

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

**DETERMINAÇÃO SEQUENCIAL DE CROMO, TÁLIO,
CÁDMIO, CHUMBO, COBRE E ANTIMÔNIO EM
CONCENTRADO POLIELETROLÍTICO PARA
HEMODIÁLISE POR VOLTAMETRIA DE
REDISSOLUÇÃO ATRAVÉS DE UM GRADIENTE DE
pH**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Alexandre Batista Schneider

**Santa Maria, RS, Brasil
2010**

**DETERMINAÇÃO SEQUENCIAL DE CROMO, TÁLIO,
CÁDMIO, CHUMBO, COBRE E ANTIMÔNIO EM
CONCENTRADO POLIELETROLÍTICO PARA HEMODIÁLISE
POR VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ATRAVÉS DE UM
GRADIENTE DE pH**

por

Alexandre Batista Schneider

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química,
Área de Concentração em Química Analítica, da Universidade Federal
de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do
grau de **Mestre em Química**.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento

Santa Maria, RS, Brasil

2010

Dedico

*“À 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.*

*À meus amigos, que estiveram a meu
lado durante todo o decorrer de minha vida.*

*À Deus pela renovação constante da fé
em meu trabalho, em minha religião,
em mim mesmo e no próximo.”*

AGRADECIMENTOS

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

À Prof^a. Dr^a. 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^a. Dr^a. Andrea Koschinsky pela participação em minha qualificação e por ter me aceitado como seu orientando junto a sua instituição.

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

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

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

Aos meus queridos amigos: Germano Schneider, Vânia Copetti, Thiago Barth, Vanessa Silveira Fortes, Felipe Schneider, Lara Welter, Cássio Ferst Bard, Maurício Pimentel, Marcelo Pimentel, Fábio Seibert, André Welter Bastos, Laisa Ferst Bard, Daniel Welter Bastos, Helena Kober, Luciano Antonelli Becker, Bruna Welter Bastos, Jonatas Catellan, Moacir Hass Spohr, José Lucas Friedrich Batista, Luísa Welter Bastos, Henrique Welter, Rogério Venck, Vanderlei Nyari, Jonas Catellan, e Bárbara Andreta por todos os momentos divertidos e descontraídos que passamos.

Aos colegas e amigos: Simone Noremberg, Marlei Veiga, Cristiane Luisa Jost, Daiane Dias, Denise Bertagnolli, Carine Ieggli, Raquel Stefanello, Cláudia Wollmann Carvalho, Sandra Ribeiro, Maurício Hilgemann, Cibele Mensch Canabarro, Luis Ferraz, Vanessa Mörschbacher, Josué Missel, Luciana A. Gobo, Fabiane Stringhini e Lucas Soares pela amizade e proveitosos conselhos durante meu trabalho.

À Prof^a. Teruco A. Spengler pelo ensino e aperfeiçoamento do idioma alemão.

À Deus...

À CAPES pelo suporte financeiro.

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Química
Universidade Federal de Santa Maria

DETERMINAÇÃO SEQUENCIAL DE CROMO, TÁLIO, CÁDMIO, CHUMBO, COBRE E ANTIMÔNIO EM CONCENTRADO POLIELETROLÍTICO PARA HEMODIÁLISE POR VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ATRAVÉS DE UM GRADIENTE DE pH

AUTOR: Alexandre Batista Schneider

ORIENTADOR: Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento

Local e Data da Defesa: Santa Maria, 5 de fevereiro de 2010.

A Determinação sequencial de cromo, tálio, cádmio, chumbo e cobre e antimônio em concentrado polieletrólítico para hemodiálise (CPHD) é descrita. Estes concentrados contêm uma concentração extremamente alta de íons cloreto (cerca de $3,8 \text{ mol L}^{-1}$), o que torna difícil a análise direta por muitas técnicas analíticas. As condições experimentais foram variadas a fim de aumentar a resolução de pico, seletividade e sensibilidade. O método é baseado no decréscimo gradual do pH da solução presente na célula voltamétrica, o que possibilitou a determinação sequencial dos analitos. Em pH 6 – 6,2, a determinação de Cr foi realizada com DTPA por voltametria catalítico-adsortiva de redissolução (CAdSV). Em seguida, o pH foi ajustado para $4,8 \pm 0,2$ para determinar Tl por voltametria de redissolução anódica (ASV). Neste pH, DTPA não é uma espécie interferente na determinação de Tl e, adicionalmente, ele mascara as principais espécies interferentes para tálio (chumbo e cádmio). Cádmio, chumbo e cobre foram determinados por ASV após ajuste do pH a $1,5 \pm 0,5$. Sob estas condições, estas três espécies são liberadas em solução a partir dos complexos com DTPA previamente formados, de modo que elas se comportam como espécies livres para reagir na superfície do HMDE. Diminuindo-se o pH da solução para < 0 com HCl, foi determinado antimônio por ASV. Nesta acidez e na presença de uma alta concentração de cloretos, Sb pode ser medido com uma alta sensibilidade. O método foi utilizado para a análise de amostras de CPHD comerciais e as concentrações encontradas dos analitos variaram de $< \text{LD}$ até $140 \mu\text{g L}^{-1}$.

Palavras-chave: determinação seqüencial, voltametria de redissolução, metais, concentrado polieletrólítico para hemodiálise.

ABSTRACT

Master's Degree Dissertation
Postgraduate Program in Chemistry
Universidade Federal de Santa Maria

SEQUENTIAL DETERMINATION OF CHROMIUM, THALLIUM, CADMIUM, LEAD, COPPER AND ANTIMONY IN SALINE HEMODIALYSIS CONCENTRATES BY STRIPPING VOLTAMMETRY USING ELECTROLYTE pH GRADIENT

AUTHOR: Alexandre Batista Schneider

ADVISOR: Prof. Dr. Paulo Cícero do Nascimento

Place and Date of the Presentation: Santa Maria, 5th. February 2010.

The sequential voltammetric determination of chromium, thallium, cadmium, lead, copper and antimony, present as contaminants in dialysate concentrates (CPHD), is presented herein. These concentrates contain a very high chloride concentration (ca. 3.8 mol L^{-1}), which makes difficult the direct analysis, without pretreatment, by many analytical techniques, like atomic absorption spectrometry and chromatography. The experimental conditions were varied in order to improve the peak resolution, selectively and sensitivity. The method is based on the gradual decrease on the pH of the solution present in the voltammetric cell, so that, the sequential determination of the analytes was possible. At pH 6 – 6.2, Cr determination was carried out with DTPA by catalytic adsorptive stripping voltammetry (CA_dSV). Afterwards, the pH was adjusted at 4.8 ± 0.2 to determine thallium by anodic stripping voltammetry (ASV). At this pH, DTPA is non interfering specie for Tl-determination and, additionally, it masks the main interfering species for thallium (lead and cadmium). Cadmium, lead and copper were assayed by ASV after setting the pH to 1.5 ± 0.5 . Under these conditions, DTPA releases these three metallic species from the previously built complexes, so that they behave as free species to react on the HMDE-surface. By setting with HCl the pH to values around zero antimony was assayed by ASV. At this acidity and in presence of high chloride concentrations antimony can be assayed with high sensitivity. The method was used for analysis of commercial samples of CPHDs and the found concentration varied from < LD until $140 \mu\text{g L}^{-1}$.

Keywords: sequential determination, stripping voltammetry, metal, dialysis concentrates.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Conteúdo salino médio em uma amostra de concentrado polieletrólítico de hemodiálise (fração ácida).....	19
TABELA 2 - Valores máximos permitidos para água tratada usada na preparação de solução para diálise.....	21
TABELA 3 – Funções de calibração para a quantificação de Cr, Tl, Cd, Pb, Cu e Sb em CPHD no método sequencial.....	73
TABELA 4 - Comparação entre os valores máximos permitidos pela legislação para água de hemodiálise e os correspondentes valores para o concentrado polieletrólítico de hemodiálise que seriam permitidos sem que os valores permitidos para água de hemodiálise fossem ultrapassados, após uma razão de diluição de 1 parte de CPHD fração ácida para 32,775 partes de água de hemodiálise.....	74
TABELA 5 - Ensaio de comparação entre espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e voltametria de redissolução com o método sequencial.....	81
TABELA 6 - Análise de amostras reais de CPHD de fração ácida e recuperações para Cr, Tl, Cd, Pb, Cu e Sb no método sequencial.....	84

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA).....	29
FIGURA 2 - Fluxograma do procedimento analítico do método sequencial.....	43
FIGURA 3 - Sequência voltamétrica com relação às etapas de pré-concentração, varredura dos potenciais e gradiente de pH.....	46
FIGURA 4 - Voltamogramas de Cr, Tl; Cd, Pb, Cu e Sb, no método voltamétrico seqüencial.....	48
FIGURA 5 – Sorção do DTPA no HMDE. Voltamogramas de DTPA com voltametria de corrente alternada (<i>Out-of-phase AC-voltammetry</i>).....	49
FIGURA 6 - Voltamogramas de corrente alternada (<i>out-of-phase AC voltammograms</i>) do DTPA em todos os pH e intervalos de potencial.....	51
FIGURA 7 - Dependência do sinal voltamétrico das duas espécies de cromo com o tempo.....	52
FIGURA 8 - Determinação de Tl em CPHD por ASV. Interferência de chumbo.....	57
FIGURA 9 - Determinação de tálio em CPHD por ASV após determinação de cromo com DTPA.....	59
FIGURA 10 - Influência do pH na corrente de pico de cádmio e de chumbo em CPHD.....	61
FIGURA 11 – Sobreposição parcial do sinal de oxidação de cádmio pelo sinal de redução do hidrogênio.....	62
FIGURA 12 – Sobreposição do sinal de oxidação de chumbo pelo sinal de redução do hidrogênio.....	62
FIGURA 13 - Voltamogramas para cádmio, chumbo e cobre, obtidos com a diminuição gradual do pH.....	63
FIGURA 14 – Deslocamentos dos potenciais de pico na análise de uma amostra de CPHD.....	64

FIGURA 15 – Efeito da quantidade de HCl adicionado sobre a corrente de pico de antimônio.....	67
FIGURA 16 – Deslocamento do potencial de pico e diminuição da corrente de pico de antimônio.....	68
FIGURA 17 – Quantificação de uma amostra real (comercial) de CPHD utilizando o método seqüencial com adição-padrão.....	71
FIGURA 18 – Verificação da linearidade para cromo no método sequencial.....	75
FIGURA 19 – Ensaio de recuperação de cromo em uma amostra de CPHD no método sequencial.....	77
FIGURA 20 – Ensaio de recuperação de tálio em uma amostra de CPHD no método sequencial.....	78
FIGURA 21 – Ensaio de recuperação de cádmio em uma amostra de CPHD no método sequencial.....	78
FIGURA 22 – Ensaio de recuperação de chumbo em uma amostra de CPHD no método sequencial.....	79
FIGURA 23 – Ensaio de recuperação de cobre em uma amostra de CPHD no método sequencial.....	79
FIGURA 24 – Ensaio de recuperação de antimônio em uma amostra de CPHD no método seqüencial.....	80
FIGURA 25 – Ensaio de comparação para Cr, Cd, Pb e Cu entre o método sequencial com voltametria de redissolução e espectrometria de absorção atômica com forno de grafite.....	82

LISTA DE EQUAÇÕES

(1) $I = \sum I_j = I_K + I_C + I_D + I_{ir}$	22
(2) $I_j = v^x f_j(E)$	23
(3) $H_3Y^{2-} \rightleftharpoons H^+ + H_2Y^{3-} - PK_3 = 4,3$	32
(4) $H_2Y^{3-} + Cr^{3+} \rightleftharpoons CrY^{2-} + 2H^+$	32
(5) $H_3Y^{2-} + Cr^{3+} \rightleftharpoons CrY^{2-} + 3H^+$	32
(6) $Tl^+ + e^- \rightleftharpoons Tl - 0,3363 V$	33
(7) $Tl^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Tl^+ - +1,25 V$	33
(8) $Tl(OH)_3 + 2e^- \rightleftharpoons TlOH + 2OH^- - 0,05 V$	33
(9) $Tl_2S + 2e^- \rightleftharpoons 2 Tl + S^{2-} - 0,90 V$	33
(10) $Sb(V) + 2e^- \rightleftharpoons Sb(III) + 3e^- \rightleftharpoons Sb(0)$	39
(11) $Sb(III) + 3e^- \rightleftharpoons Sb(0)$	39
(12) $Sb(0) \rightleftharpoons Sb(III) + 3e^-$	39
(13) $H_3Y^{2-} \rightleftharpoons H^+ + H_2Y^{3-} - PK_3 = 4,3$	49
(14) $H_2Y^{3-} + Cr^{3+} \rightleftharpoons CrY^{2-} + 2 H^+$	54
(15) $H_3Y^{2-} + Cr^{3+} \rightleftharpoons CrY^{2-} + 3 H^+$	54
(16) $Tl(I) + e^- \rightleftharpoons Tl^0(Hg)$	55
(17) $Tl(Hg) \rightleftharpoons Tl(I) + e^-$	55
(18) $Sb^{5+} + 2e^- \rightleftharpoons Sb^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Sb^0(Hg)$	68
(19) $Sb^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Sb^0(Hg)$	68
(20) $Sb^0(Hg) \rightleftharpoons Sb^{3+} + 3e^-$	68
(21) $3s/m$	70
(22) $10s/m$	70

