução padrão estoque de Zr 1000 mg kg<sup>-1</sup> (Inorganic Ventures™, Canadá) em balão volumétrico de PP de 50 mL e completado o volume com água deionizada + HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Desta solução intermediária, foi preparada a solução padrão de trabalho de Zr 2,74 x 10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup> em HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. A solução padrão de trabalho de V 1,18 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> foi preparada pela diluição da solução padrão estoque de V 1000 mg kg<sup>-1</sup> (Inorganic Ventures™, Canadá) em balão volumétrico de PP de 50 mL e completando o volume com água ultrapura + HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>. A solução padrão intermediária de Ti 2,09 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> foi preparada pela diluição da solução padrão estoque de Ti 1000 mg kg<sup>-1</sup> (Inorganic Ventures™, Canadá) em 50 mL de água deionizada + HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. A solução padrão de trabalho de Ti 1,57 x 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup> foi preparada pela diluição da solução intermediária em HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. A solução padrão de trabalho de Mo 5,21 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> foi preparada pela diluição da solução padrão estoque de Mo 1000 mg kg<sup>-1</sup> (Inorganic Ventures™, Canadá) em 50 mL de água ultrapura + HCl 0,2 mol L<sup>-1</sup>. As soluções intermediárias e de trabalho de háfnio (Hf), nióbio (Nb) e tântalo (Ta) foram preparadas a partir de suas respectivas soluções estoque de 1000 mg kg<sup>-1</sup> (Inorganic Ventures™).

A solução tampão de amônia/ácido acético (pH 4,6) foi preparada pela mistura de 3,7 mL de amônia 25% (v/v) (MERCK) com 5,55 mL de ácido acético 100% (v/v) (MERCK) e completando-se o volume a 50 mL. A solução tampão de acetato de sódio/ácido acético (pH 5,7) foi preparada pela adição de 7,1776 g de acetato de sódio (MERCK) com 501 mL de ácido acético 100% (v/v) (MERCK), dissolvendo-se com 20 mL de água ultrapura e completando-se o volume a 25 mL com água ultrapura.

A solução intermediária de cupferron 0,1 mol L<sup>-1</sup> foi preparada pela dissolução de 0,1552 g do sólido e aferição do volume a 10 mL com água ultrapura e, então, desta solução, foi preparada a solução de trabalho de cupferron 5 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, dissolvendo-se 500 µL da solução intermediária com água ultrapura até o volume final de 10 mL. A solução de trabalho de ácido oxálico 0,27 mol L<sup>-1</sup> foi feita pela dissolução direta de 0,3435 g do sólido e aferição do volume a 10 mL com água ultrapura. A solução intermediária de 1,3-difenilguanidina 0,1 mol L<sup>-1</sup> foi preparada dissolvendo-se uma quantidade apropriada do sólido em HCl (ultrapuro) 0,1 mol L<sup>-1</sup> e completando-se o volume com água ultrapura a 10 mL. Desta solução, foi preparada

a solução de trabalho 1,3-difenilguanidina  $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , pipetando-se 250  $\mu\text{L}$  de solução intermediária e completando-se o volume a 10 mL com água ultrapura.

A solução de trabalho de ácido mandélico  $0,44 \text{ mol L}^{-1}$  foi preparada pela pesagem de 0,6695 g do sólido, dissolvido e completado o volume a 10 mL com água ultrapura. A solução de trabalho de  $\text{NaClO}_3$   $2 \text{ mol L}^{-1}$  foi preparada pela pesagem de 2,1288 g do sólido, dissolvido e completado o volume a 10 mL com água ultrapura.

A solução de formazon foi preparada mistura de 25  $\mu\text{L}$  de formaldeído 30%(v/v) com 1 mL de ácido sulfúrico 96%(v/v) em 40 mL de água ultrapura contida em um balão volumétrico de 50 mL. Após resfriamento, adiciona-se 1,5 mL de uma solução de sulfato de hidrazina  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e completa-se o volume com água ultrapura (METROHM APPLIKATION BULLETIN Nr. 220/2 d apud HENZE, 2001). A solução possui apenas um dia de validade.

### 4.3 Amostragens

#### 4.3.1 Amostragem de rios alemães e do Mar do Norte

As amostras de águas superficiais dos rios Weser, Elba e Mar do Norte foram coletadas no dia 30 de novembro de 2011. Todas as amostras foram coletadas em recipientes de polietileno (PE) previamente descontaminados com solução diluída da mistura  $\text{HNO}_3$  e HF e limpas diversas vezes com água ultrapura. As amostras foram analisadas poucos dias após a amostragem e, durante este tempo, mantidas em câmara fria (a  $0^\circ\text{C}$ ) e escura. Medidas de temperatura, condutividade e pH foram realizadas no campo de amostragem. A tabela 3 mostra os locais de amostragem e medidas de campo. As amostras de água do rio Reno haviam sido coletadas anteriormente, em setembro de 2011.

Tabela 3 - Locais de amostragem para o experimento de mistura estuarina e parâmetros medidos *on site*.

<b>Local de amostragem</b>	<b>Coordenadas</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Condutividade (µS/cm)</b>	<b>pH (à 25°C)</b>
Leverkusen (Reno)	51° 3,72' N 7° 0,1' E	12,6	506	7,93
Stader Sand (Elba)	53° 37,890' N 9° 31,467' E	5,9	1380	7,73
Cuxhaven (Mar do Norte)	53° 53,265' N 8° 40,616' E	7,0	44900	8,00
Bremen-Vegesack (Weser)	53° 10,336' N 8° 36,400' E	7,3	1506	7,78

Os locais de amostragem estão demonstrados como pequenos quadrados e setas no mapa da figura 2.





Figura 2 - Pontos de amostragem na Alemanha (setas e quadrados). Fonte: Google maps.

#### 4.3.2 Expedição ANT XXVIII/5 com o navio FS Polarstern

Foi realizada expedição científica entre os dias 10 de abril e 15 de maio de 2012, partindo de Punta Arena, no Chile, até Bremerhaven, na Alemanha. Durante a expedição, houve diversas estações de amostragens com a utilização do equipamento *CTD* (*Conductivity-Temperature-Depth*), junto às quais foram coletadas amostras de água do mar de diversas camadas da coluna aquática até próximo do fundo mar. Algumas amostras ultrapassam 5700 metros de profundidade. As amostras foram congeladas a  $-20^{\circ}\text{C}$  e mantidas sob esta temperatura durante toda a expedição e após, em Bremen. Medidas voltamétricas a bordo do navio estavam planejadas, mas, devido a problemas analíticos inesperados, isto não foi possível.

As profundidades amostradas foram escolhidas baseadas em variações de parâmetros como salinidade e temperatura, motivo pelo qual, muitas vezes, diferentes profundidades foram amostradas em diferentes estações de amostragem. Uma vez alcançado o local de amostragem, o equipamento de *CTD* era acionado e

descia com as 24 garrafas de PVC de 12 litros cada, em estado aberto. Enquanto o *CTD* se movimentava a profundidades maiores até a desejada (muitas vezes próximo do fundo do mar), sensores acoplados nele mediam diversos parâmetros como exemplificados na figura 3 na estação de amostragem 314 localizada na latitude  $05^{\circ} 05.90' S$ , longitude  $26^{\circ} 38.57' W$ .

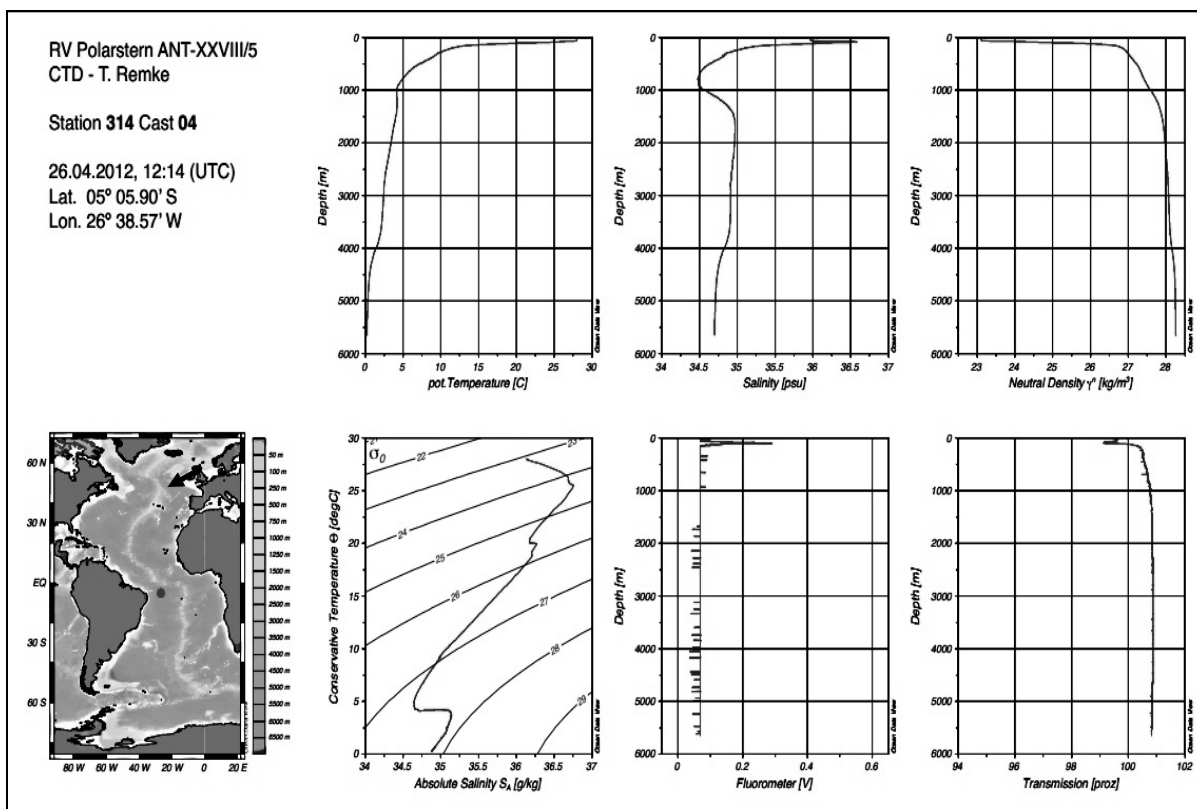


Figura 3 – Exemplo de uma estação de amostragem durante expedição ANT XXVIII/5. Parâmetros medidos durante a descida do *CTD* em um site de amostragem plotados contra a profundidade. Site PS79/314. Latitude:  $05^{\circ} 05.90' S$ ; longitude:  $26^{\circ} 38.57' W$ .

A figura 3 mostra parâmetros medidos em tempo real enquanto o *CTD* afundava com as garrafas abertas.

A figura 4 mostra todo o trajeto da expedição que durou 35 dias. Os pequenos quadrados indicam as estações onde as amostras foram coletadas com o *CTD*.

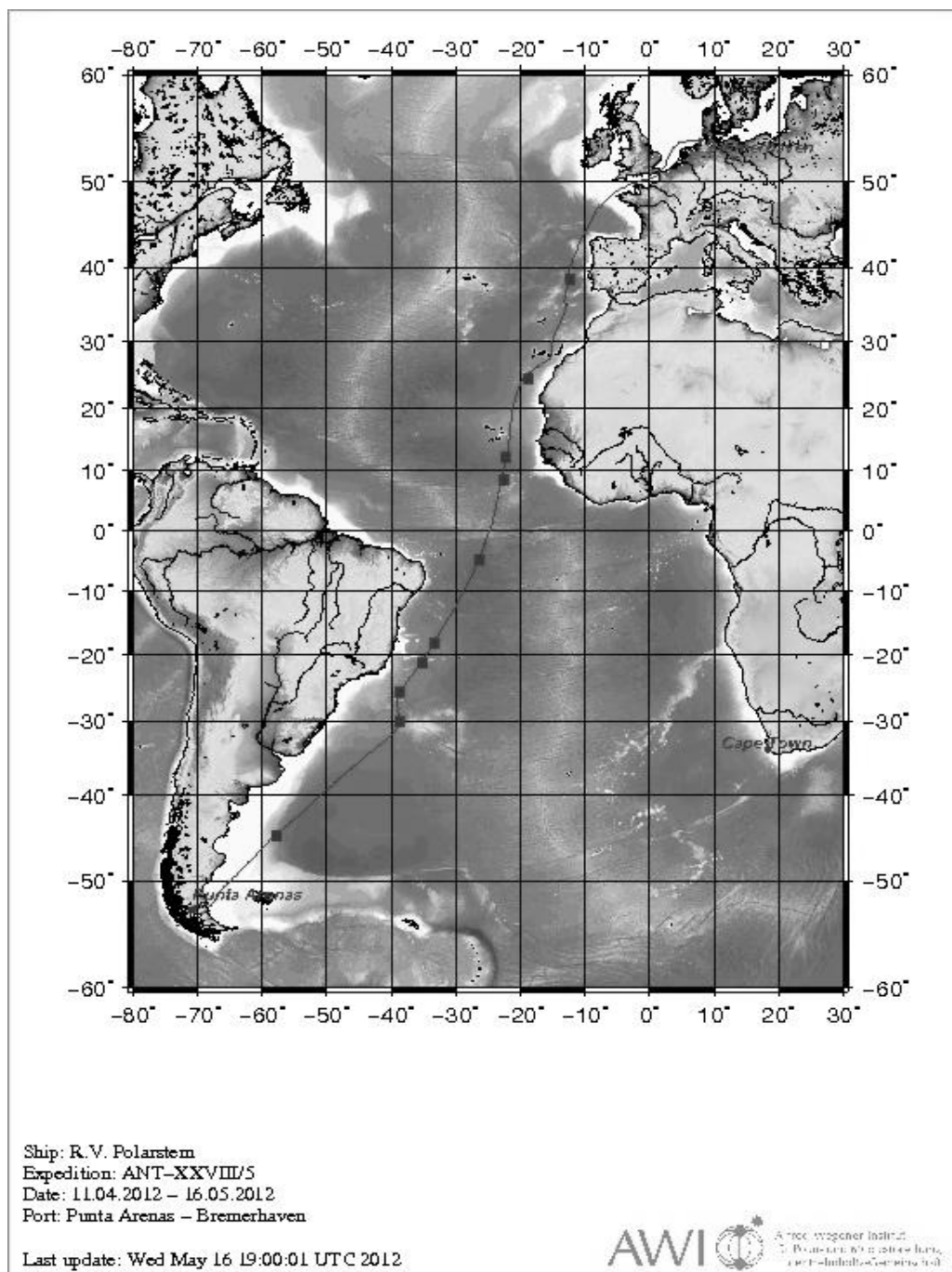


Figura 4 - Expedição ANT-XXVIII/5 com o navio de pesquisa alemã Polarstern. A linha indica o trajeto e os pequenos quadrados as estações de amostragem.

As profundidades e as coordenadas de todas as estações de amostragem estão mostradas no Apêndice A.

### 4.3.3 Expedição de amostragens de rios da Amazônia

Entre os dias 21 e 28 de setembro de 2012, realizou-se com a participação de pesquisadores da *Jacobs University Bremen* uma expedição de amostragem no norte do Brasil, para a coleta de amostras de rios da Amazônia. Na figura 5, as linhas escuras sobre os rios indicam os trajetos hidroviários, durante os quais, foram coletadas amostras em toda sua extensão. Os quadrados também indicam pontos de amostragem, e nestes casos, para alcançá-los, os trajetos foram feitos por terra, balsas e barcos.

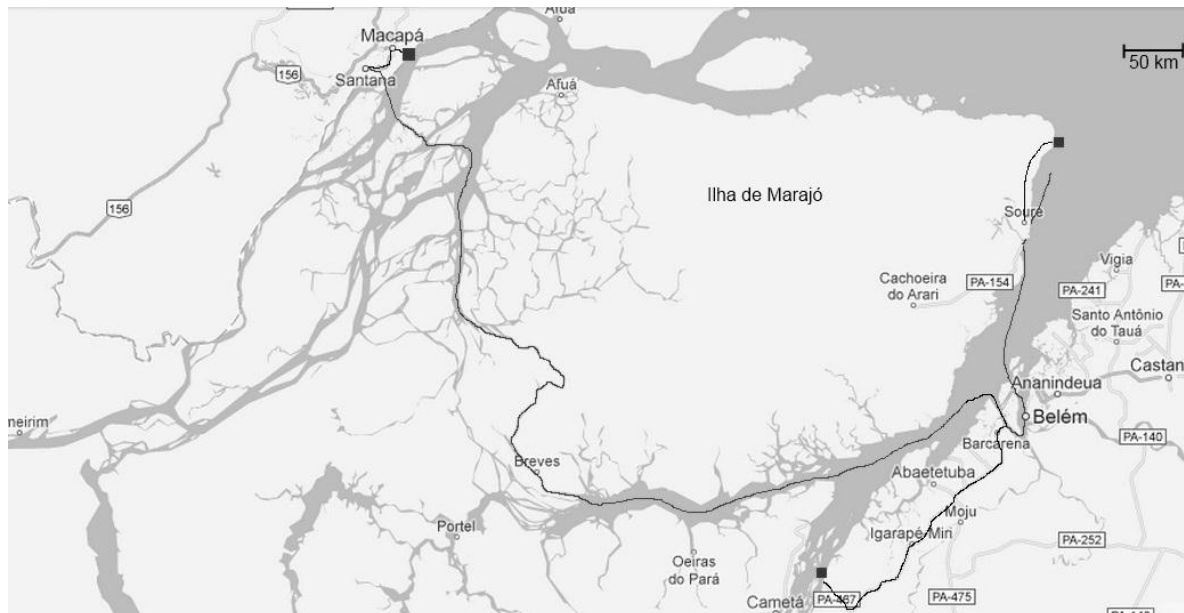


Figura 5 - Mapa mostrando os trajetos e pontos de amostragem de amostragem (linhas escuras e quadrados, respectivamente) em rios da Amazônia brasileira. Fonte: Google maps.

As amostras foram coletadas com um dispositivo desenvolvido durante esta campanha, baseado num frasco de polietileno, uma corda de 10 metros de comprimento e uma corrente ajustada para fazer o papel de uma “âncora” para que, assim, pudesse afundar no rio quando o lançávamos da borda do navio, balsa, barco ou lancha. Primeiramente, mediu-se a condutividade e pH antes das coletas em

frascos de polietileno previamente descontaminados com mistura HNO<sub>3</sub>-HF e limpos com água ultrapura.

As coordenadas de cada estação de amostragem estão mostradas na seção *Análise de amostra reais*.

#### **4.4 Procedimentos analíticos**

##### **4.4.1 Tratamento de amostras de água do mar, rios e estuários**

50 mL da amostra foram filtradas sob vácuo em filtros de membrana de acetato 0,2 µm de diâmetro de poro. Em cada filtrado foram adicionados 100 µL de HCl 30% ultrapuro, para o pH ficar abaixo de 2,00 (ANDRES, 2011). Em seguida, 12 mL de cada filtrado foram pipetados em frascos de quartzo para irradiação ultravioleta. Em cada uma destas alíquotas de 12 mL foram adicionados 30 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (v/v) (Merck) e, então, iniciou-se a irradiação UV, na qual se esperou aproximadamente 30 minutos até alcançar a temperatura de 88 ± 2°C. A partir daí, mantendo-se esta temperatura, esperou-se 4 horas, sendo que a cada hora, adicionou-se mais 20 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (v/v) (+ 3 adições). Após a etapa de irradiação, esperou-se a temperatura das amostras irradiadas alcançar a temperatura de 22 ± 3°C e então, as amostras estavam prontas para serem analisadas por voltametria.

##### **4.4.2 Experimentos de mistura estuarina**

A fim de se verificar o comportamento e distribuição de Zr(IV), Ti(IV), V(V) e Mo(VI) durante a formação de estuários, um experimento chamado “mistura estuarina” que simulou a mistura natural entre água doce do rio e água salgada do mar foi realizado.

Água doce dos rios Reno, Weser e Elba e água do mar do Mar do Norte foram misturadas em diferentes razões, 100 : 0, 90 : 10, 80 : 20, 70 : 30, 60 : 40, 50 : 50, 40 : 60, 30 : 70, 20 : 80, 10 : 90 e 0 : 100 (rio : água do mar) (ANDRES, 2011). Três séries de procedimentos foram adotadas para este experimento. Primeiramente, a água do rio foi filtrada através de filtro de membrana acetato (Sartorius) com diâmetro de poro de 0,2  $\mu\text{m}$  e, então, misturada com água do mar não filtrada e a mistura foi deixada em repouso por 24 horas para equilíbrio. Em seguida, esta alíquota foi filtrada novamente através de filtro de membrana de 0,2  $\mu\text{m}$  de diâmetro de poro.

Uma segunda série envolveu a mistura de água do rio não filtrada com água do mar não filtrada e esta mistura foi também deixada em repouso por 24 horas antes de ser filtrada através de filtro de membrana de 0,2  $\mu\text{m}$  de diâmetro de poro (aqui chamado de "1F", que significa "filtrado uma vez" sempre que for referido no texto). Um terceiro procedimento envolveu a mistura de água do rio com água do mar, ambas não filtradas e, então, a amostra resultante foi analisada sem ser filtrada (NF). Ver esquema da figura 6. Uma mistura adicional com o rio Elba uma vez filtrado (1F) foi feita com água do mar artificial (ASW) preparada com cloreto de sódio ao invés de água do mar natural. Todas as misturas foram conseqüentemente submetidas à irradiação ultravioleta a fim de eliminar a matéria orgânica que interferiria nas medidas voltamétricas e, então, as medidas por voltametria adsorbtiva de redissolução foram realizadas.

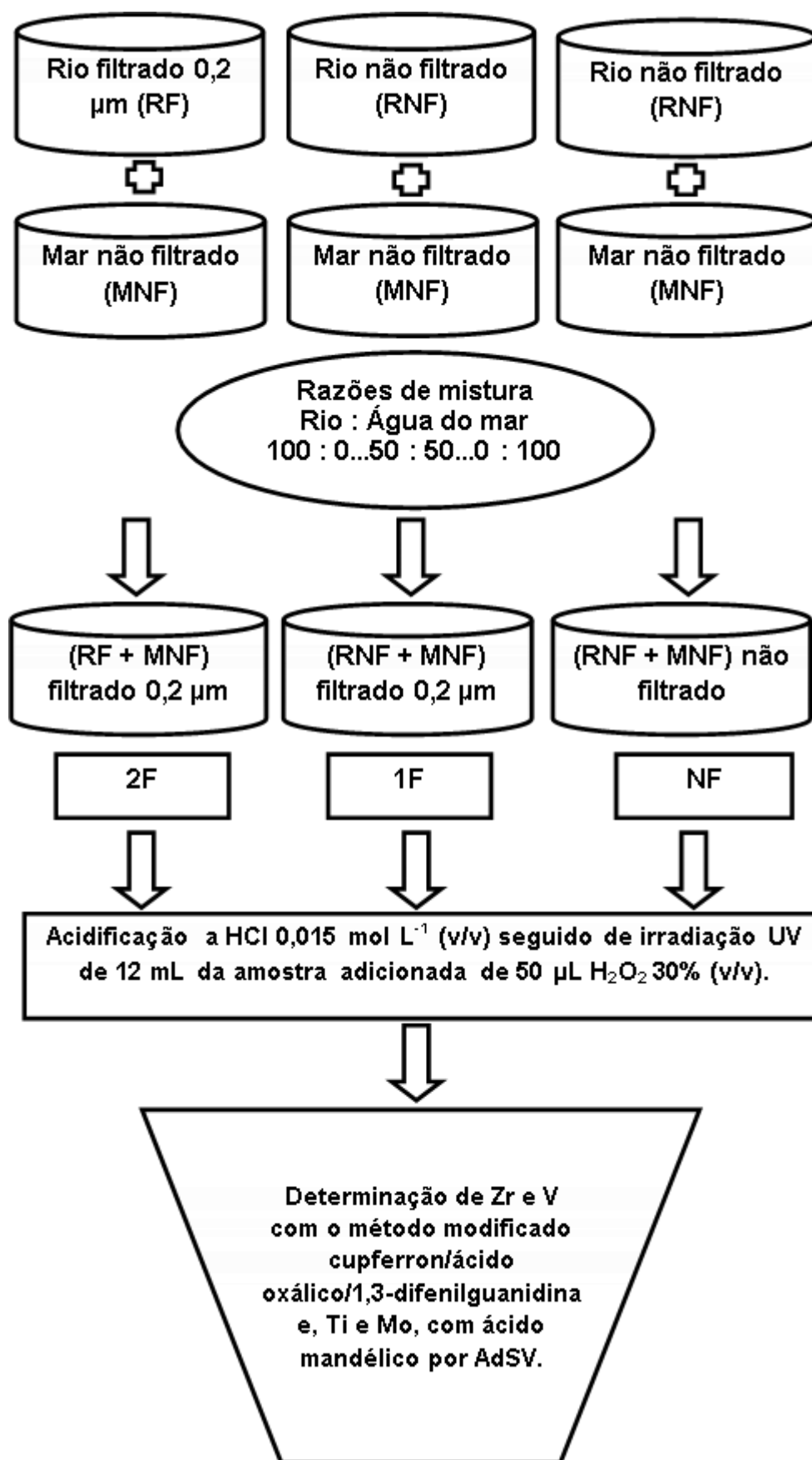


Figura 6 - Esquema simplificado do experimento de mistura estuarina.

#### 4.4.3 Determinação sequencial de Zr e V em água do mar, rios e estuários por AdSV

5 mL da amostra irradiada são pipetados cuidadosamente em célula voltamétrica. Em seguida, pipeta-se, no centro da solução, 500  $\mu\text{L}$  de tampão pH 4,6 + 500  $\mu\text{L}$  de tampão pH 5,7. Então, pipeta-se, também no centro da solução, 40  $\mu\text{L}$  de cada uma das soluções de trabalho de cupferron, ácido oxálico e 1,3-difenilguanidina, nesta ordem e faz-se a purga com  $\text{N}_2$  puro.. Em seguida, aplica-se o método voltamétrico para a determinação de Zr(IV), com duas adições-padrão de 20  $\mu\text{L}$  cada a partir da solução padrão de trabalho de Zr  $2,74 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ , sendo que cada medida possui uma replicata.

Após a determinação de Zr(IV), sem adicionar mais algum reagente, inicia-se a determinação de V com duas adições-padrão de 20  $\mu\text{L}$  cada da solução padrão de trabalho de V  $1,18 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , cada medida com uma replicata, na mesma solução onde foi determinado Zr(IV) anteriormente. Além da menor quantidade de amostra utilizada, outra vantagem deste método sequencial é a desnecessidade de purga da solução com  $\text{N}_2$  antes da determinação de V.

#### 4.4.4 Determinação sequencial de Ti e Mo em água do mar, rios e estuários

5 mL do restante da amostra irradiada são pipetados cuidadosamente em outra célula voltamétrica. Em seguida, pipeta-se, no centro da solução, 250  $\mu\text{L}$  do tampão pH 4,6. Então, pipeta-se, também no centro da solução, 110  $\mu\text{L}$  de  $\text{NaClO}_3$   $2 \text{ mol L}^{-1}$  + 50  $\mu\text{L}$  de ácido mandélico  $0,44 \text{ mol L}^{-1}$  e, faz-se a purga com  $\text{N}_2$  puro. Inicia-se, em seguida, a determinação de Ti com duas adições-padrão de 20  $\mu\text{L}$  da solução padrão de trabalho de Ti  $1,57 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , tendo cada medida uma replicata.

Após a determinação de Ti, na mesma célula, inicia-se a determinação de Mo, sem adicionar qualquer reagente, com duas adições-padrão de 20  $\mu\text{L}$  da solução padrão de trabalho de Mo  $5,21 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , tendo cada medida duas replicatas, uma a mais que para os outros analitos, devido ao tempo de adsorção para Mo(VI) ser somente 1s e poder apresentar maiores desvios-padrão relativos das medidas



de correntes de pico. Assim como na determinação sequencial de Zr e V, aqui também temos as vantagens de menor volume de amostra utilizada e da desnecessidade de purga da solução novamente com N<sub>2</sub> antes da determinação de Mo. A tabela 4 mostra os parâmetros experimentais utilizados para todos os métodos citados anteriormente em amostras filtradas e irradiadas.

Tabela 4 - Parâmetros experimentais dos métodos aplicados.

Analito	(continuação)			
	Zr	V	Ti	Mo
Vol. da Amostra	5 mL	5 mL	5 mL	5 mL
Eletrólito Suporte	500 µL t. pH 4,6 + 500 µL t. pH 5,7; CUP 38 µmol L <sup>-1</sup> + AOX 2100 µmol L <sup>-1</sup> + DIF 18 µmol L <sup>-1</sup>	500 µL t. pH 4,6 + 500 µL t. pH 5,7; CUP 38 µmol L <sup>-1</sup> + AOX 2100 µmol L <sup>-1</sup> + DIF 18 µmol L <sup>-1</sup>	250 µL t. pH 4,6; NaClO <sub>3</sub> 44 mmol L <sup>-1</sup> ; AMD 4,4 mmol L <sup>-1</sup>	250 µL t. pH 4,6; NaClO <sub>3</sub> 44 mmol L <sup>-1</sup> ; AMD 4,4 mmol L <sup>-1</sup>
pH da solução	4,8 ± 0,1	4,8 ± 0,1	3,2 ± 0,2	3,2 ± 0,2
Padrão de trabalho	2,74 x 10 <sup>-7</sup> mol L <sup>-1</sup>	1,18 x 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup>	1,57 x 10 <sup>-6</sup> mol L <sup>-1</sup>	5,21 x 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup>
Adição do padrão	20 µL	20 µL	20 µL	20 µL
Replicatas	2	2	2	3
Tempo de purga com N <sub>2</sub>	300 s	0 s	300 s	0 s
Potencial de pico	~ -0,95 V	~ -0,6 V	~ -0,85 V	~ -0,4 V
Potencial de adsorção	-0,6 V	-0,2 V	-0,1 V	-0,1 V
Tempo de adsorção	400 s	30 s	120 s	1 s
Velocidade de varredura	0,010 V s <sup>-1</sup> (0,004 V/0,4 s)	0,060 V s <sup>-1</sup> (0,006 V/0,1 s)	0,020 V s <sup>-1</sup> (0,004 V/0,2 s)	0,020 V s <sup>-1</sup> (0,004 V/0,2 s)
Amplitude de pulso	-0,05 V	-0,05 V	-0,050 V	-0,050 V
Potencial inicial	-0,6 V	-0,2 V	-0,6 V	-0,2 V
Potencial final	-1,2 V	-1,0 V	-1,2 V	-0,7 V
Gota/HMDE*	9	7	9	9

Tabela 4 - Parâmetros experimentais dos métodos aplicados.

Analito	(conclusão)			
	Zr	V	Ti	Mo
Rotação da Barra durante purga	2000 rpm	2000 rpm	2000 rpm	2000 rpm

CUP: cupferron; AOX: ácido oxálico; DIF: 1,3-difenilguanidina; AMD: ácido mandélico; t. pH 4,6: tampão pH 4,6; t. pH 5,7: tampão pH 5,7. \*Tamanho da gota.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Desempenho de diferentes ligantes frente a Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV), V(V), Nb(V) e Ta(V)

Primeiramente, diversos ligantes, entre eles, calcon, ácido calconcarboxílico, cupferron, ácido mandélico, vermelho de alizarina, violeta de solocromo, alaranjado de xilenol, preto de eriocromo, violeta de pirocatecol, etc., foram testados para todos os analitos a fim de verificar a existência de sinal voltamétrico, sua seletividade e intensidade (Tabela 5 e tabela 6).

Após testar os sinais voltamétricos de complexos de Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV), V(V), Nb(V) e Ta(V) em uma ampla faixa de pH (2 a 9) assim como concentrações de ligantes ( $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  a  $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), determinações na faixa de picomolar e nanomolar foram possíveis somente para alguns ligantes, em amostras reais. Por outro lado, em amostras de água deionizada ou água do mar artificial, diversos outros ligantes foram adequados para determiná-los em níveis desejados. Estas particularidades foram atribuídas a efeitos de matriz.

Tabela 5 - Observações experimentais em força iônica 0,7 mol L<sup>-1</sup> para Ti(IV), Zr(IV) e Hf(IV) com diferentes ligantes por voltametria adsortiva.

Agente complexante	Observações para Ti(IV)	Observações para Zr(IV)	Observações para Hf(IV)
4,0 x 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> calcon <sup>1</sup> em etanol 10% (v/v).	E <sub>p</sub> = -0,27 V. Sinal parcialmente encoberto pelo do ligante (E <sub>p</sub> = ca. -0,2 V)	E <sub>p</sub> = -0,4 V, pH 2,4, Baixa seletividade em presença de outros metais.	E <sub>p</sub> = -0,38 V, pH 2,4, Os sinais de Zr(IV) e Hf(IV) se sobrepõem.
5,0 x 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> ácido calconcarboxílico <sup>2</sup> em etanol 1% (v/v).	Não verificado.	E <sub>p</sub> = -0,55 V, pH 2,6. [etanol] > 1% (v/v) reduz O sinal de Zr. Baixa seletividade em presença de outros metais.	E <sub>p</sub> = -0,5 V, pH 2,6. Sinal um pouco mais intenso que de Zr(IV).
4,0 x 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> cupferron <sup>3</sup> aquoso.	E <sub>p</sub> = -0,71 V, pH 4 – 5. A partir de 4 nmol L <sup>-1</sup> , sobrepões o sinal de V.	E <sub>p</sub> = -0,95 V, pH 4,2, Boa seletividade. Desaparecimento do pico durante medidas sucessivas. Nenhum efeito catalítico de íons clorato.	E <sub>p</sub> = -0,98 V, pH 4,2. O sinal de Hf(IV) é bem menos intenso que de Zr(IV). E <sub>p</sub> = -1,0 V, pH 4,7 (sem sinal de Zr(IV)).
5,0 x 10 <sup>-7</sup> mol L <sup>-1</sup> – 8,0 x 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> violeta de pirocatecol <sup>4</sup> aquoso.	E <sub>p</sub> = -0,95 V, pH 4,9. A existência de clorato 0,1 mol L <sup>-1</sup> aumenta o sinal.	Nenhum sinal voltamétrico.	Nenhum sinal voltamétrico.
1,5 x 10 <sup>-6</sup> mol L <sup>-1</sup> - 1,0 x 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> violeta de solocromo RS <sup>5</sup> aquoso.	E <sub>p</sub> = -0,7 V e E <sub>p</sub> = -0,3 V (mais intenso).	E <sub>p</sub> = -0,37 V, pH 4,2. Baixa seletividade em presença de Ti, V, Hf e Nb. Sem efeito catalítico de íons clorato.	E <sub>p</sub> = -0,37, pH 4,2.
5,0 x 10 <sup>-7</sup> mol L <sup>-1</sup> – 8,0 x 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> alaranjado de xilenol <sup>6</sup> aquoso.	E <sub>p</sub> = -0,7 V, pH 2,9. O sinal aumenta com a existência de íons clorato até pH 4,2.	Nenhum sinal voltamétrico.	Nenhum sinal voltamétrico.
5,0 x 10 <sup>-7</sup> mol L <sup>-1</sup> – 8,0 x 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> preto de eriocromo <sup>7</sup> aquoso.	Nenhum sinal voltamétrico.	Nenhum sinal voltamétrico.	Nenhum sinal voltamétrico.
5,0 x 10 <sup>-7</sup> mol L <sup>-1</sup> – 8,0 x 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> vermelho do congo <sup>8</sup> aquoso.	Nenhum sinal voltamétrico.	Nenhum sinal voltamétrico.	Nenhum sinal voltamétrico.
1,0 x 10 <sup>-6</sup> mol L <sup>-1</sup> vermelho de alizarina S <sup>9</sup> aquoso.	E <sub>p</sub> = -0,27 V, pH 3,8 – 4,2. E <sub>p</sub> = 0,33 V, pH 4,7. Em pH 4,7, o sinal aumenta cerca de 32% com íons clorato em solução.	E <sub>p</sub> = -0,37 V, 3,8 ≤ pH ≤ 4,7. Baixa seletividade em presença de V, Hf e Nb. Sem efeito catalítico de íons clorato.	E <sub>p</sub> = -0,37 V, 3,8 ≤ pH ≤ 4,7.
5,0 x 10 <sup>-7</sup> mol L <sup>-1</sup> – 8,0 x 10 <sup>-5</sup> mol L <sup>-1</sup> ácido mandélico <sup>10</sup> aquoso.	E <sub>p</sub> = -0,79 V, pH 2,7. E <sub>p</sub> = -0,9 V, pH 4,1. E <sub>p</sub> = -0,85 V (mais intenso), pH 3,3. Alta seletividade e sensibilidade.	Nenhum sinal voltamétrico.	Nenhum sinal voltamétrico.