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AAMI	Association for the Advancement of Medical Instrumentation
AC	Alternating Current (Corrente Alternada)
AdSV	Adsorptive Stripping Voltammetry (Voltametria Adsorptiva de Redissolução)
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASV	Anodic Stripping Voltammetry (Voltametria de Redissolução Anódica)
BiFE	Bismuth-Film Electrode (Eletrodo de filme de bismuto)
CAdSV	Catalytic Adsorptive Stripping Voltammetry (Voltametria Adsorptiva de Redissolução com ciclo Catalítico)
CPE	Carbon Paste Electrode (Eletrodo de Pasta de Carbono)
CPHD	Concentrado Polieletrólítico para Hemodiálise
CSV	Cathodic Stripping Voltammetry (Voltametria de Redissolução Catódica)
DME	Dropping Mercury Electrode (Eletrodo Gotejante de Mercúrio)
DP	Differential Pulse (Pulso Diferencial)
DTPA	Diethylenetriaminepentaacetic acid (Ácido dietilenotriaminopentaacético)
E_{amp}	Amplitude do potencial de pulso
E_d	Potencial de deposição(pré-concentração)
EDTA	Ethylenediaminetetraacetic acid (Ácido etilenodiaminotetraacético)
E_{pico}	Potencial de pico
ETAAS	Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry (Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica)
GCE	Glassy Carbon Electrode (Eletrodo Carbono Vítreo)

HEDTA	Hydroxyethylenediaminetriacetic acid (Ácido hidroxietilenodiaminotriacético)
HMDE	Hanging Mercury Drop Electrode (Eletrodo de Gota de Mercúrio pendente)
HUSM	Hospital Universitário de Santa Maria
I_p	Corrente de pico
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MME	Multi Mode Mercury Electrode
NIST	National Instituto of Standards and Technology
NTA	Nitrilotriacetic acid (Ácido nitriloacético)
SMDE	Static Mercury Drop Electrode (Eletrodo de Gota de Mercúrio Estática)
t_d	Tempo de deposição(pré-concentração)
TMFE	Thin Mercury Film Electrode (Eletrodo de Filme Fino de Mercúrio)
TTHA	Triethylene Tetramine Hexaacetic acid (Ácido trietilenotetraaminohexaacético)
v	Velocidade de varredura dos potenciais

LISTA DE APÊNDICES

- APÊNDICE A** – Gráfico de linearidade para Cromo
- APÊNDICE B** – Gráfico de linearidade para tálio
- APÊNDICE C** – Gráfico de linearidade para cádmio
- APÊNDICE D** – Gráfico de linearidade para chumbo
- APÊNDICE E** – Gráfico de Linearidade para cobre
- APÊNDICE F** – Gráfico de linearidade para antimônio
- APÊNDICE G** – Parâmetros utilizados para a determinação de cromo no método sequencial
- APÊNDICE H** – Parâmetros utilizados para a determinação de tálio no método sequencial
- APÊNDICE I** – Parâmetros utilizados para a determinação simultânea de cádmio, chumbo e cobre no método sequencial
- APÊNDICE J** – Parâmetros utilizados para a determinação de antimônio no método sequencial
- APÊNDICE K** – Parâmetros utilizados para medidas de cromo por espectrometria de absorção atômica com atomização com forno de grafite
- APÊNDICE L** - Parâmetros utilizados para medidas de cádmio por espectrometria de absorção atômica com atomização com forno de grafite
- APÊNDICE M** - Parâmetros utilizados para medidas de chumbo por espectrometria de absorção atômica com atomização com forno de grafite
- APÊNDICE N** - Parâmetros utilizados para medidas de cobre por espectrometria de absorção atômica com atomização com forno de grafite

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 Hemodiálise, dialisato, concentrado polieletrólítico para hemodiálise e intoxicações durante a diálise	18
2.2 Polarografia e Voltametria	21
2.2.1 Célula de medida.....	22
2.2.2 Princípio de medida.....	22
2.2.3 Métodos de redissolução.....	23
2.2.3.1 Voltametria de redissolução anódica (ASV).....	24
2.2.3.2 Voltametria adsortiva de redissolução (AdSV).....	26
2.3 Determinação voltamétrica seqüencial	28
2.4 Ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA)	28
2.5 Cromo	30
2.5.1 Determinação de cromo com DTPA por AdSV.....	30
2.6 Tálío	33
2.6.1 Determinação de tálío por ASV.....	35
2.7 Determinação de cádmio, chumbo e cobre por ASV	36
2.8 Antimônio	38
2.8.1 Determinação de antimônio por ASV.....	38
3. MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1 Instrumentação	40
3.2 Reagentes e soluções	40
3.3 Amostras reais	41
3.4 Procedimento analítico	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44

4.1 Otimização das condições instrumentais	44
4.2 Sorção do DTPA no eletrodo de gota de mercúrio pendente (HMDE)	48
4.3 Determinação de cromo por CAdSV	51
4.4 Determinação de tálio	54
4.4.1 DTPA como espécie mascarante na determinação de tálio.....	56
4.5 Determinação de cádmio, chumbo e cobre por ASV	60
4.6 Determinação de antimônio por ASV	65
4.6.1 Interferência do cobre na determinação de antimônio.....	69
4.7 Voltamogramas e quantificações	70
4.8 Interferências	76
4.9 Validação do método	76
4.10 Aplicação do método analítico	83
5 CONCLUSÕES	85
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	86
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	87
REFERÊNCIAS	88
APÊNDICES	96

1. INTRODUÇÃO

A ingestão de metais pesados de diversas fontes se relaciona, como se sabe, a diversas doenças. Estes problemas são agravados quando espécies metálicas indesejáveis são absorvidas por pacientes renais crônicos durante uma sessão de hemodiálise, já que eles não são capazes de eliminar estes contaminantes devido à sua inadequada função renal. Por isso, controles de qualidade rigorosos tornam-se necessários para o dialisato utilizado em uma sessão de hemodiálise, bem como para seus fluidos de partida, água ultra pura e concentrado polieletrólítico para hemodiálise (CPHD).

Os valores limites de contaminantes permitidos em água de hemodiálise são estabelecidos por órgãos nacionais e internacionais, como a AAMI (Association for the Advancement of Medical Instrumentation's) na resolução ANSI/AAMI RD 52 62 (recommended practices for dialysis water treatment system), ou a brasileira agência nacional de vigilância sanitária (ANVISA). Na maioria dos países os valores permitidos para espécies metálicas são bastante baixos. Em face disto, os valores máximos permitidos para cromo, tálio, cádmio, chumbo, cobre e antimônio são 14, 2, 1, 5 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente (ANVISA, 2004). No entanto, não há nenhuma lei específica para o controle de qualidade de concentrado polieletrólítico para hemodiálise (CPHD), apesar da conhecida contaminação de seus sais de partida por vários outros íons metálicos como cádmio, tálio e chumbo, os quais foram constatados por outros autores (BOHRER, 1999, NASCIMENTO, 2005). Isto não é tão surpreendente, uma vez que contaminação de sais como KCl e NaCl por metais pesados é conhecida. Os sais de KCl e NaCl classificados pela Merck como *Suprapur* contêm mais de 0,1 ppm de cádmio, chumbo e tálio e, para aqueles que são classificados como *AR grade*, aceita-se um conteúdo ainda maior (cerca de 0,001 %). Embora os principais problemas junto aos pacientes de hemodiálise se relacionam aos efeitos tóxicos do alumínio (D' HAESE, 1996; SAVORY, 1992; MALLINCKRODT, 1983; ALFREY, 1984), outros elementos-traço também podem ser perigosos.

As técnicas analíticas mais populares para a investigação de metais-traço, como por exemplo, espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS) falham ao determinar diretamente elementos-traço em tais

amostras salinas, ou porque os contaminantes metálicos se encontram em quantidades próximas aos limites de determinação da fonte de radiação de ETAAS, ou porque a exatidão em tais meios não é satisfatória (STOEPLER, 1999; SUBRAMANIAN, 1986), uma vez que a alta concentração de cloretos em CPHD afeta de forma negativa sua análise por AAS.. Devido a isto, estas amostras são frequentemente diluídas, embora isto prejudique a sensibilidade do método. Outros pré-tratamentos de amostra se referem a procedimentos de pré-concentração (*clean/up*) através de resinas de troca-iônica (BOHRER, 1999) e co-precipitação (SOYLAK, 1993; ELÇI, 1997).

Em relação aos métodos analíticos mais populares, medidas eletroquímicas são muito apropriadas para meios salinos e técnicas voltamétricas podem ser escolhidas, por causa de baixo custo, ótima seletividade e sensibilidade frente à possibilidade de se determinar espécies de forma simultânea e sequencial. Entre as técnicas voltamétricas, voltametria de redissolução é a mais sensível, ligada a baixos limites de detecção, notáveis propriedades multielementares e custos. A etapa de pré-concentração *in Situ* aumenta tanto a sensibilidade, que a melhora no limite de detecção fica em torno de um fator de $10^3 - 10^5$ em comparação com métodos voltamétricos diretos (HENZE, 2001).

Quando os eletrólitos que pertencem aos métodos individuais não interferem mutuamente, ou os analitos não apresentam seu sinal de pico junto aos mesmos potenciais, e ainda, as determinações anteriores não impedem as posteriores, deste modo, estas técnicas voltamétricas podem ser usadas para determinações sequenciais.

Em face disso, um novo método para a determinação sequencial de seis elementos, entre eles cromo, tálio, cádmio, chumbo, cobre e antimônio em concentrado polieletrólítico para hemodiálise com voltametria de redissolução com pulso diferencial e eletrodo de gota de mercúrio pendente (HMDE) foi proposto. Este método fornece um baixo limite de determinação aliado de boa exatidão e precisão, e uma excelente seletividade frente à coexistência de outras espécies iônicas, sem que seja necessária uma diluição prévia.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Hemodiálise, dialisato, concentrado polieletrólítico para hemodiálise e intoxicações durante a diálise.

Hemodiálise é a forma mais comum de tratamento para doenças renais de estágio final. Este tratamento remove toxinas urêmicas basicamente através de um equilíbrio entre o sangue e o dialisato através de uma membrana semipermeável. Os dialisatos são usados para manter o equilíbrio iônico no sangue dos pacientes, substâncias que se encontram em menor concentração no dialisato do que no sangue tendem a ser removidas por diálise.

O tratamento com hemodiálise tem sido realizado com sucesso desde meados dos anos 1900 (W. J. Kolff usou a primeira máquina de diálise em 1943) (VORBECK-MEISTER, 1999) para aumentar o tempo de sobrevivência dos pacientes. Para pacientes renais crônicos, a intoxicação através de hemodiálise pode agravar o problema uma vez que os pacientes não podem eliminar as toxinas devido à inadequada função renal.

Pacientes de hemodiálise são expostos a volumes muito altos de dialisato (maior que 300 L por semana). Portanto, até mesmo um mínimo nível de substâncias tóxicas na água poderia conduzir a um pequeno gradiente de concentração entre sangue e dialisato, o que poderia levar a uma relevante toxicidade clínica (TONELLI, 2009). Tonelli et al. (2009) publicaram um *review* onde relatam a possível existência dos metais aqui investigados, entre outros, em pacientes de hemodiálise. Segundo eles, pacientes de hemodiálise estariam sujeitos a ambos, à deficiência e à acumulação de elementos-traço, dependendo da dieta ingerida, da remoção por diálise, da composição da água de hemodiálise e da função renal residual. Tomando como exemplo o chumbo, níveis excessivos deste elemento no sangue e em outros tecidos são conhecidos por serem potencialmente danosos. Uma diminuição da função cognitiva (BLEECKER, 1997 apud TONELLI, 2009), diminuição da síntese de hemoglobina e hipertensão (NAWROT, 2002 apud TONELLI, 2009) são atribuídas à intoxicação por chumbo.

Soluções de hemodiálise (fluidos de hemodiálise, dialisatos) são preparadas primeiramente pela mistura na proporção de 1 parte do CPHD de fração ácida, que tem a composição média descrita na tabela 1, e de 1,225 parte do CPHD de fração básica, que corresponde a uma solução de bicarbonato de sódio 8,4 %. Esta mistura salina resultante é então diluída em 32,775 partes de água tratada para hemodiálise (purificada, geralmente, por osmose reversa. Esta última mistura resulta no fluido de hemodiálise final ou dialisato, que é preparado automaticamente pela própria máquina de hemodiálise, imediatamente antes de cada sessão.