Tabela 6 - Observações experimentais em força iônica  $0,7 \text{ mol L}^{-1}$  para V(V), Nb(V) e Ta(V) com diferentes ligantes por voltametria adsortiva.

Agente complexante	Observações para V(V)	Observações para Nb(V)	Observações para Ta(V)
$4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ Cupferron aquoso.	$E_p = -0,64 \text{ V}$ , pH 4,5, Em pH 7,6, o sinal continua aparecendo, mas com menor intensidade. Íons clorato ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) aumentam o sinal.	$E_p = -0,85 \text{ V}$ , pH 4,3 – 5,2. Nenhum efeito catalítico de íons clorato.	Nenhum sinal voltamétrico.
$5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ – $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ violeta de pirocatecol aquoso.	$E_p = 0,5 \text{ V}$ (bastante largo), pH 4,9. Efeito catalítico de íons clorato ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ).	Nenhum sinal voltamétrico.	Nenhum sinal voltamétrico.
$1,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ – $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ violeta de solocromo RS aquoso.	O pico de V sobrepõe parcialmente o pico de Zr e totalmente o pico de Ti em $-0,3 \text{ V}$ , mas não em $0,7 \text{ V}$ .	$E_p = -0,31 \text{ V}$ , pH 4,2. Nenhum efeito catalítico de íons clorato.	Nenhum sinal voltamétrico.
$5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ – $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ alaranjado de xilenol aquoso.	$E_p = -0,16 \text{ V}$ , pH 4,2. Em pH 5,5 o sinal é um pouco mais intenso. Sem efeito catalítico de íons cloratos.	Nenhum sinal voltamétrico.	Nenhum sinal voltamétrico, embora a presença de Ta(V) ocasiona a diminuição do pico de Ti(IV).
$5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ – $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ preto de eriocromo aquoso.	Nenhum sinal voltamétrico.	Nenhum sinal voltamétrico.	Não verificado.
$5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ – $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ vermelho do congo aquoso.	Nenhum sinal voltamétrico.	Nenhum sinal voltamétrico.	Nenhum sinal voltamétrico.
$1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ vermelho de alizarina S aquoso.	$E_p = 0,5 \text{ V}$ , pH 3,8 – 4,0. $E_p = -0,6 \text{ V}$ , pH 4,2. $E_p = -0,61 \text{ V}$ , pH 4,7 (Somente com íons clorato em solução). Efeito catalítico de íons clorato.	$E_p = -1,0 \text{ V}$ , pH 3,8. $E_p = -$ $1,1 \text{ V}$ , pH 4,0 – 4,2. Sinal com boa seletividade e sensibilidade.	Nenhum sinal voltamétrico.
$5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ – $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ácido mandélico aquoso.	Nenhum sinal voltamétrico.	Nenhum sinal voltamétrico.	Nenhum sinal voltamétrico.
$2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ácido gálico.	Não verificado.	Não verificado.	$E_p = -1,5 \text{ V}$ , pH 5. Signal for [Ta] > $5,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ .
Formazon (Formaldeído + ácido sulfúrico + sulfato de hidrazina)	Não verificado.	$E_p = +0,02 \text{ V}$ $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,36$ $\text{mol L}^{-1}$ .	$E_p = -0,97$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,36 \text{ mol}$ $\text{L}^{-1}$ .

Alguns resultados destes testes com ligantes para Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV), V(V), Nb(V) e Ta(V) são discutidos nas seções subseqüentes.

Além do mais, alguns autores (YOKOI & VAN DEN BERG, 1991; YOKOI & VAN DEN BERG, 1992; GAWRYŚ & GOLIMOWSKI, 2000; GAWRYŚ & GOLIMOWSKI, 2001) destacam a grande significância de efeitos catalíticos causados por íons cloratos na determinação de metais na forma de complexos metálicos. No presente trabalho, concentrações de clorato variando de 0,01 a 0,1 mol L<sup>-1</sup> foram testadas.

## 5.2 Desenvolvimento de método voltamétrico para a determinação de Zr(IV) em água do mar

A determinação direta de Zr por voltametria em soluções aquosas usando eletrodos de mercúrio é dificultada pela onda de redução do hidrogênio (KOLTHOFF & LINGANE, 1952; LAUBENGAYER, 1940), de modo que complexos de zircônio devem ser usados. De fato, Zr(IV) foi determinado pela primeira vez por polarografia direta como ZrOCl<sub>2</sub> em KCl 0,1 N (LAUBENGAYER, 1940), mostrando uma onda de redução em -1,65 V vs. S.C.E., relacionada à redução do íon zirconil. Em seguida, Zr foi determinado por polarografia em ligas à base de magnésio com ácido m-nitrobenzóico, atuando como um precipitante seletivo para zircônio (GRAHAM *et al.*, 1952). A maioria dos métodos voltamétricos para Zr(IV) é relacionada com determinações em minérios e ligas metálicas (JU-NAN *et al.*, 2001; LIU & MAO, 2003; MAO *et al.*, 2004; LI *et al.*; 2007; ORSHULYAK & LEVITSKAYA, 2008). Azo-compostos tem recebido grande atenção como possíveis agentes complexantes para determinações de Zr(IV) por voltametria em muitas matrizes, embora eles falham para concentrações abaixo de níveis de ppb ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ), quando aplicados em amostras de água do mar. Wang e colaboradores (1987), por exemplo, descreveram um procedimento eletroquímico de redissolução para determinar zircônio como complexo Zr-violeta de solocromo. Quando experimentos de *spike* foram usados em amostras de água do mar, concentrações de cerca de 10 ng mL<sup>-1</sup> de Zr foram prontamente determinados. Os autores verificaram a interferência de titânio assim como de alguns compostos tensoativos, de ocorrência natural.

O desempenho de agentes complexantes mais comumente usados para Zr(IV) foi testado aqui, focando, principalmente, na sensibilidade necessária para se determinar Zr em amostras de água do mar (Tabela 5).

Entre os agentes complexantes utilizados para a determinação voltamétrica de Zr(IV) em água do mar, cupferron apresentou o melhor desempenho. Este ligante já havia sido usado antes em amostras de água do mar adicionadas (*spiked*) de zircônio (WUTTIG, 2008), apesar do rápido decréscimo do sinal de Zr(IV)-cupferron, baseado ou na competição com outros metais presentes nas amostras, ou na instabilidade do complexo em soluções aquosas. De fato, sob condições ácidas, cupferron se decompõe espontaneamente em nitrobenzeno, NO e outros produtos (CROOT, 2011). Além do mais, Zr(IV) é facilmente hidrolisado pela formação de íons zirconil (PERRY, 1997). Hua-Li e You-Hua (1984) descobriram, utilizando polarografia, que a combinação cupferron-difenilguanidina-ácido oxálico (COD) ocasiona um pico oscilográfico bem definido e estável para Zr(IV) no eletrodo de mercúrio gotejante (DME). Mostrou-se que a composição do complexo Zr(IV)-COD seria 1:1:2:1 e, no presente trabalho, foi verificado que este complexo ternário apresenta o mesmo comportamento voltamétrico do complexo Zr(IV)-cupferron. No entanto, um desaparecimento rápido do pico foi observado para o complexo Zr(IV)-cupferron, de modo que difenilguanidina e ácido oxálico foram usados como estabilizantes do complexo. O mecanismo de estabilização do complexo não foi verificado aqui, mas observou-se, que este complexo aniônico mais estável, adsorve na superfície do HMDE em uma larga janela de potencial, possibilitando a determinação de Zr(IV) em concentrações muito baixas por voltametria adsortiva de redissolução (AdSV).

Este método polarográfico era, no entanto, limitado a concentrações por volta de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de Zr, de modo que, naquele trabalho, Zr foi determinado em minérios com concentrações entre cerca de 160 a 480 ppm. Para determinar traços de Zr em águas naturais, como água do mar, foi necessário utilizar, diferentemente de DME, um eletrodo de trabalho estacionário e uma etapa de deposição *in situ*. Contudo, mesmo quando o método polarográfico citado anteriormente foi transferido para voltametria adsortiva de redissolução (AdSV), os parâmetros usados para a determinação de Zr em minérios não puderam ser os mesmos para sua determinação em águas naturais por AdSV. Deste modo, além de parâmetros instrumentais como potencial de adsorção, tempo de adsorção, amplitude de pulso,

tempo de pulso, tempo de amostragem durante o pulso, tamanho da gota e velocidade de varredura dos potenciais, outras propriedades decisivas como pH da solução e concentrações dos ligantes tiveram que ser otimizados.

### 5.2.1 Adsorção seletiva do complexo Zr(IV)-COD no HMDE

Medidas por voltametria de corrente alternada (a. c.), com ângulo de fase  $90^\circ$ , na presença do complexo Zr(IV)-COD indica adsorção na superfície do HMDE na faixa de potencial de cerca de  $-0,2$  V a  $-0,9$  V (Figura 7).

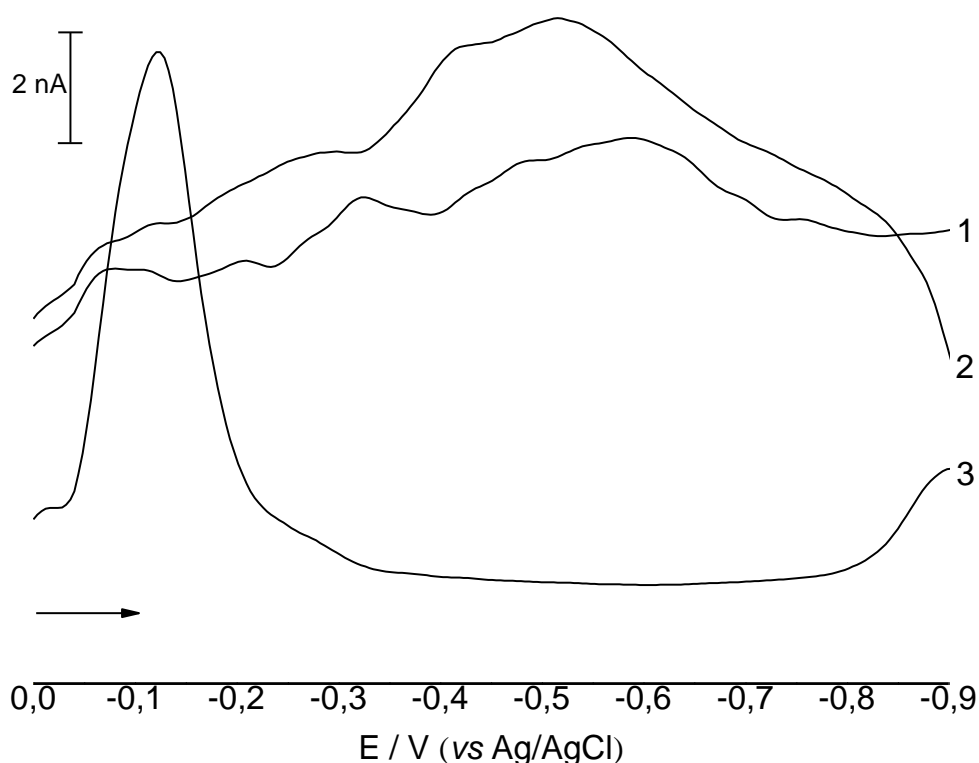


Figura 7 - Voltamogramas a. c. no HMDE. pH 4,8. (1) 5 mL de amostra de (ver texto para detalhes) + 500  $\mu$ L de cada tampão; (2) 40  $\mu$ L solução de trabalho COD + (1); (3) Zr(IV)  $2,2 \times 10^{-7}$  mol L $^{-1}$  + (2). Tempo de adsorção: 60 s; potencial de adsorção:  $-0,6$  V; frequência: 30 Hz; ângulo de fase:  $90^\circ$ ; velocidade de varredura dos potenciais:  $0,01$  V s $^{-1}$ .

Em contrapartida, voltamogramas a. c. do eletrólito suporte com a mistura de ligantes COD, na ausência de Zr(IV), não mostraram processo de adsorção nesta janela de potenciais. Através da adição de Zr(IV) na célula voltamétrica, a diminuição das correntes capacitivas na janela de potenciais investigada está de acordo com o aumento das concentrações de Zr(IV). Supõe-se que esta mudança é resultado de interação eletrostática entre o complexo Zr(IV)-COD e a superfície do HMDE, de modo que a adsorção na superfície do eletrodo ocorre após a formação do complexo na solução.

### 5.2.2 AdSV do complexo Zr(IV)-COD

Focando-se na determinação de Zr(IV) em amostras de água do mar, onde sensibilidade muito alta é necessária, o método foi adaptado no presente trabalho para AdSV, usando-se acumulação *in situ* do complexo Zr(IV)-COD no HMDE. A figura 8 mostra a dependência entre a corrente de pico ( $I_p$ ) e o potencial de adsorção ( $E_d$ ) no intervalo entre -0,1 e -0,8 V.



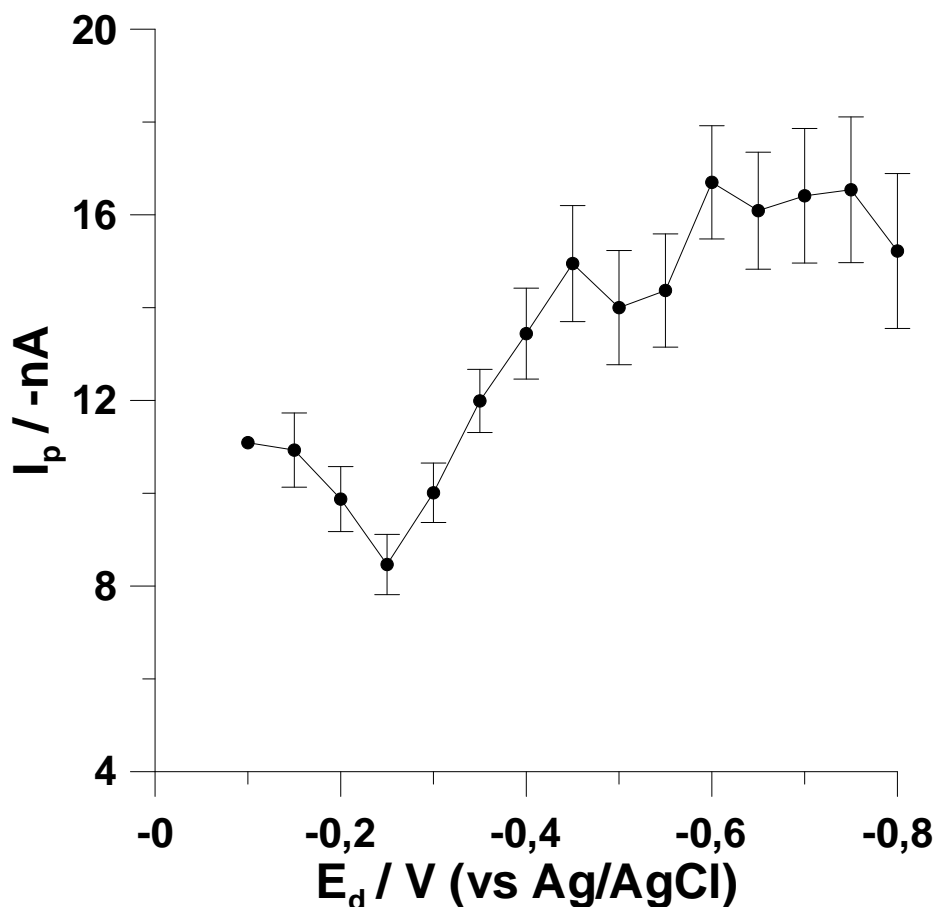


Figura 8 - Efeito do potencial de adsorção na corrente de pico de Zr(IV)  $7,7 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup>.  $t_d$ : 220 s;  $v$ :  $0,06 \text{ V s}^{-1}$ . Na célula voltamétrica: 5 mL de amostra de água do mar + 500  $\mu\text{L}$  de cada tampão + 40  $\mu\text{L}$  de solução de trabalho COD.

Como esperado a partir de medidas a. c. (Figura 7), a maior corrente de pico deveria aparecer na faixa de potencial entre cerca de -0,4 V e -0,8 V, onde o complexo Zr(IV)-COD adsorve na superfície do HMDE. Naturalmente, o potencial de adsorção mostrou um efeito relativamente fraco nas correntes de pico nesta janela de potencial, já que a adsorção ocorreu em todo o intervalo. O potencial de adsorção de -0,6 V foi utilizado durante os experimentos subsequentes.

Mantendo-se o potencial de adsorção em -0,6 V e variando-se o tempo de adsorção, obteve-se a figura 9.

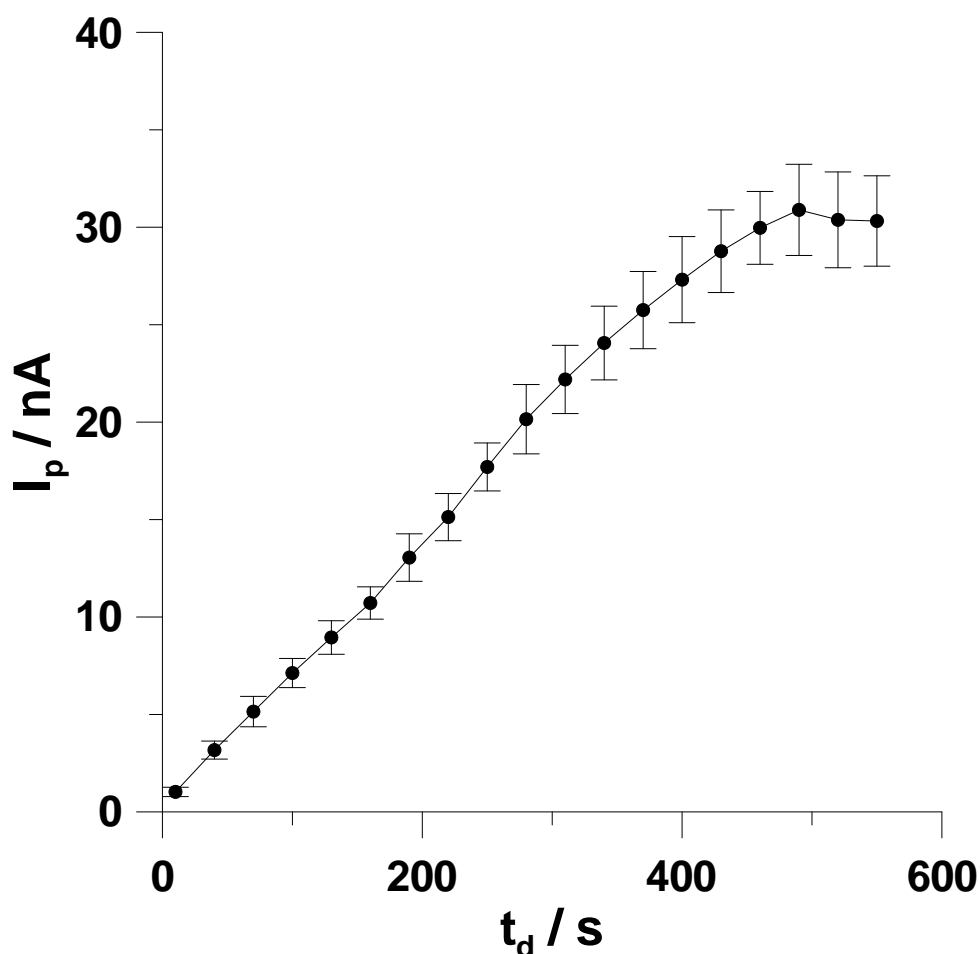


Figura 9 - Efeito do tempo de adsorção na corrente de pico de Zr(IV)  $2,7 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup>.  $E_d$ : -0,6 V;  $v$ : 0,01 V s<sup>-1</sup>. Na célula voltamétrica: 5 mL de amostra de água do mar + 500  $\mu$ L de cada tampão + 40  $\mu$ L de solução de trabalho COD.

Como é de se esperar de processos eletricamente adsortivos, tempos de adsorção maiores estavam ligados a maior adsorção do complexo Zr(IV)-COD no HMDE. Contudo, antes de alcançar o equilíbrio de adsorção na superfície do HMDE, as correntes de pico aumentaram linearmente com o tempo de adsorção para uma concentração fixa do complexo Zr(IV)-COD, de modo que a corrente de pico se torna constante sob condições de equilíbrio de adsorção. Para objetivos práticos, o tempo de 400 s foi o tempo de adsorção usado, a menos que seja indicado de outra forma.

A figura 10 mostra voltamogramas cíclicos típicos para água do mar, água do mar + ligantes COD e água do mar + complexo Zr(IV)-COD.

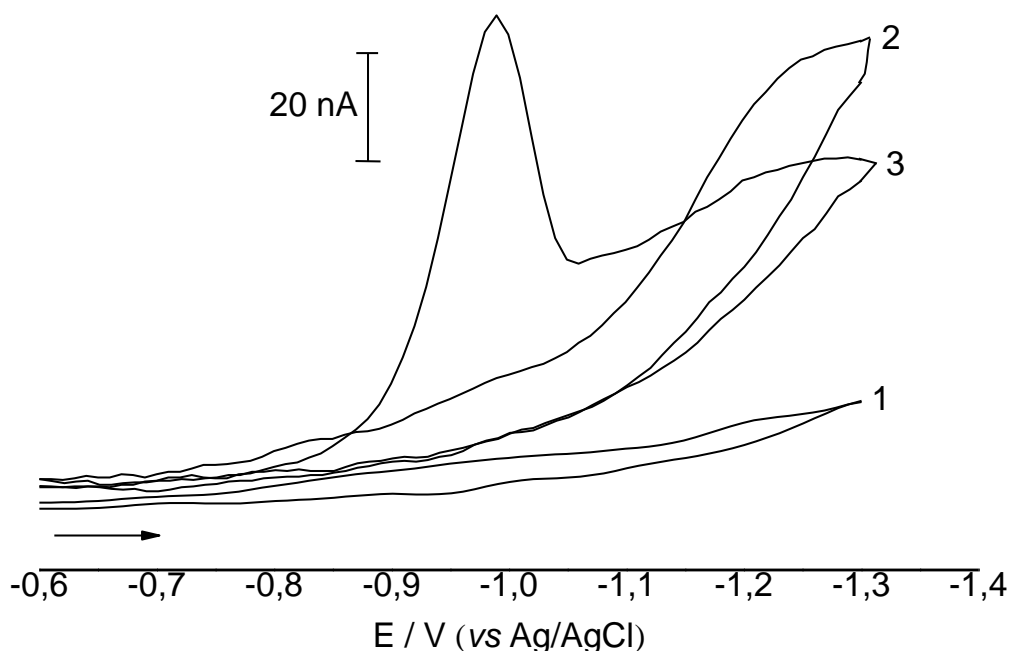


Figura 10 - Voltamogramas cíclicos. (1) Linha-base contendo 5 mL de amostra de água do mar + 500  $\mu\text{L}$  de cada tampão. (2) 40  $\mu\text{L}$  de solução de trabalho COD + (1), (3)  $\text{Zr(IV)}\ 2,2 \cdot 10^{-7}\ \text{mol L}^{-1}$  + (2). Para (1), (2) e (3),  $E_d$ : -0,6 V;  $t_d$ : 30 s;  $v$ :  $0,1\ \text{V s}^{-1}$ .

O potencial de pico catódico resultante da redução do complexo  $\text{Zr(IV)-COD}$  adsorvido na superfície do HMDE fica em torno de -0,95 V. Sinais voltamétricos não foram observados nem para a matriz (curva 1, figura 10), nem para a mistura de ligantes COD (curva 2, figura 10). Assim como observado para medidas a. c. (Figura 7), adsorção na superfície do HMDE ocorre somente para o complexo  $\text{Zr(IV)-COD}$ . A partir disto, pode-se assumir que o sinal analítico típico para o Zr é um resultado da adsorção de todo o complexo ( $\text{Zr(IV)-COD}$ ). Alternativamente, sugere-se a adsorção preferencial do cupferron na superfície do HMDE, como já observado anteriormente (HUA-LI & YOU-HUA, 1984).

Durante a varredura na direção inversa dos potenciais, nenhum pico anódico correspondente ao pico catódico do complexo apareceu, indicando que a reação redox do complexo é irreversível no HMDE.

Além do mais, observou-se que para taxas de varredura até  $0,01 \text{ V s}^{-1}$ , as correntes de pico do complexo foram proporcionais à esta variação de velocidade, mostrando que o sistema é controlado por adsorção. Para varreduras de potencial mais rápidas, a corrente de pico foi independente das taxas de varredura. Para experimentos seguintes, a velocidade de varredura de  $0,01 \text{ V s}^{-1}$  foi aplicada.

### 5.2.3 Características analíticas

A formação do complexo Zr(IV)-COD foi investigada em termos da intensidade da corrente de pico para a concentração de cada espécie. Para uma concentração fixa de Zr(IV) ( $1,1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $t_d = 20 \text{ s}$ ), a influência de quantidades relativas de cupferron, ácido oxálico e difenilguanidina, na intensidade de pico do complexo Zr(IV)-COD foi testada. A estratégia adotada foi adicionar separadamente quantidades crescentes de cada reagente complexante à célula voltamétrica durante o monitoramento da intensidade de pico do Zr(IV)-COD. A figura 11 mostra os resultados de variações de concentrações de cupferron, ácido oxálico e 1,3-difenilguanidina, indicando que, para cupferron, concentrações entre  $3,7$  e  $4,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  apresentaram as maiores correntes de pico. A corrente de pico aumentou levemente até uma concentração de  $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de ácido oxálico, a partir da qual, ela inicia a diminuir quase linearmente, com algumas exceções, com decaimentos mais pronunciados a partir de  $3,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . No entanto, entre  $1,2$  e  $2,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , não há diferença muito grande na corrente de pico sendo que, uma concentração de  $2,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de ácido oxálico foi escolhida, por possibilitar maior estabilização do sinal para Zr. Também foi encontrado que a concentração relativamente alta de ácido oxálico causou a depressão da linha-base (da corrente basal), o que sugere uma combinação próxima da ideal entre cupferron e ácido oxálico. A corrente de pico aumentou cerca de 150% com concentrações crescentes 1,3-difenilguanidina até iniciar a diminuir a partir de  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de 1,3-difenilguanidina (Figura 11C).

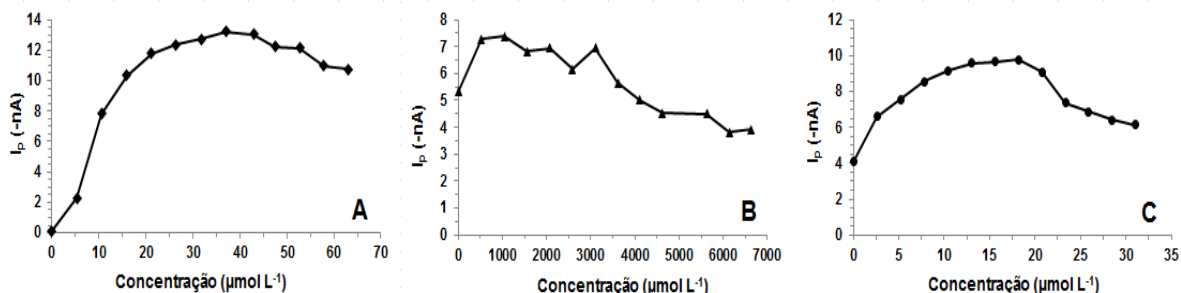


Figura 11 - Influência da concentração de **A)** cupferron (contendo cerca de  $2,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de ácido oxálico), **B)** ácido oxálico (contendo  $3,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de cupferron) e **C)** 1,3-difenilguanidina (contendo  $6,2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de cupferron +  $2,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de ácido oxálico) no sinal analítico de Zr. 9 mL de água do mar irradiada + 300  $\mu\text{L}$  da solução 500  $\mu\text{L}$  do tampão pH 4,6 + 500  $\mu\text{L}$  do tampão pH 5,7. Zr  $1,1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $E_d = -0,6 \text{ V}$ ,  $t_d = 20 \text{ s}$ ,  $U_{\text{amp}} = -0,05 \text{ V}$ ,  $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$  ( $\frac{4 \text{ mV}}{0,4 \text{ s}}$ ).

Neste sentido, cupferron  $3,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , ácido oxálico  $2,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e 1,3-difenilguanidina  $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  foi a mistura mais adequada dos reagentes complexantes para se determinar Zr(IV) em uma ampla faixa de concentração ( $3,3 \times 10^{-11} - 2,2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ). Seguindo-se estas condições, a faixa linear para determinação de Zr em água do mar real, usando-se 400 s de tempo de adsorção, foi  $0,033$  a  $3,3 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ . Quantificações foram realizadas pelo método de adição do padrão ( $R^2 > 0,99$ ), como descrito na seção experimental. A precisão (10,7%,  $n = 6$ ) foi calculada pelo desvio-padrão relativo da corrente de pico, medindo-se amostras contendo Zr(IV)  $1,1 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ . O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram de 0,77 e  $1,6 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente, seguindo o critério  $3s/m$  (LD) e  $10s/m$  (LQ) (MILLER, 1994 apud EL-HEFNAWAY, 2004), onde  $s$  é o desvio-padrão ( $n = 8$ ) da intersecção e  $m$  é a declividade da função linear.

Voltamogramas de pulso diferencial (DP) típicos obtidos para zircônio como complexo Zr(IV)-COD em amostras de água do mar estão mostradas na figura 12.

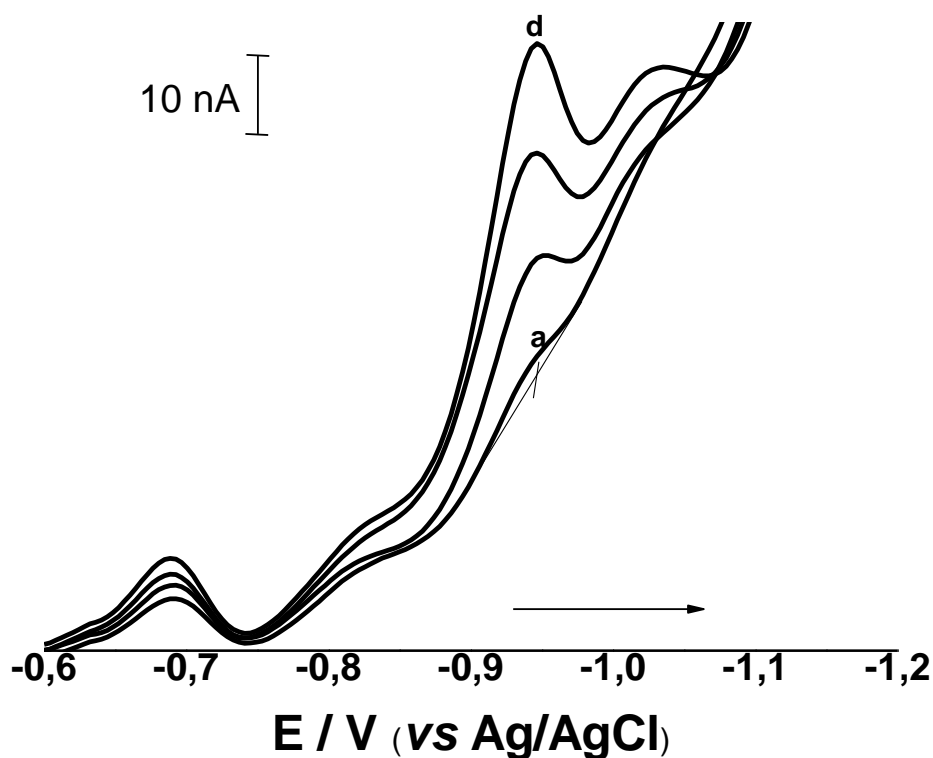


Figura 12 - Voltamogramas de pulso diferencial para determinação de Zr(IV) em água do mar como complexo Zr(IV)-COD. Concentrações de Zr(IV) (a..d):  $5,20 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $3,26 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $6,00 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$  e  $8,74 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d$ : -0,6 V;  $t_d$ : 400 s;  $v$ :  $0,01 \text{ V s}^{-1}$  ( $0,004 \text{ V}/0,4\text{s}$ );  $U_{amp}$ : -0,05 V. 40  $\mu\text{L}$  da solução COD.

Voltamogramas (b - d) foram obtidas através de quantidades crescentes de Zr(IV) em amostra de água do mar real para a qual  $5,2 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$  de zircônio foram previamente detectados (voltamograma a). A figura 13 ilustra um ensaio de recuperação onde  $4,38 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$  de Zr foram adicionados à amostra previamente livre de zircônio. A recuperação, neste caso, foi de 102,34%. Para todos os voltamogramas de pulso diferencial, para cada voltamograma, há uma linha de integração correspondente, para fins de quantificação.

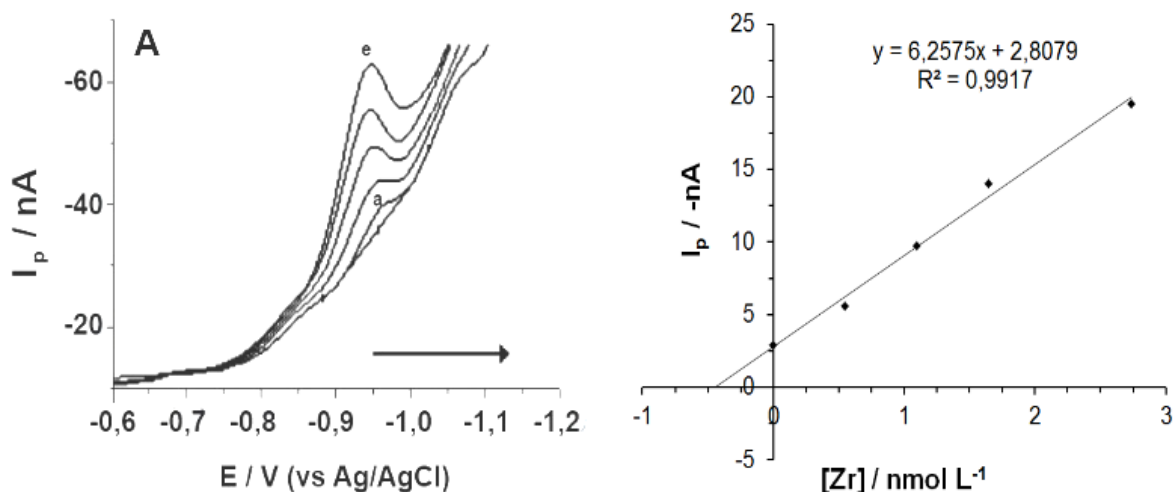


Figura 13 - Ensaio de recuperação de  $4,38 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$  de Zr adicionados anteriormente em água do mar, em amostra onde Zr não foi detectado. A) DP-voltamogramas para zircônio (a – e):  $4,49 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $9,97 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $1,54 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $2,09 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$  e  $2,64 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ . B) Curva de calibração de adição-padrão de A).  $E_d$ :  $-0,6 \text{ V}$ ;  $t_d$ :  $400 \text{ s}$ ;  $v$ :  $0,01 \text{ V s}^{-1}$  ( $0,004 \text{ V}/0,4\text{s}$ );  $U_{amp}$ :  $-0,05 \text{ V}$ .  $40 \mu\text{L}$  da solução COD.

#### 5.2.4 Interferências no método de Zr(IV)

A sobreposição do sinal do complexo Zr(IV)-COD, causada por espécies iônicas presentes nas amostras, assim como a influência de matéria orgânica, foi investigada em amostras de água do mar. As seguintes espécies metálicas não interferiram em concentrações até  $2 \text{ mg L}^{-1}$ : Zn(II), Al(III), Fe(III), Fe(II), Cd(II) e Mo(VI). Como espécies interferentes potenciais, As(V), As(III), Cr(III), Cr(VI), Cu(II), W(VI), Co(II), Se(IV), Te(IV), Ti(I) e Pb(II) foram testadas, considerando tanto suas eletroatividades quanto sua presença natural em água do mar. Concentrações destas espécies interferentes até 1 ppb, cerca de 40 vezes a maior concentração de Zr em água do mar (FIRDAUS *et al.*, 2008; FIRDAUS *et al.*, 2011), foram testadas neste estudo. Em geral, não foram observadas interferências nem na própria estrutura do pico Zr(IV)-COD, nem como espécies competitivas em direção ao HMDE. Adicionalmente, Ti(IV), V(V), Nb(V) e Hf(IV), os quais são conhecidos interferentes na determinação de Zr(IV) por voltametria, foram investigados. Titânio(IV) apresenta comportamento voltamétrico similar ao do Zr(IV). No entanto,

na presença de ácido oxálico e 1,3-difenilguanidina, Zr(IV) pode ser determinado sem a interferência de Ti(IV) presente em concentrações de até  $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ . Felizmente, a concentração dissolvida de Ti(IV) em água do mar é muito menor do que este valor (ORIAN, 1990). Vanádio (V) em concentrações maiores que  $2,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  reduz a altura do pico do complexo Zr(IV)-COD. No entanto, em água do mar, a concentração de V encontrada varia de  $3,4$  a  $4,5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  (EMERSON & HUESTED, 1991). Nióbio (V) apresenta um pico voltamétrico próximo do complexo Zr(IV)-COD. Interferências foram observadas somente para concentrações cerca de 1000 vezes maiores do que valores regulares de Nb(V) em água do mar (SOHRIN, 1998). Atenção especial foi dedicada à interferência potencial de Hf(IV), já que ele mostra um potencial de pico no mesmo potencial do complexo Zr(IV)-COD. No entanto, a intensidade do sinal de Hf(IV)-COD é relativamente baixa e a razão de Zr(IV)/Hf(IV) em água do mar fica em entre 100 e 400, dependendo da profundidade e do local de amostragem (SOHRIN, 1998; FIRDAUS *et al.*, 2008; FIRDAUS *et al.*, 2011, MCKELVEY & ORIAN, 1998).

É importante destacar que a matéria orgânica de ocorrência natural em água do mar interfere, de modo que irradiação ultravioleta da amostra por um período de 4 horas foi necessária antes da determinação em amostras reais.

### 5.3 Determinação de V(V) posteriormente à determinação de Zr(IV)

Vanádio já foi determinado voltametricamente com cupferron aliado ao efeito catalítico de íons bromato em solução, por Wang e colaboradores (1992). Greenway e Wolfbauer (1995) aplicaram análise com injeção em fluxo e eletrodo de filme de mercúrio para determinar V em água potável e água do mar com cupferron. Abbasi e colaboradores (2011) determinaram V simultaneamente com Pb em alimentos, também com cupferron como ligante. No entanto, nenhum método voltamétrico foi encontrado na literatura com o uso da mistura dos ligantes cupferron, ácido oxálico e 1,3-difenilguanidina (COD) para determinar V(V) em nenhum tipo de matriz.

Após a determinação de Zr(IV), é possível determinar sequencialmente V(V) na mesma solução, em água do mar, rios e estuários, sem ser necessária a adição de qualquer outro reagente e realizar novamente a purga com  $\text{N}_2$ . Isto significa, que



as concentrações dos reagentes utilizados para a determinação anterior de Zr(IV) permanecem as mesmas para a determinação de V(V), tornando o método mais rápido e impedindo contaminação externa após a determinação de Zr(IV).

Nestes tipos de matrizes, não foi possível determinar Zr e V simultaneamente, 1) porque a concentração de V encontrada é geralmente uma ordem de magnitude maior que a de Zr e, deste modo, o tempo de adsorção usado para Zr faria com que a superfície do HMDE ficasse saturada com V, impedindo a separação dos sinais com as adições do padrão de V(V) e 2) V(V), a partir de certa concentração, como foi mencionado na seção de interferências, faz diminuir o sinal do complexo Zr-COD.

A figura 14 mostra a dependência entre a corrente de pico ( $I_p$ ) e o potencial de adsorção ( $E_d$ ) no intervalo entre 0,2 e -0,8 V. A maior corrente de pico apareceu na faixa de potencial entre cerca de -0,2 V e -0,6 V. O potencial de adsorção de -0,2 V foi utilizado durante os experimentos subsequentes.

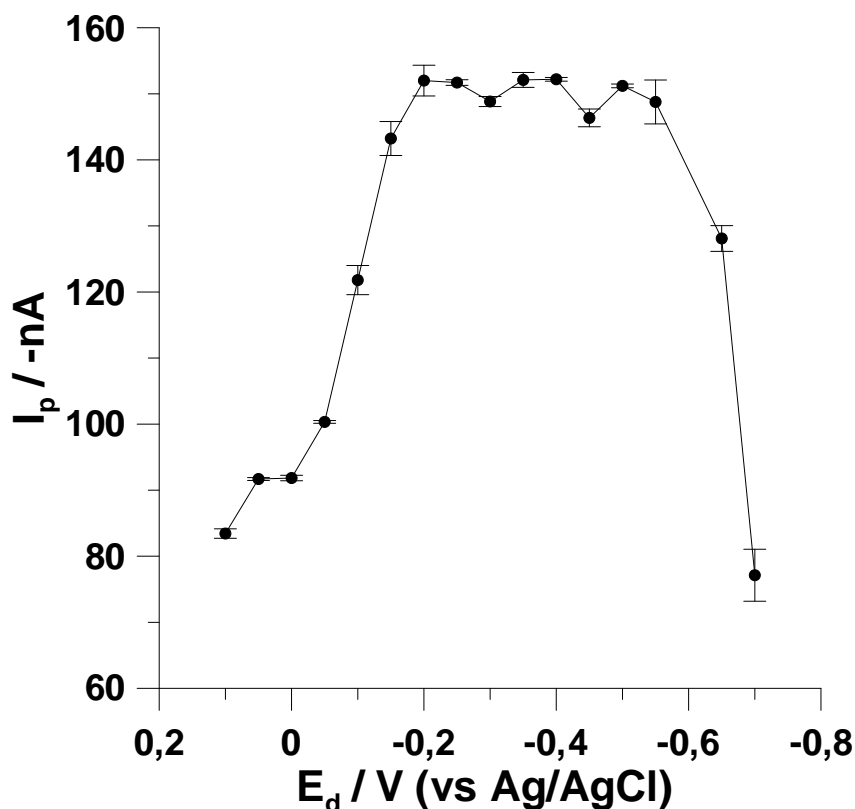


Figura 14 - Efeito do potencial de adsorção na corrente de pico de V(IV)  $5,1 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>.  $t_d$ : 5 s;  $v$ : 0,06 V s<sup>-1</sup>. Na célula voltamétrica: 5 mL de amostra de água do mar + 500  $\mu$ L de cada tampão + 40  $\mu$ L de solução de trabalho COD.

Como é de se esperar de processos eletricamente adsortivos, tempos de adsorção maiores estavam ligados a maior adsorção do complexo V(V)-COD no HMDE (Figura 15). Contudo, antes de alcançar o equilíbrio de adsorção na superfície do HMDE, as correntes de pico aumentaram linearmente com o tempo de adsorção para uma concentração fixa do complexo V(V)-COD, de modo que a corrente de pico se torna constante sob condições de equilíbrio de adsorção. Para objetivos práticos, o tempo de 30 s foi o tempo de adsorção usado, a menos que seja indicado de outra forma.

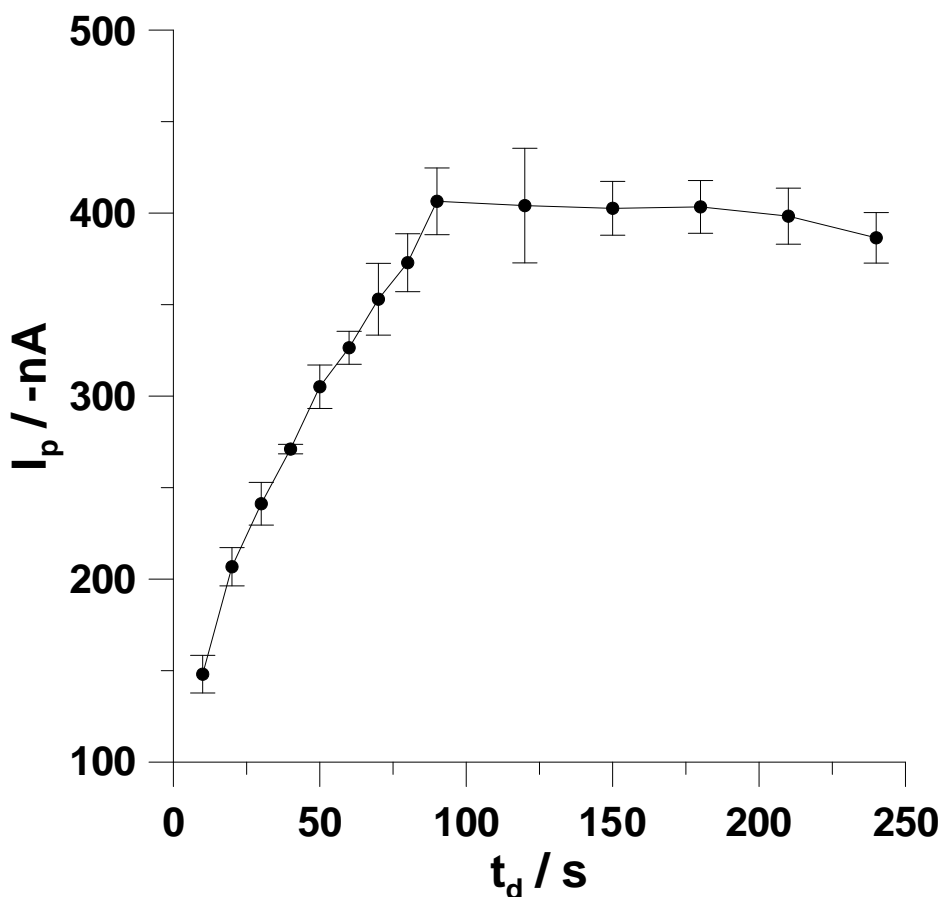


Figura 15 - Efeito do tempo de adsorção na corrente de pico de V(IV)  $5,5 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>.  $E_d$ : -0,2 V;  $v$ : 0,06 V s<sup>-1</sup>. Na célula voltamétrica: 5 mL de amostra de água do mar + 500  $\mu$ L de cada tampão + 40  $\mu$ L de solução de trabalho COD.

A figura 16 mostra voltamogramas de pulso diferencial típicos para concentração crescentes de V(V) em solução contendo COD.

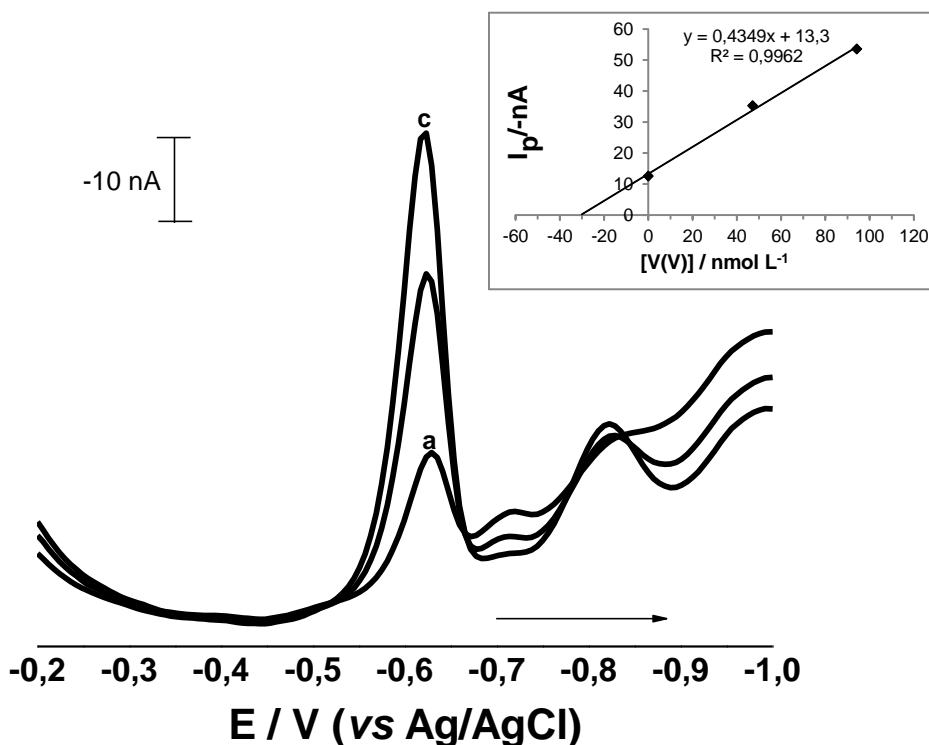


Figura 16 - Voltamogramas de pulso diferencial para determinação de V(V)-COD em 40% rio Elba : 60% água do mar. Concentrações de V(V) (a..c):  $3,03 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $7,74 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,24 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d$ : -0,2 V;  $t_d$ : 400 s;  $v$ :  $0,06 \text{ V s}^{-1}$ ;  $U_{amp}$ : -0,05 V. 40  $\mu\text{L}$  da solução COD.

Neste método sequencial, Zr foi o analito limitante para a obtenção do melhor eletrólito suporte, por se encontrar em concentrações muito menores que V em águas naturais. Wang e colaboradores (1992) estudaram o mecanismo de adsorção e reação com o HMDE utilizando cupferron como ligante. Diferentemente de Zr, V sofre efeito catalítico positivo de agentes redutores como, no caso do trabalho de Wang e colaboradores (1992), de íons bromato. No presente trabalho, este fato também foi verificado, mas com íons clorato. Uma solução contendo clorato de sódio ou potássio em uma concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  resulta em aumento da intensidade do sinal para V-cupferron. Wang e colaboradores (1992) verificaram que, assim como para o Zr, o complexo entre V-cupferron se forma primeiramente em solução e, posteriormente, é então adsorvido na superfície do HMDE e que há uma melhora

apreciável na sensibilidade do método acoplado o efeito catalítico de íons bromato com o processo de acumulação interfacial. Diferentemente do que foi observado para o complexo Zr-COD neste trabalho, os processos entre V-cupferron e o HMDE seriam processos eletroquimicamente reversíveis, demonstrado por Wang e colaboradores (1992) com o uso de voltametria cíclica. O método envolvendo V-cupferron parece ter as mesmas características do método envolvendo V(V)-COD.

O fato é que, a existência de ácido oxálico e 1,3-difenilguanidina, adicionalmente ao cupferron na mesma solução, onde anteriormente foi medido Zr(IV), não impede a determinação com boa sensibilidade e picos intensos e bem resolvidos para V(V). Além do mais, optou-se por não adicionar íons bromato ou clorato em solução – evitando-se assim possíveis contaminações - porque com as condições já descritas, foi possível determinar concentrações abaixo de  $5,9 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup> de V. Concentrações nesta faixa são menores do que a menor concentração encontrada durante este trabalho tanto em água do mar, quanto em rios ou estuários. O pH tamponado de 4,8, que era o mesmo utilizado para a determinação anterior de Zr(IV) é também utilizado para V no método de Wang e colaboradores (1992).

### 5.3.1 Interferências no método de V(V)

A sobreposição do sinal do complexo V-COD causado por espécies iônicas presentes nas amostras, assim como a influência da matéria orgânica foram investigadas em amostras tanto de água do mar, quanto de rios. As(III), As(V), Cr(III), Cr(VI), Cu(II), W(VI), Co(II), Se(IV), Te(IV), Tl(I), Pb(II), V(V), Mo(VI), Cd(II), Ni(II), Zn(II), U(VI), Ba(II), Al(III), Mn(II), Bi(III), Sr(II), Ag(I), Se(IV), Se(VI) foram testados como potenciais interferentes, considerando-se suas eletroatividades e ocorrência natural em água do mar e rios. Concentrações destas espécies até 100 µg L<sup>-1</sup> não interferiram nem na forma do pico de V-COD, nem competindo por sítios de adsorção na superfície do HMDE, em uma amostra contendo 20 ng L<sup>-1</sup> Zr e 0,5 µg L<sup>-1</sup> V. Titânio (IV) é um interferente para V(V), já que seu sinal aparece ao lado do sinal de V, cerca de 0,09 - 0,10 V mais negativo, de modo que concentrações maiores que 0,5 µg L<sup>-1</sup> de Ti sobreporiam parcialmente o sinal de também 0,5 µg L<sup>-1</sup>

de V(V). A existência de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de Fe(III) faz diminuir apreciavelmente o sinal de V.

Com relação à existência de íons fluoreto e matéria orgânica em solução, vale o mesmo que está descrito na seção 6.2.4 (Interferências no método do zircônio).

#### 5.4 Determinação sequencial de Ti(IV) e Mo(VI)

Para se determinar titânio e molibdênio, foi utilizado um método voltamétrico modificado desenvolvido por Yokoi e van den Berg (1992), que utilizaram ácido mandélico como ligante para o método adsortivo e clorato como catalisador para aumentar a intensidade do sinal analítico. Deste modo, determinou-se, sequencialmente Ti(IV) e Mo(VI) livre de interferências após etapa de irradiação UV. As figuras 17 e 18 mostram os voltamogramas de pulso diferencial para quantidades crescentes de Ti(IV) e Mo(VI), respectivamente.

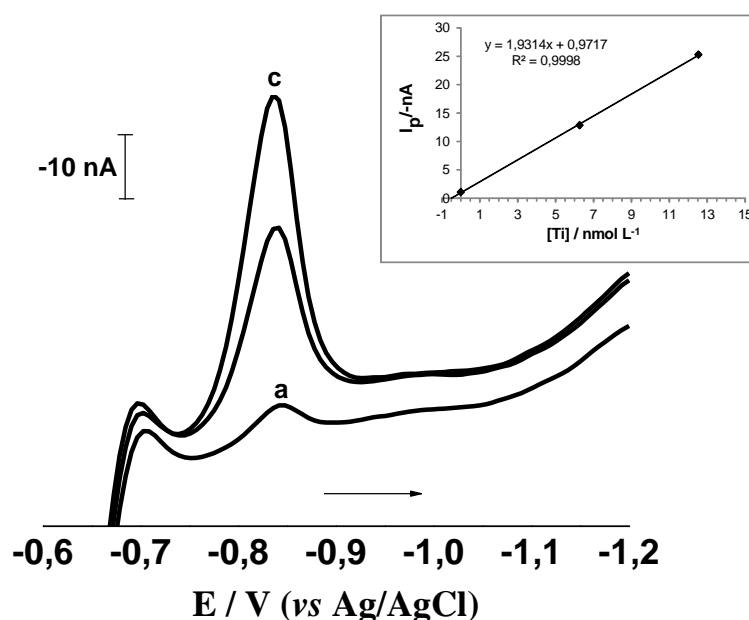


Figura 17 - Voltamogramas de pulso diferencial para Ti(IV)-ácido mandélico em água do mar. Concentrações de Ti(IV) (a..c):  $0,51$ ;  $4,68$ ;  $8,86 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d$ :  $-0,1 \text{ V}$ ;  $t_d$ :  $120 \text{ s}$ ;  $v$ :  $0,02 \text{ V s}^{-1}$ ;  $U_{amp}$ :  $-0,05 \text{ V}$ . Ácido mandélico  $4,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e clorato de sódio  $4,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .

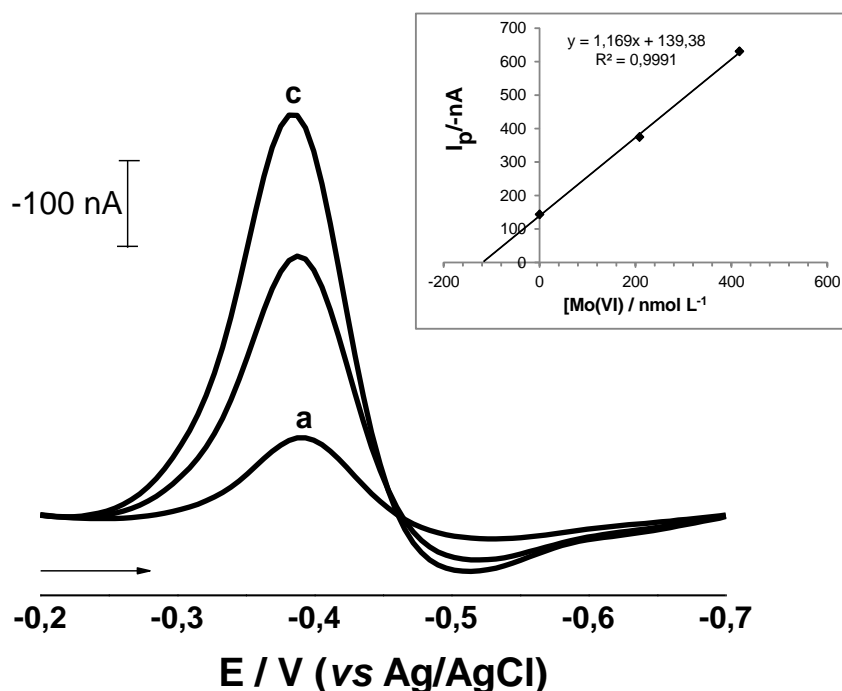


Figura 18 – Voltamogramas de pulso diferencial para Mo(VI)-ácido mandélico em amostra baseada em 20% rio : 80% água do mar. Concentrações de Mo(VI) (a..c) : 1,1; 3,2 e 5,3  $\times 10^{-7}$  mol L $^{-1}$ .  $E_d$ : -0,1 V;  $t_d$ : 1 s;  $v$ : 0,02 V s $^{-1}$ ;  $U_{amp}$ : -0,05 V. Ácido mandélico 4,4  $\times 10^{-2}$  mol L $^{-1}$  e clorato de sódio 4,4  $\times 10^{-3}$  mol L $^{-1}$ .

Li e van den Berg (1989) estudaram os parâmetros experimentais ótimos para a determinação de Ti com ácido mandélico em água do mar e água doce e estas condições incluem pH 3,3, concentração de ácido mandélico de 4 mmol L $^{-1}$ , potencial de deposição de -0,15 V e velocidade de varredura dos potenciais de 0,02 V s $^{-1}$ . O limite de detecção seria 1,44 ng L $^{-1}$  se um tempo de deposição de 10 minutos fosse utilizado. Também já havia sido verificado (Li e van den Berg, 1989), assim como no presente trabalho, que a sensibilidade é maior em água doce do que em água do mar, devido à interferência causada por complexação por íons fluoreto presentes em maior concentração na última matriz.

Yokoi e van den Berg (1991) melhoraram este método através da adição de clorato à amostra, o que resulta no aumento da intensidade do pico por mais de uma ordem de magnitude devido à reoxidação de Ti (III) à Ti(IV) (mediada pelo clorato), produzido na superfície do eletrodo durante a varredura dos potenciais. A sensibilidade deste método voltamétrico foi então aumentada por um fator de 20, e o

limite de detecção diminuído a  $0,34 \text{ ng L}^{-1}$  com tempo de adsorção de 60 s e a cerca de  $47,87 \text{ pg L}^{-1}$ , com 600 s de tempo de adsorção, valor suficientemente baixo para determinar Ti de origem oceânica.

Adicionalmente ao Ti, Yokoi e van den Berg (1992) determinaram simultaneamente Mo com ácido mandélico, já que Mo apresentou um sinal em potencial cerca de 0,4 V mais positivo que Ti. O procedimento para Mo foi otimizado naquele trabalho. A composição ótima da solução seria  $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de ácido mandélico,  $4,5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de clorato e pH 1,9. No entanto, no presente trabalho, o mesmo pH utilizado para a determinação de Ti, 3,3, foi usado, uma vez que o método neste pH apresenta sensibilidade mais do que necessária para medir Mo em águas naturais. Neste trabalho, também não foi medido Ti e Mo simultaneamente, mas sim sequencialmente. Para determinar Ti e Mo simultaneamente, é necessário usar o mesmo tempo de adsorção para os dois metais e, como a concentração de Mo é sempre bem maior que a de Ti em águas naturais (cerca de 1000 vezes maior em água do mar) a superfície do HMDE se tornaria saturada com Mo. Assim, utilizou-se 120 s como tempo de adsorção padrão para determinar Ti(IV) e apenas 1 s, para determinar Mo(VI), tempo adequado para detectar e quantificar concentrações menores de  $2,08 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$  de Mo(VI).

#### 5.4.1 Interferências nos métodos de Ti(IV) e Mo(VI)

A sobreposição dos sinais dos complexos de Ti(IV) e Mo(VI) com ácido mandélico, assim como o desaparecimento de seus picos causados por espécies iônicas presentes nas amostras foram investigados nas amostras de águas naturais. Até uma concentração de 2 ppm, as seguintes espécies não interferiram no sinal de Ti 100 ppt e Mo 10 ppb: Zn(II), Al(III), Fe(III), Fe(II), Cd(II), As(V), As(III), Cr(III), Cr(VI), Cu(II), W(VI), Co(II), Se(IV), Te(IV), Tl(I), e Pb(II).

A matéria orgânica presente em águas naturais interfere, de modo que um tempo de irradiação UV de 4 horas foi necessário e suficiente para destruí-la desde a extremidade rio, passando pelo estuário até a extremidade mar. Íons fluoreto interferem fortemente na formação dos complexos de Ti(IV) e Mo(VI) com ácido mandélico, mas a sua ocorrência natural foi mascarada pelo excesso de ligantes

adicionados neste estudo. Nenhuma quantidade adicional de fluoreto deveria ser usada no sistema, por exemplo, para estabilização de amostras após amostragem.

### **5.5 Determinação de Hf(IV), Nb(V) e Ta(V) por voltametria**

A tentativa de determinar Háfrio(IV) com diversos ligantes em águas naturais se mostrou impossibilitada pois 1) a sensibilidade do sinal se mostrou insuficiente (só foi possível em níveis de ppb) e 2) havia sempre forte interferência de íons presentes em solução, principalmente de Zr(IV). Assim, por exemplo, pode-se observar na figura 19A um sinal voltamétrico, usando-se pulso diferencial, de Hf(IV) na presença do ligante calcon. Percebe-se que o sinal de Hf(IV)-calcon aumentou proporcionalmente à adição de quantidade crescentes de Hf(IV). No entanto, quando Zr(IV) (Figura 19B) é adicionado à mesma solução, há quase total sobreposição do sinal anteriormente referente à Hf(IV), já que o potencial de pico de Zr(IV) se encontra a menos de 0,05 V do potencial de pico de Hf(IV). Além do mais, não foi possível, com voltametria adsortiva de redissolução, utilizando pulso diferencial e o ligante calcon determinar concentrações menores que  $1,1 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> de Hf(IV) e  $2,2 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> de Zr(IV). Para ambos os elementos, já surgiu um pico desconhecido e intenso após a varredura dos potenciais, com somente o ligante calcon em solução, mesmo em água ultrapura.



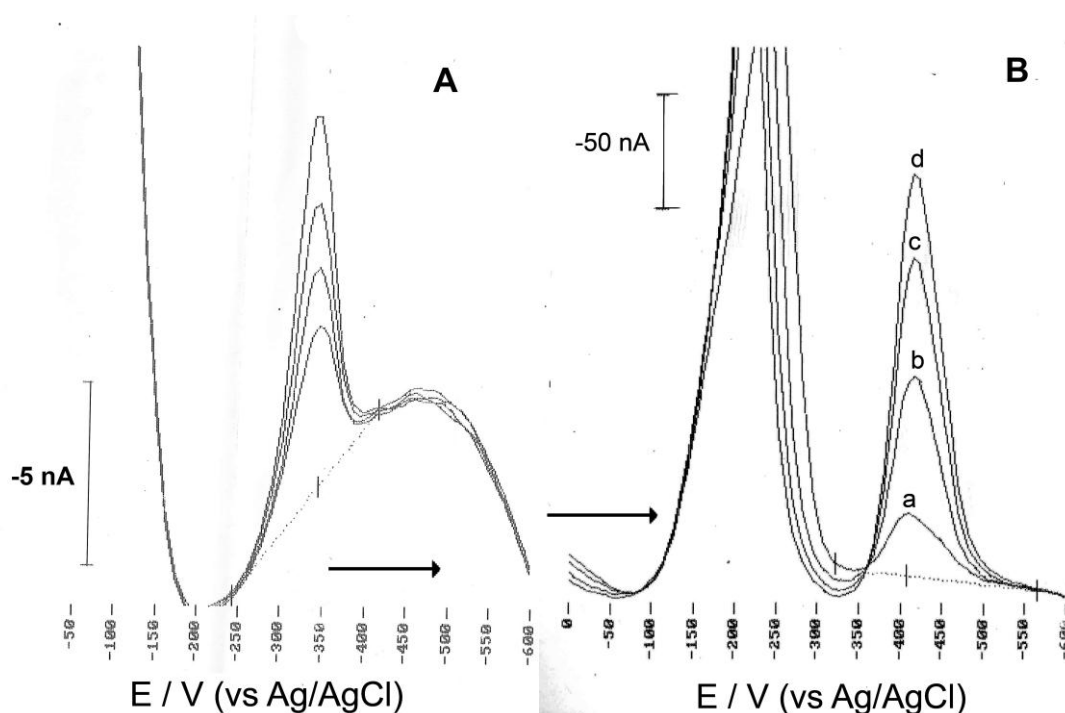


Figura 19 - Voltamogramas DP para **A)** Hf(IV)-calcon e **B)** Zr(IV)-calcon em água ultrapura. Concentrações de Hf(IV) (a – c): 0,  $5,6 \times 10^{-8}$ ,  $1,12 \times 10^{-7}$ ,  $1,68 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>. Concentrações de Zr(IV) a – d: 0,  $3,29 \times 10^{-7}$ ,  $6,58 \times 10^{-7}$ ,  $9,87 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>. pH 2,5; E<sub>d</sub>: + 0,1 V; t<sub>d</sub>: 30 s; U<sub>amp</sub>: -0,05 V. Calcon  $5,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.

Utilizando-se ácido gálico e pulso diferencial, verificou-se o aparecimento de picos de Tântalo(V), proporcionais ao aumento de sua concentração em solução (Figura 20). Entretanto, a determinação de Ta(V) com este método seria possível apenas para concentrações de Ta(V) acima de  $1,1 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>, concentração cerca de 100.000 vezes maior do que a encontrada, por exemplo, em água do mar (SOHRIN, 1998; FIRDAUS 2008). O pH 5 foi ótimo para a determinação de Ta(V) em águas naturais e o pico para Ta(V)-ácido gálico apareceu em torno de -1,5 V, quando uma concentração de  $2,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> de ácido gálico foi usada.

Para concentrações menores que  $1,1 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> de Ta(V), observou-se o aparecimento de sinal voltamétrico quando utilizado formazon como ligante (Figura 21). Conseguiu-se um sinal de cerca de 15 nA para uma concentração de Ta(V) de  $1,1 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>, quando utilizado pulso diferencial, 500 μL da solução de formazon, potencial de adsorção de -700 mV, tempo de adsorção de 300 s e pH da solução 4,3. O potencial de pico para Ta(V)-formazon foi em cerca de -1,15 V.

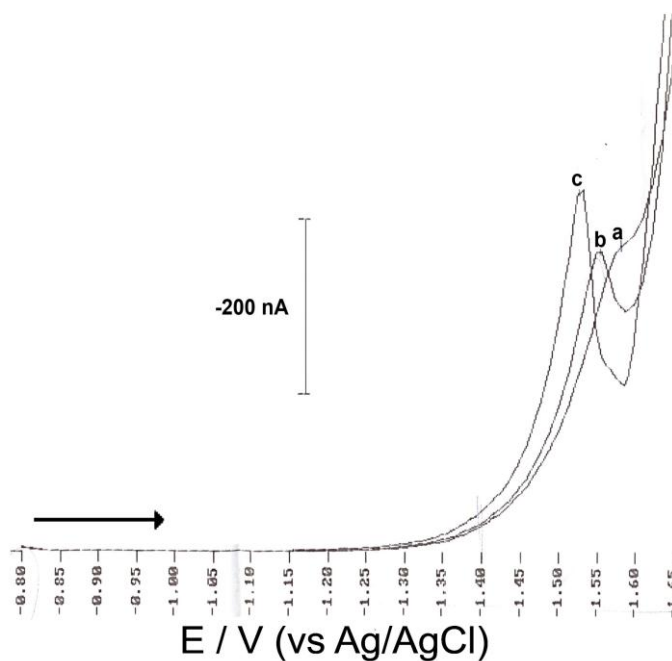


Figura 20 - Voltamogramas DP para Ta(V)-ácido gálico em água do mar artificial. Concentração de Tântalo (a..c):  $1,1 \times 10^{-7}$ ,  $5,5 \times 10^{-6}$  e  $1,1 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>. E<sub>d</sub>: -0,8 V; pH 5; ácido gálico:  $2,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.