Água de hemodiálise e CPHD são produzidos de acordo com estritas regulamentações para controle de qualidade para se evitar contaminação química e microbiológica. A presença de contaminantes na água tem que ser detectada e em concentrado salino deveria ser determinada antes de sessões de hemodiálise (MALLINCKRODT, 1983; D'HAESE, 1996). A principal fonte de contaminação por traços de metais no dialisato é frequentemente associada à água da torneira, mas as soluções de alta concentração salina (os CPHDs), que são misturados à água de hemodiálise para compor o dialisato, podem contribuir para aumentar a concentração de um número de metais-traço indesejáveis. No presente texto, sempre que surgir a sigla CPHD, a mesma se refere ao concentrado polieletrólítico de fração ácida, que é a amostra analisada neste trabalho.

Tabela 1 – Conteúdo salino médio em uma amostra de concentrado polieletrólítico de hemodiálise (fração ácida).

Componente	Concentração (mol L⁻¹)
NaCl	3,61
KCl	0,05-0,06
CaCl ₂	0,06
MgCl ₂	0,02-0,03
CH ₃ COOH	0,11 – 0,15

As soluções de CPHD disponíveis comercialmente precisam ser feitas com sais puros como materiais de partida, embora se saiba que alguns contaminantes estejam ainda presentes em produtos rotulados como materiais de alta pureza. Com relação às boas práticas de fabricação de concentrados polieletrólitos para hemodiálise, existe a resolução RDC Nº 8, DE 2 DE JANEIRO DE 2001 emitida pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).

A ANVISA estabelece diretrizes para os valores máximos permitidos com relação a espécies contaminantes em água usada para a preparação de solução de diálise (2004). A tabela 2 mostra os valores máximos permitidos para os analitos em estudo. Padrões internacionais, como a AAMI (Association for the Advancement of Medical Instrumentation) também estabelecem diretrizes para práticas de sistemas de tratamento de água de hemodiálise (ANSI/AAMI RD 52 and 62). Hoje em dia, o controle de qualidade e produção de água de hemodiálise satisfaz os padrões internacionais, ao menos em países desenvolvidos.

No entanto, não há alguma regulamentação específica para o controle de qualidade de CPHD com relação a metais pesados, nenhum material de referência para CPHD, bem como, faltam métodos diretos para se determinar contaminantes em CPHD, particularmente, devido à alta força-iônica deste tipo de matriz ($\mu \sim 4,1 \text{ mol L}^{-1}$). Assim, isto impede a determinação de diversos elementos neste meio através de muitas técnicas analíticas como espectrometria de absorção atômica [BOHRER, 1999]. Ainda assim, ETAAS tem sido usada como a técnica analítica de rotina para determinações de traços de metais em água e soluções (diluídas) de hemodiálise (SUBRAMANIAN, 1986; STOEPLER, 1999). No entanto, esta técnica falha em quantificar diretamente metais-traços em soluções de concentrado salino, porque 1) os contaminantes metálicos estão presentes em concentrações próximas dos limites de determinação da fonte de linhas do ETAAS e 2) a exatidão não é suficiente nestes meios. A concentração salina nas soluções de CPHD é de aproximadamente de 400 g L^{-1} e compõe-se principalmente de cloretos (tabela 1), de modo que até modernos instrumentos de absorção atômica, incluindo sistemas de correção de *background* com Zeeman ou atomizadores de forno de grafite aquecidos transversalmente, não superam os problemas associados com o alto conteúdo salino das soluções. A prática usual de diluição da amostra também não resolve o problema nestas matrizes. De modo alternativo, procedimentos de *clean up* como pré-concentração em trocadores iônicos convencionais e sorventes

como sílica gel modificada (TORRE, 1994) e mais recentemente pó de polietileno (BOHRER, 1999) podem ser utilizados para resolver o problema da interferência da matriz (cloretos), mas estes procedimentos são sempre dispendiosos quanto ao tempo e frequentemente, analistas experientes são requeridos para conduzir a análise.

Tabela 2 - Valores máximos permitidos para água tratada usada na preparação de solução para diálise.

Componente	Valor máximo permitido ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Cromo	14
Tálio	2
Cádmio	1
Chumbo	5
Cobre	100
Antimônio	6

2.2 Polarografia e Voltametria

Polarografia e voltametria são denominações para técnicas analíticas, as quais se relacionam com medidas de corrente-potencial em uma célula eletroquímica. O sinal analítico é a corrente, que flui através da célula junto a uma reação do analito no eletrodo de trabalho.

Pelas regras da IUPAC, o conceito Polarografia é sempre utilizado, quando uma curva corrente x voltagem é registrada com um eletrodo de trabalho, cuja superfície é periodicamente ou continuamente renovada (por exemplo, através de gotejamento). A isto pertence o clássico eletrodo de trabalho de mercúrio gotejante (DME) e também o mais tarde desenvolvido eletrodo de trabalho de gota de mercúrio estática (SMDE). Todos os outros métodos são classificados como voltametria, para os quais se utiliza eletrodos de trabalho estacionários, como eletrodos de gota de mercúrio pendente (HMDE), de filme de mercúrio (TMFE), de

carbono vítreo (GCE), de pasta de carbono (CPE) e, ainda, eletrodos de trabalho de metais nobres, como ouro e platina, entre outros tipos de eletrodo (HENZE, 2001).

2.2.1 Célula de medida

Para determinações voltamétricas e polarográficas, células de medida com pequenos eletrodos de trabalho característicos são empregados (superfície de aproximadamente 110 mm^2), nos quais, através de uma passagem de corrente, ajusta-se uma relativamente alta densidade de corrente.

A fase que conduz os íons é a solução de eletrólito suporte, e isto significa a solução de um eletrólito eletroquimicamente indiferente em água ou em outro solvente polar. O eletrólito dissolvido encarrega-se de transportar a corrente através da célula de medida e é denominado, por causa desta função, de sal condutor ou eletrólito condutor (HENZE, 1986).

Como eletrodo de referência, usa-se um eletrodo secundário, por exemplo, um eletrodo de prata/cloreto de prata ou de calomelano, sendo que o último está tendo restrição de uso devido aos possíveis danos ambientais causados por ele.

2.2.2 Princípio de medida

No caso mais simples, o princípio de medida da polarografia e da voltametria compreende a obtenção da corrente com a mudança linear do potencial.

O potencial idêntico fornecido pela fonte de potenciais é aplicado nos eletrodos da célula de medida e na regra com mesma velocidade é modificada a valores mais negativos ou positivos. Quando, junto a este processo, o potencial para a redução ou oxidação do analito é alcançado, flui uma corrente através do eletrodo de trabalho que é conduzido ao contra-eletrodo e a partir do contra-eletrodo, respectivamente.

A corrente medida é a soma das contribuições de correntes individuais, tais como a corrente capacitiva (*charging current*), I_C , a corrente reversível controlada pela

difusão, I_D (ou simplesmente “corrente de difusão”), a corrente cinética I_K , e a corrente de difusão irreversível controlada pela difusão, I_{ir} (ou somente “corrente irreversível”).

$$I = \sum I_j = I_K + I_C + I_D + I_{ir} \quad (1)$$

Cada corrente particular deve ser expressa na forma:

$$I_j = v^x f_j(E) \quad (2)$$

Onde I_j é uma corrente particular (o número de correntes particulares é n e $1 \leq j \leq n$), v é a taxa de varredura e $f(E)$ é a função do potencial E .

Como todas as correntes particulares n têm sua dependência específica na taxa de varredura, todas as medidas têm que ser feitas com n diferentes taxas de varredura. A corrente de difusão é proporcional à raiz quadrada de v ($I_D = v^{1/2} Y_D(E)$), a corrente capacitiva é diretamente proporcional a v ($I_C = v Y_C(E)$), a corrente cinética independe de v ($I_K = v^0 Y_K(E)$) e a corrente irreversível é inversamente proporcional à raiz quadrada de v ($I_{ir} = v^{-1/2} Y_{ir}(E)$) (SANDER, 2003; HENZE, 2001).

2.2.3 Métodos de redissolução

Os métodos de voltametria de redissolução (*Stripping voltammetry*) são as técnicas eletroquímicas mais capacitadas para análise de traços e análise de especiação. As excepcionais altas sensibilidade e seletividade se baseiam na prévia pré-concentração do analito anteriormente a sua determinação (THOMAS, 2001; FLORENCE, 1986; NÜRNBERG, 1983). Como tanto a pré-concentração quanto a determinação ocorrem no mesmo eletrodo e sem troca de recipiente contendo a solução (célula de quartzo), o surgimento de erros sistemáticos seguido de contaminação ou fuga dos analitos é bem menor.

O termo “*stripping*” (redissolução) significa que, durante a determinação, o produto de pré-concentração é redissolvido na solução inicial a partir do eletrodo de trabalho. A voltametria de redissolução pode ser voltametria de redissolução anódica (ASV), de redissolução catódica (CSV) ou ainda, voltametria adsortiva de

redissolução (AdSV). A pré-concentração é realizada em todos os casos com potencial constante (E_d , potencial de pré-concentração, potencial de deposição, potencial de acumulação, ou ainda, potencial de eletrólise) em um eletrodo estacionário (eletrodo de gota de mercúrio, eletrodo de filme de mercúrio, eletrodo de grafite ou eletrodo de metal nobre) e ocorre em um intervalo de tempo controlado (t_d , tempo de pré-concentração, tempo de deposição, tempo de acumulação ou tempo de eletrólise). O analito é separado eletroliticamente como metal, como liga pouco solúvel metal-mercúrio ou adsortivamente como complexo metal-ligante. A dissolução das espécies depositadas no eletrodo de trabalho (a etapa de determinação) compreende um passo de redução ou oxidação.

2.2.3.1 Voltametria de redissolução anódica (ASV)

Através de voltametria de redissolução anódica, podem ser determinados todos os metais que, por formação de amálgama são solúveis em mercúrio ou sobre eletrodos de carbono ou metal nobre podem ser depositados um do outro eletroliticamente. Como a deposição em todos os casos fica incompleta, é necessário manter as condições de trabalho para medidas reprodutíveis. A isto pertencem o tempo de pré-concentração, o potencial de pré-concentração, a forma, o tamanho e a disposição do agitador, a velocidade de rotação, o volume de amostra, a superfície do eletrodo, o tempo de repouso entre as etapas de pré-concentração e varredura dos potenciais e a velocidade de varredura dos potenciais.

O transporte do analito à superfície do eletrodo acontece por difusão e é sustentado por convecção quando a solução é agitada durante a pré-concentração. Com isto, a corrente de eletrólise, I_d (corrente durante esta etapa) não é dependente somente de relações de difusão, mas também das condições hidrodinâmicas, que podem gerar correntes laminares ou turbulentas na solução (junto a altas velocidades de agitação ou com o emprego de eletrodos passíveis de rotação). Com velocidade de varredura e número de rotações constantes, a concentração do analito no amálgama é proporcional ao tempo de pré-concentração e à concentração do analito na solução da amostra. O tempo de pré-concentração é escolhido de acordo com a concentração do analito na solução da amostra e deve garantir a linearidade do sinal

de medida sobre um grande intervalo de concentração, na medida do possível. A deposição não se completa, o que em eletrodos de trabalho voltamétricos somente com volumes muito pequenos ($< 0,1$ mL) e longos tempos de eletrólise poderia ser alcançada. Junto a volumes de amostra típicos de 5-20 mL e 5 minutos de pré-concentração em uma gota de mercúrio com alguns mm^2 de área, somente poucos décimos vêm à separação.

A determinação, no caso de ASV, compreende a redissolução anódica do analito acumulado (HARRIS, 2001). O processo é seguido voltametricamente e dirige a um pico de corrente, cuja intensidade é dependente da concentração do metal no amálgama.

Medidas com eletrodos de filme de mercúrio levam, por um lado, a sinais mais intensos de corrente e formas de pico mais estreitos, mas, por outro lado, também relativamente maiores correntes de fundo. Comparativamente, bons resultados também podem ser alcançados com eletrodo de gota de mercúrio, quando o voltamograma é registrado com mudanças de potencial mais lenta e gotas muito pequenas. A vantagem de uma pequena gota de mercúrio é (semelhante ao filme de mercúrio) o relativo pequeno espaço de difusão, do qual, durante a redissolução anódica, o analito é difundido para a superfície da gota e transferido muito rapidamente. Como a gota de mercúrio é facilmente manipulável e, através do gotejamento, pode ser renovada de forma simples e reprodutível, o HMDE é frequentemente preferível ao TMFE.