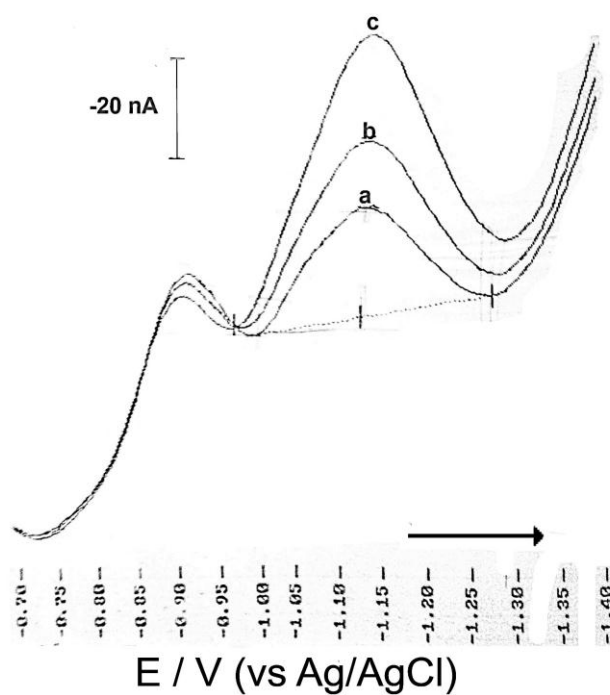


Figura 21 - Voltamogramas DP para Ta(V)-Formazon em água do mar. pH 4,3; 500 μL Formazon; E<sub>d</sub>: -0,7 V; t<sub>d</sub>: 300 s; Concentrações de Ta(V) (a..c):  $1,1 \times 10^{-8}$ ,  $2,5 \times 10^{-8}$ ,  $3,9 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>.

Foi possível obter sinais simultâneos de Ti(IV), Nb(V) e Zr(IV) quando usado cupferron em solução (Figura 22). O potencial de pico para Nb(V) foi em cerca de -0,8 V e poderia haver sobreposição parcial do sinal de Nb(IV), caso uma concentração muito maior de Ti(IV) estivesse presente, o que é muito provável, já que a concentração de Ti(IV) em águas naturais é pelo menos, 10 vezes maior que aquela de Nb(V) e, além do mais, para concentrações iguais de Ti(IV) e Nb(V), a sensibilidade do sinal referente à Ti(IV) é muito maior que a de Nb(V).

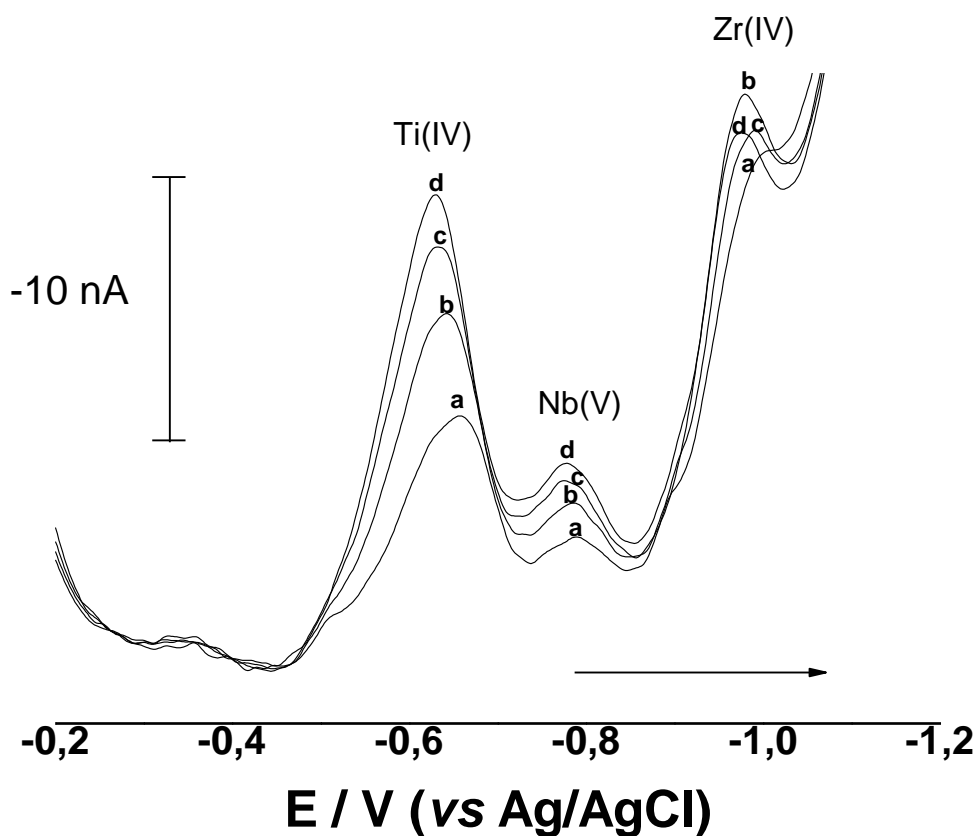


Figura 22 - Voltamogramas DP em água do mar real irradiada.  $E_d$ : -0,1 V;  $t_d$ : 120 s;  $v$ : 0,02 V s<sup>-1</sup>. **a)** Ti(IV)  $2,09 \times 10^{-7}$ , Nb(V)  $1,08 \times 10^{-8}$ , Zr(IV)  $1,1 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>; **b)** Ti(IV)  $4,18 \times 10^{-8}$ , Nb(V)  $2,15 \times 10^{-8}$ ; Zr(IV)  $2,19 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>; **c)** Ti(IV)  $6,27 \times 10^{-8}$ , Nb(V)  $3,23 \times 10^{-8}$ , Zr(IV)  $3,29 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>; **d)** Ti(IV)  $8,36 \times 10^{-8}$ , Nb(V)  $4,30 \times 10^{-8}$ , Zr(IV)  $4,38 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>. Cupferron  $7,14 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>.

Entre pH 3,8 e 4,3, foi possível determinar níveis de ppt ( $\text{ng L}^{-1}$ ) de Nb(V) em água do mar real, utilizando o ligante vermelho de alizarina S. A figura 23 ilustra o perfil dos voltamogramas. Utilizando potencial de adsorção de  $-0,1 \text{ V}$  e tempo de adsorção de  $400 \text{ s}$ , foi possível obter sinal para Nb(V) em cerca de  $-1,1 \text{ V}$ , com corrente de pico de cerca de  $1,2 \text{ nA}$  para Nb  $8,6 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$ . Embora seja uma concentração cerca de 10 vezes maior do que a encontrada em água do mar (SOHRIN, 1998), seria possível acoplar um sistema *outline* de pré-concentração para possibilitar a determinação de Nb(V) em águas naturais por voltametria de redissolução. Dentre os três analitos tratados nesta seção, talvez somente Nb(V) poderia, num futuro próximo, ser determinado por voltametria em amostras reais. Estudos detalhados precisam ser realizados.

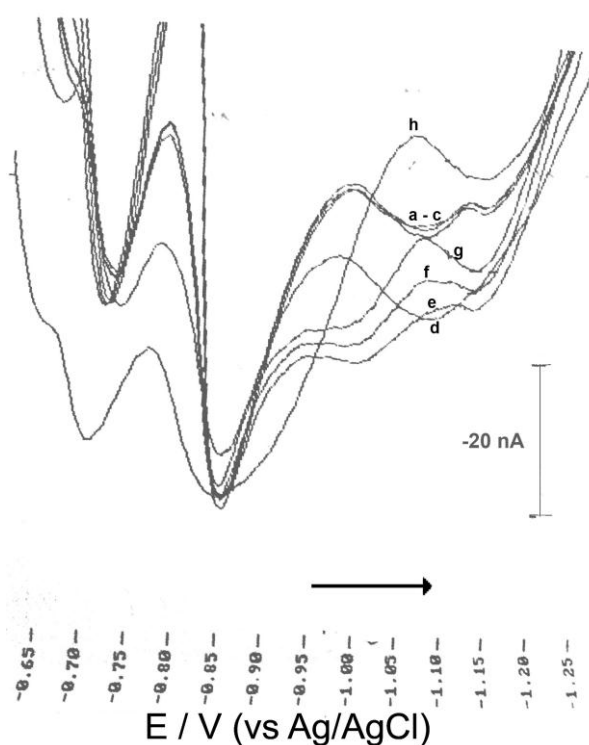


Figura 23 - Voltamogramas DP para Nb(V)-Vermelho de alizarina S em água do mar filtrada e irradiada.  $500 \mu\text{L}$  tampão pH 4,6;  $E_d$ :  $-0,1 \text{ V}$ ;  $t_d$ :  $400 \text{ s}$ ; **(a)** Clorato de potássio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , Vermelho de alizarina S  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $v$ :  $0,06 \text{ V s}^{-1}$ ; **(b)** (a) + clorato de potássio  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $v$ :  $0,06 \text{ V s}^{-1}$ ; **(c)** b + Nb(V)  $8,6 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $v$ :  $0,06 \text{ V s}^{-1}$ ; **(d)** (c) + Nb(V)  $8,6 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $v$ :  $0,06 \text{ V s}^{-1}$ ; **(e)** (c),  $v$ :  $0,01 \text{ V s}^{-1}$  ( $0,0004 \text{ V}/0,4 \text{ s}$ ); **(f)** (e) +  $2,1 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ ; **(g)** (f) +  $2,1 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ ; **(h)** (g) +  $2,1 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ .

Portanto, neste trabalho, ligantes apropriados foram encontrados para obter sinais voltamétricos para Hf(IV), Nb(V) e Ta(V), no entanto, ainda com sensibilidades insuficientes para determinar suas concentrações presentes em águas naturais. Deste modo, optou-se por estudar detalhadamente os métodos para Zr(IV), V(V), Ti(IV) e Mo(VI), por apresentarem aplicabilidade prática. Os métodos para Hf(IV), Nb(V) e Ta(V) poderiam ser estudados no futuro.

## 5.6 Uso de irradiação UV como procedimento de digestão de amostra

A fim de possibilitar a determinação de Zr(IV), V(V), Ti(IV) e Mo(VI) em águas naturais, com força iônica variando de cerca 0 a  $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ , as melhores condições de decomposição da matéria orgânica utilizando-se irradiação UV foram encontradas. Diferentes condições de tempos de irradiação, tipos de ácidos ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$ ) e composições de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram testadas. As condições ótimas para garantir que toda matéria orgânica pudesse ser destruída, independentemente da origem da água natural (entre a extremidade rio e a extremidade água do mar) envolvem a existência em solução de  $\text{HCl}$   $0,15 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  0,1% (v/v) no início da irradiação e um tempo de irradiação de 4 horas sob temperatura de  $89 \pm 1^\circ\text{C}$ . O critério para garantir que a matéria orgânica não interferiu nas medidas foi a obtenção de alta intensidade de sinal analítico (corrente de pico) aceitável e diminuição da linha-base. Primeiramente, 30 minutos iniciais de irradiação foram usados para que a temperatura do sistema alcançasse  $89^\circ\text{C}$  e se mantivesse constante, através da regulação da vazão de água de resfriamento. Então, mais 4 horas de irradiação foram necessárias, durante as quais, 3 adições de  $20 \mu\text{L}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  30% foram realizadas nas células de quartzo sob irradiação após cada hora. Para água do mar, 3 horas de irradiação UV na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  já seriam o suficiente. Outros autores já haviam verificado, para outros analitos, o melhor desempenho de  $\text{HCl}$  juntamente com  $\text{H}_2\text{O}_2$  (FERRI, 1998; PAPOFF, 1998).

## 5.7 Determinação de Zr(IV), V(V), Ti(IV) e Mo(VI) em águas naturais com diferentes salinidades

A figura 24 mostra os voltamogramas de pulso diferencial típicos para Zr(IV), V(V), Ti(IV) e Mo(VI) em águas naturais.

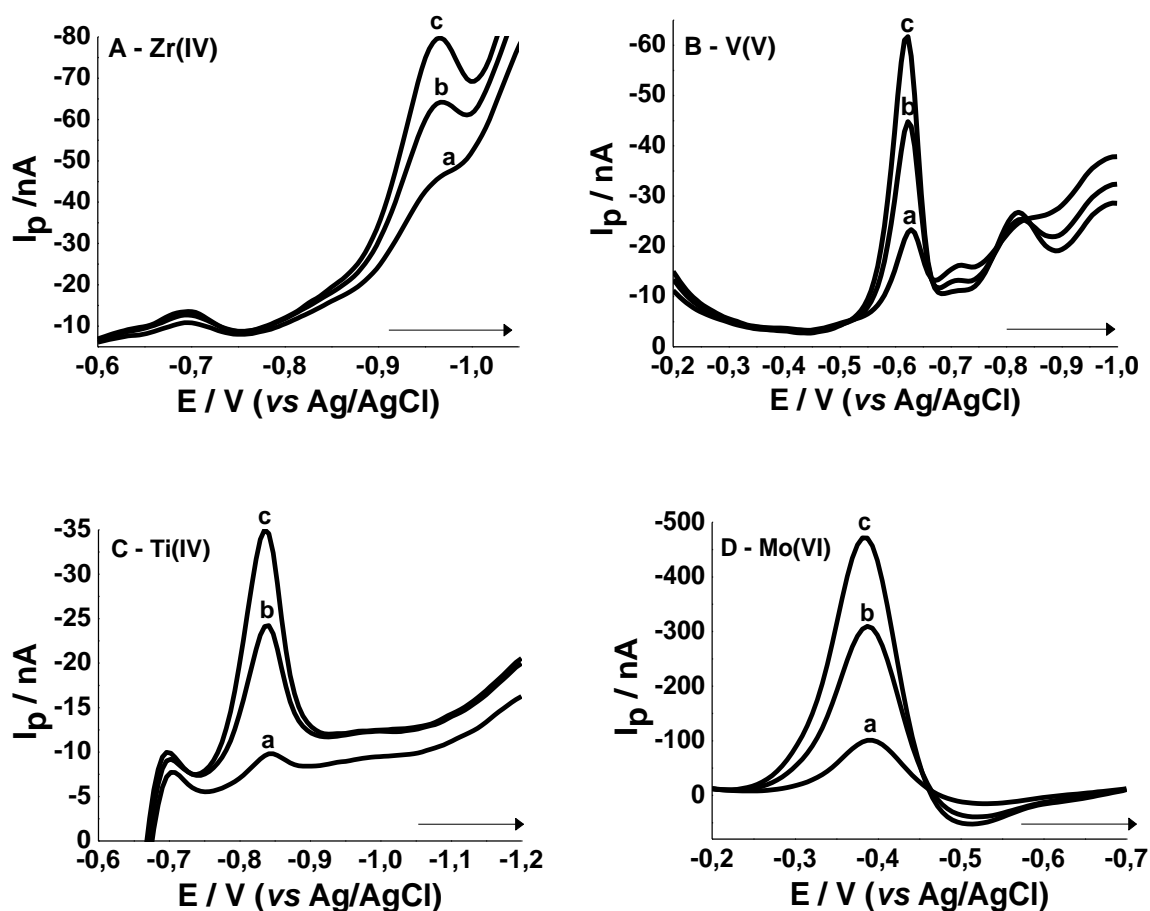


Figura 24 - Voltamogramas DP em águas naturais. **A)** Zr(IV) **a - c:** 0,44; 1,53 e  $2,63 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$  em  $I_{\text{sc}} = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -0,6 \text{ V}$ ,  $t_d = 400 \text{ s}$ ,  $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$ . **B)** V(V) **a - c:** 0,29; 0,77 e  $1,24 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  em  $I_{\text{sc}} = 0,4 \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -0,2 \text{ V}$ ,  $t_d = 30 \text{ s}$ ,  $v = 0,06 \text{ V s}^{-1}$ . **C)** Ti(IV) **a - c:** 0,51; 4,68 e  $8,86 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$  em  $I_{\text{sc}} = 0,58 \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -0,1 \text{ V}$ ,  $t_d = 120 \text{ s}$ ,  $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ . **D)** Mo(VI) **a - c:** 1,15; 3,23 e  $5,31 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  em  $I_{\text{sc}} = 0,58 \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -0,1 \text{ V}$ ,  $t_d = 1 \text{ s}$ ,  $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ . Para **A)** e **B)** Cupferron  $3,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , ácido oxálico  $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e 1,3-difenilguanidina  $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ; pH 4,8 (tamponado). Para **C)** e **D)** Ácido mandélico  $4,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e clorato de sódio  $4,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ; pH 3.3 (tamponado).

Os métodos descritos anteriormente foram desenvolvidos e otimizados para permitir a determinação de Zr(IV), V(V), Ti(IV) e Mo(VI) em diferentes tipos de águas naturais, sem ter que modificar nenhum parâmetro entre amostras de rios, estuários e água do mar, apesar de variações de força-iônica. Portanto, diferentes amostras de águas naturais com diferentes características foram tratadas da mesma maneira, desde a filtração e etapa de *cleanup*, passando pela adição de reagentes, até medidas individuais por voltametria.

No entanto, diferentes meios mostraram diferentes características em relação à sinais analíticos e sensibilidade. Deste modo, isto foi investigado e os resultados estão discutidos em seguida.

Estuários são meios complexos com constante mudança de salinidades e outras propriedades em pequenas distâncias entre as extremidades (*endmembers*) rio e água do mar (SKRABAL, 1995; GODFREY, 2008), de modo que, características analíticas peculiares poderiam ser esperadas para cada elemento-traço estudado. Os valores de força iônica de um estuário artificial (sem matéria orgânica) bem como de estuários feitos em laboratório misturando-se dois sistemas de rios naturais (Reno e Elba) com água do Mar do Norte foram plotados contra os valores de corrente de pico de quantidades adicionadas de Zr(IV), V(V), Ti(IV) e Mo(VI), a fim de verificar seus comportamentos individuais em diferentes forças iônicas em águas naturais. Os valores de força-iônica resultantes da mistura estuarina dos rios Reno e Elba foram calculados após se determinar teores de  $K^+$  e  $Na^+$  por ICP-OES e  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  e  $SO_4^{2-}$  por cromatografia iônica (IC) e, então, aplicando-se a equação:

$$I = 0,5 \times \{(c_1 \times z_1^2) + (c_2 \times z_2^2) + (c_3 \times z_3^2) + (c_4 \times z_4^2) + \dots\},$$

Onde  $c_i$  são as concentrações de espécies de cátions e ânions medidos por ICP-OES e IC e  $z_i^2$  são os valores elevados ao quadrado de suas cargas correspondentes.

O método aqui desenvolvido para se determinar Zr(IV) (SCHNEIDER et al., 2013) em água do mar também foi apropriado para determiná-lo em outros meios aquosos envolvendo águas naturais. Para todas as diferentes águas naturais analisadas aqui, um potencial de adsorção de -0,6 V juntamente com um tempo de adsorção de 400 s e velocidade de varredura de  $0,01 \text{ V s}^{-1}$  foram apropriadas para

detectar e quantificar Zr(IV) em amplo intervalo de concentrações, partindo-se do rio, passando-se por todo o estuário até o mar. Durante a varredura para potenciais mais negativos, picos bem definidos de Zr(IV) surgiram em cerca de -0,95 V (Figura 24A).

Após a determinação de Zr(IV), V(V) pôde ser medido com alta sensibilidade na mesma solução com o mesmo eletrólito, sem ter que se adicionar nenhum outro reagente à solução. Assim, cupferron  $3,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , ácido oxálico  $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e 1,3-difenilguanidina  $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , que já estavam presentes em solução, foram suficientes para determinar concentrações muito baixas de V(V) em águas naturais, usando-se relativamente baixo tempo de adsorção, durante a etapa de acumulação no eletrodo. Já foi mostrado que um sistema usando cupferron- $\text{KBrO}_3$  possuiu o mais baixo limite de detecção para vanádio (WANG, 1992; GREENWAY, 1995), mas, usando-se o sistema COD, sensibilidades semelhantes foram alcançadas sem a necessidade de utilizar íons bromato para aumentar o sinal analítico. Um potencial de adsorção de -0,2 V e tempo de adsorção de 30 s foram geralmente utilizados e isto possibilitou a detecção e quantificação de concentrações naturais de V(V) em diferentes amostras de águas naturais, sem sofrer interferências potenciais de outros íons naturalmente existentes. O pico para V(V)-COD apareceu em cerca de -0,6 V durante a varredura dos potenciais (Figura 24B).

O método para determinar Ti(IV) por voltametria, usando-se ácido mandélico foi desenvolvido por Li e van den Berg. (1989) e melhorado por Yokoi e van den Berg (1991). Este método foi aplicado em amostras de água do mar (LI, 1989; YOKOI, 1991; SKRABAL, 2006), mas também em estuários (YOKOI, 1991; SKRABAL, 1995) e lagos (YOKOI, 1992; ACHTERBERG, 1997). A fim de utilizar um único método voltamétrico para determinar Ti(IV) em águas naturais com diferentes forças-iônicas (de cerca de 0,001 a  $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ ), uma concentração de ácido mandélico de  $4,4 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e de clorato de sódio de  $4,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  foram usados na célula voltamétrica, contendo a amostra irradiada. Os parâmetros experimentais comuns que garantiram picos bem definidos e sensíveis para Ti(IV) correspondem a um potencial de adsorção de -0,1 V durante 120 s. O potencial de pico apareceu próximo de -0,85 V durante a varredura catódica dos potenciais (Figura 24C).

Yokoi e van den Berg (1992) desenvolveram um método voltamétrico para determinar Ti(IV) e Mo(VI) simultaneamente, precedido por acumulação adsortiva de



seus respectivos complexos com ácido mandélico no eletrodo de mercúrio de gota estática (SMDE). Contudo, no presente trabalho, não foi possível aplicar o método simultaneamente para determina-los em água do mar, uma vez que Mo(VI) ocorre naturalmente, neste meio, em uma ordem de magnitude maior do que Ti(IV), de modo que, quando utilizado tempo de acumulação para depositar o complexo Ti(IV)-mandalato na superfície do eletrodo, o qual, pela menor concentração, seria o analito limitante, a mesma superfície se tornaria saturada pelo Mo(VI) naturalmente existente no mesmo meio e, adições futuras da solução padrão de trabalho de Mo(VI) não causariam a separação proporcional dos voltamogramas resultantes. Conseqüentemente, ao invés de medir Ti(IV) e Mo(VI) simultaneamente, as determinações foram realizadas de forma sequencial e, procedendo-se desta forma, foi possível determinar, primeiramente, concentrações de Ti(IV) e, em seguida, na mesma solução, como o mesmo eletrólito suporte, sem a necessidade de adicionar mais reagentes, Mo(VI) (Figura 24D) em águas naturais com diferentes salinidades. Neste intuito, as mesmas condições experimentais propostas por Yokoi e van den Berg (1992) também foram ótimas para medir Mo(VI) em águas naturais com diferentes forças-iônicas.

É importante frisar, que, determinando-se sequencialmente as quatro espécies, foi usada apenas a metade do volume que seria necessário para determiná-los em 4 células individuais. Assim sendo, somente uma única batelada de irradiação UV é necessária para determinar Zr(IV), V(V) (alíquota de 5 mL), Ti(IV) e Mo(VI) (outra alíquota de 5 mL) na mesma amostra, já que um total de 10 mL de cada amostra podem ser adicionadas em cada tubo de irradiação UV. Além do mais, é muito importante deixar claro que, após a etapa de irradiação, as amostras deveriam ser analisadas tão logo quanto possível, uma vez que, os analitos (principalmente Zr(IV) e Ti(IV), os quais são encontrados em baixos a intermediários níveis de ppt em águas naturais) poderiam ser perdidos através de adsorção na parede dos recipientes de estocagem das amostras ou sofrer hidrólise, embora eles sejam mantidos em meio ácido ( $\text{pH} < 2$ ).

## 5.8 Dependência da corrente de pico com a força-iônica

Com o objetivo de investigar características dos métodos de Zr(IV), V(V), Ti(IV) e Mo(VI) em diferentes força-iônicas, a partir da extremidade rio até a extremidade mar, durante a formação de estuário, um experimento modificado de Andres (2011) foi utilizado (ver subseção 4.4.2). Água doce de três rios alemães e água do mar superficial do Mar do Norte foram misturados em diferentes razões, 100 : 0, 90 : 10, 80 : 20, 70 : 30, e assim por diante, resultando em diferentes condutividades e valores de força-iônica. A tabela 7 mostra as razões de mistura e seus valores de condutividade e força-iônicas correspondentes. Força-iônica é aqui chamado de “força-iônica aparente”, já que foi calculada a partir de resultado da determinação da concentração de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{NO}_3^{2-}$  por ICP-OES e cromatografia iônica, nas razões de misturas de rio com água do mar resultantes.

Tabela 7 - Correlação entre razão de mistura, condutividade e força-iônica aparente durante o experimento de mistura estuarina.

Razão de Mistura	RENO : MAR DO NORTE		ELBA : MAR DO NORTE		ESTUÁRIO ARTIFICIAL	
	C. E. ( $\text{mS cm}^{-1}$ )	F. I. ( $\text{mol L}^{-1}$ )	C. E. ( $\text{mS cm}^{-1}$ )	F. I. ( $\text{mol L}^{-1}$ )	C. E. ( $\text{mS cm}^{-1}$ )	F. I. ( $\text{mol L}^{-1}$ )
100 : 0	0,60	0,0016	1,33	0,0099	2,22	0,0000
90 : 10	5,58	0,0455	6,35	0,0686	7,58	0,0720
80 : 20	9,62	0,1058	10,44	0,1184	11,00	0,1440
70 : 30	13,86	0,1614	15,54	0,1590	14,78	0,2160
60 : 40	17,68	0,2133	19,80	0,2063	19,12	0,2880
50 : 50	21,56	0,2713	22,36	0,2394	15,00	0,3600
40 : 60	25,95	0,3278	27,66	0,3081	26,88	0,4320
30 : 70	29,7	0,3775	32,04	0,3704	30,99	0,5040
20 : 80	33,11	0,4374	34,16	0,4577	35,12	0,5760
10 : 90	36,00	0,5276	39,52	0,5147	38,48	0,6480
0 : 100	39,20	0,5398	41,20	0,5805	41,20	0,7200

C. E.: condutividade específica; F. I.: força-iônica aparente (ver texto).

Na figura 25 se pode observar um gráfico 3D exemplificando a dependência da condutividade com a força-iônica aparente, que foi verificada nas misturas estuarinas do rio Reno. O eixo vertical também mostra mudanças na corrente de pico para Zr(IV)  $1,1 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ , V(V)  $4,6 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ , Ti(IV)  $6,3 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$  e Mo(VI)  $2,1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ .

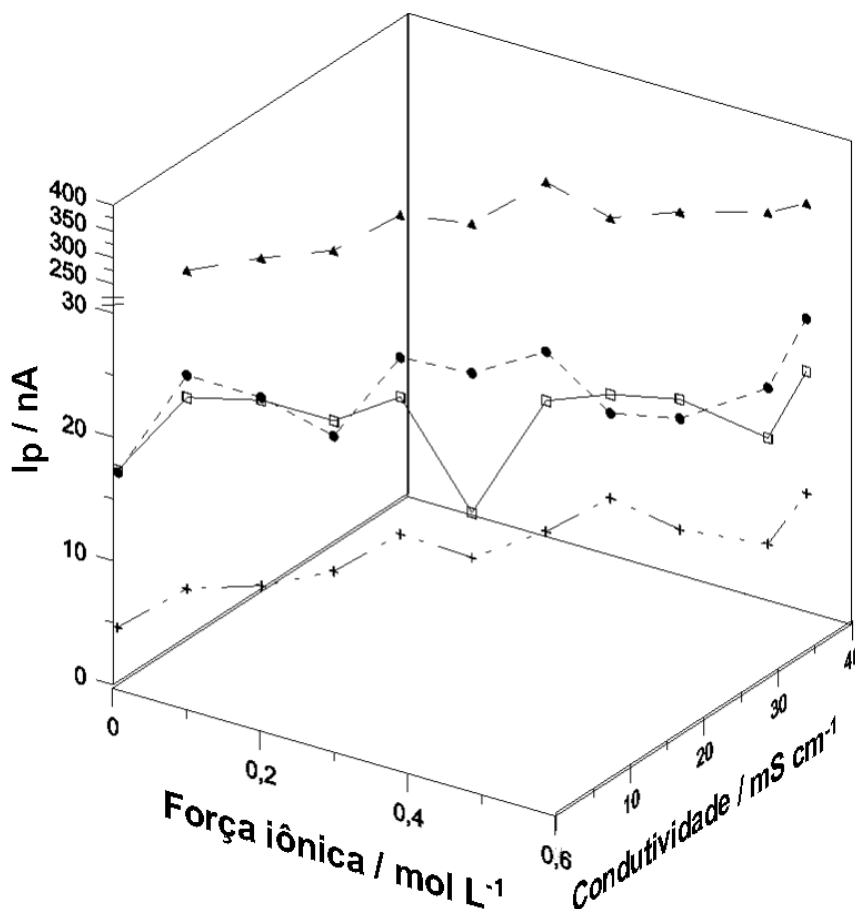


Figura 25 - Correlação entre corrente de pico, força-iônica e condutividade para o sistema Reno : Mar do Norte. CRUZ: Zr(IV) com COD; QUADRADO ABERTO: V(V) com COD; CÍRCULO: Ti(IV) com ácido mandélico e clorato de sódio; TRIÂNGULO: Mo(VI) com ácido mandélico e clorato de sódio. Para **Zr(IV)**, pH 4,8; cupferron  $3,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , ácido oxálico  $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , 1,3-difenilguanidina  $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $E_d$ : -0,6 V;  $t_d$ : 400 s;  $v$ :  $0,01 \text{ V s}^{-1}$ . Para **V(V)**, pH 4,8; cupferron  $3,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , ácido oxálico  $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , 1,3-difenilguanidina  $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $E_d$ : -0,2 V;  $t_d$ : 30 s;  $v$ :  $0,06 \text{ V s}^{-1}$ . Para **Ti(IV)**, pH 3,3; ácido mandélico  $4,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; clorato de sódio  $4,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $E_d$ : -0,1 V;  $t_d$ : 120 s;  $v$ :  $0,02 \text{ V s}^{-1}$ . Para **Mo(VI)**, pH 3,3; ácido mandélico  $4,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; clorato de sódio  $4,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $E_d$ : -0,1 V;  $t_d$ : 1 s;  $v$ :  $0,02 \text{ V s}^{-1}$ .

Como já mencionado, estuários mostram uma grande faixa de salinidades em sua trajetória até alcançar o mar, o que resulta em diferentes meios em curtas distâncias. Poderia se esperar que este fato levaria à diferenças analíticas, através do uso de técnicas eletroquímicas. Deste modo, o experimento de mistura estuarina também serviu para investigar as diferenças de intensidade do sinal analítico (corrente de pico) entre as diferentes salinidades.

A figura 26 A-D mostra a relação entre a corrente de pico de Zr(IV)  $1,1 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup>, Ti(IV)  $6,3 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup>, V(V)  $4,7 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> e Mo(VI)  $2,1 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>, quando a força-iônica varia do rio até o mar. Os gráficos mostram o comportamento para 2 sistemas de rios (Reno e Elba), assim como para amostra modelo feita através de diversas diluições de água do mar artificial, aqui chamada de *estuário artificial*.

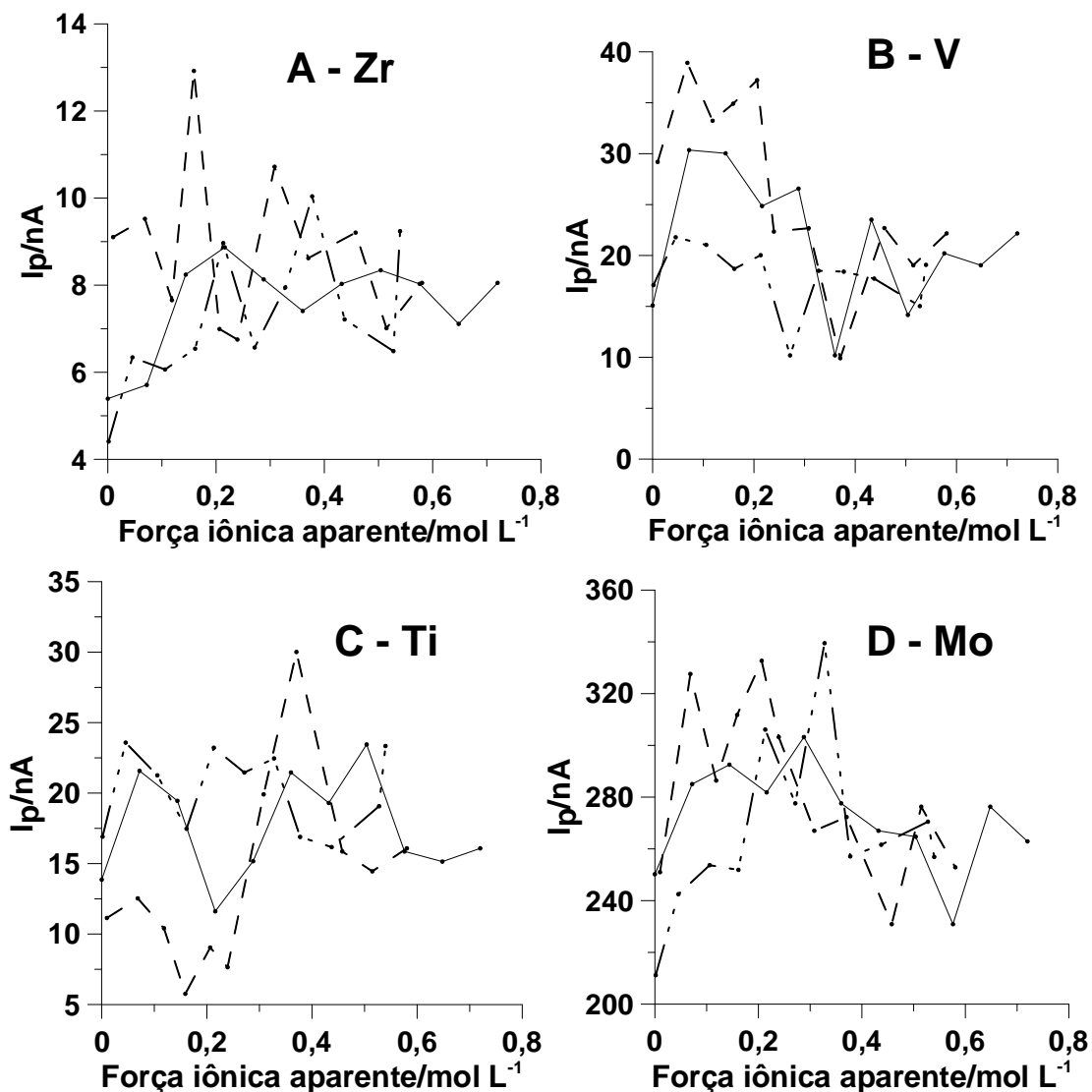


Figura 26 - Variação da corrente de pico com a força-iônica de águas naturais. Símbolos para as curvas: Traço-ponto-ponto-traço: misturas Reno-Mar do Norte, Traço: mistura Elba-Mar do Norte, Linha sólida: estuário artificial. **A)** Zr(IV)-COD; Zr(IV)  $1,1 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup>; cupferron  $3,8 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, ácido oxálico  $2,1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>, 1,3-difenilguanidina  $1,8 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.  $E_d = -0,6$  V,  $t_d = 400$  s,  $v = 0,01$  V s<sup>-1</sup>. **B)** V(V)-COD; V(V)  $4,7 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>; cupferron  $3,8 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, ácido oxálico  $2,1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>, 1,3-difenilguanidina  $1,8 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>.  $E_d = -0,2$  V,  $t_d = 30$ s,  $v = 0,06$  V s<sup>-1</sup>. **C)** Ti(IV)-AMD; Ti(IV)  $6,3 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup>; AMD  $4,4 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>; clorato de sódio  $4,4 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>.  $E_d = -0,1$  v,  $t_d = 120$  s,  $v = 0,02$  V s<sup>-1</sup>. **D)** Mo(VI)-AMD; Mo(VI)  $2,1 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>; AMD  $4,4 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>; clorato de sódio  $4,4 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>.  $E_d = -0,1$  V,  $t_d = 1$  s,  $v = 0,02$  V s<sup>-1</sup>. COD: Cupferron-Ácido oxálico-Difenilguanidina. AMD: Ácido mandélico.

Como pode ser visualizado na figura 27 (e 26 A), não há dependência linear na corrente de pico para Zr(IV) contra a força iônica. Para os diferentes rios, há também diferenças de intensidade no sinal analítico, devido à, talvez, diferenças na composição das misturas, uma vez que todas elas receberam o mesmo tratamento. Para o rio Reno, o rio Elba e o estuário artificial, observou-se um comportamento similar médio, já que os aumentos repentinos das correntes de pico apareceram praticamente nas mesmas regiões de força-iônica, com alguns desvios, uma vez que diferentes sistemas mostram diferentes composições salinas e, conseqüentemente, diferentes valores de força-iônica. A forma do gráfico do estuário artificial é, às vezes, mais similar à do rio Elba, como se vê na região de força-iônica  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , em outras ocasiões, é mais similar à do rio Reno, na região de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Diferenças nos valores de corrente de pico foram também encontradas entre os diferentes sistemas, embora, como mencionado anteriormente, as formas das curvas permanecem quase o mesmo.

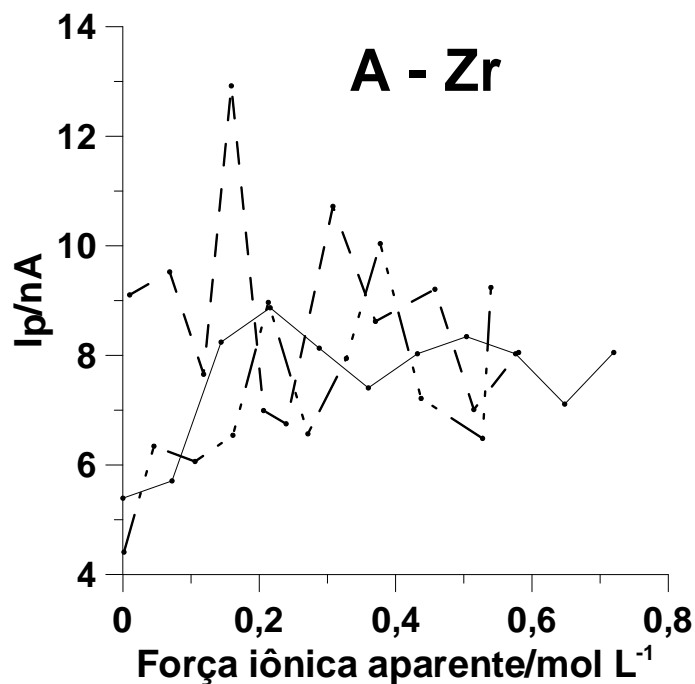


Figura 27 -. Variação da corrente de pico de Zr(IV)-COD com a força-iônica. Símbolos para as curvas: Traço-ponto-ponto-traço: misturas Reno-Mar do Norte, Traço: mistura Elba-Mar do Norte, Linha sólida: estuário artificial. Zr(IV)  $1,1 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ ; cupferron  $3,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , ácido oxálico  $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , 1,3-difenilguanidina  $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -0,6 \text{ V}$ ,  $t_d = 400 \text{ s}$ ,  $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$ .

Quando se observa o perfil de  $V(V)$  (Figuras 28 e 26 B), o qual foi determinado sequencialmente no mesmo eletrólito onde foi, anteriormente  $Zr(IV)$ , formas de curva similares foram encontradas entre os sistemas, embora muito diferentes daquelas de  $Zr(IV)$ . Aqui, novamente, observa-se que o estuário artificial, até certo ponto, assemelha-se à forma da curva para o rio Elba (por exemplo, entre  $0,2$  e  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ ), em outros momentos, à curva para rio Reno (entre  $0,3$  e  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ). Pode-se observar depressões da corrente de pico entre  $0,3$  e  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ , e entre  $0,4$  e  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , enquanto há aumentos íngremes entre  $0,2$  e  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  e entre  $0,6$  e  $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ . Correntes de pico (intensidade do sinal analítico) diferentes também são visíveis entre os diferentes sistemas para vanádio.

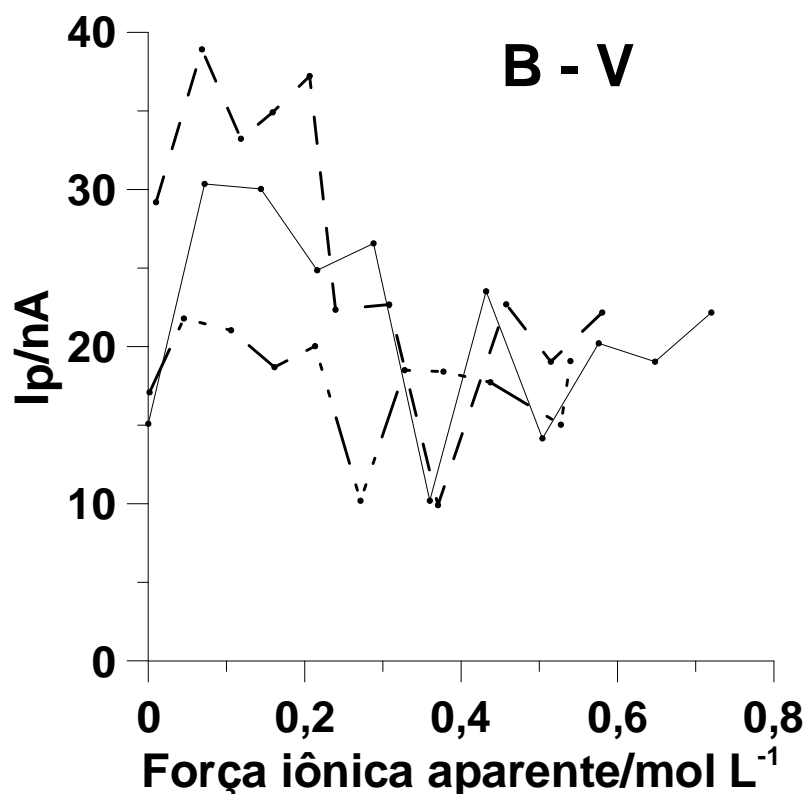


Figura 28 - Variação da corrente de pico de  $V(V)$ -COD com a força-iônica. Símbolos para as curvas: Traço-ponto-ponto-traço: misturas Reno-Mar do Norte, Traço: mistura Elba-Mar do Norte, Linha sólida: estuário artificial.  $V(V)$   $4,7 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ ; cupferron  $3,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , ácido oxálico  $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , 1,3-difenilguanidina  $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -0,2 \text{ V}$ ,  $t_d = 30\text{s}$ ,  $v = 0,06 \text{ V s}^{-1}$ .

Usando-se o método com o ácido mandélico para determinar, sequencialmente, Ti(IV) e Mo(VI), perfis de corrente de pico mostrados nas figuras 26 C e D, 29 e 30, foram encontradas. Para todos os 3 sistemas ilustrados pelas 3 curvas da figura 24 C e 27, houve um comportamento geral na forma das curvas de corrente de pico para Ti(IV) da extremidade rio (força iônica zero) à força-iônica  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ . Em situações após  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ , o perfil para o estuário artificial parece ser quase o mesmo do sistema do rio Elba, enquanto que após  $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ , do rio Reno. Apesar de formas similares nas várias forças-iônicas, também para Ti(IV), os valores de corrente de pico mostraram-se diferentes entre os sistemas.

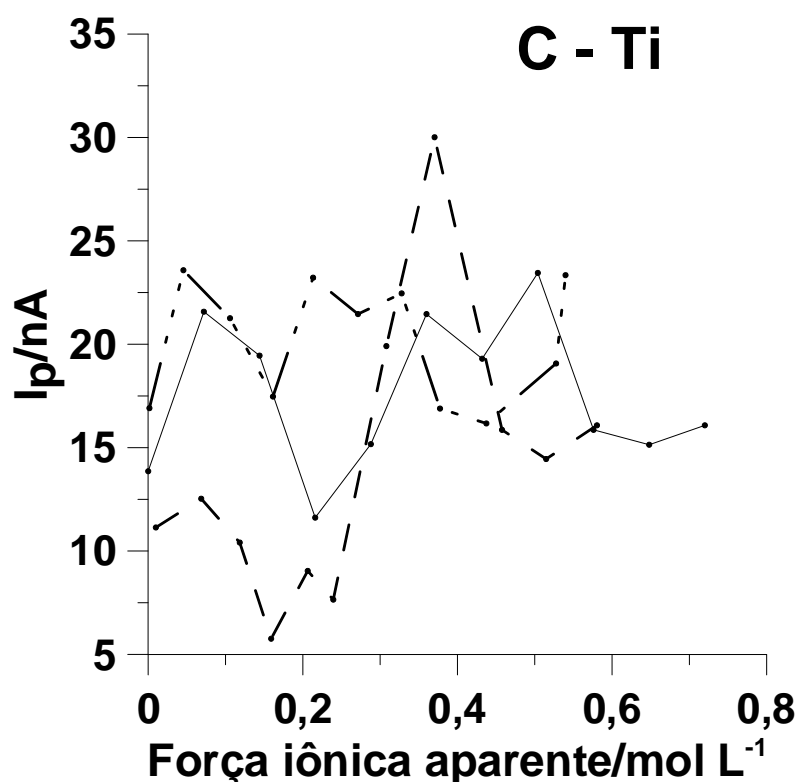


Figura 29 - Variação da corrente de pico de Ti(IV)-AMD com a força-iônica. Símbolos para as curvas: Traço-ponto-ponto-traço: misturas Reno-Mar do Norte, Traço: mistura Elba-Mar do Norte, Linha sólida: estuário artificial. Ti(IV)  $6,3 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ ; Ácido mandélico  $4,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; clorato de sódio  $4,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -0,1 \text{ v}$ ,  $t_d = 120 \text{ s}$ ,  $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ .

Molibdênio(VI) também mostrou alguns desvios de máximos e mínimos de corrente de pico entre os 3 sistemas (Figura 24 D e 28), contudo, nas mesmas



regiões. Destarte, observou-se o primeiro máximo na região por volta de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , um segundo em cerca de  $0,3 \text{ mol L}^{-1}$  e um terceiro próximo de  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  no sistema do rio Elba) e mesmo um quarto enriquecimento (máximo) entre  $0,6$  e  $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ . Por outro lado, as zonas de corrente de pico baixas (zonas de mínimo) aparecem entre  $0,1$  e  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $0,35$  e  $0,4 \text{ mol L}^{-1}$  e entre  $0,5$  e  $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ .

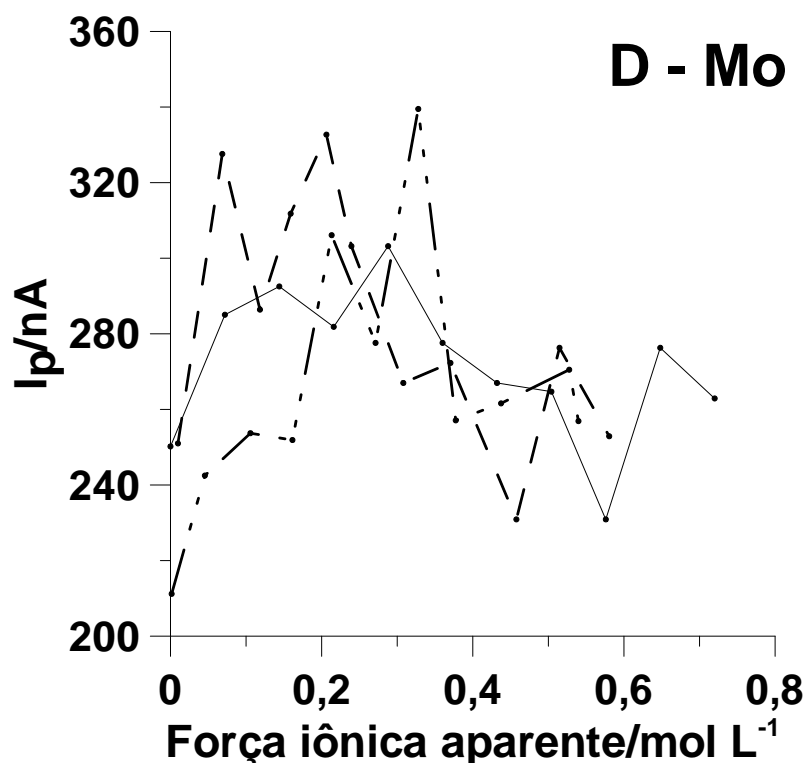


Figura 30 - Variação da corrente de pico de Mo(VI)-AMD com a força-iônica. Símbolos para as curvas: Traço-ponto-ponto-traço: misturas Reno-Mar do Norte, Traço: mistura Elba-Mar do Norte, Linha sólida: estuário artificial. Mo(VI)  $2,1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ . Ácido mandélico  $4,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; clorato de sódio  $4,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -0,1 \text{ V}$ ,  $t_d = 1 \text{ s}$ ,  $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ .

### 5.9 Dependência do potencial de pico com a força-iônica

Quando valores médios de potencial de pico com seus correspondentes desvios padrões ( $n = 3$ ) foram plotados contra a força-iônica, os resultados mostrados na figura 31 surgiram.

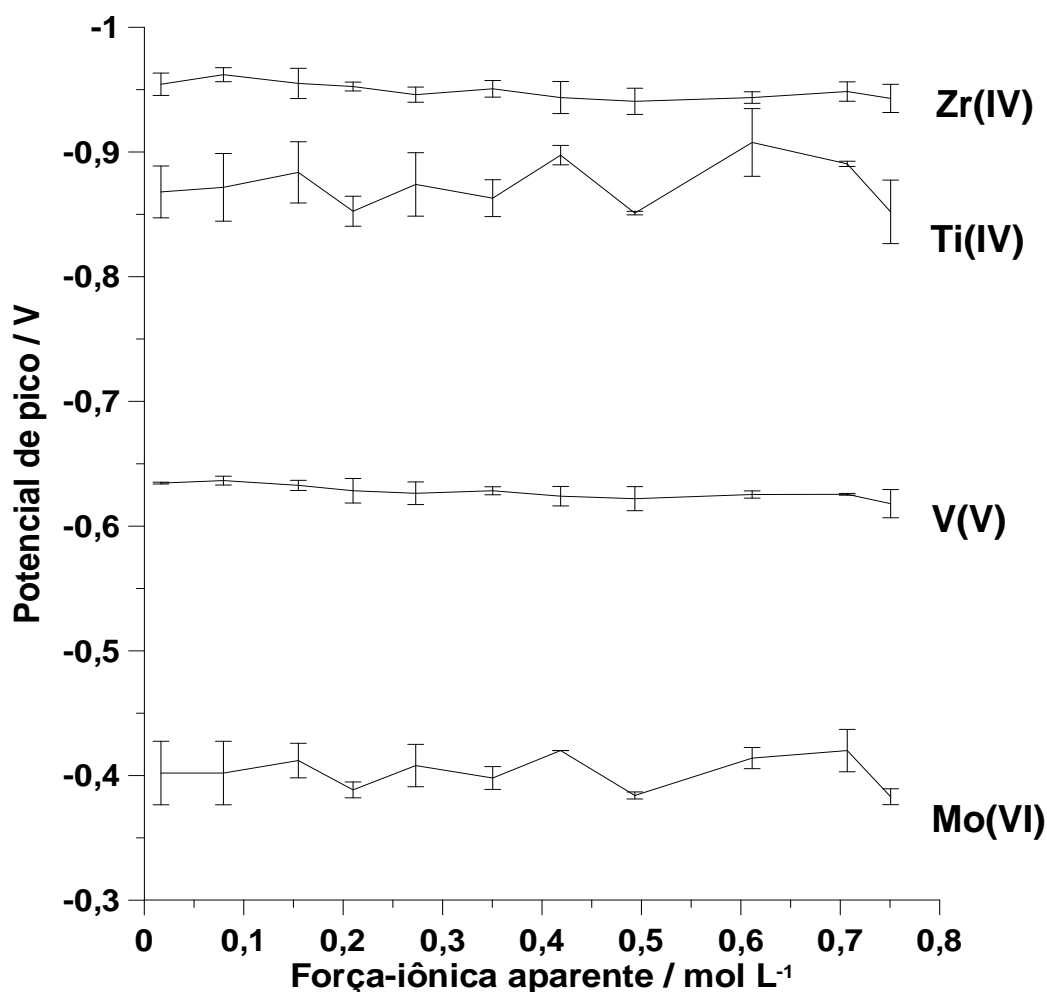


Figura 31 - Potenciais de pico de Mo(VI)-AMD, V(V)-COD, Ti(IV)-AMD e Zr(IV)-COD contra a força-iônica ( $n = 3$ ) no estuário artificial. Mo(VI)  $2,08 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>,  $E_d = -0,1$  V,  $t_d = 1$  s,  $v = 0,02$  V s<sup>-1</sup>. V(V)  $4,71 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>,  $E_d = -0,2$  V,  $t_d = 30$ s,  $v = 0,06$  V s<sup>-1</sup>. Ti(IV)  $6,27 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup>,  $E_d = -0,1$  v,  $t_d = 120$  s,  $v = 0,02$  V s<sup>-1</sup>. Zr(IV)  $1,10 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup>,  $E_d = -0,6$  V,  $t_d = 400$  s,  $v = 0,01$  V s<sup>-1</sup>. Para Zr(IV) e V(V) cupferron  $3,8 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>, ácido oxálico  $2,1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> e 1,3-difenilguanidina  $1,8 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>; pH 4,8 (tamponado). Para Ti(IV) e Mo(VI) ácido mandélico  $4,4 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> e clorato de sódio  $4,4 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>; pH 3,3 (tamponado).

Não houve mudança significativa do potencial de pico para os 4 elementos aqui investigados, indicando que as soluções tamponadas (eletrólito suporte) desempenharam papel principal no controle dos sinais analíticos, convertendo todas as águas naturais originais em uma mesma solução para fins eletroanalíticos. As forças-iônicas variáveis não foram capazes de modificar o potencial de pico, uma vez que as amostras analisadas estavam tamponadas como descrito na seção experimental. Deste modo, os diferentes meios salinos em todo o trajeto estuarino transformaram-se em uma solução eletrolítica comum para responder de modo eletroquimicamente muito semelhante. Talvez, houve de fato algum deslocamento discreto do potencial de pico, considerando alguns intervalos de força-iônica, como pode ser visto nas regiões de 0,25; 0,4 e 0,7 mol L<sup>-1</sup> para Ti(IV) e Mo(VI), por exemplo, mas isto não teve efeito sobre suas correspondentes seletividades ou resolução de sinal e intensidade do sinal. Estes deslocamentos pequenos de potencial de pico são também uma indicação de que os valores de pH necessários para as determinações nas soluções contendo as amostras, após a irradiação UV, foram alcançados e tamponados (no caso de Zr(IV) e V(V), pH 4,8, e de Ti(IV) e Mo(VI), pH 3,3) pela adição das correspondentes quantidades de soluções tampão (ver materiais e métodos). As soluções tampão, então, atuaram, em adição às suas capacidades de manter o pH estável, também como tampões de força-iônica.

Também foi verificado, que durante as adições-padrão das soluções ácidas de padrão de trabalho, nenhuma mudança apreciável no potencial de pico ocorreu. A partir da figura 31, é possível observar que os formatos das curvas para Zr(IV) ( $E_p \sim -0,95$  V) e para V(V) ( $E_p \sim -0,63$  V) são muito similares uma a outra. Isto é outra indicação que a solução do eletrólito suporte dos métodos usando COD determina as características analíticas de suas determinações voltamétricas e não a matriz da amostra em si. O mesmo pode ser dito para Ti(IV) ( $E_p \sim -0,85$  V) e para Mo(VI) ( $E_p \sim -0,4$  V), usando-se o método com ácido mandélico.

### 5.10 Demais características analíticas

A tabela 8 mostra os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para Zr(IV), V(V), Ti(IV) e Mo(VI) em águas naturais com diferentes forças-iônicas,

usando os métodos voltamétricos descritos anteriormente. Estes valores foram calculados, seguindo-se o critério  $3s/m$  (LD) e  $10s/m$  (LQ) (MILLER, 1994 apud EL-HEFNAWEY, 2004), onde  $s$  se refere aos desvios-padrão da intersecção da curva de calibração de cada analito após adição-padrão com um número de medidas,  $n$ , igual a 8, e  $m$ , refere-se à inclinação das correspondentes curvas de regressão lineares.

Tabela 8 - Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) para Zr(IV), V(V), Ti(IV) e Mo(VI) em diferentes forças-iônicas em águas naturais.

Força-iônica aparente/mol L <sup>-1</sup>	Zr(IV) (pmol L <sup>-1</sup> )		V(V) (nmol L <sup>-1</sup> )		Ti(IV) (pmol L <sup>-1</sup> )		Mo(VI) (nmol L <sup>-1</sup> )	
	LD	LQ	LD	LQ	LD	LQ	LD	LQ
0	27,8	92,6	0,8	2,7	11,0	36,6	0,5	1,6
0,07	26,3	87,5	0,4	1,3	7,1	23,5	0,4	1,4
0,14	13,5	44,9	0,7	2,3	7,8	26,0	0,4	1,4
0,22	4,3	14,2	0,9	3,3	12,8	42,5	0,4	1,4
0,29	18,4	61,4	0,4	1,5	10,0	33,4	0,4	1,3
0,36	13,4	44,6	2,3	8,1	7,1	23,6	0,5	1,4
0,43	18,7	62,2	0,5	1,7	7,9	26,3	0,5	1,5
0,50	18,0	59,9	0,8	2,9	6,5	21,6	0,5	1,5
0,58	4,9	16,3	1,1	3,7	9,9	33,0	0,6	1,8
0,65	21,1	70,2	0,6	2,1	10,1	33,5	0,4	1,4
0,72	4,7	15,6	0,8	2,7	9,5	31,5	0,5	1,5

Visualizando-se a tabela 8, percebe-se que o LD para Zr(IV) variou de  $4,3 \times 10^{-12}$  mol L<sup>-1</sup> em força-iônica 0,22 mol L<sup>-1</sup> para  $2,8 \times 10^{-11}$  mol L<sup>-1</sup> em força-iônica próximo de zero (extremidade rio). Para V(V), O LD variou de  $4 \times 10^{-10}$  mol L<sup>-1</sup> em força-iônica 0,07 mol L<sup>-1</sup> a  $2,3 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup> em força-iônica 0,36 mol L<sup>-1</sup>. Titânio (IV) apresentou variação de LD entre  $7,1 \times 10^{-12}$  mol L<sup>-1</sup> a  $1,3 \times 10^{-11}$  mol L<sup>-1</sup>, para

força-iônicas de 0,07 e 0,22 mol L<sup>-1</sup>, respectivamente. Os limites de detecção para Mo(VI), por sua vez, foram de  $4 \times 10^{-10}$  a  $6 \times 10^{-10}$  mol L<sup>-1</sup>.

A precisão para todos os analitos foi estimada a partir do desvio padrão relativo da corrente de pico através da medida de Zr(IV)  $1,1 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup>, V(V)  $4,7 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>, Ti(IV)  $6,3 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup> e Mo(VI)  $2,1 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>, que são os respectivos valores de adição-padrão para cada analito em todas as amostras. Para Zr(IV), a precisão nunca foi maior que 20%, Ti(IV) 10% e V(V) 3% e Mo(VI) 5%, com um número de medidas,  $n = 3$ , para qualquer força-iônica.

O intervalo de linear de quantificações (em nanomolar) para os analitos em diferentes forças-iônicas, considerando um  $r^2 \geq 0,99$ , está demonstrado na tabela 9.

Tabela 9 - Linearidade para Zr(IV), V(V), Ti(IV) e Mo(VI) em diferentes forças-iônicas.  $r^2 \geq 0,99$ .

Força-iônica mol L <sup>-1</sup>	Zr(IV) / nmol L <sup>-1</sup>	V(V) nmol L <sup>-1</sup>	Ti(IV) nmol L <sup>-1</sup>	Mo(VI) / nmol L <sup>-1</sup>
	$t_d=400$ s	$t_d=30$ s	$t_d=120$ s	$t_d=1$ s
0,00	0,09 – 8,1	6,24 – 468,30	0,14 – 90,44	3,33 – 2910,55
0,07	0,09 – 8,1	3,10 – 232,79	0,09 – 58,10	2,92 – 2554,71
0,14	0,06 – 5,31	3,14 – 235,29	0,10 – 64,45	2,85 – 2489,36
0,22	0,05 – 4,93	3,79 – 284,25	0,16 – 107,92	2,96 – 2583,72
0,29	0,06 – 5,38	3,55 – 265,96	0,12 – 82,63	2,75 – 2401,78
0,36	0,07 – 5,91	9,25 – 693,47	0,09 – 58,41	3,00 – 2623,27
0,43	0,06 – 5,45	4,01 – 300,45	0,10 – 64,95	3,12 – 2727,42
0,50	0,06 – 5,24	6,65 – 499,06	0,08 – 53,45	3,15 – 2751,12
0,58	0,06 – 5,45	4,66 – 349,65	0,12 – 79,03	3,61 – 3153,83
0,65	0,07 – 6,15	4,95 – 371,14	0,12 – 82,79	3,02 – 2635,61
0,72	0,03 – 3,30	4,25 – 318,74	0,12 – 77,95	3,17 – 2769,95

A partir da tabela 9, nota-se que foi possível uma linearidade para Zr(IV), usando o método de calibração de adição de padrão, com cupferron-ácido oxálico-1,3-difenilguanidina e tempo de adsorção de 400 s, até  $8,1 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$  em água de rio (extremidade rio), até  $5,9 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$  no meio do estuário e até  $3,3 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$  em água do mar (extremidade mar). Para V(V), com o mesmo método, mas com tempo de adsorção de 30 s, alcançou-se uma linearidade até  $4,7 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  na extremidade rio,  $6,9 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$  no meio do estuário e até  $3,7 \times 10^{-7}$  na extremidade mar.

Utilizando-se o método de adição do padrão com ácido mandélico e íons clorato, conseguiu-se, para Ti(IV), com um tempo de adsorção de 120 s, uma linearidade até  $9,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  na extremidade rio,  $5,8 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  no meio do estuário e até  $7,8 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  na extremidade mar. Molibdênio, por sua vez, apresentou uma linearidade, para fins quantitativos, com tempo de adsorção de 1 s, até  $2,9 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  na extremidade rio,  $2,6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  ao longo do estuário e até  $2,8 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$  na extremidade mar.

### 5.11 Validação dos métodos

A exatidão dos métodos para Zr(IV), V(V), Ti(IV) e Mo(VI) foi investigada através de experimentos de recuperação em amostras reais adicionadas com os analitos. Recuperações ficaram em torno de 92,2 e 109,1% para todas as quatro espécies (tabela 10). Além do mais, os teores de V(V) e Mo(VI) em dois materiais de referência certificados (NASS-5 e NASS-6) foram também determinados. Na amostra NASS-5, coletada no Atlântico Norte em profundidade de 10 m e 35 km a sudeste de Halifax, Canadá, foi encontrado V  $2,56 \pm 0,06 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  e Mo  $1,00 \pm 0,03 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ , os quais não diferem significativamente dos valores de referência (V  $2,36 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  e Mo  $1,00 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ), de acordo com o teste t de Student em um nível de significância de 0,05. O mesmo pode ser assumido para a amostra NASS-6, coletada em Sandy Cove, Nova Scotia, na qual V  $2,97 \pm 0,08 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  e Mo  $9,71 \pm 0,25 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  foram encontrados (valores de referência, V  $2,87 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  e Mo  $1,03 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ). Não havia valor de referência para Zr(IV) no certificado dos materiais de referência. No entanto, uma concentração de

Zr  $1,67 \pm 0,13 \times 10^{-10}$  mol L<sup>-1</sup> foi encontrada na amostra certificada NASS-5, na qual Firdaus (2007) já havia encontrado Zr  $1,83 \times 10^{-10}$  mol L<sup>-1</sup>, valor tomado como verdadeiro. O valor encontrado no presente trabalho para Zr não difere do valor de referência de acordo com o teste t de Student em um nível de significância de 0,05. Tanto para os experimentos de recuperação quanto nas amostras certificadas,  $n=3$ .

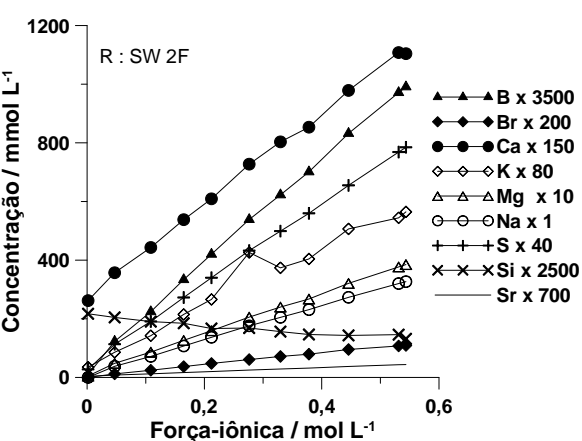
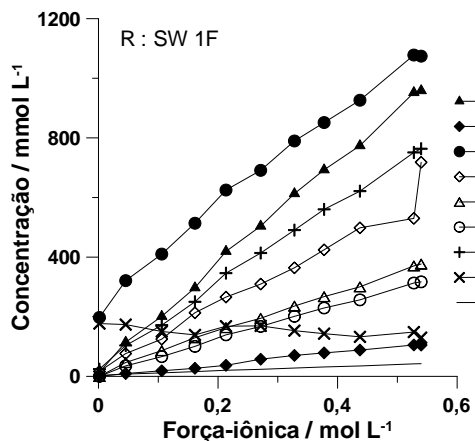
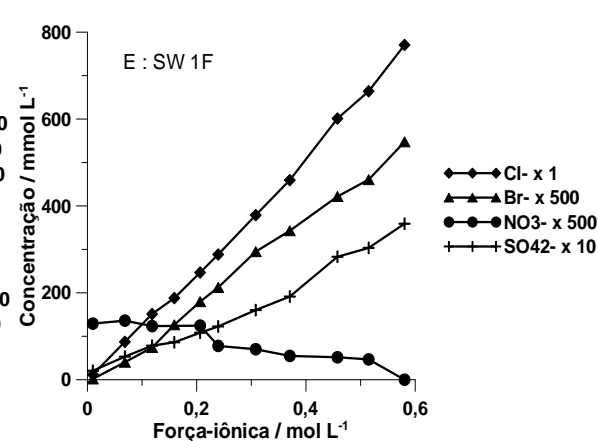
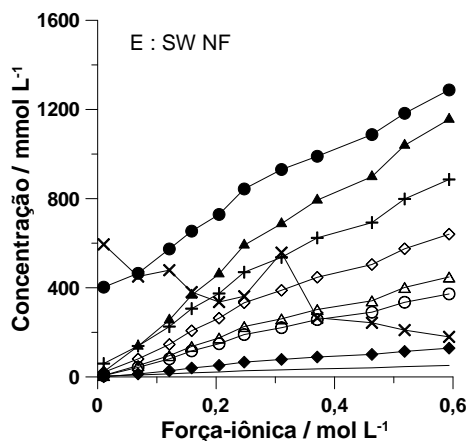
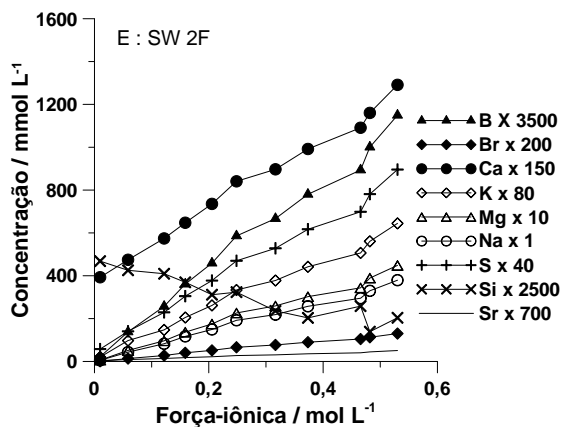
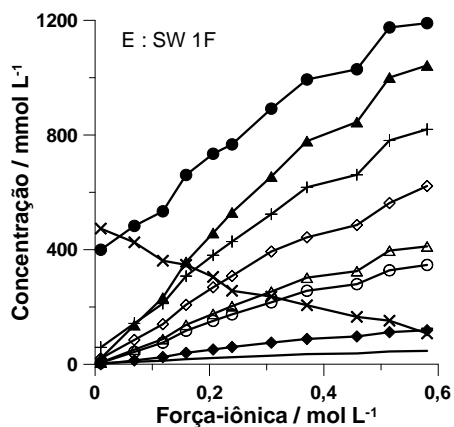
Tabela 10 - Determinações e recuperações de Zr(IV), V(V), Ti(IV) e Mo(VI) em águas naturais.  $n=3$

		Água natural 1 F. I. 0,04 mol L <sup>-1</sup>		Água natural 2 F. I. 0,12 mol L <sup>-1</sup>		Água natural 3 F. I. 0,54 mol L <sup>-1</sup>	
Zr(IV)	Conc. adicionada [nmol L <sup>-1</sup> ]	0	2192,0	<b>0</b>	<b>1,10</b>	0	0,22
	Conc. encontrada [nmol L <sup>-1</sup> ]	0,67±0,01	3,00±0,02	<b>0,65±0,13</b>	<b>1,80±0,02</b>	0,15±0,00	0,39±0,01
	Recuperação (%)	-	104,7	-	<b>102,6</b>	-	107,1
V(V)	Conc. adicionada [nmol L <sup>-1</sup> ]	0	9,8	<b>0</b>	<b>19,6</b>	0	29,4
	Conc. encontrada [nmol L <sup>-1</sup> ]	10,0±0,5	20,6±0,4	<b>20,5±0,9</b>	<b>43,8±0,2</b>	18,1±0,6	43,8±0,2
	Recuperação (%)	-	103,8	-	<b>109,1</b>	-	92,2
Ti(IV)	Conc. adicionada [nmol L <sup>-1</sup> ]	0	2,1	<b>0</b>	<b>4,2</b>	0	1,0
	Conc. encontrada [nmol L <sup>-1</sup> ]	1,1±0,06	3,3±0,3	<b>1,0±0,02</b>	<b>5,6±0,04</b>	0,8±0,07	1,8±0,05
	Recuperação (%)	-	104,9	-	<b>107,8</b>	-	100,4
Mo(VI)	Conc. adicionada [nmol L <sup>-1</sup> ]	0	52,1	<b>0</b>	<b>20,8</b>	0	83,4
	Conc. encontrada [nmol L <sup>-1</sup> ]	26,0 ± 2,3	76,6 ± 1,6	<b>30,9±0,44</b>	<b>52,2±0,23</b>	124,7±7,3	142,2±6,3
	Recuperação (%)	-	98,0	-	<b>100,8</b>	-	100,0

F. I.: força-iônica aparente

O método de mistura estuarina em laboratório foi escolhido para simular condições reais de formação de estuários. O Método foi adaptado de Andres (2011) e validado por medidas de elementos conservativos, cujos perfis de concentração se mantêm constantes e bem conhecidos ao longo do trajeto estuarino. Deste modo, alumínio, boro, bromo, potássio, magnésio, sódio, enxofre, silício e estrôncio foram medidos por ICP-OES e cloreto, sulfato, nitrato e brometo, por IC (Figura 32). Elementos tais como Na, Mg, K, Cl, etc., são caracterizados por um longo tempo de residência, > 1000 anos (tempo aproximado de mistura dos oceanos), uma vez que

suas fontes e depósitos são escassas relativamente a suas quantidades nos oceanos (ELDERFIELD, 2006).