Voltamogramas ASV são registrados principalmente em modo Pulso Diferencial (DPASV), porque em regra é alcançada uma maior sensibilidade do que voltametria de corrente direta (DCASV).

A pré-concentração se processa, em todos os casos, potenciostaticamente, junto a qual, com o potencial de pré-concentração utilizado, um ou mais analitos da amostra podem ser separados no eletrodo de trabalho para a pré-concentração seletiva de um componente e para a formação de sinais separados após pré-concentração de vários analitos da amostra, os potenciais de pico de determinados analitos devem estar pelo menos $0,05$ V distantes um do outro (em certos casos, $0,03$ V).

Outro caminho para melhorar a sensibilidade de determinações por ASV baseia-se na mudança do comportamento eletroquímico dos analitos através de formação de complexos. Com ligantes selecionados, pode-se em inúmeros casos

separar de forma efetiva picos que se localizam um ao lado do outro e sinais de componentes interferentes podem ser suprimidos. Para o caso em que se deseja determinar dois elementos eletroquimicamente semelhantes em uma mesma amostra, é adicionado um complexante à solução que deverá formar um complexo estável com somente um dos componentes da amostra. Ambos os elementos são, junto a um potencial negativo, pré-concentrados e produzem um voltamograma com picos separados (o complexo também é reduzido na gota). Quando somente o componente não-complexado deve ser determinado, a eletrólise ocorre com um potencial menos negativo, junto ao qual o componente complexado não é depositado no eletrodo.

Voltametria de redissolução anódica com eletrodos de trabalho de mercúrio (HMDE, TMFE e eletrodos de filmes modificados) é adequado para análise de traços de chumbo, cobre, cádmio, antimônio, estanho, zinco, bismuto, índio, manganês e tálio (HENZE, 1986).

2.2.3.2 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.

Enquanto substâncias orgânicas com propriedades de superfície ativas adsorvem-se diretamente na superfície do eletrodo, traços de elementos têm que primeiramente se tornar complexos fracamente solúveis e capazes de serem

adsorvidos. Segue-se ao processo de determinação, ou a redução do átomo central, ou a evolução catalítica de hidrogênio, ou a redução do ligante que forma o complexo.

Em geral, AdSV é capaz de determinações mais sensíveis que ASV. Os limites de detecção ficam na faixa de baixos e intermediários ng L^{-1} . 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, 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.

De forma simplificada, os métodos de voltametria adsortiva diferenciam um do outro na formação do complexo e no mecanismo de pré-concentração (ROMANUS, 1991; BUCKLEY, 1988).

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 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 (*stripping* -) voltamogramas 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 ASV, ser registrados também com rápida velocidade de varredura dos potenciais. A corrente de redução é, então, proporcional à velocidade de mudança dos potenciais e, junto com a utilização de voltametria de onda quadrada, consegue-se, com altas frequências, também maiores correntes de pico.

Via de regra, os picos de corrente para voltamogramas AdSV se referem à redução do átomo central da ligação complexo-metal. Em outros casos, o sinal no (*stripping*)-voltamograma 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 este caso pertence, por exemplo, alumínio, cuja determinação em concentrações-traços é realmente problemática.

2.3 Determinação voltamétrica sequencial

Técnicas voltamétricas geralmente não são caras, são sensíveis e seletivas, e desde que os eletrólitos dos analitos em estudos não interferem um no outro, ou também não haja interferência mútua entre os analitos e as determinações anteriores não prejudiquem as determinações posteriores, estas técnicas podem ser usadas para determinações seqüenciais.

As determinações sequenciais são de grande interesse devido ao menor volume utilizado da amostra analisada e pela redução do tempo total de análise, comparado aos métodos individuais, e aos mais baixos custos de análise. Locatelli et al. reportaram trabalhos de determinação voltamétrica sequencial de Pd(II), Pt(II), Rh(III) e Pb(II) em matrizes ambientais (2006) e em águas superficiais (2006) e de Zn(II), Cr(VI), Cu(II), Sb(III), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mn(II) e Mo(VI) em alimentos (2007) no modo onda quadrada (SWV). Determinações voltamétricas simultâneas de TI(I) (HASSAN, 1998) e Sb(III) (MELUCCI, 2007; GHONEIM, 2000 e SANDER, 1999) foram publicadas, no entanto, em meios de baixa ou moderada força-iônica. Nenhum trabalho foi encontrado nem sobre determinação sequencial nem sobre determinação simultânea de cromo, tálio, cádmio, chumbo, cobre e antimônio por voltametria, em nenhum tipo de amostra, especialmente em meios de alta força-iônica como os concentrados salinos de hemodiálise.

Em geral, apesar da possibilidade de determinação seqüencial por voltametria para sistemas reversíveis ser possível, pouca literatura sobre o assunto foi encontrada.

2.4 Ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA)

Ácido dietilenotriamino-pentacético (DTPA) é um ácido carboxílico poliamino consistindo de um esqueleto dietil-triamino modificado com cinco grupos carboximetil de fórmula molecular $C_{14}H_{23}N_3O_{10}$. A molécula pode ser vista como uma versão expandida do EDTA (ver figura 1).

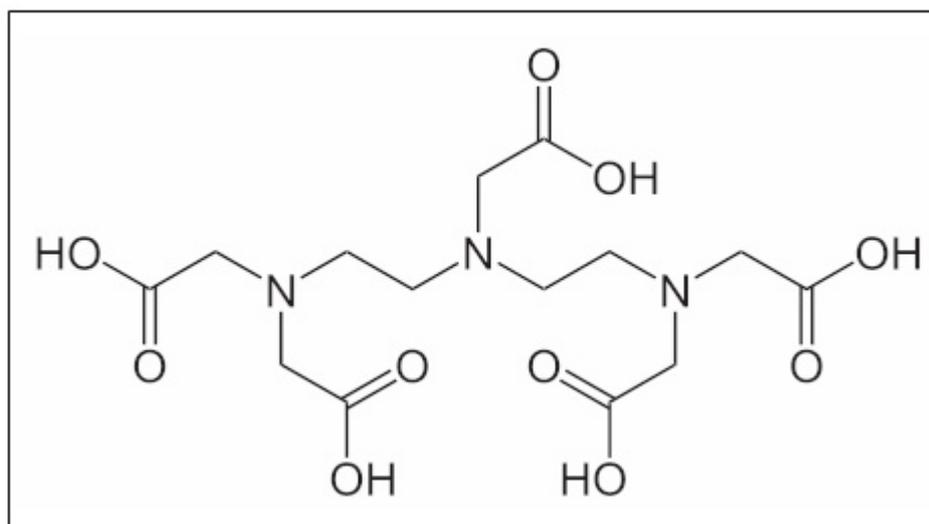


Figura 1. Ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA).

Desde 1960, DTPA tem sido usado como agente quelante para tratar contaminação interna por materiais radioativos tais como amerício, plutônio, califórnio, cúrio e berquélio. Em complexação com íons lantanídeos e actinídeos, DTPA existe na forma penta-aniônica, isto significa que todos os cinco grupamentos carboxílicos estão desprotonados. DTPA e seus derivados são também utilizados em quelato-terapia para desintoxicação após acidentes com metais pesados. DTPA também atua no transporte de gadolínio como agente de contraste para ressonância magnética nuclear (WEINMANN, 1984), entre outros, e tem a vantagem, frente a outros formadores de complexos, de não ser tão tóxico (WEBER, 1999).

De acordo com as constantes de equilíbrio de desprotonação do DTPA ($pK_1 = 1,82$; $pK_2 = 2,66$; $pK_3 = 4,3$; $pK_4 = 8,59$, $pK_5 = 10,02$) (KODAMA, 1967) é assumido que as espécies H_2Y^{3-} e H_3Y^{2-} de DTPA estão presentes em soluções de pH 6 (GOLIMOWSKI, 1985). A presença de outras espécies de DTPA neste pH podem ser negligenciada. DTPA é eletroquimicamente inativo em intervalo de potencial de +0,100 a -1,600 V (SANDER, 2003), a partir do qual, inicia-se a evolução de hidrogênio.

2.5 Cromo

Cromo ocorre naturalmente em dois estados de oxidação, III e VI (BOUSSEMART, 1992 e POSTA, 1996). Cr(III) é um microelemento importante para nutrição vegetal e animal e essencial tanto para a conservação da glicose quanto para o metabolismo de lipídeos e proteínas. Com relação à saúde humana, a dose diária de Cr(III) recomendada para adultos é de 50 a 200 mg. Cr(VI), ao contrário, é tóxico e carcinogênico para o corpo humano, causando câncer de pulmão, alergia de pele e, provavelmente, também asma e doenças renais. O efeito tóxico para o sistema biológico é atribuído à habilidade de Cr(VI) de migrar através da membrana celular, aumentando, assim, a concentração intracelular de cromo (MARKOVICH, 1999).

Em geral, Cr(VI) é altamente solúvel em água e não forma outro composto estável além de CrO_4^{2-} (estrutura tetraédrica regular), $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (estrutura tetraédrica distorcida) ou complexos policondensados como, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$, dependendo do pH e Cr(VI) é quase inerte com relação a complexação com ligantes orgânicos e inorgânicos (HÜCKEL, 1951 apud SANDER, 2003; GEISLER, 1992 apud SANDER, 2003). Sob condições padrões, Cr(III) é bastante estável frente a oxidação e forma complexos octaédricos com água e cloretos, tal como $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (HÜCKEL, 1951 apud SANDER, 2003).

2.5.1. Determinação de cromo com DTPA por AdSV

Sem a existência de um agente complexante, a reação de transfêrencia de um elétron de Cr(III) hidratado presente na solução para formar Cr(II) na superfície do eletrodo durante o processo de redissolução ocorre de modo irreversível (SANDER, 2003), a não ser em valores de potencial muito negativos, próximo de -1,700 V (KOROLCZUK, 1999).

Geralmente, altas sensibilidades, com limites de detecção em ng L^{-1} , podem ser alcançadas junto a determinações AdSV através de sistemas catalíticos. Merece atenção a determinação de Cr(VI) na forma de Cr(III)-complexo com ácido dietileno

triaminopentacético (DTPA) e nitrato como catalisador. Como produto de redução surge cromo (II) que, junto à presença de nitrato, é re-oxidado a cromo (III). Por causa das diferentes estabilidades dos DTPA-complexos formados com Cr(VI) e Cr(III) (a ligação formada a partir do cromo(III) resulta gradativamente em um complexo eletroquimicamente inerte), este método voltamétrico adsortivo é apropriado para a especiação de cromo e é usado para quantificações em água do mar e outros fluidos salinos (ROMANUS, 1991).

O método voltamétrico que envolve a união de pré-concentração adsortiva e reação catalítica é chamada de voltametria catalítico-adsortiva de redissolução (CAdSV, sigla em inglês) e pertence aos métodos analíticos mais sensíveis, tendo sido amplamente aplicado em análise de traços. Neste intuito, vários trabalhos utilizando HMDE como eletrodo de trabalho foram publicados com o uso de diversos agentes complexantes para o cromo, como TTHA (A. S. MISIEGO, 2003; DOMINGUEZ, 1999), HEDTA (DOMINGUEZ, 2001 apud BOBROWSKI, 2009), Cupferron (BRETT, 2003), violeta de pirocatecol (DOMÍNGUEZ, 2002; VUKOMANOVIC, 1997) e, principalmente, nitrato como agente catalítico. No entanto, o sistema catalítico Cr(III)-DTPA + NO_3^- é o mais popular na determinação de cromo por CAdSV. Isto não é por acaso, uma vez que, em comparação com outros sistemas catalíticos baseados nos complexos de Cr(III) com HEDTA, TTHA e EDTA, as curvas voltamétricas de cromo com DTPA são bem definidas e separadas do *background*. Além do mais, como será mostrado posteriormente, este sistema fornece alta sensibilidade e baixo limite de detecção na determinação de cromo. Além do mais, outros complexantes como EDTA, HEDTA e TTHA possuem limitadas aplicações.

Cr(VI) não forma complexo com DTPA mas inicia a redução irreversível à Cr(III) em aproximadamente -0,05 V (KOROLCZUK, 1999). Este Cr(III) produzido forma complexo na superfície do eletrodo com DTPA já previamente adsorvido. Cr(III) originalmente existente (estabilizado) na solução forma complexo com DTPA no seio da solução através de uma reação homogênea e, em seguida, este complexo se adsorve na superfície do eletrodo. O complexo mantém-se adsorvido até o potencial onde Cr(III), proveniente da redução de Cr(VI) ou de Cr(III) estabilizado em solução, é reduzido a Cr(II), em aproximadamente -1,200 V (SANDER, 2003). A existência de nitrato (NO_3^-) tem um efeito catalítico na reação redox em questão, aumentando o sinal analítico. A reação do complexo Cr(III)-DTPA

a Cr(II)-DTPA em aproximadamente -1,20 V é uma reação quase-reversível, sendo que a reoxidação a Cr(III) pode ser iniciada por nitrato, o qual é, então, reduzido a nitrito.

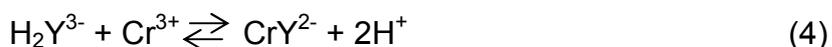
Golimowski et al. (1985) foram os primeiros a observar que o complexo Cr(III)-DTPA é adsorvido na superfície do HMDE. Sander et al. (2002) mostraram através de dados experimentais por voltametria adsortiva, que a concentração instantânea de Cr(III) no eletrodo em -1,000 V é somente proporcional a concentração de Cr(VI) no seio da solução após 30 minutos.

Estudos de especiação de Cr(III) e Cr(VI) se baseiam na transformação parcial do complexo Cr(III)-DTPA, formado através de reação homogênea entre DTPA e Cr(III) estabilizado em solução, em uma forma eletroquimicamente inativa em análise por CAdSV. Isto se baseia nas diferenças de resposta de Cr(VI), presente principalmente como cromato em solução, e Cr(III), estabilizado por hidróxidos e, no caso dos fluidos de concentrado salino, também por cloretos, em dependência do tempo (ver resultados e discussão). O complexo de Cr(III)-DTPA formado com Cr(III) estabilizado em solução é menos reativo frente aos íons nitratos do que o complexo formado instantaneamente com os bastante ativos íons de Cr(III) gerados na superfície do eletrodo como resultado da redução eletroquímica de íons cromato, que participam, por sua vez, de uma reação quase reversível.

Existe uma grande dependência do pH na altura do pico voltamétrico de Cr-DTPA, alcançando seus valores máximos em pH 6,0-6,2. Isto se deve às constantes de equilíbrio do DTPA, que leva em consideração apenas um equilíbrio de dissociação neste pH, de acordo com a equação



Sendo que em pH aproximadamente igual a 6 os complexos de Cr-DTPA são formados de acordo com as equações



Onde Cr(III)Y²⁻ representa o complexo Cr-DTPA mais estável com uma constante de estabilidade de pK = 15,3 (LI, 2001; KRUMINA, 1969 apud SANDER, 2002).

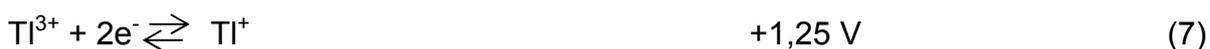
2.6 Tálíio

Tálíio é um metal representativo, com uma massa atômica de 204,37, número atômico 81, ocorrendo naturalmente com os isótopos ^{203}Tl 29,52 % e ^{205}Tl 70,84 %. Tálíio pode ocorrer em estados de oxidação 0, +1 e +3. O metal é facilmente oxidado. Tl(III) é um agente oxidante forte e se hidrolisa facilmente ($[\text{Tl}^{3+}] \times [\text{OH}^-]^3 = 6,3 \cdot 10^{-46}$). Todas as formas de Tl(III) são facilmente solúveis.

Tl(I) forma complexos estáveis com todos os ligantes sulfurados (ditizona, ditiocarbamato, etc) e também com ligantes básicos nitrogenados, que têm valor analítico. Em frente a ligantes oxigenados, cianeto, fluoreto e complexantes clássicos, formadores de quelatos como EDTA, NTA, DTPA e HEDTA, Tl(I) comporta-se como um metal alcalino, não formando complexos ou formando complexos fracos. Através disto, quase todos os outros tipos de íons se deixam mascarar.

As correspondentes ligações com Tl(III) passam, sob aquecimento, para ligações Tl(I). As ligações orgânicas sofrem pirólise e passam facilmente para Tl^0 ou para Tl_2O .

Os potenciais normais de redução, E_0 , para o Tl a 25 °C são:



Como dito anteriormente, Tl(I) está frequentemente associado a metais alcalinos, especialmente potássio, pois apresenta, por exemplo, semelhante raio iônico. O conteúdo de Tl em sais de potássio depende muito do ânion. Sais de rubídio, cézio e lítio também apresentam apreciáveis teores de tálíio. Tálíio também é muito encontrado em sais de berílio (NEEB, 1959, p. 338).

Tálíio não é um elemento essencial e, por isso, não há nenhum sistema enzimático específico para ele. Tálíio atua em fluidos intra e extracelulares na maioria dos casos simplesmente carregado, principalmente como cátion fracamente hidratado, com raio iônico muito próximo do K^+ , de modo que eles podem ser confundidos pelo organismo. Enzimas têm uma afinidade pelo Tl^+ 10 vezes maior do

que pelo íon K^+ , mas a medida exata é fortemente dependente do tipo de tecido corporal (SAGER, 1986). A dose letal para o homem é estimada em 13 mg Tl_2SO_4 /Kg do corpo, ou cerca de 1 g Tl_2SO_4 para um adulto. Devido a semelhanças físico-químicas, existe uma interferência entre $Tl(I)$ e íons cálcio no meio intracelular. Inibição de enzimas, concentração nas mitocôndrias, principalmente dos sistemas nervoso periférico e central, com destruição das organelas celulares explicam parcialmente os sintomas por envenenamento por tálio. Para mamíferos tálio é um pouco mais tóxico do que mercúrio. Para peixes ele é tão tóxico como a mesma quantidade de cobre, no entanto, tem um efeito muito demorado, de modo que, envenenamento em peixes por tálio não são sempre reconhecidos. Em vegetais, Tl inibe a formação de clorofila e o brotamento de sementes. Junto às bactérias, a resistência a Tl é, em geral, alta, mas depende muito da espécie. Sais orgânicos de tálio são de longe menos tóxicos que íons tálio, em solução (SAGER, 1984).

A quantidade natural de tálio em diferentes órgãos varia entre 0,1 e 2 ppb. Gordura e tecidos gordurosos contêm pouco Tl ($0,1 \mu g kg^{-1}$). Tecidos colágenos (pele, tendões, menisco) contêm pouco Tl ($0,5 \mu g kg^{-1}$). Por isso, tálio existente no corpo não está predominantemente na forma lipossolúvel ou ionizada. Em tecidos nervosos, tálio é distribuído de forma homogênea e mostra valores intermediários ($1-2 \mu g kg^{-1}$). Enriquecimento significativo encontra-se somente em fios de cabelo e unhas ($7-10 \mu g kg^{-1}$). Considerável quantidade de tálio há também nos rins e nos ossos ($2 \mu g kg^{-1}$). As principais fontes de tálio em “ambiente normal” são plantas verdes e cigarro. Em regiões industriais, outra fonte de tálio é também a poeira, que é incorporado no pulmão. Junto a vegetarianos e fumantes, encontra-se, em sua urina, valores de tálio de $50-90 ng L^{-1}$ maiores do que para sujeitos não marcados (SAGER 1986).

Com relação ao tempo de envenenamento, a quantidade de tálio diminui na seguinte ordem: rim, osso, estômago, baço, fígado, músculo, pulmão, cérebro. Morte por envenenamento foi constatada, no entanto, pela acumulação no fígado e cérebro em frente a coração e rim (SAGER, 1986).

2.6.1 Determinação de tálio por ASV

Tálio univalente é uma das espécies mais simples de se determinar por qualquer método voltamétrico devido a sua redução ser reversível na maioria dos eletrólitos. Os íons mostram pouca tendência a ser hidrolisarem, formam somente complexos fracos, sua redução não é sensível a surfactantes e o metal apresenta boa solubilidade em mercúrio (CISZEWSKI, 1990).

Segundo Batley e Florence (1975) pode-se determinar tálio total por irradiação da amostra com uma lâmpada UV por duas horas ou por borbulhamento com HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ por 15 minutos. No entanto, caso Tl (I) for oxidado a Tl (III), o comportamento voltamétrico nesta amostra de alta concentração de cloretos não será mais o mesmo, pois a velocidade de eletrólise (pré-concentração) do Tl (III) dirige-se a um mínimo em dependência da concentração iônica de cloretos, pois $[\text{TlCl}_2]^+$ é relativamente inerte eletroquimicamente (SAGER, 1986). O potencial de redução para o par Tl^+/Tl^0 é igual a $-0,336 \text{ V}$ e para o par $\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+$, $+1,250 \text{ V}$, de modo que Tl^{3+} seria facilmente reduzido a Tl^+ em baixos potenciais, de modo que as duas espécies poderiam ser determinadas por ASV (BOHRER, 1998). Bohrer et al. (1998) realizaram a determinação de Tl(III) livre e Tl(III) na forma de complexo $[\text{TlBr}_4]$ -Rodamina B, ambos sendo reduzidos a Tl(I) (em meio com ácido ascórbico) previamente à redução à Tl^0 e formação do amálgama com mercúrio. Não é conhecido o potencial de redução deste complexo de Tl(III) a Tl(I), mas deve ser menor que o valor para o par $\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+$ de $+1,250 \text{ V}$.

Gemmer-Čolós et al. (1981) evidenciaram experimentalmente por voltametria inversa com corrente direta, corrente alternada e pulso diferencial, que Bi(III), Sb(III), Cu(II), Pb(II), Sn(II, IV) e Cd(II) são pré-concentrados juntamente com Tl(I), mas os picos anódicos dos três primeiros são bem separados daquele do tálio, de modo que, os outros, principalmente o Pb(II), poderiam sobrepor o sinal do Tl(I).

Os picos de chumbo e de tálio se encontram, com HMDE, praticamente juntos e não é possível separá-los sem o mascaramento do chumbo (GEMMER-ČOLOS, 1981). Para a determinação de Tl, soluções com complexantes fortes como citrato, tartarato e EDTA são, sobretudo, apropriadas, pois nestas soluções, os elementos que poderiam interferir são essencialmente pré-concentrados em potenciais mais negativos, possibilitando a determinação de tálio (NEEB, 1959). A maior sensibilidade

para a determinação de tálio é com a utilização de eletrólito-suporte pH 4,5-5 (utilização de tamponamento da solução) com EDTA 0,02 – 0,1 mol L⁻¹, pois com isso, o pico catódico de Pb(II) é deslocado em direção aos potenciais mais negativos por aproximadamente 0,700 V, enquanto que aquele do Tl(I) não é afetado (DHANESHWAR, 1980; GEMMER-ČOLOS, 1981) e, neste eletrólito, os picos de redissolução, anódico, de tálio e chumbo, não coincidem, o que aconteceria para vários outros eletrólitos (CISZEWSKI, 1990). A determinação de tálio em soluções com EDTA em maiores valores de pH também é possível, mas a sensibilidade do método diminui, porque o potencial de pico é deslocado para potenciais mais negativos devido a complexação de tálio pelo EDTA (a partir de pH ~ 6), necessitando-se mais altos potenciais de eletrólise (pré-concentração) e, com isto, a influência de elementos estranhos aumenta (GEMMER-ČOLOS, 1981).

2.7 Determinação de cádmio, chumbo e cobre por ASV

A determinação simultânea de Cd²⁺, Pb²⁺ e Cu²⁺, juntamente com Zn²⁺, por ASV, é um método clássico e um dos mais difundidas da voltametria. Este método padrão é aplicado para amostras de água potável, águas subterrâneas, águas superficiais e água de precipitações (chuva, neve, etc.) (METROHM APPLICATION BULLETIN NR. 231/1 D apud HENZE, 2001, p. 167). Este método é realizado com solução de tampão acetato (KCl 1,5 mol L⁻¹ + CH₃COONa 0,5 mol L⁻¹) e tampão cloreto de amônio (HCl 1 mol L⁻¹ + NH₃ 2 mol L⁻¹). A determinação é realizada com HMDE, como eletrodo de trabalho, e DPASV como o modo de pulso e varredura dos potenciais. O potencial de pré-concentração, neste caso, é bastante negativo (-1,100 - -1,200 V), para que zinco possa se depositar seletivamente no eletrodo. Os picos de oxidação que surgem para Zn, Cd, Pb e Cu são -0,800 V, -0,580 V, -0,380 V e -0,100 V, respectivamente. Caso a amostra contenha tálio, após esta determinação, deve-se adicionar 100 µL de solução de EDTA 0,2 mol L⁻¹ para mascar chumbo original e adicionado. Isto porque chumbo e tálio apresentam picos na mesma região de potenciais e, assim sendo, a obtenção da concentração de Pb pode ser equivocada, caso não se proceda desta forma. A diferença entre a concentração encontrada durante a determinação simultânea em potencial próximo de -0,400 V e a

concentração encontrada após a adição de EDTA (concentração de TI na amostra) resulta na concentração de Pb. TI e Pb podem ser determinados seletivamente quando se usa eletrodos de gota de mercúrio apenas em pH muito básico (aprox. 13), com perdas de sensibilidade. Estes elementos podem ser também determinados simultaneamente em amostras de água com elevado teor de matéria orgânica após digestão da amostra com radiação UV (KOLB, 1992).