(continua)



(conclusão)

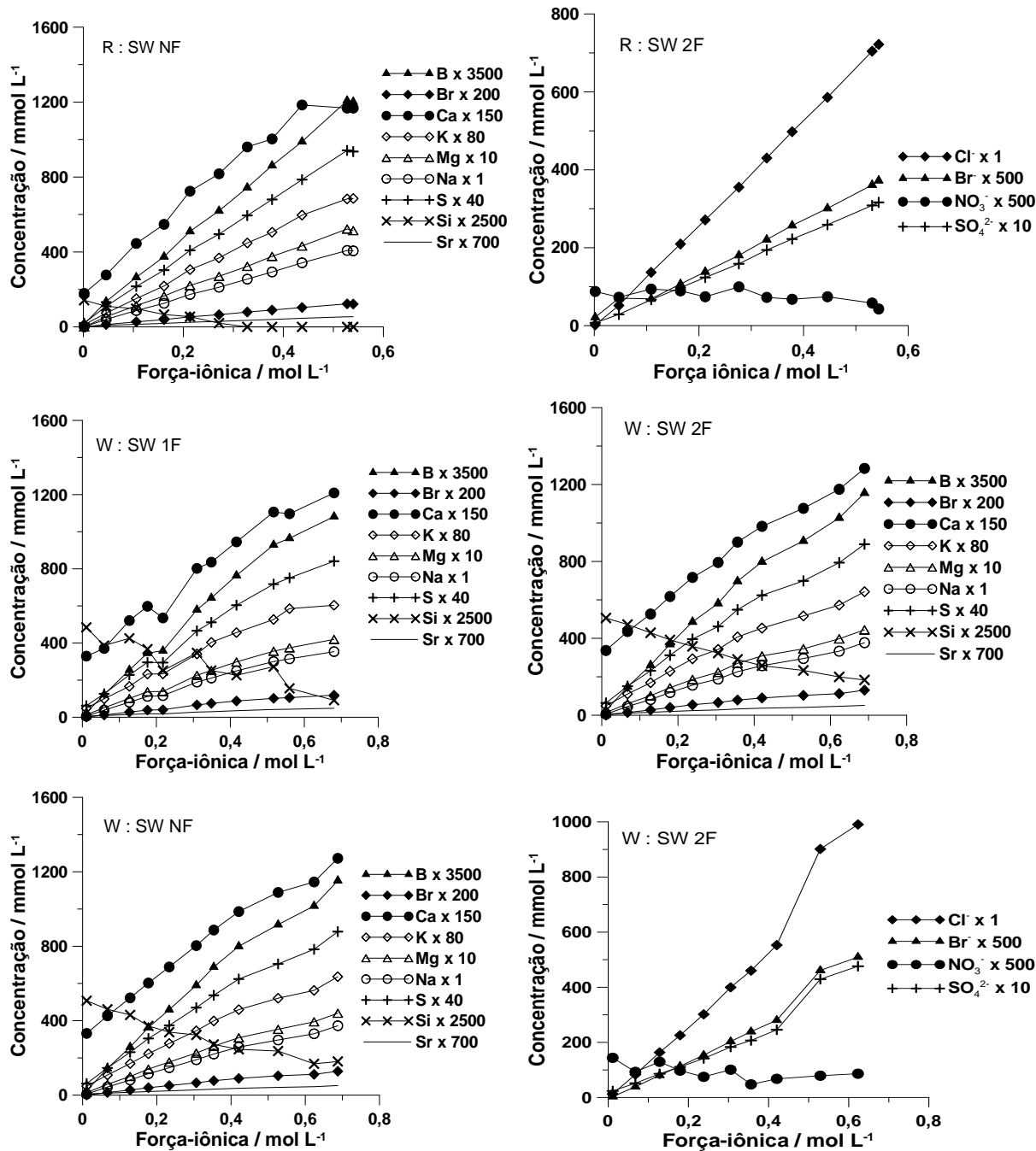


Figura 32 - Concentrações de elementos e ânions majoritários e minoritários em razões crescentes de força-iônica durante a mistura estuarina nos três sistemas (E : SW, R : SW e W : SW). 1F: uma vez filtrado; 2F: duas vezes filtrado.

Percebe-se que, para o sistema dos rios Elba, Reno e Weser todos os elementos e ânions analisados possuem ou um aumento ou uma diminuição

constante de suas concentrações com a salinidade e praticamente nenhum desvio deste aumento ou desta diminuição lineares. Outros estudos já haviam sido realizados para simular condições reais, utilizando-se experimentos de mistura estuarina em laboratório (SHOLKOVITZ, 1976; SHOLKOVITZ, 1978).

A figura 33 também mostra a validade do experimento de mistura estuarina, uma vez que se espera o aumento linear da condutividade com o aumento da contribuição da água do mar ao estuário e, conseqüentemente, da força-iônica.

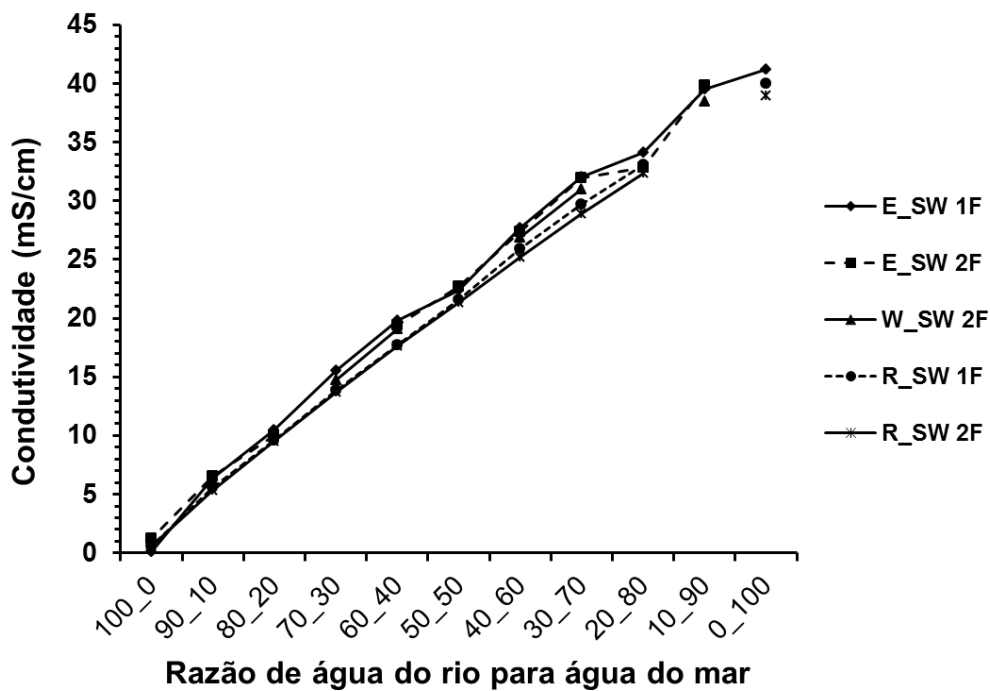


Figura 33 – Correlação entre condutividade e razão de mistura durante o experimento de mistura estuarina.

## 5.12 Análise de amostras reais

Os métodos voltamétricos desenvolvidos e otimizados foram utilizados para determinar Zr(IV), V(V), Ti(IV) e Mo(VI) em amostras de águas naturais reais. A tabela 11 mostra algumas destas aplicações em águas com diferentes características.

Tabela 11 - Determinação de Zr(IV), V(V), Ti(IV) e Mo(VI) em amostras reais.

AMOSTRA Rio/Mar	LOCAL DE AMOSTRAGEM Latitude, Longitude	CONDUTIVIDADE mS cm <sup>-1</sup>	Zr(IV)/nmol L <sup>-1</sup>	V(V)/nmol L <sup>-1</sup>	Ti(IV)/nmol L <sup>-1</sup>	Mo(VI)/nmol L <sup>-1</sup>
Tocantins 1	-2,1258,-49,3233	0,042	0,113 ± 0,017	7,107 ± 0,062	0,519 ± 0,027	16,613 ± 1,696
Tocantins 2	-2,1237,-49,3361	0,043	0,262 ± 0,010	4,602 ± 0,145	2,832 ± 0,138	21,164 ± 1,006
Pará 1	-1,1946,-48,5188	0,669	0,199 ± 0,001	14,737 ± 1,213	4,945 ± 0,274	12,254 ± 1,448
Pará 2	-0,7428,-48,5059	10,870	0,756 ± 0,031	6,246 ± 0,098	0,406 ± 0,010	29,760 ± 1,244
Amazonas 1	-1,6937,-50,4842	0,046	2,356 ± 0,023	8,891 ± 1,076	11,724 ± 0,391	16,287 ± 5,081
Amazonas 2	-0,0164,-51,0598	0,047	0,779 ± 0,022	3,827 ± 0,061	2,598 ± 0,029	19,134 ± 2,285
Elba	53,3789, 9,3146	1,478	1,130 ± 0,083	36,621 ± 1,090	4,718 ± 0,326	43,432 ± 2,843
Reno	51,0370,6,9541	0,597	0,131 ± 0,031	12,647 ± 0,755	0,981 ± 0,097	34,566 ± 1,915
Weser	53,1033, 8,3640	2,076	0,429 ± 0,060	27,506 ± 0,876	1,993 ± 0,366	27,650 ± 4,045
Mar do Norte	53,5326, 8,4061	41,200	0,031 ± 0,009	33,467 ± 0,975	0,787 ± 0,081	123,372 ± 7,034
Atlântico aberto*	-5,5918, -26,3857	35,500	n. d.	49,295 ± 0,629	1,221 ± 0,052	179,002 ± 3,571
Atlântico aberto**	-5,5918, -26,3857	31,550	0,071 ± 0,026	45,928 ± 0,378	1,946 ± 0,148	185,523 ± 1,880

\*profundidade: 500 m; \*\*profundidade: 2000 m; demais amostras são águas superficiais; n. d.: abaixo do limite de quantificação

Amostras coletadas em estação no oceano Atlântico sul, latitude  $-7,1665^\circ$ , longitude  $-31,3335^\circ$ , durante expedição científica M 81/1 com o navio Meteor (fevereiro de 2010), foram analisadas quanto a concentrações de Zr(IV) (tabela 12)

Tabela 12 - Determinação e recuperação de Zr(IV) em amostras de água do mar.

Amostra	Prof. [m]	Conc. adicionada [pmol L <sup>-1</sup> ]	Conc. encontrada [pmol L <sup>-1</sup> ]	Recuperação (%)
SW 1	59,3	0	n. d.	-
		109,6	114,4±15,3	104,4
SW 2	199,2	0	58,0±1,5	-
		109,6	167,4±18,0	99,8
SW 3	886,7	0	33,0±4,9	-
		219,2	236,4±19,1	92,8
SW 4	1,092,9	0	76,1±7,6	-
		109,6	192,1±7,2	105,8
SW 5	1,486,3	0	104,3±14,3	-
		328,9	422,7±4,1	96,8
SW 6	2,766,8	0	117,2±14,8	-
		219,2	320,2±7,2	92,6

SW: água do mar; n. d. : não detectado; Prof.: profundidade

Em pequenas profundidades, as concentrações de Zr(IV) dissolvido estavam abaixo o limite de quantificação, de modo que o método com a solução de ligantes COD é insuficientemente sensível para determiná-lo em águas do mar superficiais. Zircônio dissolvido possui uma distribuição *nutriente-type*, cuja concentração tende a aumentar com a profundidade, como já verificado por McKelvey e Orians (1993).

Outras aplicações dos métodos otimizados são mostradas nas tabelas 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 e 20.

Tabela 13 – Determinação de Zr(IV) em águas do Atlântico com o método voltamétrico.

Amostra	Localização Latitude; Longitude	Profundidade / m	pH	Zr(IV) / pmol L <sup>-1</sup>
3/1	-45,0562; -58,0979	20	7,87	408,9
3/5	-45,0562; -58,0979	200	7,71	247,6
3/8	-45,0562; -58,0979	1500	7,62	416,3
9/11	-30,59934; -38,59662	2200	7,84	420,0
12/12	-18,39957; -33,43492	2200	7,83	228,5
12/13	-18,39957; -33,43492	2500	7,87	733,4
12/15	-18,39957; -33,43492	3500	8,03	457,3
12/17	-18,39957; -33,43492	4280	7,89	377,5
16/6	-5, 5918; -26,38578	350	7,45	74,8
16/10	-5, 5918; -26,38578	2000	8,03	69,3
16/16	-5, 5918; -26,38578	5642	8,00	95,8

Tabela 14 – Determinação de Zr(IV) em águas de rio e estuários com o método voltamétrico.

(continua)

Amostra / Rio	Localização Latitude; Longitude	Condutividade / mS cm <sup>-1</sup>	pH	Zr(IV) / pmol L <sup>-1</sup>
Tocantins 4	-2,131542; -49,33696	0,043	8,32	78,8
Pará 2	-1,266071; -48,584719	0,739	7,45	44,6
Pará 3	-1,189185; -48,614931	0,669	6,21	134,8
Pará 7	-0,763527; -48,469362	4,050	7,68	101,1

Tabela 14 – Determinação de Zr(IV) em águas de rio e estuários com o método voltamétrico.

(conclusão)

Amostra / Rio	Localização Latitude; Longitude	Condutividade / mS cm <sup>-1</sup>	pH	Zr(IV) / pmol L <sup>-1</sup>
Pará 10	-1,314124; -48,5076	0,275	7,44	306,7
Amazonas 8	-1,174082; -50,512605	0,046	7,04	455,1
Amazonas 10	-0,675644; -50,807133	0,047	7,04	764,9
Amazonas 11	-0,543815; -50,773745	0,047		1.513,9
Weser	53,1033; 8,3640	2,076	7,78	429,0
Weser	53,592505; 8,47003	29,16	7,62	131,5
Elba	53,3789; 9,3146	1,478	7,73	1.130,0
Reno	51,0370; 6,9541	0,597	7,93	131,0

Tabela 15 – Determinação de V(V) em águas do Atlântico com o método voltamétrico.

(continua)

Amostra	Localização Latitude; Longitude	Profundidade / m	pH	V(V) / nmol L <sup>-1</sup>
3/1	-45,0562; -58,0979	20	7,87	24,79
3/2	-45,0562; -58,0979	40	7,60	19,81
3/5	-45,0562; -58,0979	200	7,71	33,59
3/8	-45,0562; -58,0979	1500	7,62	17,08
9/1	-30,59934; -38,59662	20	8,05	21,86
9/3	-30,59934; -38,59662	70	8,04	32,02
9/4	-30,59934; -38,59662	100	8,01	31,87
9/5	-30,59934; -38,59662	200	8,00	28,27
9/7	-30,59934; -38,59662	500	7,93	43,68
9/8	-30,59934; -38,59662	900	7,77	31,92
9/9	-30,59934; -38,59662	1250	7,85	32,39
9/11	-30,59934; -38,59662	2200	7,84	26,97
9/12	-30,59934; -38,59662	3300	8,01	22,42
12/4	-18,39957; -33,43492	100	8,10	15,76
12/6	-18,39957; -33,43492	350	7,87	22,67
12/10	-18,39957; -33,43492	1300	7,72	16,93

Tabela 15 – Determinação de V(V) em águas do Atlântico com o método voltamétrico.

(conclusão)

Amostra	Localização Latitude; Longitude	Profundidade / m	pH	V(V) / nmol L <sup>-1</sup>
12/13	-18,39957; -33,43492	2500	7,87	21,14
12/15	-18,39957; -33,43492	3500	8,03	27,78
12/16	-18,39957; -33,43492	4000	7,75	17,55
12/17	-18,39957; -33,43492	4280	7,89	21,53
16/6	-5, 5918; -26,38578	350	7,45	40,14
16/7	-5, 5918; -26,38578	500	8,07	48,76
16/8	-5, 5918; -26,38578	800	7,74	41,55
16/9	-5, 5918; -26,38578	1500	7,99	42,20
16/10	-5, 5918; -26,38578	2000	8,03	45,42
16/11	-5, 5918; -26,38578	2500	7,94	30,52
16/12	-5, 5918; -26,38578	3000	7,78	28,07
16/13	-5, 5918; -26,38578	4000	7,56	53,51
16/14	-5, 5918; -26,38578	4500	7,88	46,25
16/15	-5, 5918; -26,38578	5000	8,04	45,97
16/16	-5, 5918; -26,38578	5642	8,00	36,98

Tabela 16 – Determinação de V(V) em águas de rio e estuários com o método voltamétrico.

(continua)

Amostra / Rio	Localização Latitude; Longitude	Condutividade / mS cm <sup>-1</sup>	pH	V(V) / nmol L <sup>-1</sup>
Tocantins 3	-2,130856; -49,333962	0,043	8,50	8,41
Pará 4	-1,051882; -48,590212	0,455	7,58	8,62
Pará 7	-0,763527; -48,469362	4,050	7,68	9,83
Pará 11	-0,744303; -48,489747	10,870	8,15	11,16
Pará 12	-0,744303; -48,476014	11,350	8,08	13,02
Pará 14	-0,745676; -48,497987	10,220	7,91	16,62
Pará 15	-0,747049; -48,504853	10,330	7,94	14,30
Pará 17	-0,308989; -48,364778	14,950	8,20	23,01
Amazonas 1	-1,455189; -48,510529	0,057	6,84	6,49

Tabela 16 – Determinação de V(V) em águas de rio e estuários com o método voltamétrico.

(conclusão)

Amostra / Rio	Localização Latitude; Longitude	Condutividade / mS cm <sup>-1</sup>	pH	V(V) / nmol L <sup>-1</sup>
Amazonas 3	-1,483332; -48,625199	0,046	7,33	6,72
Amazonas 10	-0,675644; -50,807133	0,046	7,04	7,07
Weser	53,1033; 8,3640	2,076	7,78	27,51
Weser	53,592505; 8,47003	29,16	7,62	30,70
Elba	53,3789; 9,3146	1,478	7,73	36,62
Reno	51,0370; 6,9541	0,597	7,93	12,65

Tabela 17 – Determinação de Ti(IV) em águas do Atlântico com o método voltamétrico.

(continua)

Amostra	Localização Latitude; Longitude	Profundidade / m	pH	Ti(IV) / nmol L <sup>-1</sup>
3/1	-45,0562; -58,0979	20	7,87	0,28
3/2	-45,0562; -58,0979	40	7,6	0,34
3/3	-45,0562; -58,0979	60	7,9	0,21
3/4	-45,0562; -58,0979	100	7,71	0,21
3/6	-45,0562; -58,0979	500	7,63	0,30
3/8	-45,0562; -58,0979	1500	7,62	0,39
3/9	-45,0562; -58,0979	2000	7,7	0,42
3/10	-45,0562; -58,0979	2500	7,65	0,28
9/8	-30,59934; -38,59662	900	7,77	0,43
9/9	-30,59934; -38,59662	1250	7,85	1,51
9/11	-30,59934; -38,59662	2200	7,84	0,93
9/12	-30,59934; -38,59662	3300	8,01	3,38
9/13	-30,59934; -38,59662	3500	7,84	2,06
16/7	-5, 5918; -26,38578	500	8,07	0,69
16/8	-5, 5918; -26,38578	800	7,74	0,49
16/9	-5, 5918; -26,38578	1500	7,99	1,25
16/10	-5, 5918; -26,38578	2000	8,03	1,46



Tabela 17 – Determinação de Ti(IV) em águas do Atlântico com o método voltamétrico.

(conclusão)

Amostra	Localização Latitude; Longitude	Profundidade / m	pH	Ti(IV) / nmol L <sup>-1</sup>
16/13	-5, 5918; -26,38578	4000	7,56	1,18
16/16	-5, 5918; -26,38578	5642	8,00	1,64

Tabela 18 – Determinação de Ti(IV) em águas de rio e estuários com o método voltamétrico.

Amostra	Localização Latitude; Longitude	Condutividade / mS cm <sup>-1</sup>	pH	Ti(IV) / nmol L <sup>-1</sup>
Tocantins 3	-2,130856; -49,333962	0,043	8,50	1,40
Pará 3	-1,189185; -48,614931	0,669	6,21	6,54
Pará 5	-0,841797; -48,495133	3,800	7,56	2,37
Pará 6	-0,771766; -48,499939	5,230	7,55	1,88
Pará 10	-1,314124; -48,5076	0,275	7,44	11,93
Amazonas 1	-1,455189; -48,510529	0,057	6,84	13,99
Amazonas 2	-1,44249; -48,533585	0,052	6,91	10,93
Amazonas 3	-1,483332; -48,625199	0,046	7,33	14,28
Amazonas 8	-1,174082; -50,512605	0,046	7,04	8,28
Amazonas 10	-0,675644; -50,807133	0,047	7,04	14,64
Amazonas 14	0,023346; -51,049562	0,103	7,19	2,04
Weser	53,1033; 8,3640	2,076	7,78	1,99
Weser	53,592505; 8,47003	29,16	7,62	1,23
Elba	53,3789; 9,3146	1,478	7,73	4,72
Reno	51,0370; 6,9541	0,597	7,93	0,98

Tabela 19 – Determinação de Mo(VI) em águas do Atlântico com o método voltamétrico.

Amostra	Localização	Profundidade / m	pH	Mo(VI) / nmol L <sup>-1</sup>
3/1	-45,0562; -58,0979	20	7,87	137,56
3/2	-45,0562; -58,0979	40	7,60	117,13
3/3	-45,0562; -58,0979	60	7,90	100,46
3/4	-45,0562; -58,0979	100	7,71	118,49
3/6	-45,0562; -58,0979	500	7,63	89,10
3/8	-45,0562; -58,0979	1500	7,62	103,90
3/9	-45,0562; -58,0979	2000	7,70	117,76
3/10	-45,0562; -58,0979	2500	7,65	91,18
16/6	-5, 5918; -26,38578	350	7,45	189,04
16/7	-5, 5918; -26,38578	500	8,07	135,58
16/8	-5, 5918; -26,38578	800	7,74	160,35
16/9	-5, 5918; -26,38578	1500	7,99	146,10
16/11	-5, 5918; -26,38578	2500	7,94	133,75
16/12	-5, 5918; -26,38578	3000	7,78	119,90
16/13	-5, 5918; -26,38578	4000	7,56	134,27
16/14	-5, 5918; -26,38578	4500	7,88	132,69
16/15	-5, 5918; -26,38578	5000	8,04	124,69

Tabela 20 – Determinação de Mo(VI) em águas de rio e estuários com o método voltamétrico.

(continua)

Amostra	Localização Latitude; Longitude	Condutividade / mS cm <sup>-1</sup>	pH	Mo(VI) / nmol L <sup>-1</sup>
Tocantins 1	-2,1258; -49,3233	0,042	8,12	16,613
Pará 2	-1,266071; -48,584719	0,739	7,45	12,60
Pará 5	-0,841797; -48,495133	3,800	7,56	23,76
Pará 6	-0,771766; -48,499939	5,230	7,55	25,26
Pará 10	-1,314124; -48,5076	0,275	7,44	23,55
Pará 11	-0,744303; -48,489747	10,870	8,15	37,57
Pará 14	-0,745676; -48,497987	10,220	7,91	37,90

Tabela 20 – Determinação de Mo(VI) em águas de rio e estuários com o método voltamétrico.

(conclusão)

Amostra	Localização Latitude; Longitude	Condutividade / mS cm <sup>-1</sup>	pH	Mo(VI) / nmol L <sup>-1</sup>
Pará 15	-0,747049; -48,504853	10,330	7,94	42,20
Pará 17	-0,308989; -48,364778	14,950	8,2	53,32
Amazonas 3	-1,483332; -48,625199	0,045	7,33	10,02
Amazonas 6	-1,793225; -50,301332	0,042	7,17	13,33
Amazonas 8	-1,174082; -50,512605	0,046	7,04	16,89
Amazonas 14	0,023346; -51,049562	0,103	7,19	14,06
Weser	53,1033; 8,3640	2,076	7,78	27,65
Weser	53,592505; 8,47003	29,16	7,62	58,08
Elba	53,3789; 9,3146	1,478	7,73	43,43
Reno	51,0370; 6,9541	0,597	7,93	34,57

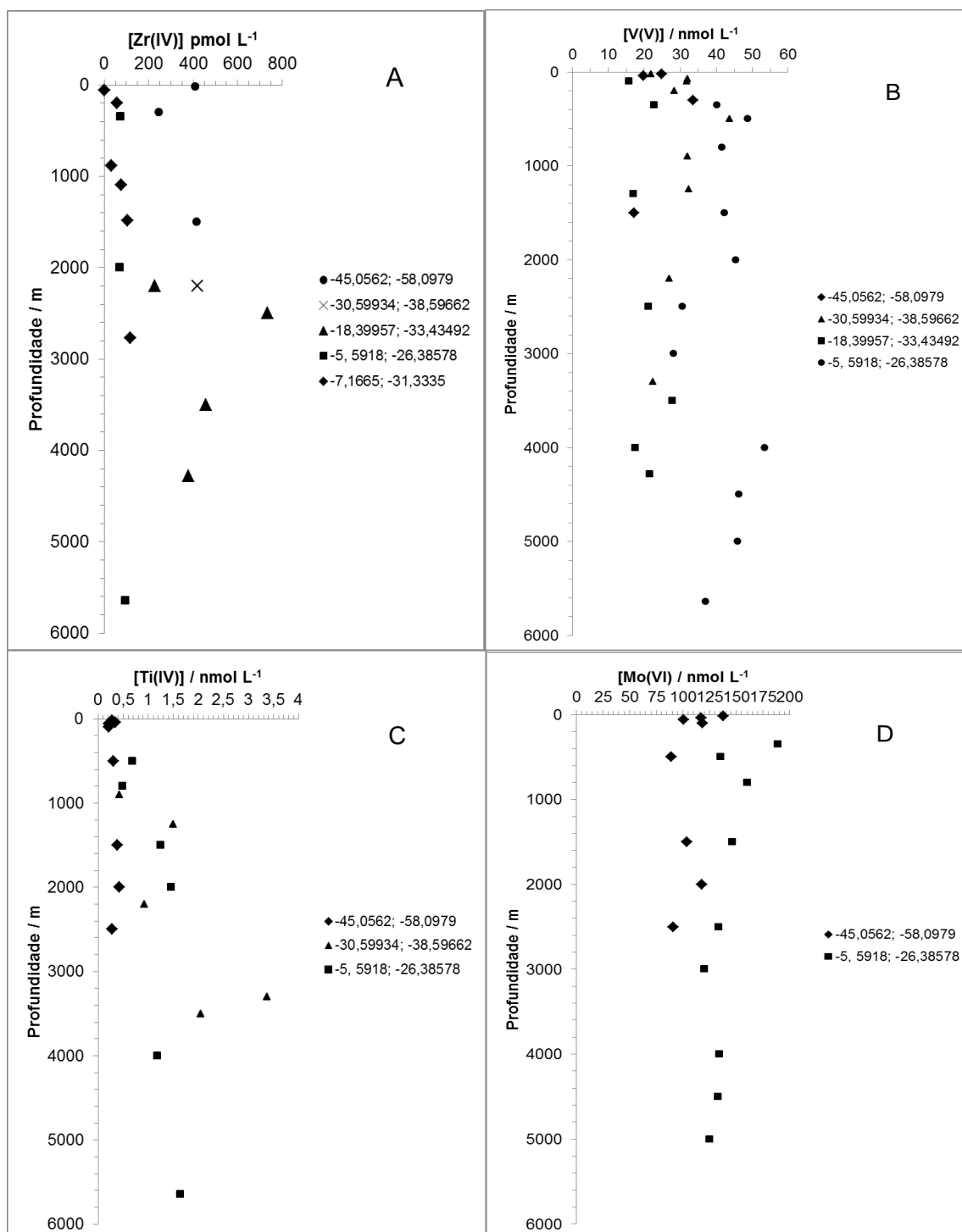


Figura 34 – Perfis de profundidade para Zr(IV), V(V), Ti(IV) e Mo(VI) em amostras coletadas no Oceano Atlântico durante expedição ANT XXVIII com o navio Polarstern. Parâmetros experimentais, ver tabela 4.

A partir das tabelas 12, 13, 15, 17 e 19, e da figura 34, as quais mostram resultados da determinação de Zr(IV), V(V), Ti(IV) e Mo(VI) em amostras coletadas

em diferentes locais de amostragem do Oceano Atlântico, observou-se diferentes perfis de concentração para os analitos para diferentes profundidades. Zircônio (IV) e titânio (IV), por exemplo, parecem ter mostrado um aumento de suas concentrações com a profundidade, sendo, este aumento, mais pronunciado para Ti(IV). Isto poderia indicar um comportamento não conservativo durante a mistura e circulação entre águas superficiais e profundas. Este fenômeno já foi verificado por outros autores (ORIANIS *et al.*, 1990; SOHRIN *et al.*, 1998). Embora se verificou um aumento mais discreto para Zr(IV) somente a partir de profundidades maiores (cerca de 2000 m), a concentração de Ti(IV) já pareceu ser maior em profundidades próximas de 1000 m. A concentração de Zr(IV) variou de n.d. (não identificado) a 733,36 pmol L<sup>-1</sup> e a de Ti(IV) de 210 a 3.380 pmol L<sup>-1</sup> em água do mar, dependendo da profundidade e do local de amostragem.

Observando-se as estações de amostragem individualmente, verificou-se que a concentração de V(V) em amostras de água do mar, coletadas no Oceano Atlântico, se mantém basicamente no mesmo patamar, apresentando uma distribuição que não segue um padrão visível à medida que a profundidade aumenta. Algo similar se poderia afirmar sobre Mo(VI), cuja concentração se manteve numa tendência constante ao longo do perfil de profundidade. Ambos os elementos, portanto, comportaram-se de forma conservativa durante a mistura entre águas superficiais e profundas. A concentração de V(V) variou de 15,76 a 43,68 nmol L<sup>-1</sup> e a de Mo(VI) de 89,10 a 189,04 nmol L<sup>-1</sup> em água do mar, dependendo da profundidade e do local de amostragem.

As análises de amostras de águas superficiais de rios e estuários (tabelas 14, 16, 18 e 20) mostraram algumas diferenças na concentração, quando amostras coletadas no Brasil foram comparadas com amostras coletadas na Alemanha. Para o rio Pará, por exemplo, a concentração de Zr(IV) variou de 44,6 a 306,7 pmol L<sup>-1</sup>, sendo que se observou uma tendência de maior concentração em regiões de menor condutividade (próximas da extremidade rio). Por exemplo, em 0,275 mS cm<sup>-1</sup> a concentração de Zr(IV) foi de 306,7 pmol L<sup>-1</sup>, enquanto que em 4,050 mS cm<sup>-1</sup>, foi de 101,1 pmol L<sup>-1</sup>. Em valor de condutividade de 0,669 mS cm<sup>-1</sup>, a concentração de Zr(IV) ficou entre aqueles valores (134,8 pmol L<sup>-1</sup>). No rio Amazonas, a concentração de Zr(IV) foi um pouco maior do que no rio Pará, chegando a 1.513,9 pmol L<sup>-1</sup>. As concentrações de Zr(IV) em rios coletados na Alemanha ficaram em 429,0 pmol L<sup>-1</sup> no rio Weser (próximo dos valores do rio Amazonas) e 131,0 pmol L<sup>-1</sup> no rio Reno

(próximo dos valores do rio Pará). O rio Elba apresentou a concentração maior de 1.130,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ .

Ao contrário de Zr(IV), as concentrações de V(V) foram maiores nas amostras do rio Pará do que nas amostras do rio Amazonas e, também, diferentemente do que ocorreu com Zr(IV), sua concentração aumentou um pouco com o aumento da condutividade. Podemos verificar esta tendência visualizando as amostras do rio Pará com condutividade 0,455  $\text{mS cm}^{-1}$  (8,62  $\text{nmol L}^{-1}$ ), 4,050  $\text{mS cm}^{-1}$  (9,83  $\text{nmol L}^{-1}$ ), 11,350  $\text{mS cm}^{-1}$  (13,02  $\text{nmol L}^{-1}$ ) e 14,950  $\text{mS cm}^{-1}$ , que apresentou a maior concentração de V(V) em rios amostrados no Brasil, 23,01  $\text{nmol L}^{-1}$ . A análise de amostras de água de rio coletadas na Alemanha indicaram maior de concentração de V(V) em comparação às amostras coletadas no Brasil, 27,51  $\text{nmol L}^{-1}$  (2,076  $\text{mS cm}^{-1}$ ) e 30,70  $\text{nmol L}^{-1}$  (29,16  $\text{mS cm}^{-1}$ ) no rio Weser, e 36,62  $\text{nmol L}^{-1}$  (1,478  $\text{mS cm}^{-1}$ ) no rio Elba. Embora a concentração no rio Reno foi de 12,65  $\text{nmol L}^{-1}$ , a condutividade era de 0,597  $\text{mS cm}^{-1}$ , sendo esta, próxima da condutividade para, por exemplo, o rio Pará (0,455  $\text{mS cm}^{-1}$ ), que apresentou a concentração para V(V) de 9,83  $\text{nmol L}^{-1}$ .

As concentrações de Ti(IV) foram maiores em amostras do rio Amazonas, que apresentam valores de condutividade menores ou próximos de 100  $\text{mS cm}^{-1}$ , do que nas amostras do rio Pará, com condutividades maiores. Assim como ocorreu para Zr(IV), parece ter havido uma tendência decrescente de concentração para Ti(IV) com o aumento da condutividade. Deste modo, verificando-se os resultados para o rio Pará, as concentrações de Ti(IV) em regiões com valores de condutividade de 0,275; 0,669; 3,800 e 5,230  $\text{mS cm}^{-1}$  foram de 11,93; 6,54; 2,37 e 1,88  $\text{nmol L}^{-1}$ , respectivamente. As concentrações de Ti(IV) nas amostras do rio Amazonas foram muito maiores do que suas concentrações nas amostras coletadas em rios da Alemanha, sendo as concentrações destas últimas, mais próximas dos valores das amostras do rio Pará. As amostras do Amazonas apresentaram valores de condutividade menores ou próximos de 100  $\text{mS cm}^{-1}$ , enquanto que as do rio Pará e de rios da Alemanha, valores sempre maiores que 200  $\text{mS cm}^{-1}$ . Aqui, então, observou-se uma tendência mais clara de diminuição da concentração de Ti(IV) com o aumento da condutividade do que ocorreu com Zr(IV).