Pb é determinável em soluções de diferentes composições. Em soluções moderadamente salinas, a máxima deposição de Pb ocorre já a -1,000 V, enquanto que em soluções complexantes, o potencial de deposição deve ser bem mais catódico (NEEB, 1959, p. 332). Embora as soluções sejam preparadas com água ultra pura proveniente de um sistema Milli-Q de purificação, o valor do branco costuma ser relativamente alto para Pb, de modo que a determinação de traços de Pb devem ser realizadas em ambiente excepcionalmente salubres.

Cd é determinável em todas as soluções de sais neutros. Em soluções que possuem grande concentração de algum agente complexante, como tartarato, citrato e EDTA, cádmio não se deposita no eletrodo de mercúrio, a não ser junto a potenciais muito negativos. Em praticamente todas as determinações utilizando gota de mercúrio como eletrodo de trabalho, Cd podem ser determinado simultaneamente junto a um grande excesso de Pb, pois, este último, apresenta sinal em potenciais mais positivos (NEEB, 1959, p. 330).

TI(I), Pb(I) e Cu(I) podem ser determinados seletivamente por ASV em uma única determinação, ou seja, simultaneamente, com o uso de filme fino de mercúrio (TMFE) (DIEKER, 1975). Carvalho et al. (2007) também publicaram um trabalho de determinação simultânea de Cd, Pb, Cu e TI, simultaneamente com o uso de eletrodos de filme fino de mercúrio e de filme de bismuto (BiFE) e compararam os resultados com eletrodo de gota de mercúrio pendente. Não é necessária a adição de meio complexante para separar os picos de Pb e TI quando se usa eletrodos de filme fino. Os resultados com TMFE apresentaram-se melhores (com picos mais separados) do que aqueles com BiFE (CARVALHO, 2007).

2.8 Antimônio

Antimônio não tem nenhuma função biológica conhecida, e como arsênio, ele é tóxico. Antimônio está usualmente presente em ambiente aquoso em estados de oxidação (III) e (V), sendo a forma trivalente, a mais tóxica (FILELLA, 2002). Antimônio e seus compostos são considerados como poluentes de interesse prioritário pela agência de proteção do meio ambiente dos Estados Unidos (Environmental Protection Agency of the United States, USEPA) e pelo conselho das comunidades europeias (Council of the European communities). A união europeia estabeleceu uma concentração máxima admissível de Sb de $5 \mu\text{g L}^{-1}$ em água potável e a USEPA, $6 \mu\text{g L}^{-1}$.

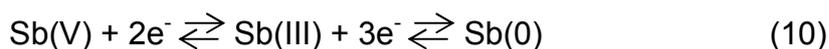
Antimônio está presente em concentrações menores que 1 mg Kg^{-1} em todos os tecidos humanos, sendo que as maiores quantidades se encontram no pulmão, nos gânglios linfáticos e nos cabelos.

Ambos os íons Sb(III) e Sb(V) hidrolisam facilmente em soluções aquosas, sendo difícil manter seus íons estáveis em solução exceto em meios altamente ácidos. Quanto a Sb(III), se o meio contiver cloretos, sucessivos cloro-complexos $\text{SbCl}_x^{[(x-)+3]+}$ são formados em solução, dependendo da concentração de cloretos presente (FILELLA, 2002). Quando a solução é diluída, estes complexos se hidrolisam para formar SbOCl , o qual não é muito solúvel. A maioria dos estudos envolvendo Sb(III) e cloretos tem sido realizados em soluções muito ácidas que usualmente contém concentrações de cloretos muito altas (até 12 mol L^{-1} HCl). Contudo, espécies de Sb(V) na forma $\text{SbCl}_x^{[(x-)+5]+}$ são somente formadas em soluções extremamente ácidas e, em soluções ácidas diluídas, espécies hidrolisadas tais como Sb(OH)Cl_5^- e outras são mais prováveis de estarem presentes e seriam predominantes em concentrações de HCl abaixo de 5 mol L^{-1} (FILELLA, 2002).

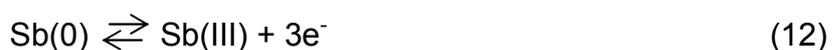
2.8.1 Determinação de antimônio por ASV

O eletrólito suporte mais frequentemente usado para determinações voltamétricas de antimônio é solução de HCl ou uma mistura HCl-NaCl. Sb(V) não é

eletroativo em qualquer acidez. Por outro lado, Sb(III) é eletroativo em pH maior que 3. Mas ambos, Sb(III) e Sb(V) dão excelentes picos anódicos com HMDE em altas concentrações de cloretos, de modo que antimônio total é usualmente determinado na presença de HCl 5 mol.L⁻¹ (QUENTEL, 2002). Assim, em meio com HCl 5 mol L⁻¹, Sb(V) e Sb(III) podem ser reduzidos no eletrodo de mercúrio, durante a etapa de pré-concentração, segundo as equações (BOND, 1997)



E o processo de redissolução ocorre assim:



Fornecendo uma medida direta de antimônio total dissolvido.

Ghoneim et al. (2000) propuseram um procedimento para a determinação de antimônio e outros com um eletrólito suporte consistindo em HCl 0,1 mol L⁻¹ + NaCl 2 mol L⁻¹.

Um método adsortivo utilizando ácido cloranílico tem sido muito usado nos últimos anos para especiação de antimônio, com excelente seletividade e sensibilidade (WAGNER, 1996; SANDER, 1999).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Instrumentação

Voltamogramas de pulso diferencial (DP) e de corrente alternada (AC) foram obtidos com um polarógrafo 693 VA Processor em combinação com um Stand 694 VA Stand (Metrohm AG, Herisau, Suíça), que contém um multieletródo de mercúrio regular (MME). Um fio de platina foi utilizado como eletrodo auxiliar e todos os potenciais foram aplicados contra um eletrodo de referência Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹. As medidas voltamétricas foram realizadas em uma célula voltamétrica padrão (10 – 20 mL). Os ajustes de pH foram feitos pela inserção de um potenciômetro com eletrodo de vidro combinado (Digimed DM 20, São Paulo, Brasil). As células voltamétricas de medida foram mantidas em solução descontaminante de HNO₃ 10 % (v/v) e, imediatamente antes do uso, foram lavadas com água ultra pura em excesso. Esta água foi purificada através de um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, EUA). O instrumento de absorção atômica com atomização eletrotérmica e queimador de forno de grafite, que foi utilizado para o teste de comparação, era um aparelho da AnalytikJena Zeenit 600 (Jena, Alemanha).

3.2 Reagentes e soluções

A solução de hidróxido de amônio 25 % (v/v) e os sais nitrato de sódio e acetato de sódio eram de grau analítico Merck (Darmstadt, Alemanha). DTPA (Ácido dietilenotriaminopentaacético) era Acros Chemicals (Morris Plains, NJ, EUA). A solução de ácido clorídrico concentrado a 37% (v/v) era da marca Synth (Diadema, SP, Brasil) e a solução de HCl 30 % (v/v) foi preparada a partir desta através da diluição em água ultra pura em copo graduado de 1 litro. Soluções estoques de tálio, cádmio, chumbo, cobre e antimônio eram padrões certificados NIST-USA Specsol[®] (Gaithersburg, MD, USA) certified standard solutions 1000 mg g⁻¹. A solução padrão de cromo foi preparada pela dissolução de quantidade apropriada de cromato de

potássio em HNO_3 1% (v/v) em balão volumétrico de 100 mL. Soluções padrão de trabalho de Cr 1 mg L^{-1} , Tl $2,5 \text{ mg L}^{-1}$, Cd 1 mg L^{-1} , Pb 20 mg L^{-1} , Cu 50 mg L^{-1} (estes três últimos padrões de trabalho devem ser preparados no mesmo balão volumétrico) e, finalmente, Sb 1 mg L^{-1} foram preparadas pela apropriada diluição das soluções estoques individuais. O eletrólito suporte é resultante da adição de 1,0 mL da solução de DTPA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3COONa $0,4 \text{ mol L}^{-1}$.

3.3 Amostras Reais

Quatro amostras comerciais de CPHD (identificadas aqui como A, B, C e D), produzidas por distintas indústrias farmacêuticas e rotineiramente empregadas por centros de hemodiálise no sul do Brasil, foram prontamente cedidas pelo Hospital Universitário (HUSM) e pelo Hospital de Caridade. As amostras possuíam a seguintes composição nominal média em mol L^{-1} : NaCl 3,6151, KCl 0,0526, CaCl_2 0,0613, MgCl_2 0,0193 e ácido acético 0,1500. Cada amostra foi coletada no local de uso a partir do recipiente de 4 L fornecido pelo fabricante, em frascos de 100 mL descontaminados em solução alcoólica (1 álcool etílico : 1 água ultra pura) de HNO_3 10 %.

3.4 Procedimento analítico

Em uma célula voltamétrica de quartzo descontaminada foram pipetados 10 mL da amostra de CPHD não-tratada do recipiente original. Adicionou-se, então, 1,0 mL do eletrólito suporte (DTPA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3COONa $0,4 \text{ mol L}^{-1}$), cuja concentração final (nesta etapa) na solução está em torno de DTPA $0,0091 \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $0,4545 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3COONa $0,0364 \text{ mol L}^{-1}$). Em seguida, ajustou-se o pH da solução a $6,2 \pm 0,2$ com algumas gotas de NH_4OH 25 % (v/v) e foi iniciada a etapa de desaeração da solução com nitrogênio ultra puro durante 300 segundos, que é o tempo necessário para o desaeramento total da

solução, levando-se em consideração o volume total da amostra e o formato da célula voltamétrica. Então, o instrumento foi ajustado para um tempo de desaeração de 5 segundos entre uma adição-padrão e outra, caso contrário, não haveria mais nenhuma outra etapa de desaeramento durante todo o método seqüencial restante. Os valores de pH conseguintes foram ajustados com adições de 0,04, 0,13 e 4,00 mL de HCl 30 % (v/v) para a determinação de tálio por ASV (pH 4,8) com três adições-padrão de $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$, determinação simultânea de cádmio, chumbo e cobre por ASV com três adições-padrão de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd, $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb e $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu (o padrão destas três espécies devem ser preparadas no mesmo balão volumétrico de 10 mL) e determinação de antimônio por ASV com três adições-padrão de $1 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Após o ajuste dos valores de pH da solução, a correção dos volumes foi feita automaticamente pelo Software do Instrumento. O método de adição-padrão, que é usado para a quantificação, foi realizado com adição de 10 μL das soluções-padrão de trabalho correspondentes. Uma medida completa em cada etapa do método seqüencial é feita pela aquisição das curvas corrente x potencial da amostra e das três adições-padrão, respectivamente. A figura 2 mostra um esquema resumido de todo o processo.