Por fim, analisando-se as concentrações de Mo(VI) nas amostras de água do rio, verificou-se que, do mesmo modo que aconteceu com V(V), mas diferentemente do que ocorreu com Zr(IV) e Ti(IV), as concentrações de Mo(VI) foram maiores nas

amostras do rio Pará do que nas amostras do rio Amazonas. Assim como foi visto para V(V), a concentração de Mo(VI) foi crescente com o aumento da condutividade (verificar suas concentrações para amostras do rio Pará). Contudo, este aumento foi bem maior do que o verificado para V(V). Assim, verificamos que, a concentração de Mo(VI) em região de condutividade  $0,739 \text{ mS cm}^{-1}$  foi de  $12,60 \text{ nmol L}^{-1}$ , passando por  $25,26 \text{ nmol L}^{-1}$  em  $5,230 \text{ mS cm}^{-1}$ ,  $37,57 \text{ nmol L}^{-1}$  em  $10,870 \text{ mS cm}^{-1}$  até chegar em  $53,32 \text{ nmol L}^{-1}$  em  $14,950 \text{ mS cm}^{-1}$ . Comparando-se amostras de rio coletados no rio Pará e na Alemanha, que possuem valores de condutividade próximos, as concentrações de Mo(VI) foram semelhantes.

### **5.13 Concentrações e comportamento de mistura dos metais de transição Ti(IV), Zr(IV), V(V) e Mo(VI) em estuários do Elba, Reno e Weser**

No presente estudo, também foram realizados experimentos de mistura usando águas dos rios Elba, Reno e Weser com águas do mar do Norte (ver seção procedimentos analíticos, experimento de mistura estuarina), com o objetivo de obter maior entendimento no comportamento de Ti(IV), Zr(IV), V(V) e Mo(VI) e suas distribuições entre fase dissolvida e particulada durante mistura nos estuários. Irradiação UV e determinação por voltametria adsortiva de redissolução, usando os métodos descritos anteriormente, foram usados. Enquanto dados confirmam um comportamento partícula-reativo de Ti(IV) e Zr(IV) e um comportamento altamente conservativo de Mo, nossos resultados dos experimentos de mistura revelaram desvio parcial deste comportamento que ainda não foram publicados. Vanádio não segue uma tendência de mistura estritamente conservativa, mas mostra tanto efeitos de adsorção quanto de dessorção ao longo do gradiente de salinidade. Molibdênio também mostrou certo desvio de mistura conservativa junto a salinidades intermediárias. O enriquecimento de Ti e Zr próximo da razão de mistura 50 : 50 (rio : água do mar) concordam com dados recentes publicados de estudos de campo similares e parecem ser um efeito sistemático, possivelmente relacionado a transições de carga na superfície de partículas ou mudança da especiação dissolvida do metal. Efeitos observados parcialmente diferiram em experimentos com amostras de água do rio filtradas e não filtradas, destacando o papel de

material particulado fluvial para a modificação de fluxos de metal-traço em estuários. No experimento com o rio Elba, um forte componente antrópico, especialmente para Zr e V foi observado, apontando para o fato que distribuições com fundo geogênico de muitos metais-traço em estuários, incluindo metais de alta tecnologia tais como os investigados aqui, tem sido reforçados por fontes antrópicas.

Em seguida, concentrações “dissolvidas” de metais referem-se a todos os dados de amostras que foram derivadas de filtração com filtros com diâmetro de poro 0,2  $\mu\text{m}$ , estando-se ciente que esta fração não inclui somente íons verdadeiramente dissolvidos, mas também a fração coloidal < 0,2  $\mu\text{m}$ .

#### 5.13.1 Comportamento do titânio durante a mistura estuarina

Como é esperado para um elemento partícula-reativo, as concentrações de Ti dissolvido durante os experimentos de mistura de amostras do Reno, Weser e Elba com Mar do Norte mostraram uma diminuição inicial forte em baixas salinidades (Figuras 35, 36 e 37), indicando uma forte remoção de Ti da solução (razões de mistura 100 : 0 a 90 : 10).



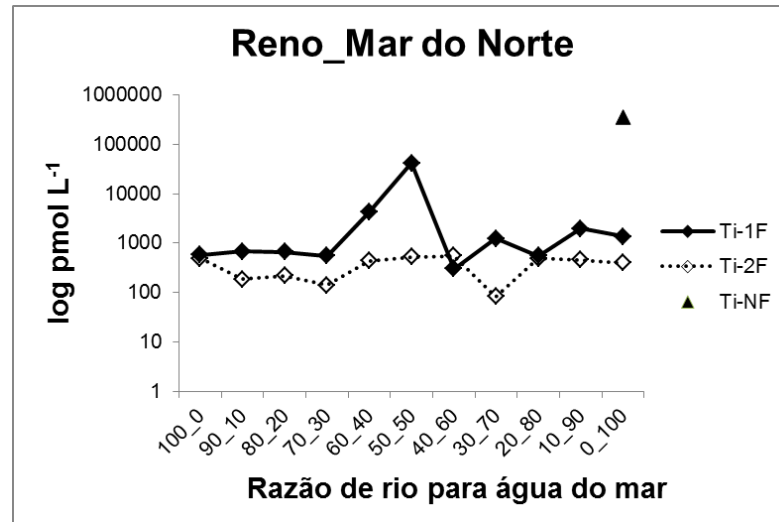


Figura 35 - Distribuição de Ti(IV) dissolvido ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ) em águas superficiais com aumento de salinidade, durante mistura em laboratório de água do rio Reno com água do Mar do Norte. 1F: amostras filtradas uma vez (após mistura); 2F: amostras filtradas duas vezes (rio e após a mistura); NF: amostra não-filtrada (extremidades, *endmembers* rio e água do mar). Ácido mandélico  $4,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; clorato de sódio  $4,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -0,1 \text{ v}$ ,  $t_d = 120 \text{ s}$ ,  $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ .

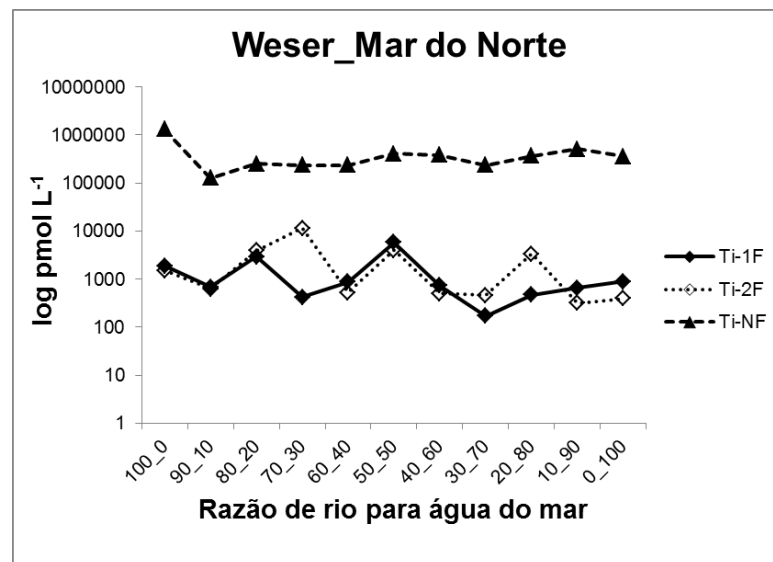


Figura 6 - Distribuição de Ti(IV) dissolvido ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ) em águas superficiais com aumento de salinidade, durante mistura em laboratório de água do rio Weser com água do Mar do Norte. 1F: amostras filtradas uma vez (após mistura); 2F: amostras filtradas duas vezes (rio e após a mistura); NF: amostra não-filtrada (extremidades, *endmembers* rio e água do mar). Ácido mandélico  $4,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; clorato de sódio  $4,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -0,1 \text{ v}$ ,  $t_d = 120 \text{ s}$ ,  $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ .

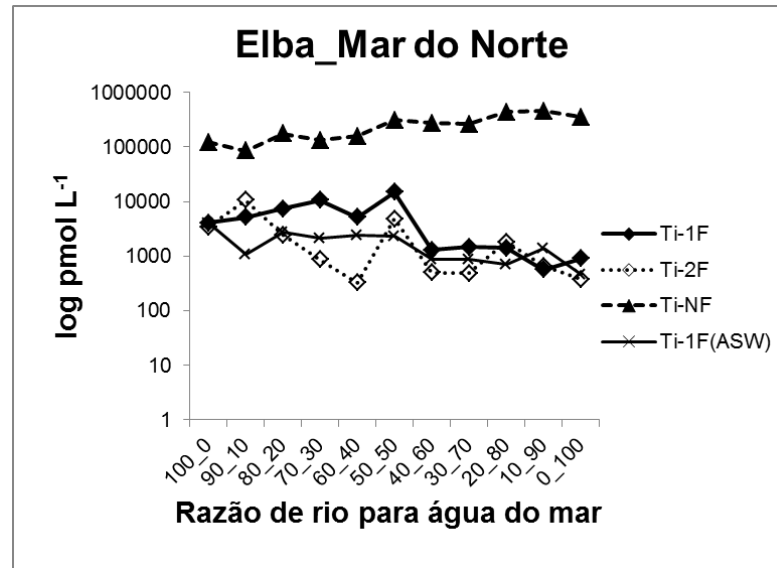


Figura 37 - Distribuição de Ti(IV) dissolvido ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ) em águas superficiais com aumento de salinidade, durante mistura em laboratório de água do rio Elba com água do Mar do Norte. 1F: amostras filtradas uma vez (após mistura); 2F: amostras filtradas duas vezes (rio e após a mistura); NF: amostra não-filtrada (extremidades, *endmembers* rio e água do mar). Ácido mandélico  $4,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; clorato de sódio  $4,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -0,1 \text{ v}$ ,  $t_d = 120 \text{ s}$ ,  $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ .

Um fenômeno similar também foi observado na baía de Delaware (SKRABAL, 1992; SKRABAL, 1994). Durante os experimentos, concentrações de Ti dissolvido aumentaram novamente junto ao aumento de salinidade com, pelo menos, 3 enriquecimentos individuais ao longo dos gradientes de salinidade em razões de 70 : 30, 50 : 50 e 20 : 80 nas misturas com Weser e Elba. Um pico intenso de Ti em salinidade intermediária (razão 50 : 50) é particularmente evidente nos experimentos do Reno e do Elba, que foram filtrados uma vez (Figuras 35 e 37, Ti-1F), com a concentração de Ti aumentando a um máximo na razão 50 : 50 antes de diminuir novamente com o aumento de salinidade nos experimentos 1F.

A ocorrência destes picos intensos de Ti ao longo do gradiente de salinidade poderia ser resultado de dessorção a partir de partículas em suspensão, liberando Ti na solução. Mudanças do pH, condutividade, força-iônica, etc., nestas razões específicas de água doce e água do mar, poderiam conduzir a mudanças do material particulado e coloidal, assim como de suas cargas superficiais. Isto poderia levar a dessorção do Ti ligado e, conseqüentemente, aumentar sua concentração

verdadeiramente dissolvida. Mudança de espécies de Ti em solução (incluindo mudança de carga, tais como  $\text{Ti}(\text{OH})_4^0 \rightarrow \text{Ti}(\text{OH})_5^-$ ), também poderia desempenhar um papel importante. Nossa teoria é sustentada pelo fato que os picos ocorrem em ou próximo das mesmas razões de mistura em todos os rios e, assim, isto parece ser um efeito sistemático. Skrabal (1995) também observou um aumento na concentração de Ti em salinidades intermediárias na baía de Chesapeake. Naquele estudo, no entanto, este fenômeno foi atribuído à drenagem do rio Potomac, um afluente da baía de Chesapeake. Baseados em nossas descobertas experimentais, sugere-se que este aumento de Ti em salinidades intermediárias na baía de Chesapeake pode também estar relacionado à processo de dessorção ligado à mudança de condições físico-químicas nos sistemas.

Extremidades (*Endmembers*) para o Reno não filtrado não estão disponíveis e, portanto, não mostrados na figura 35. Nos sistemas do Weser e do Elba, as concentrações de Ti para as extremidades não filtradas (Figuras 36 e 37) são maiores do que amostras filtradas uma e duas vezes, mostrando forte associação de Ti com material particulado, o qual é perdido quando filtrado em tamanho de poro de 0,2  $\mu\text{m}$ . No Weser, a concentração de Ti na extremidade rio é maior do que na extremidade água do mar. O oposto foi verificado no Elba.

A fim de investigar o papel de coloides e material particulado nos metais-traço, durante a formação de estuários, as concentrações dos elementos de interesse foram determinadas em misturas filtradas duas vezes (2F). Tornou-se evidente em todos os sistemas, que a filtração do rio antes da mistura conduziu a uma diminuição do Ti dissolvido. Esta perda é pronunciada nos experimentos com o Reno e o Elba (Figuras 35 e 37, Ti-2F). Os picos observados em salinidades intermediárias para as amostras filtradas uma vez (Ti-1F) desapareceram quase completamente no Reno e foram significativamente reduzidos no Elba, enquanto que somente pequenas mudanças ocorreram nas misturas com o Weser. Isto sugere que a maioria do Ti no Reno e no Elba estava presente na forma coloidal (< 0,2  $\mu\text{m}$ ) ou particulada (> 0,2  $\mu\text{m}$ ) e, portanto, menores concentrações de Ti na mistura filtrada duas vezes foram observadas devido à filtração (Ti-2F). Isto indica que o material particulado do rio é responsável pela liberação de Ti em solução, em salinidades intermediárias, no experimento 1F. O rio Weser é caracterizado pela maior concentração de Ti entre os três rios (Figura 36). A maioria deste Ti existe na

fração menor que 0,2  $\mu\text{m}$ , conduzindo a um menor impacto nas amostras filtradas uma e duas vezes, comparada a amostras do Reno.

Medidas adicionais foram realizadas com a mistura envolvendo o rio Elba e água do mar artificial (Figura 37, Ti-1F, ASW). Os picos de Ti ainda puderam ser observados, embora com menor intensidades, comparado com as misturas filtradas uma vez (Ti-1F) com água do mar natural.

Titânio assemelha-se a outros metais em seu comportamento particulado: estudos indicam que o mecanismo de remoção de Ti é similar ao de Fe, incluindo floculação de coloides e adsorção em partículas (SKRABAL, 1995; SKRABAL, 1994; SHOLKOVITZ, 1978). Isto é adicionalmente sustentado pelo fato que as concentrações de Fe dissolvido em baixas salinidades se encontram abaixo da linha de mistura conservativa no estuário do Reno (DUINKER, 1978) como é, geralmente, o caso para Ti. Adicionalmente, este comportamento é similar ao de elementos terra-raras dissolvidos como observado por Sholkovitz e Elderfield (1988) na baía de Chesapeake. Conseqüentemente, o fluxo de Ti nos oceanos é controlado pela reatividade à partículas e gradientes geoquímicos durante a mistura (SKRABAL, 1995). As altas reatividades à partículas de Ti e Fe podem ser esperadas, já que estes elementos existem ou na forma hidrolisada ou coloidal na maioria dos corpos marinhos, a menos que as soluções sejam muito ácidas (TURNER, 1981; BAES, 1976). No entanto, nossos experimentos tem mostrado que mistura estuarina não somente envolve uma única tendência de adsorção e perda de Ti dissolvido, mas diversas etapas intermediárias de remobilização a partir do material particulado em, preferencialmente, pequenas mudanças de salinidade, especialmente na razão de mistura de 50 : 50.

#### 5.13.2 Comportamento do zircônio durante a mistura estuarina

As concentrações de Zr em todos os três sistemas são muito menores que aquelas de Ti, o que concorda com suas abundâncias naturais. Assim como para Ti, há uma carência de Zr em baixas salinidades. Geralmente, os valores de concentração ao longo de todo o gradiente de salinidade estão abaixo da linha conservativa de mistura dos sistemas Weser e Elba (Figuras 39 e 40).

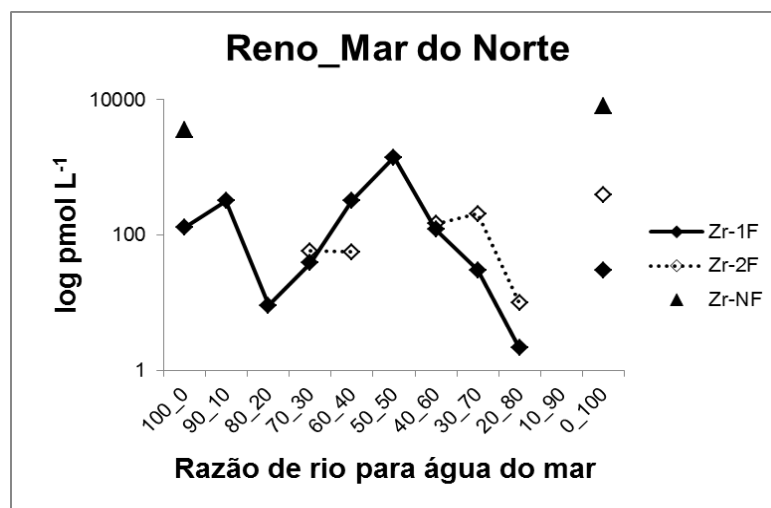


Figura 38 - Distribuição de Zr(IV) dissolvido ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ) em águas superficiais com aumento de salinidade, durante mistura em laboratório de água do rio Reno com água do Mar do Norte. 1F: amostras filtradas uma vez (após mistura); 2F: amostras filtradas duas vezes (rio e após a mistura); NF: amostra não-filtrada (extremidades, *endmembers* rio e água do mar). Cupferron  $3,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , ácido oxálico  $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , 1,3-difenilguanidina  $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -0,6 \text{ V}$ ,  $t_d = 400 \text{ s}$ ,  $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$ .

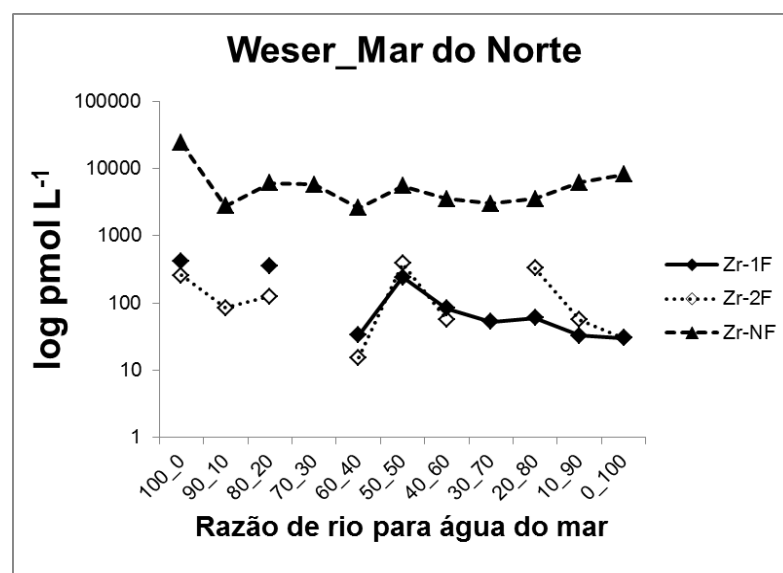


Figura 39 - Distribuição de Zr(IV) dissolvido ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ) em águas superficiais com aumento de salinidade, durante mistura em laboratório de água do rio Weser com água do Mar do Norte. 1F: amostras filtradas uma vez (após mistura); 2F: amostras filtradas duas vezes (rio e após a mistura); NF: amostra não-filtrada (extremidades, *endmembers* rio e água do mar). Cupferron  $3,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , ácido oxálico  $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , 1,3-difenilguanidina  $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -0,6 \text{ V}$ ,  $t_d = 400 \text{ s}$ ,  $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$ .

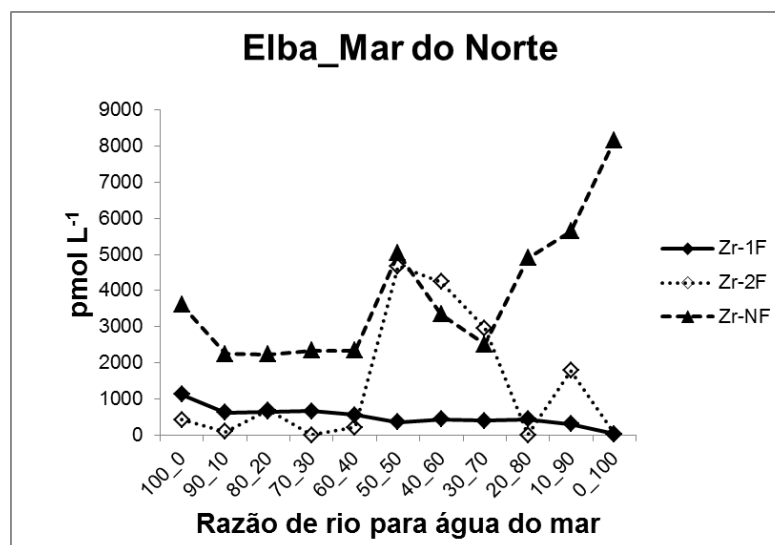


Figura 40 - Distribuição de Zr(IV) dissolvido ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ) em águas superficiais com aumento de salinidade, durante mistura em laboratório de água do rio Elba com água do Mar do Norte. 1F: amostras filtradas uma vez (após mistura); 2F: amostras filtradas duas vezes (rio e após a mistura); NF: amostra não-filtrada (extremidades, *endmembers* rio e água do mar). Cupferron  $3,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , ácido oxálico  $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , 1,3-difenilguanidina  $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -0,6 \text{ V}$ ,  $t_d = 400 \text{ s}$ ,  $v = 0,01 \text{ V s}^{-1}$ .

Extremidades (*endmembers*) não filtradas do Reno não estavam disponíveis para medidas. Zircônio, como mencionado anteriormente, é um elemento-traço com espécies hidróxido dominantes ( $\text{Zr}(\text{OH})_5^-$ ), o que faz dele um elemento particulativo. Portanto, ele rapidamente retirado da solução na superfície de partículas sedimentantes, resultando em um tempo de residência curto no oceano (MCKELVEY & ORIAN, 1993; WHITFIELD & TURNER, 1987). Devido à suas formas com hidróxido, Zr tende a ser removido por óxidos de Fe-Mn hidratados (GODFREY *et al.*, 2008). No entanto, novamente um pico de concentração de Zr dissolvido foi observado na razão 50 : 50 Reno : água do mar com subsequente decréscimo (Figura 38, Zr-1F), assim como para Ti. Contudo, este máximo é ausente nas misturas do Elba filtradas uma vez (Figura 40, Zr-1F) - já que partículas do rio Elba parecem se ligar a Zr - mas estão presentes nas misturas filtradas duas vezes, indicando liberação do material coloidal ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ). Geralmente, a concentração de Zr foi muito maior no sistema Elba (Zr-2F) comparado a outros rios e mostrou um comportamento de mistura completamente diferente, tal como concentrações maiores na região entre salinidade intermediária à alta. Interpreta-se estas

observações como um impacto antrópico forte no Zr do Elba , incluindo, possivelmente, uma diferente especiação química de Zr, a qual aumenta sua solubilidade.

Um máximo de concentrações de Zr foi demonstrado por Godfrey e colaboradores (2008) no rio Hudson em salinidade próxima de 10. De acordo com eles, o pico em salinidade intermediária, observado no estuário, é devido à zona de máxima turbidez - a qual estava localizada próxima - com alta concentração de partículas em suspensão. Entretanto, como resultados semelhantes foram encontrados nos experimentos do presente trabalho, onde mudanças de turbidez não poderiam desempenhar um papel importante, sugere-se que, assim como para Ti, a possibilidade de dessorção de compostos particulados e coloidais em salinidades intermediárias também poderia ser considerada.

O perfil de concentração de Zr ao longo do gradiente no sistema Weser, é similar ao do Ti com várias etapas de enriquecimento/dessorção (comparar Figuras 36 e 39). Isto é esperado, porque ambos os elementos pertencem ao mesmo grupo na tabela periódica e, portanto, não é impossível que demonstrem um comportamento geoquímico similar. A presença do pico de concentração de Zr na razão 50 : 50 em todos os rios é uma evidência adicional desta similaridade. Além do mais, as extremidades (*endmembers*) dos sistemas não filtrados do Weser e Elba (Figuras 39 e 40, Zr-NF) mostraram razões similares para Ti e Zr, com suas concentrações sendo maiores na água do mar do que no Elba (Figura 40, Zr-NF) e maiores na extremidade “rio” na mistura estuarina para o sistema Weser (Figura 39, Zr-NF).

### 5.13.3 Comportamento do molibdênio durante a mistura estuarina

Molibdênio mostrou um perfil altamente conservativo nos experimentos de mistura estuarina e não indicou nenhuma carência significativa em baixas salinidades nos três sistemas (Figuras 41 - 43).

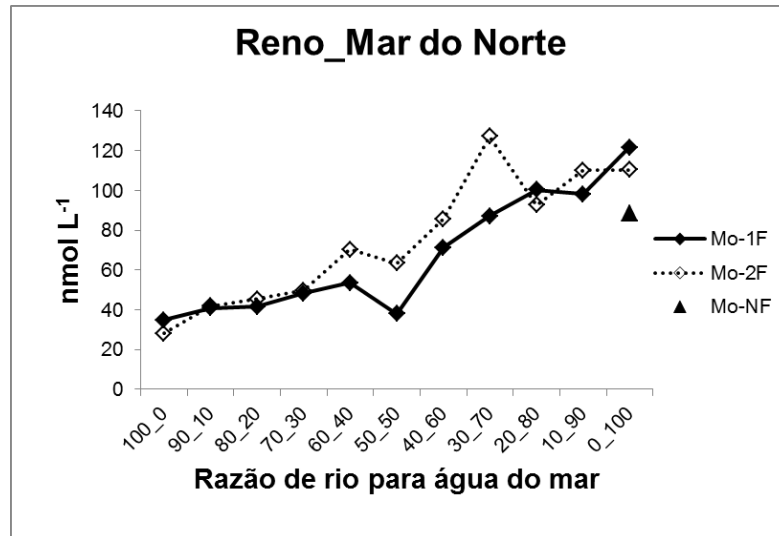


Figura 41 - Distribuição de Mo(VI) dissolvido ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ) em águas superficiais com aumento de salinidade, durante mistura em laboratório de água do rio Reno com água do Mar do Norte. 1F: amostras filtradas uma vez (após mistura); 2F: amostras filtradas duas vezes (rio e após a mistura); NF: amostra não-filtrada (extremidades, *endmembers* rio e água do mar). Ácido mandélico  $4,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; clorato de sódio  $4,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -0,1 \text{ v}$ ,  $t_d = 1 \text{ s}$ ,  $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ .

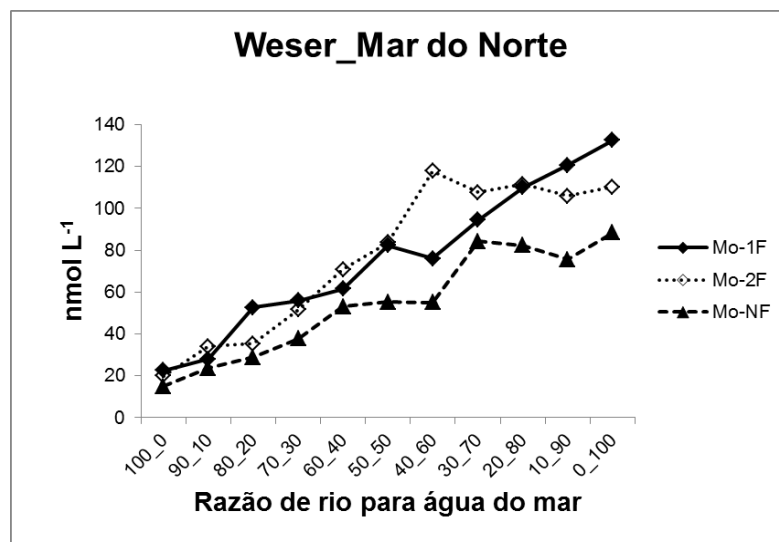


Figura 42 - Distribuição de Mo(VI) dissolvido ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ) em águas superficiais com aumento de salinidade, durante mistura em laboratório de água do rio Weser com água do Mar do Norte. 1F: amostras filtradas uma vez (após mistura); 2F: amostras filtradas duas vezes (rio e após a mistura); NF: amostra não-filtrada (extremidades, *endmembers* rio e água do mar). Ácido mandélico  $4,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; clorato de sódio  $4,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -0,1 \text{ v}$ ,  $t_d = 1 \text{ s}$ ,  $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ .



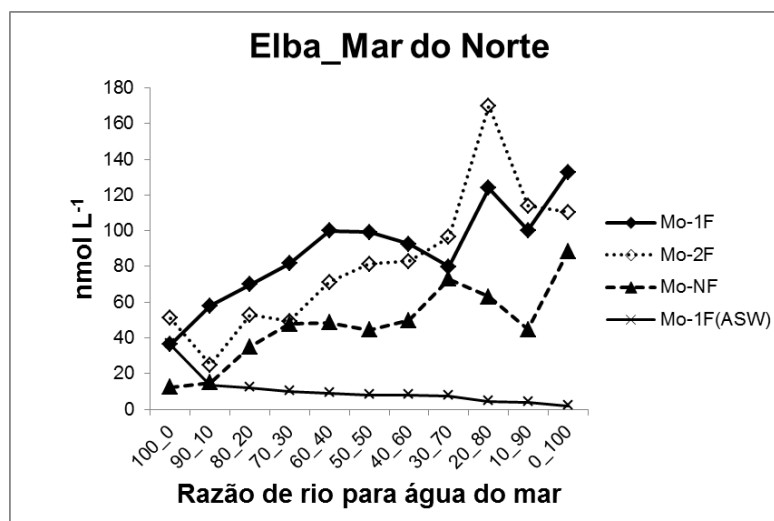


Figura 43 - Distribuição de Mo(VI) dissolvido ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ) em águas superficiais com aumento de salinidade, durante mistura em laboratório de água do rio Elba com água do Mar do Norte. 1F: amostras filtradas uma vez (após mistura); 2F: amostras filtradas duas vezes (rio e após a mistura); NF: amostra não-filtrada (extremidades, *endmembers* rio e água do mar). Ácido mandélico  $4,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; clorato de sódio  $4,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -0,1 \text{ v}$ ,  $t_d = 1 \text{ s}$ ,  $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ .

Ao contrário de Ti e Zr, concentrações de Mo aumentam com a salinidade devido à maiores concentrações de Mo em água do mar e, exceto por pequenos desvios, todas estas concentrações são próximas da linha conservativa de mistura. Amostras não filtradas mostraram aproximadamente as mesmas concentrações de Mo como as amostras filtradas, confirmando a alta solubilidade de molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) em água oxidativas. Este comportamento sugere que a distribuição de Mo em estuários não é significativamente afetada por remoção ou remobilização. De fato, um comportamento similar de Mo foi observado no estuário de Southampton por Head e Burton (1970). Sabe-se que a adsorção de Mo em minerais óxidos ocorre somente em baixos valores de pH e diminui rapidamente com o aumento do pH, com quase nenhuma adsorção em pH maior que 8 (GOLDBERG & FORSTER, 1998; BECK *et al.*, 2012). Outro comportamento contrastante de Mo em comparação a Ti e Zr, em todos os três sistemas (filtrados uma vez) é um decréscimo discreto nas razões 50 : 50 até 30 : 70 rio : água do mar (Figuras 41 - 43, Mo-1F). Supõe-se que, durante a dessorção de Ti e Zr na razão 50 : 50, Mo sofre adsorção, possivelmente favorecida por mudanças nas cargas superficiais de partículas

coloidais e pela disponibilidade de sítios de sorção livres e é, portanto, removido da solução. Uma vez que mudanças redox não foram esperadas em nossos experimentos, pode-se concluir uma mudança de especiação redox como uma causa para o comportamento esperado. Junto a altas salinidades durante a mistura do Reno (razão 30 : 70) e do Elba (razão 20 : 80) com água do mar (Figuras 41 e 43), Mo mostrou concentrações acima da linha conservativa de mistura, o que pode ser devido à dessorção do Mo previamente adsorvido na razão 50 : 50.

O experimento de mistura estuarina no laboratório, portanto, indicou que há mais Mo dissolvido do que adsorvido, ou seja, somente uma pequena fração do Mo nas misturas existem na forma particulada ( $> 0,2 \mu\text{m}$ ). Medidas voltamétricas da mistura Elba : água do mar artificial (água na qual Mo não está presente) filtrada uma vez (Figura 43, Mo-1F (ASW)) mostraram uma diminuição linear de concentração, o que concorda com forte comportamento de mistura conservativo de Mo.

No entanto, nossos experimentos também indicaram desvios pequenos da tendência geral em salinidades intermediárias, o que pode, provavelmente, ser atribuído a mudanças nas superfícies de partículas do rio sob estas condições físico-químicas.

A figura 44 mostra um ensaio de comparação para Mo(VI) usando o método voltamétrico e sua determinação por ICP-MS. Podemos verificar que o perfil da curva concentração vs. razão de mistura é semelhante para as duas técnicas. Nota-se que o máximo de Mo(VI) que apareceu na razão de mistura 20 : 80 na mistura 1F e 2F, apareceu um pouco antes, na razão de mistura 30 : 70, quando usado o método por ICP-MS. Este deslocamento é perfeitamente compreensível, uma que, para medir as amostras por ICP-MS, foi necessária uma diluição maior das amostras, do que a prévia diluição natural durante a preparação das diferentes razões de mistura durante o experimento de mistura estuarina. Deste modo, o que deveria ter uma contribuição maior de água do mar, para a determinação por ICP-MS, passa a ter menos. Esta diluição adicional foi necessária, uma vez que íons cloreto em excesso interferem em medidas por ICP-MS.

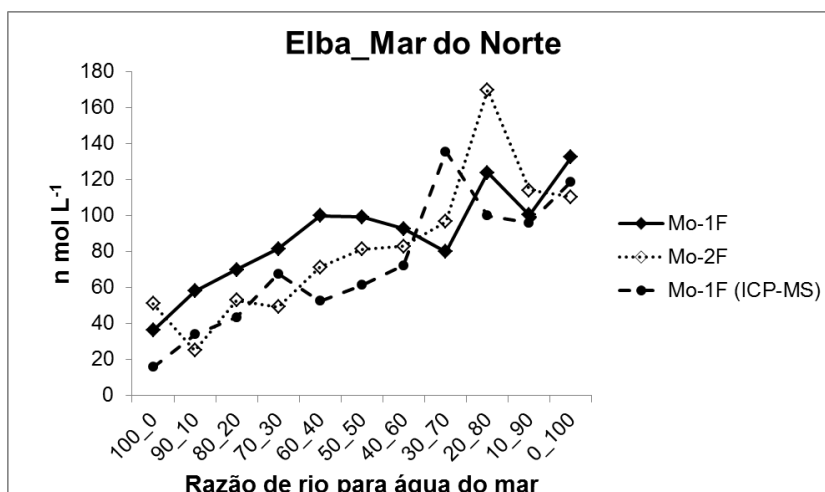


Figura 44 - Distribuição de Mo(VI) dissolvido ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ) em águas superficiais com aumento de salinidade, durante mistura em laboratório de água do rio Elba com água do Mar do Norte. 1F: amostras filtradas uma vez (após mistura); 2F: amostras filtradas duas vezes (rio e após a mistura); NF: amostra não-filtrada (extremidades, *endmembers* rio e água do mar). Ácido mandélico  $4,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; clorato de sódio  $4,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -0,1 \text{ v}$ ,  $t_d = 1 \text{ s}$ ,  $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$ .