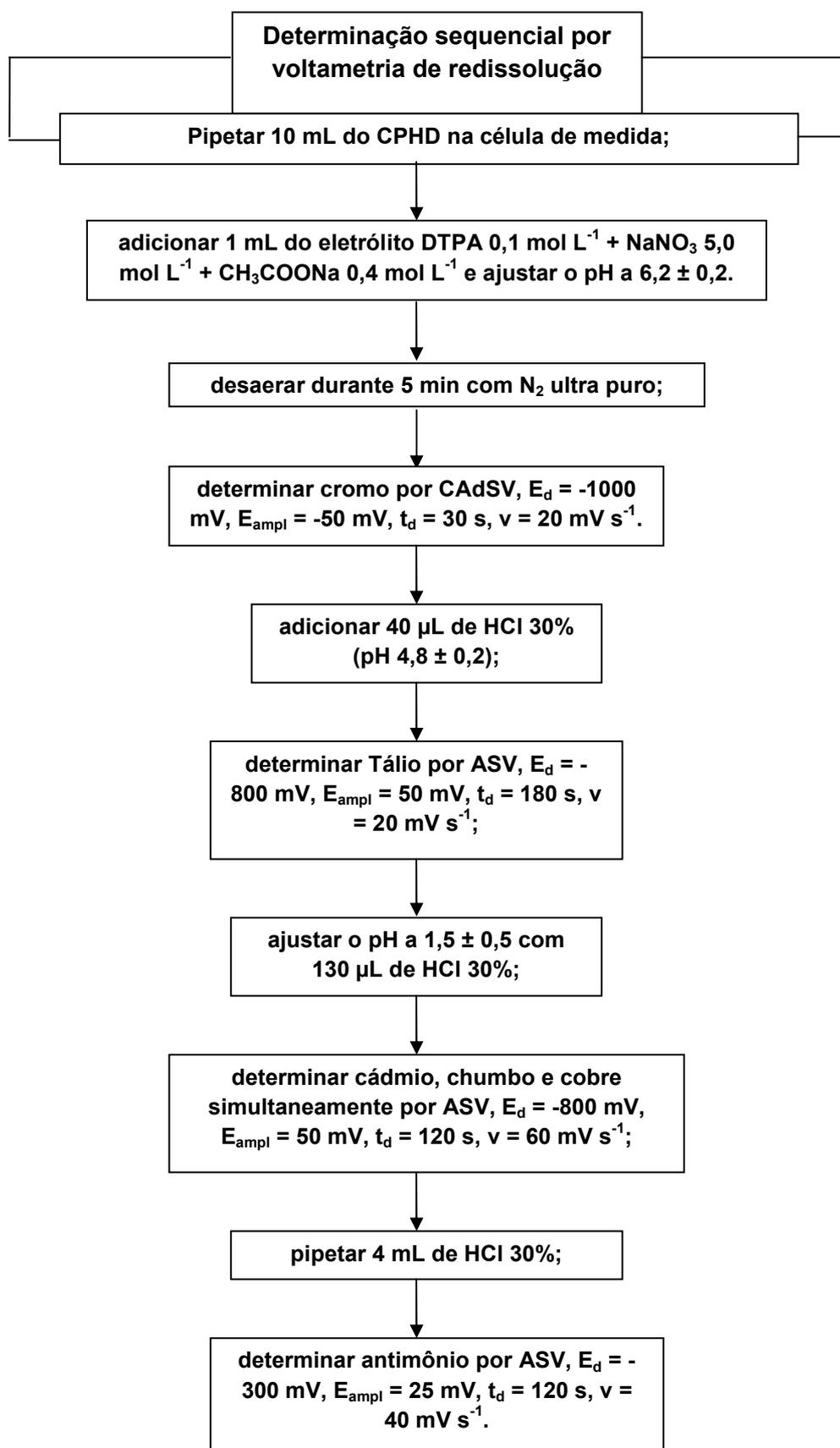


Figura 2. Fluxograma do procedimento analítico do método sequencial.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Otimização das condições instrumentais

A determinação sequencial de cromo, tálio, cádmio, chumbo, cobre e antimônio se baseia no efeito do pH do eletrólito-suporte sobre o processo de adsorção e dessorção do DTPA para e a partir do eletrodo de mercúrio e também sobre a capacidade do DTPA formar complexos com os elementos existentes no CPHD.

Foram realizadas investigações acerca dos potenciais de pré-concentração, tempo de pré-concentração, taxas de varredura de potenciais e amplitude de pulso para cada método em questão.

Para encontrar um potencial de deposição onde todos os seis analitos possam ser acumulados seletivamente e possam ser determinados de forma suficientemente sensível em concentrado polieletrólítico para hemodiálise, o potencial de pré-concentração foi variado no intervalo de -0,700 e -1,300 V para cromo, -1,300 e -0,700 V para tálio, -1,200 e -0,600 V para cádmio, chumbo e cobre e, finalmente, -0,900 e -0,200 V para antimônio.

O tempo de pré-concentração foi variado de 0 a 220 s. As variações da taxa de varredura, de 0,010 a 0,120 V s⁻¹.

O potencial de pré-concentração entre -1,000 e -1,200 V garante a melhor adsorção do complexo Cr-DTPA. A velocidade de varredura de 0,020 V s⁻¹ é a escolhida para ser utilizada na determinação de cromo e não é necessário um alto tempo de deposição devido à alta corrente de pico já alcançada em 10 ou 20 segundos de pré-concentração (ver seção 2.2.3.2).

Com o aumento do potencial de deposição de -0,700 a -1,250 V para a determinação de tálio, a corrente de pico aumenta quase linearmente, mas acima de -0,800 V, picos interferentes aparecem, encobrendo totalmente o sinal de oxidação de tálio, indicando que com a utilização de potencial de deposição, mais negativo que -0,800 V (vs. Ag/AgCl), há alguma interferência na determinação de tálio por ASV. Este pico encobrendo o sinal de tálio, como será discutido posteriormente, se

deve aos íons Pb^{2+} presentes naturalmente na amostra. Também, como será discutido em seguida, a amplitude de pulso utilizada para tálio é de 0,050 V. Um tempo de pré-concentração de 180 s é suficiente para garantir uma sensibilidade de determinação de tálio menor que $1 \mu\text{g L}^{-1}$. A velocidade de varredura de potenciais utilizada foi de $0,020 \text{ V s}^{-1}$.

Para a determinação de antimônio, potencial de pré-concentração de -0,400 ou de -0,300 V podem ser escolhidos, dependendo da concentração de cobre existente na solução, que é o principal interferente para antimônio (ver discussão na seção 4). Com estes potenciais de pré-concentração, obteve-se alta corrente de pico e junto com amplitude de potencial de 0,025 V e o meio de alta concentração de cloretos, um sinal seletivo é obtido para Sb. Neste potencial e em meio de alta concentração de cloretos ($>3 \text{ mol L}^{-1}$), o pico de oxidação do Sb não é muito deslocado em direção aos potenciais catódicos, enquanto que o pico do cobre, um interferente em potencial, é deslocado em direção aos potenciais catódicos, aumentando assim, a seletividade do sinal para Sb. Caso a concentração de Cu não seja maior que 6 vezes a concentração de Sb, um potencial de -0,600 V pode ser escolhido para a pré-concentração de antimônio, onde, através disto, alcança-se a maior sensibilidade para o método. Um tempo de pré-concentração de 120 s é o suficiente para a determinação de um teor de Sb menor que $1 \mu\text{g L}^{-1}$. A velocidade de varredura no intervalo selecionado parece ser insignificante para o sinal de Sb, sendo que $0,020 \text{ V s}^{-1}$ foi, neste caso, escolhida.

De um modo geral, foi encontrado que a inclinação da reta em um gráfico corrente de pico x tempo de pré-concentração aumenta com o tempo de pré-concentração e este gráfico perde, discretamente, a linearidade, à medida que o tempo aumenta. A linearidade é válida para os elementos investigados em concentrações muito superiores às existentes naturalmente em concentrado salino, ou mesmo, em águas naturais.

Na figura 3, observa-se graficamente a determinação seqüencial de Cr, Tl, Cd, Pb, Cu e Sb em CPHD, onde estão incluídos o programa de potenciais, o gradiente de pH e os tempos de pré-concentração e de varredura dos potenciais, bem como o tempo total de uma corrida seqüencial completa.

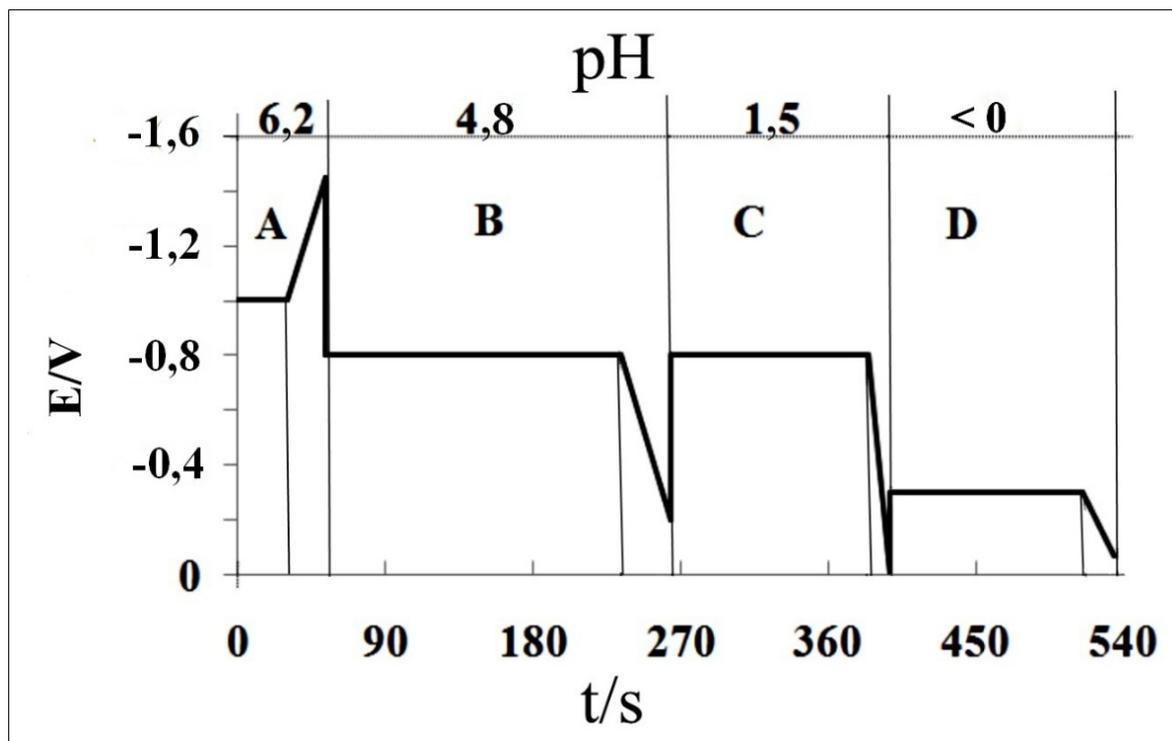


Figura 3 – Sequência voltamétrica com relação às etapas de pré-concentração, varredura dos potenciais e gradiente de pH. Potenciais versus Ag/AgCl A) Determinação de cromo por CAdSV; B) determinação de tálio por ASV; C) determinação de cádmio, chumbo e cobre por ASV; D) determinação de antimônio por ASV.

Este gradiente de pH possibilita a determinação sequencial destes seis elementos porque influencia diretamente a adsorção do ligante DTPA e na formação de complexos entre DTPA e os analitos. O gradiente de pH aqui apresentado atua nas constantes de formação destes complexos que, em pH neutro-básico são altas, exceto para $Tl(I)$ (KODAMA, 1968) bem como nas constantes de dissociação do DTPA (ambas as constantes serão discutidas em seguida). À medida que o pH da solução é diminuído, a concentração de íons H^+ aumenta gradativamente e, como estão em excesso na solução, DTPA começa a se “protonar”. Desta forma, os íons metálicos começam a ficar livres em solução, uma vez que, o complexante não está mais disponível para formar complexos estáveis. As constantes de formação destes complexos, então, diminuem e isto possibilita a obtenção de voltamogramas sequenciais como os ilustrados na figura 4.

Em linhas gerais, cromo foi determinado adsorvivamente por volta de pH 6 após formação de complexo com DTPA, pois, sob estas condições, a constante de formação do complexo Cr(III)-DTPA, como será discutido posteriormente, é alta e, em torno deste pH, as propriedades adsorvativas do DTPA são ótimas, resultando em um sinal pronunciado para o complexo Cr-DTPA. Em seguida, diminui-se o pH da solução (pH 4,8) e determina-se tálio, pois sob estas condições, Tl(I) se comporta como metal alcalino apresentando uma constante de formação desprezível para um possível complexo com DTPA, estando livre em solução para poder, assim, se depositar no eletrodo líquido de mercúrio, e ser determinado através de varredura anódica dos potenciais. O mesmo acontece com cádmio, chumbo e cobre, em pH ácido (pH 1,5), que também estão livres em solução para serem determinados simultaneamente e seletivamente (ver figura 4), por ASV. Ao contrário de tálio, estas três espécies iônicas apresentam um valor de constante de estabilidade bastante alto com DTPA, de modo que, se torna necessário condições especiais, como pH ácido, para que elas possam estar disponíveis em solução e, assim, determinados na sequência proposta. Seguindo a diminuição do pH, adiciona-se uma quantidade tal de ácido clorídrico em solução que, praticamente, inviabiliza qualquer formação de complexo de DTPA com espécies iônicas de antimônio em solução (devido à existência de uma extremamente alta concentração de íons H^+). Assim, obtém-se um sinal bem resolvido e pronunciado para Sb(III) e Sb(V).