#### 5.13.4 Comportamento do vanádio durante a mistura estuarina

Vanádio nos experimentos do Reno e Elba (uma e duas vezes filtrado) mostrou um comportamento quase conservativo durante a mistura (Figuras 45 e 47). Isto se deve ao fato de que espécies de vanadato, os quais são oxiácidos, assim como Mo, são relativamente não-reativos com cátions, ligantes orgânico e substâncias particuladas naturais. Contudo, diminuição de V na razão de mistura 50 : 50 nos sistemas do Reno e do Elba sugerem que, durante o enriquecimento de Ti e Zr, V sofre adsorção e remoção da solução, assim como discutido para Mo (Figuras 45 e 47, V-1F). Isto poderia ser o caso, se  $V^{5+}$  fosse reduzido a  $V^{4+}$ , o qual é adsorvido mais fortemente em águas naturais (WEHRLI & STUMM, 1989; EMERSON & HUESTED, 1991). Contudo, uma vez que condições redox não foram esperadas em nossos experimentos, assume-se que o efeito observado é, novamente, relacionado à mudanças nas cargas superficiais de partículas.

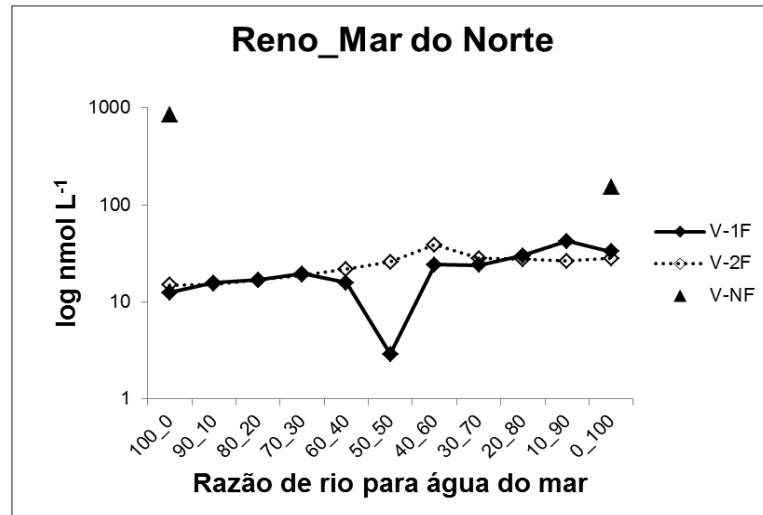


Figura 45 - Distribuição de V(V) dissolvido ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ) em águas superficiais com aumento de salinidade, durante mistura em laboratório de água do rio Reno com água do Mar do Norte. 1F: amostras filtradas uma vez (após mistura); 2F: amostras filtradas duas vezes (rio e após a mistura); NF: amostra não-filtrada (extremidades, *endmembers* rio e água do mar). Cupferron  $3,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , ácido oxálico  $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , 1,3-difenilguanidina  $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -0,2 \text{ V}$ ,  $t_d = 20 \text{ s}$ ,  $v = 0,06 \text{ V s}^{-1}$ .

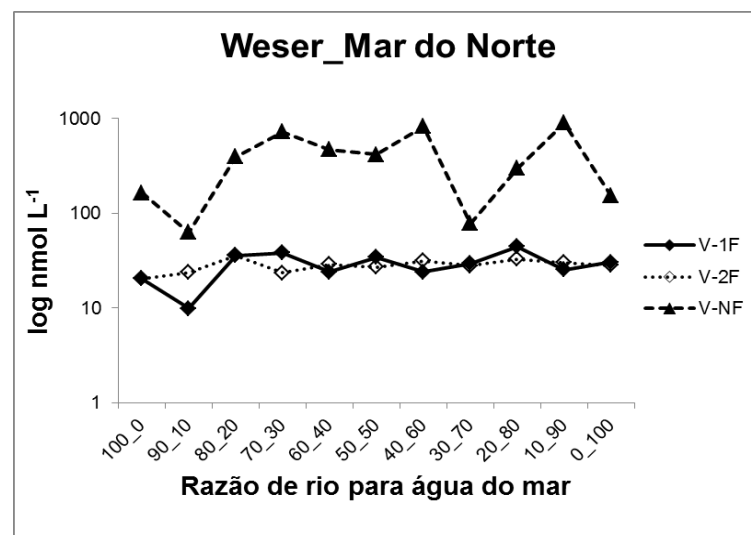


Figura 46 - Distribuição de V(V) dissolvido ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ) em águas superficiais com aumento de salinidade, durante mistura em laboratório de água do rio Weser com água do Mar do Norte. 1F: amostras filtradas uma vez (após mistura); 2F: amostras filtradas duas vezes (rio e após a mistura); NF: amostra não-filtrada (extremidades, *endmembers* rio e água do mar). Cupferron  $3,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , ácido oxálico  $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , 1,3-difenilguanidina  $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -0,2 \text{ V}$ ,  $t_d = 20 \text{ s}$ ,  $v = 0,06 \text{ V s}^{-1}$ .

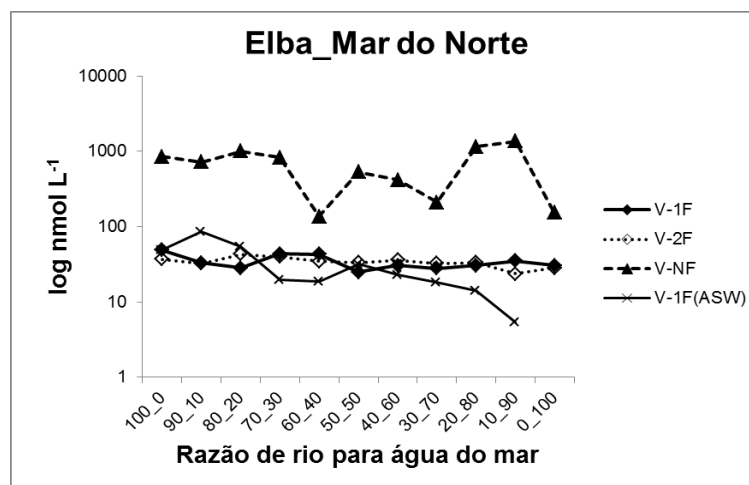


Figura 47 - Distribuição de V(V) dissolvido ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ) em águas superficiais com aumento de salinidade, durante mistura em laboratório de água do rio Elba com água do Mar do Norte. 1F: amostras filtradas uma vez (após mistura); 2F: amostras filtradas duas vezes (rio e após a mistura); NF: amostra não-filtrada (extremidades, *endmembers* rio e água do mar). Cupferron  $3,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , ácido oxálico  $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , 1,3-difenilguanidina  $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .  $E_d = -0,2 \text{ V}$ ,  $t_d = 20 \text{ s}$ ,  $v = 0,06 \text{ V s}^{-1}$ .

No sistema Weser, V mostrou um comportamento não conservativo (Figura 46), o qual é muito similar ao do Ti no mesmo rio filtrado duas vezes, embora as intensidades dos picos de concentração para V são menos intensas (Figura 36, Ti-2F). Há um enriquecimento inicial na razão 90 : 10, que pode ser devido à dessorção de partículas coloidais do rio, seguido de um decréscimo agudo. O segundo enriquecimento discreto, ocorre na razão de mistura 50 : 50.

## 6. CONCLUSÕES

Entre as diferentes soluções de ligantes testados para determinar Zr(IV), V(V), Ti(IV) e Mo(VI) em águas naturais, as mais adequadas envolveram o uso de cupferron  $3,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , ácido oxálico  $2,1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e 1,3-difenilguanidina  $1,8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  (solução/mistura COD) em pH tamponado 4,8 para a determinação de Zr(IV) e, sequencialmente, V(V), na mesma solução sem a necessidade de adição de mais reagente. Para a determinação de Ti(IV) e Mo(VI), nesta ordem, em

sequência, foi usado solução tamponada em pH 3,3, contendo ácido mandélico  $4,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e clorato de sódio  $4,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Para a determinação de Nb(V) e Ta(V) foram encontrados as melhores composições de ligantes que envolveram vermelho de alizarina  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  em pH 4,6 (para nióbio) e ácido gálico  $2,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  em pH 5 e solução de formazon em pH 4,3 (para tântalo), embora para estas duas últimas espécies, não houve aplicabilidade em amostras reais, ou seja, os limites de detecção ficaram abaixo de suas concentrações naturais. Não se encontrou ligantes apropriado para determinar Hf(IV) sem a interferência potencial de Zr(IV).

A interferência da matéria orgânica para todos os métodos foi suprimida pela etapa de digestão ultravioleta da amostra durante 4 horas a  $89^\circ\text{C}$ , anteriormente as determinações voltamétricas. A interferência potencial de algumas espécies inorgânicas também foi estudada e, após a otimização dos métodos individuais, nenhuma espécie interferiu nas medidas de Zr(IV), V(V), Ti(IV) e Mo(VI) em amostras de águas naturais pelos métodos voltamétricos descritos. Atenção especial foi dedicada ao Hf(IV), cujo sinal apareceu no mesmo potencial de pico do Zr(IV) utilizando a mistura COD. No entanto a concentração de Hf(IV) em águas naturais é, pelo menos, 100 vezes menor que a de Zr(IV) e além, do mais, o sinal para Hf(IV)-COD é menos intenso que para Zr(IV)-COD.

Verificou-se que os métodos otimizados puderam ser usados em águas naturais com diferentes salinidades para detectar e quantificar quantidades dissolvidas bastante baixas das quatro espécies, independentemente da força-iônica ou salinidade da amostra, uma vez que o simples tratamento das amostras converteu as diferentes soluções em meios similares, já que os tampões de pH também funcionaram como tampões de força-iônica.

Os métodos voltamétricos se mostraram alternativas rápidas, simples e adequadas para ajudar geoquímicos a entender processos geoquímicos envolvendo Zr(IV), V(V), Ti(IV) e Mo(VI) e poderiam substituir métodos usuais, os quais são de certa forma laboriosos, demorados e suscetíveis a contaminações externas.

Os experimentos de mistura estuarina dos rios Elba, Weser e Reno mostraram resultados interessantes. Diferentes salinidades mostraram diferentes concentrações para Zr(IV), V(V), Ti(IV) e Mo(VI) nas frações filtradas uma e duas vezes, mostrando a importância de material particulado e coloidal nas concentrações dissolvidas de Zr(IV) e Ti(IV) e seus diferentes comportamentos frente à elas em

diferentes salinidades. Já V(V) e Mo(VI) mostraram comportamento preferencialmente conservativo ao longo de estuários, não sofrendo tanta influência relativa do material particulado e coloidal, embora, principalmente para V(V), foram observadas certas distribuições em determinadas forças-iônicas, que poderiam sofrer influência, até certo grau, deste material.

## 7. REFERÊNCIAS

ABBASI, S.; KHANI, H.; SAHRAEI, R. A highly sensitive adsorptive stripping voltammetric method for simultaneous determination of lead and vanadium in foodstuffs. **Food Anal. Methods**, v. 5, p. 272, 2011.

ABU ZUHRI, A. Z.; VOELTER, W. Applications of adsorptive stripping voltammetry for the trace analysis metals, pharmaceuticals and biomolecules. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v. 360, p. 1, 1998.

ACHERBERG, 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.

ACHERBERG et al. Speciation and cycling of trace metals in Esthwaite Water: A productive English lake with seasonal deep-water anoxia. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 61, p. 5233, 1997.

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

AJA, S. U.; WOOD, S. A.; WILLIAMS-JONES, A. E. The aqueous geochemistry of Zr and the solubility of some Zr-bearing Minerals. **Appl. Geochem.**, v. 10, p. 603, 1995.

ALGEO, T. J.; TRIBOVILLARD, N. Environmental analysis of paleoceanographic systems based on molybdenum–uranium covariation. **Chem. Geol.**, v. 268, p. 211, 2009.

ANBAR, A. D. Molybdenum stable isotopes: Observations, interpretations and directions. **Rev. Min. Geochem.**, v. 55, p. 429, 2004.

ANDRES, D. M. M. Trace elements signatures in large Brazilian rivers. **BSc Thesis Earth and Space Sciences**, Jacobs University Bremen, 2011.

BAES, C. F.; MESMER, R. E. **The hydrolysis of cations**, Wiley New York, 1976.

BAOXIAN, Y.; SHUXUN, Y. Adsorptive-catalytic stripping voltammetry for determination of ultratrace titanium. **Talanta**, v. 41, p. 537, 1994.



BAU, M.; ALEXANDER, B. W. Distribution of high field strength elements (Y, Zr, REE, Hf, Ta, Th, U) in adjacent magnetite and chert bands and in reference standards FeR-3 and FeR-4 from the Temagami iron-formation, Canada, and the redox level of the Neoproterozoic ocean. **Precambrian Res.**, v. 174, p. 337, 2009.

BAU, M. et al. Comparison of the partitioning behaviours of yttrium, rare-earth elements, and titanium between hydrogenetic marine ferromanganese crusts and seawater. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 60, p. 1709, 1996.

BECK, M. et al. Trace metal geochemistry of organic carbon-rich watercourses draining the NW German coast. **Estuar. Coast. Shelf Sci.**, v. 104-105, p. 66, 2012.

BOSWELL, S. M., ELDERFIELD, H. The determination of zirconium and hafnium in natural waters by isotope dilution mass spectrometry. **Mar. Chem.**, v. 25, p. 197, 1988.

BRAUN, J. J., et al. Present weathering rates in a humid tropical watershed: Nsimi, South Cameroon. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 69, p. 357, 2005.

BYRNE, R. H. Inorganic speciation of dissolved elements in seawater: the influence of pH on concentration ratios. **Geochem. Trans.**, v. 3(2), p.11, 2002.

CABANISS, S. E. Titrator: An interactive program for aquatic equilibrium calculations, **Environ. Sci. Technol.**, v. 21 , p. 209, 1987.

CARVALHO, L. M.; DO NASCIMENTO, P. C.; BOHRER, D. Especificação analítica de compostos de arsênio empregando métodos voltamétricos e polarográficos: uma revisão comparativa de suas principais vantagens e aplicações. **Quím. Nova**, v. 27, p. 261, 2004.

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

COLLIER, R. W. Particulate and dissolved vanadium in the North Pacific Ocean. **Nature**, v. 309, p. 441, 1984.

COLLIER, R.W. Molybdenum in the Northeast Pacific Ocean. **Limnol. Oceanogr.**, v. 30(6), p.1351,1985.

COMBER, S.; GARDNER, M. Chromium redox speciation in natural waters. **J. Environ. Monit.** v. 5, p. 410, 2003.

CROOT, P. L. Rapid Determination of Picomolar Titanium in Seawater with Catalytic Cathodic Stripping Voltammetry. **Anal. Chem.**, v. 83, p. 6395, 2011.

DENG, P.-H. et al. Trace determination of vanadium(V) using anodic adsorptive voltammetry at a glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotubes. **Microchim Acta**, v. 165, p. 211, 2009.

DOMÉNECH-CARBÓ, A.; MOYA-MORENO; M.; DOMÉNECH-CARBÓ, M. T. Standard addition method applied to solid-state stripping voltammetry: determination of zirconium in minerals and ceramic materials. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 380, p. 146, 2004.

DUINKER, J.; NOLTING, R. Mixing, removal and mobilization of trace metals in the Rhine estuary. **Neth. J. Sea Res.**, v. 12(2), p.205, 1978.

ELDERFIELD, H. **The oceans and marine geochemistry**, v. 6, Elsevier, Pergamon, 2006.

EL HEFNAWEY, G. B et al. Voltammetric behavior and quantification of the sedative-hypnotic drug chlordiazepoxide in bulk form, pharmaceutical formulation and human serum at a mercury electrode. **J. Pharm. Biom. Anal**, v. 34, p. 75, 2004.

EMERSON, S. R., HUESTED, S. S. Ocean anoxia and the concentrations of molybdenum and vanadium in seawater. **Mar. Chem.**, v. 34, p. 177, 1991.

ENSAFI, A. A.; KHALOO, S. S. Determination of traces molybdenum by catalytic adsorptive stripping voltammetry. **Talanta**, v. 65 p. 781, 2005.

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.

FIRDAUS, M. L. Preconcentration of Zr, Hf, Nb, Ta and W in seawater using solid-phase extraction on TSK-8-hydroxyquinoline resin and determination by inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Anal. Chim. Acta**, v. 583, p. 296, 2007.

FIRDAUS, M.L. et al. Dissolved and labile particulate Zr, Hf, Nb, Ta., Mo and W in the Western North Pacific Ocean. **J. Oceanogr.**, v. 64, p. 247, 2008.

FIRDAUS, M. L.; MINAMI, T.; NORISUYE, K.; SOHRIN, Y. Strong elemental fractionation of Zr–Hf and Nb–Ta across the Pacific Ocean. **Nature Geosci.**, v. 4, p. 227, 2011.

FRANK, M. Radiogenic isotopes: tracers of past ocean circulation and erosional input. **Reviews of Geophysics**, v. 40, p. 1, 2002.

FRANK, M. et al. Hafnium and Neodymium isotopes in surface waters of the eastern Atlantic Ocean: Implications for sources and inputs of trace metals to the ocean. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 74, p. 540, 2010.

FRANK, M. Geochemical proxies of ocean circulation and weathering inputs: Radiogenic isotops of Nd, Pb, Sr, Hf, and Os. **Earth Environ. Sci.**, v. 14, 2011.

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

GAWRYŚ, M.; GOLIMOWSKI, J. Analytical control of silica glass production. Voltammetric determination of titanium and iron in raw materials and silica glass samples. **Fresenius. J. Anal. Chem.**, v. 367, p. 763, 2000.

GAWRYŚ, M.; GOLIMOWSKI, J. Sensitive and very selective determination of titanium by adsorptive-catalytic stripping voltammetry with methylthymol blue, xylenol orange and calcein. **Anal. Chim. Acta**, v. 427, p. 55, 2001.

GOBEIL, C.; RONDEAU, B.; BEAUDIN, L. Contribution of municipal effluents t o metal fluxes in the St. Lawrence River. **Environ. Sci. Technol.**, v. 39, p. 456, 2005.

GODFREY, L. V.; FIELD, M. P.; SHERRELL, R. M. Estuarine distributions of Zr, Hf, and Ag in the Hudson River and the implications for their continental and anthropogenic sources to seawater. **Gechem. Geophys. Geosys.**, v.9, 2008, doi: 10.1029/2008GC002123.

GODFREY, L. V.; WHITE, W. M.; SALTERS, V. J. M. Dissolved zirconium and hafnium distributions across a shelf break in the northeastern Atlantic Ocean. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 60, p. 3995, 1996.

GOLDBERG, S.; FORSTER, H. Factors affecting molybdenum adsorption by soils and minerals. **Soil Sci.**, v. 163, p. 109, 1998.

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

GRAHAM et al. Polarographic determination of zirconium. **Can. J. Chem.**, v. 30, p. 1069, 1952.

GREENWAY, G. M.; WOLFBAUER, G. On-line determination of vanadium by adsorptive stripping Voltammetry. **Anal. Chim. Acta**, v. 312, p. 15, 1995.

HEAD, P.; BURTON, J. Molybdenum in some ocean and estuarine waters. **J. Mar. Biol. Assoc. UK**, v. 50, p. 439, 1970.

HENZE, G. **Polarographie und Voltammetrie – Grundlagen und analytische Praxis**, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 2001.

HUA-LI, Y.; YOU-HUA, H.. Polarographic determination of traces of zirconium in ores by use of complex-forming compounds adsorbable at the dropping mercury electrode. **Talanta**, v. 31, p. 638, 1984.

JEANDEL, C.; CAISSO, M.; MINSTER, J. F. Vanadium behavior in the global ocean and in Mediterranean Sea. **Mar. Chem.**, v. 21, p. 51, 1987.

JOCHUM, K. P.; SEUFERT, H. M.; SPETTEL, B.; PALME, H. The solar abundances of Nb, Ta and Y and the relative abundances of refractory elements in differentiated planetary bodies. **Geochim. Cosmochim. Acta**. v. 50, p. 1173, 1986.

JUGADE, R.; JOSHI, A. P. Trace Determination of Mo(VI) by Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry, **Acta Chim. Slov.**, v. 52, p. 145, 2005.

JU-NAN, L. et al. Carbon paste electrode for trace zirconium( IV) determination by adsorption voltammetry. **Analyst**, v. 126, p. 2032, 2001

KHAN, S. H.; VAN DEN BERG, C. M. G. The Determination of Molybdenum in Estuarine Waters Using Cathodic Stripping Voltammetry. **Mar. Chem.**, v. 27, p. 31, 1989.

KOLTHOFF, I. M.; LINGANE, J. **Polarography**, Interscience Publishers, New York, v. 2, p. 446, 1952.

KOSCHINSKY, A.; HEIN, J.R. Acquisition of elements from seawater by ferromanganese crusts: Solid phase associations and seawater speciation. **Mar. Geol.**, v. 198, p. 331, 2003.

LAUBENGAYER, A. W.; EATON, R. B. The Reducibility of Quadrivalent Zirconium. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 62, p. 2704, 1940.

LEAD, J. R. et al. Characterizing colloidal material in natural waters. **Aquatic Geochem.**, v. 3, p. 213, 1997.

LEVYTSKA, H.; BILYK, O.; DUBENSKA, L. Voltammetric Determination of Zr(IV) Based on Complexation Reaction with Azodyes. **Chem. Anal. (Warsaw)**, v. 51, p. 391, 2006.

LEVYTSKA, H.; ORSHULIAK, O. Voltammetric determination of hafnium with calconcarboxylic acid. **Talanta**, v. 71, p. 1441, 2007.

LI, Y.-H. Distribution patterns of the elements in the ocean: A synthesis. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 55, p. 3223, 1991.

LI, H.; VAN DEN BERG, C. Determination of titanium in seawater using adsorptive cathodic stripping voltammetry. **Anal. Chim. Acta**, 221, p. 269, 1989.

LI, J. et al. Adsorption voltammetry of the mix-polynuclear complex of zirconium–calcium–alizarin red S at a carbon paste electrode. **Anal. Chim. Acta**, v. 431, p. 81, 2001.

LI, Y; ZHAO, Q; HUANG, M. Adsorptive anodic stripping voltammetry of zirconium(IV)-alizarin red S complex at a carbon paste electrode. **Microchim Acta**, v. 157, p. 245, 2007.

LIU, S.; LI, J.; MAO, X. Stripping voltammetric determination of zirconium with complexing preconcentration of zirconium(IV) at a morin-modified carbon paste electrode. **Electroanalysis**, v.15, p. 1751, 2003.

LOCATELLI, C.,TORSI, G. Analytical procedures for the simultaneous voltammetric determination of heavy metals in meals. **Microchem. J.**, v. 75, p. 2330, 2003.

MAO, X. Trace determination of zirconium(IV) by anodic adsorptive voltammetry at a carbon paste electrode. **Chin. Chem. Letters**, v. 15, p. 1315, 2004.

MCKELVEY, B. A.; ORIAN, K. J. Dissolved zirconium in the north Pacific Ocean. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 57, p. 3801, 1993.

MCKELVEY, B. A., ORIAN, K. J. The determination of dissolved zirconium and hafnium from seawater using isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. **Mar. Chem.**, v. 60, p. 245, 1998.

MIDDELBURG, J. J. et al. Arsenic, antimony and vanadium in the North Atlantic Ocean. **Geochim. et Cosmochim. Acta**, v. 52, p. 2871, 1988.

MILLER, J. C.; MILLER, J. N.; **Statistics for Analytical Chemistry**, 4th ed.; Ellis-Howood: New York, 1994.

OPPO, D. W.; CURRY, W. B. Deep atlantic circulation during the last glacial maximum and deglaciation. **Nature Educ. Knowl.**, v. 3(10), p. 1, 2012.

ORIAN, K. J.; BOYLE; E. A.; BRULAND, K. W. Dissolved titanium in the open ocean. **Nature**, v. 348, p. 322, 1990.

ORSHULYAK, O. O; LEVITSKAYA, G. D. Voltammetric determination of zirconium using azo compounds. **J. Anal. Chem.**, v. 63, p. 271, 2008.

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.

PERRY, D. L. **Materials Synthesis and Characterization**. Plenum Press, New York, p. 151, 1997.

PETTKE, T. et al. Radiogenic Hf isotopic compositions of continental eolian dust from Asia, its variability and its implications for seawater Hf, Earth Planet. **Sci. Lett.**, v. 202, p.453, 2002. doi:10.1016/S0012-821X(02)00778-1.

POKROVSKY, O. S.; SCHOTT, J. Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia). **Chem. Geol.**, V. 190, P. 141, 2002.

POKROVSKY, O. S.; SCHOTT, J.; DUPRÉ, B. Trace element fractionation and transport in boreal rivers and soil porewaters of permafrost-dominated basaltic terrain in Central Siberia. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 70, p. 3239, 2006. doi:10.1016/j.gca.2006.04.008.

RAO, K. S.; PALRECHA, M. M.; DHANESHWAR, R. G. Determination of trace vanadium in various waters by differential pulse adsorptive stripping voltammetry. **Electroanalysis**, v. 9, p. 804, 1997.

SANDER, S. Simultaneous adsorptive stripping voltammetric determination of molybdenum(VI), uranium(VI), vanadium(V), and antimony(III). **Anal. Chim. Acta**, v. 394, p. 81, 1999.

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

SANDER, S.; KOSCHINSKY, A.; HALBACH, P. Redox speciation of chromium in the oceanic water column of the Lesser Antilles and offshore Otago Peninsula, New Zealand. **Marine and Freshwater Research**, v. 54, p. 745, 2003

SANDER, S.; NAVRÁTIL, T.; NOVOTNY, 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, p. 1513, 2003.

SCHMIDT, K. "Temporal and spatial variability in the geochemistry of hydrothermal fluids and hydrothermal ferromanganese deposits at the Mid-Atlantic Ridge". **PhD-Thesis**, 2010.

SCHMIDT, K. et al. Fractionation of Zr/Hf and Nb/Ta in aqueous systems - The role of marine Fe-Mn oxides. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 72, p. A834, 2008.

SCHNEIDER, A. B. et al. Determination of the natural dissolved concentration of zirconium in seawater by adsorptive stripping voltammetry. **Electroanalysis**, v. 25, p. 1628, 2013.

SCHOLZ, F. **Electroanalytical Methods – Guide to Experiments and Applications**, Springer-Verlag Berlin/Heidelberg, 2005.

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, p.540, 1996.

SHOLKOVITZ, E. R. Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 40, p. 831, 1976.

SHOLKOVITZ, E. R. The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during estuarine mixing. **Earth Planet. Sci. Lett.**, v. 41, p. 77, 1978.

SHOLKOVITZ, E.; ELDERFIELD, H. Cycling of dissolved rare earth elements in Chesapeake Bay. **Global Biogeochem. Cycles**, v. 2, p. 157, 1988.

SKRABAL, S. A.; ULLMAN, W. J.; LUTHER III, G. W. Estuarine distributions of dissolved titanium. **Mar. Chem.**, v. 37, p. 83, 1992.

SKRABAL, S. A. Dissolved and particulate titanium in the Delaware Estuary, USA: comparisons with iron and implications for its flux to the ocean. **Changes in Fluxes in Estuaries: Implications from Science to Management**, Olsen and Olsen, Fredensborg, p. 85, 1994.

SKRABAL, S. A. Distributions of dissolved titanium in Chesapeake Bay and the Amazon River Estuary. **Geochim. et Cosmochim. Acta**, v. 59, p. 2449, 1995.

SKRABAL, S. A. Dissolved titanium distributions in the Mid-Atlantic Bight. **Mar. Chem.**, v. 102, p. 218, 2006.

SOHRIN, Y. et al. Tungsten in north pacific waters. **Mar. Chem.**, v. 22, p. 95, 1987.

SOHRIN, Y.; FUJISHIMA, Y.;UEDA, K. Dissolved niobium and tantalum in the North Pacific. **Geophys. Res. Lett.**, v. 25, p. 999, 1998.

SOHRIN, Y.; MATSUI M.; NAKAYAMA, E. Contrasting behavior of tungsten and molybdenum in the Okinawa Trough, the East China Sea and the Yellow Sea. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 63, p. 3457, 1999.



TOSIANI, T. et al. Major and trace elements in river-borne materials from the Cuyunibas in (southern Venezuela): Evidence for organo-colloidal control on the dissolved load and element redistribution between the suspended and dissolved load. **Chem. Geol.**, v. 211, p. 305, 2004.

TRIBOVILLARD, N. et al. Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. **Chem. Geol.**, v. 232, p. 12, 2006.

TURNER, D. R.; WHITFIELD, M.; DICKSON, A. G. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 15°C and 1 atm pressure. **Geochimica et Cosmochim. Acta**, v. 45, p. 855, 1981.

VAN DEN BERG, C. M. **Chemical Oceanography**, Academic Press, London, England, p. 198, 1988.

VAN DEN BERG, C. M. G.; HUANG, Z. Q. Direct electrochemical determination of dissolved vanadium in seawater by cathodic stripping voltammetry with the hanging mercury drop electrode. **Anal. Chem.**, v. 56, p. 2383, 1984.

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

VIERS, J. et al. Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi - Zoetele site, Cameroon): Comparison between organic - poor and organic - rich waters. **Chem. Geol.**, v. 140, p. 181, 1997.

VUKOMANOVIC, D. V.; VANLOON, G. W. Voltammetric determination of vanadium with adsorptive preconcentration of the pyrocatechol violet complex. **Talanta**, v. 41, p. 387, 1994.

YOKOI, K.; VAN DEN BERG, C. Determination of titanium in seawater using catalytic cathodic stripping voltammetry. **Anal. Chim. Acta**, v. 245, p. 167, 1991.

YOKOI, K., & VAN DEN BERG, C. Simultaneous determination of titanium and molybdenum in natural waters by catalytic cathodic stripping voltammetry. **Anal. Chim. Acta**, v. 257, p. 293, 1992.

WANG, J.; TUZHI, P.; VARUGHESE, K. Adsorptive preconcentration for voltammetric measurements of trace levels of zirconium. **Talanta**, v. 34, p. 561, 1987.

WANG, J.; TIAN, B.; LU, J. Adsorptive-catalytic stripping measurements of ultratrace vanadium in the presence of cupferron and bromate. **Talanta**, v. 39, p. 1273, 1992.

WANG, D.; ALLER, R. C.; SAÑUDO-WILHELMY, S. A. A new method for the quantification of different redox-species of molybdenum (V and VI) in seawater. **Mar. Chem.**, v. 113, p. 250, 2009.

WANG, J. et al. Catalytic adsorptive stripping voltammetric measurements of trace vanadium at bismuth film electrodes. **Talanta**, v. 69, p. 914, 2006.

WEHRLI, B.; STUMM, W. Vanadyl in natural waters: Adsorption and hydrolysis promote oxygenation. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 53, p. 69, 1989.

WHITFIELD, M.; TURNER, D. R. **The role of particles in regulating the composition of seawater. in: Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the Particle-Water Interface.** John Wiley and Sons, New York., p 457-493, 1987.

WUTTIG, K. "Electrochemical and spectrochemical investigations into the determination of Niobium and Zirconium complexes in seawater". **Diploma Thesis.** November 2008.

ZHAO, X.; JIN, W.; WANG, X. Determination of trace titanium in K&PO, by differential pulse adsorption voltammetry. **Anal. Chim. Acta**, v. 306, p. 225, 1995.

## Anexo A – Folha de rosto de artigo publicado durante o doutorado.

Full Paper

ELECTROANALYSIS

**Determination of the Natural Dissolved Concentration of Zirconium in Seawater by Adsorptive Stripping Voltammetry***Alexandre B. Schneider,<sup>a</sup> Paulo C. Nascimento,<sup>a\*</sup> Denise Bohrer,<sup>a</sup> Leandro M. de Carvalho,<sup>a</sup> Ananda Guarda,<sup>a</sup> Daiane Dias,<sup>a</sup> Andrea Koschinsky<sup>b</sup>*<sup>a</sup> Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria, C.P. 5051, 97105-970 Santa Maria – RS, Brazil  
tel/fax +555532208870<sup>b</sup> Earth & Space Sciences Program, School of Engineering and Science, Jacobs University Bremen, P. O. Box 750581, D-28725 Bremen, Germany

\*e-mail: pcn1954@gmail.com

Received: February 27, 2013

Accepted: April 18, 2013

Published online: May 29, 2013

**Abstract**

A voltammetric method was developed for zirconium determination as Zr(IV)-cupferron-oxalate-diphenylguanidine complex based on adsorptive accumulation at the HMDE ( $E_{\text{peak}} = -0.95$  V). The supporting electrolyte was a mixture of acetate/acetic acid (pH 4.6) and ammonium acetate (pH 5.7) solutions.  $E_{\text{ads}} = -0.6$  V (vs. Ag/AgCl),  $t_{\text{ads}} = 400$  s,  $10 \text{ mVs}^{-1}$  scan rate, and DP mode were the main parameters. The linear range was  $0.033$  to  $3.3 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ , and the  $LOD$  and  $LOQ$  ( $t_{\text{ads}} = 400$  s) were  $0.77$  and  $1.6 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$ , respectively. The method was adequate for seawater samples, although not sufficiently sensitive for surface waters.

**Keywords:** Voltammetry, Zirconium, Seawater

DOI: 10.1002/elan.201300103

Fonte: Electroanalysis 2013, v. 23, No. 7, 1628 – 1634.

**Apêndice A - Locais e profundidades amostradas no oceano Atlântico durante a expedição ANT XXVIII/5 com o navio Polarstern.**

<b>Sítio de de amostragem</b>	<b>Coordenadas</b>	<b>Profundidades amostradas(m)</b>
PS79/298	45° 05.64' S 58° 09.73' W	10, 20, 40, 60, 100, 200, 500, 1000, 1500, 2000, 2500
PS79/304	30° 59.97' S 38° 59.63' W	10, 20, 40, 70, 100, 200, 350, 500, 900, 1250, 1500, 2200, 3300, 3500, 4100
PS79/306	25° 59.95' S 39° 00.07' W	10, 20, 40, 60, 100, 150, 200, 500, 900, 1250, 1850, 2500, 3300, 3600, 4000
PS79/308	21° 13.82' S 35° 24.24' W	10, 20, 60, 800, 2000, 2500, 4000
PS79/310	18° 39.95' S 33° 43.50' W	10, 20, 40, 60, 100, 200, 350, 500, 800, 900, 1300, 1500, 2200, 2500, 3000, 3500, 4000, 4280
PS79/314	05° 05.90' S 26° 38.57' W	10, 20, 60, 95, 140, 200, 350, 500, 800, 1500, 2000, 2500, 3000, 4000, 4500, 5000, 5642
PS79/318	09° 24.32' N 22° 46.28' W	20, 50, 100, 200, 400, 600, 800, 1250, 1600, 2500, 3000, 3500, 4000
PS79/319	12° 35.29' N 22° 11.61' W	20, 28, 50, 100, 200, 400, 600, 800, 1300, 1600, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000
PS79/322	24° 23.84' N 19° 51.98' W	20, 30, 60, 120, 200, 400, 600, 900, 1150, 1500, 2000, 2500, 3000, 3600
PS79/328	38° 44.83' N 12° 36.57' W	20, 44, 80, 120, 200, 351, 500, 901, 1201, 1600, 2000, 2500, 3000, 3500, 4000