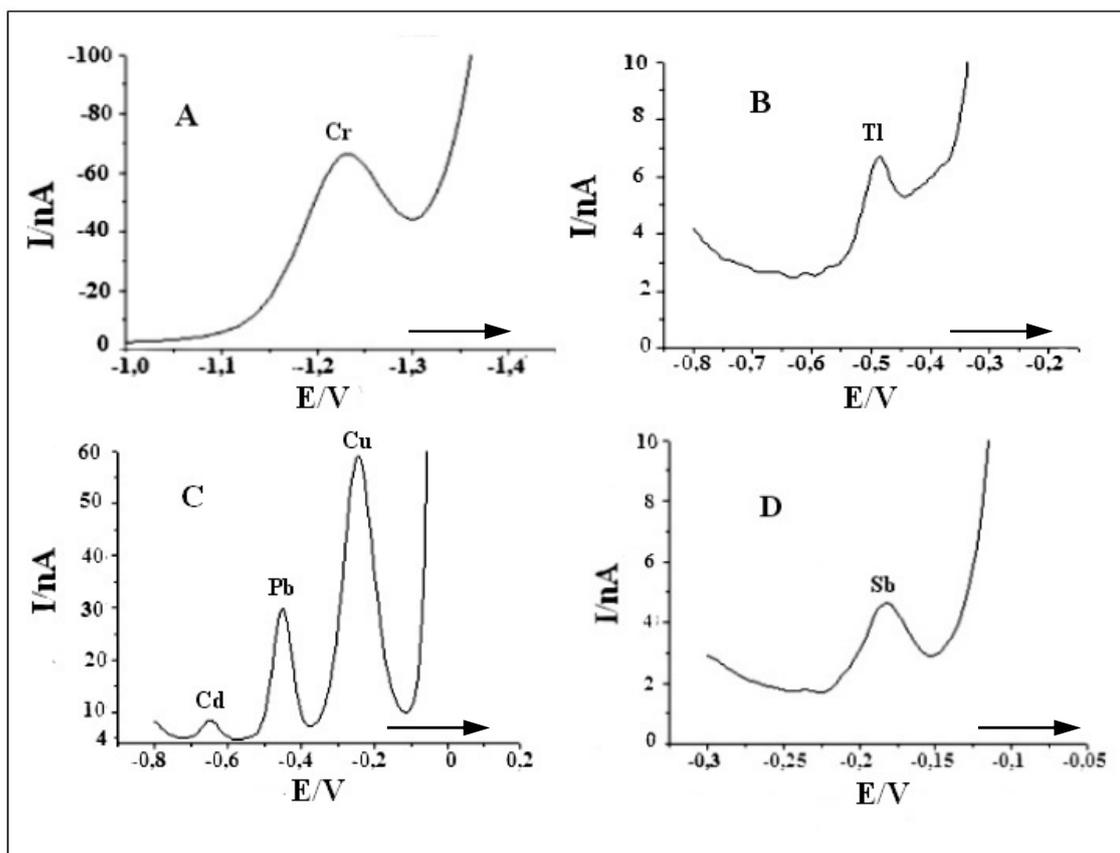


Figura 4 – Voltamogramas de A) Cr $2 \mu\text{g L}^{-1}$, $E_d = -1,000 \text{ V}$, $t_d = 30 \text{ s}$, $v = 0,020 \text{ V s}^{-1}$; B) Tl $2 \mu\text{g L}^{-1}$, $E_d = -0,800 \text{ V}$, $t_d = 180 \text{ s}$, $v = 0,020 \text{ V s}^{-1}$; C) Cd $1 \mu\text{g L}^{-1}$, Pb $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (+ adições-padrão de Tl), Cu $40 \mu\text{g L}^{-1}$, $E_d = -0,800 \text{ V}$, $t_d = 120 \text{ s}$, $v = 0,060 \text{ V s}^{-1}$; D) Sb $5 \mu\text{g L}^{-1}$, $E_d = -0,300 \text{ V}$, $t_d = 120 \text{ s}$, $v = 0,020 \text{ V s}^{-1}$, no método voltamétrico seqüencial. Todos os potenciais VS. Ag/AgCl.

4.2 Sorção do DTPA no eletrodo de gota de mercúrio pendente (HMDE)

Voltametria de corrente alternada, denominada por Breyer (1952) de tensametria (*out-of-phase AC voltammetry*), foi utilizada para investigar tanto a adsorção quanto a dessorção do DTPA. Processos de adsorção são dependentes do potencial de eletrodo e do potencial existente, respectivamente, e modificam a capacitância da dupla camada, o que expressa o surgimento da linha-base na voltametria de corrente alternada (HENZE, 2001). A figura 5 ilustra o estudo realizado.

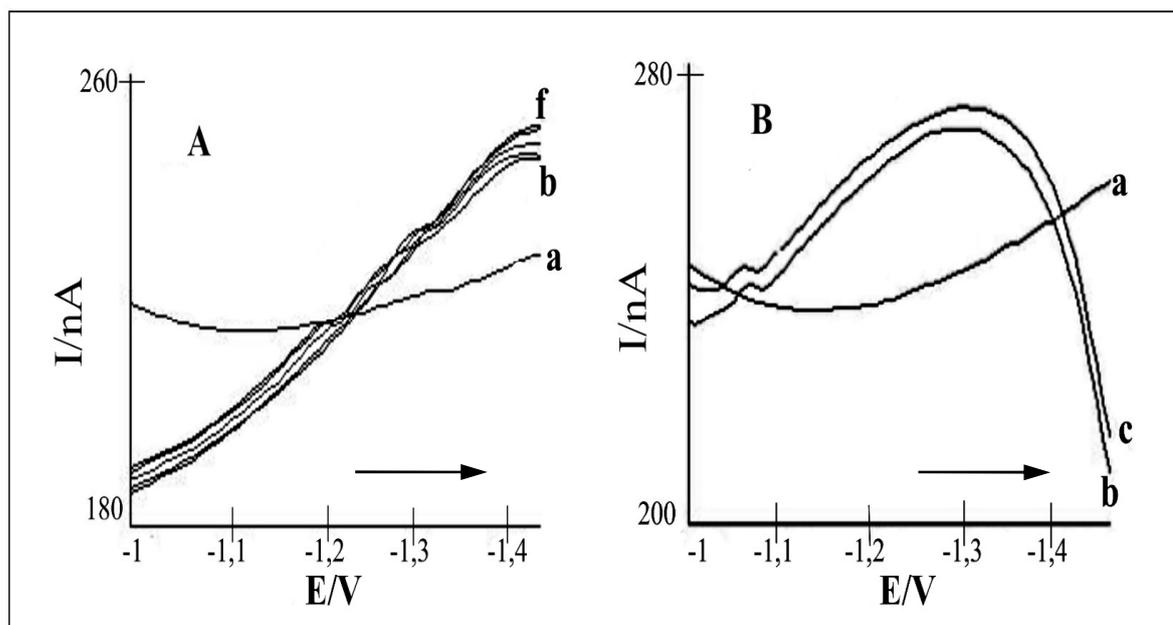


Figura 5 – Sorção do DTPA no HMDE. Voltamogramas de DTPA com voltametria de corrente alternada (*Out-of-phase AC-voltammetry*) em pH A) 6,2 e B) 4,6. a) linha-base, sem DTPA, b - f) solução com DTPA $\sim 0,01 \text{ mol L}^{-1}$. $[\text{Cr}]/\mu\text{g L}^{-1} = \text{b) } 1, \text{ c) } 2, \text{ d) } 3, \text{ e) } 4; \text{ f) } 5$. $E_d = -1,000 \text{ V}$, $t_d = 10 \text{ s}$, ângulo de fase = 90° , frequência de modulação = 30 Hz . Potenciais vs. Ag/AgCl.

Pode-se verificar, com a diminuição da linha-base (figura 5A), que há uma forte adsorção do ligante DTPA na superfície do eletrodo de mercúrio junto ao pH 6,2, no intervalo de potenciais de determinação de cromo. Este comportamento do ligante DTPA ilustra o mecanismo adsortivo da posterior pré-concentração de Cr junto a potenciais por volta de $-1,000 \text{ V}$.

Por volta de pH 6, o equilíbrio dominante de dissociação do DTPA (H_5Y) é



E esta reação encontra-se deslocada para a direita e, considerando a existência de $0,0090 \text{ mol L}^{-1}$ de DTPA, a concentração da forma desprotonada H_2Y^{3-} é aproximadamente $8,82 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (ca. 98 %) (GOLIMOWSKI, 1985; SANDER, 2002; SANDER 2003), enquanto a concentração da outra forma H_3Y^{2-} se limita a aproximadamente $1,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (< 2 %). A presença de outras espécies

restantes de DTPA é extremamente menor do que as anteriormente citadas em pH 6 ($pK_1 = 1,82$, $pK_2 = 2,66$, $pK_3 = 4,3$, $pK_4 = 8,59$, $pK_5 = 10,02$) (KODAMA, 1967), e pode ser desprezada.

Por comparação, quando o pH da solução está em torno de 4,6, e o intervalo de potenciais é mantido como o anterior, surge o perfil da figura 5B. O aumento da linha-base quando se adiciona DTPA (voltamogramas *b* e *c*) deflagra uma dessorção do DTPA da superfície do eletrodo de mercúrio. Neste pH, as propriedades adsorptivas do DTPA se modificam. Sander et al. (2003) já haviam demonstrado por voltametria cíclica, voltametria de corrente alternada e medidas eletrocapilares, que a adsorção do DTPA seria reversível e, como nós observamos, esta sorção no eletrodo de mercúrio é dependente do pH da solução.

A figura 6 mostra o perfil de sorção do DTPA utilizando voltamogramas de corrente alternada (ângulo de fase = 90°) junto a todos os valores de pH e intervalos de potencial do método seqüencial. Em pH 6,2 e no intervalo de potenciais para a determinação de cromo, o perfil dos voltamogramas é o mesmo da figura 5A, onde a diminuição da corrente capacitiva do eletrólito-suporte indica a adsorção de moléculas de DTPA na superfície do eletrodo (ver figura 6A). O salto da curva de DTPA entre -1,250 e -1,450 V já havia sido observado (SANDER, 2003) e se relaciona a uma reorientação de moléculas de DTPA devido a mudanças no comportamento eletrostático entre DTPA e o eletrodo. Na região de pico do cromo ($E_{\text{pico}} = -1,225$ V), DTPA permanece adsorvido na superfície do HMDE, de modo que o sinal voltamétrico corresponde ao complexo Cr(III)-DTPA, como foi dito antes. Nos próximos intervalos de potencial do método seqüencial (ver figura 6B a D), a diminuição do pH causa uma gradativa dessorção do DTPA da superfície do HMDE. Junto a uma alta acidez da solução (ver figura 6D), não se reconhece nenhuma adsorção do DTPA no intervalo de potencial de -0,400 a 0 V.

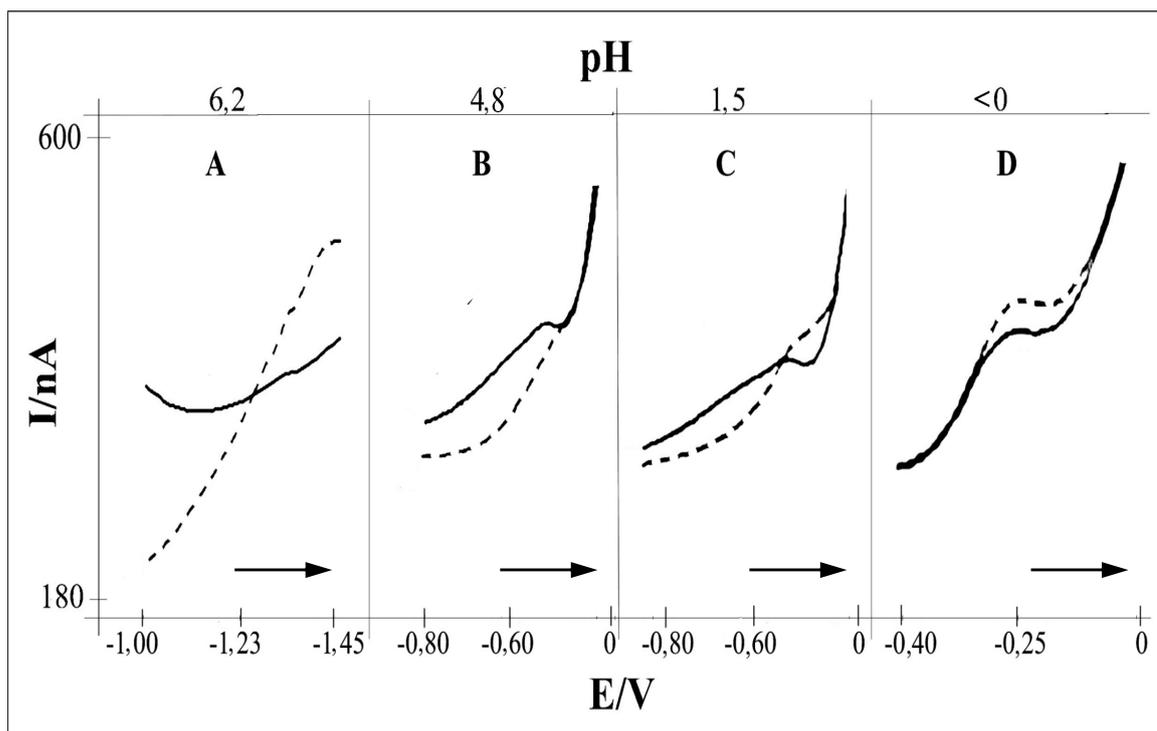


Figura 6 – Voltamogramas de corrente alternada (*out-of-phase AC voltammograms*) do DTPA em todos os pH e intervalos de potencial. A) $E_d = -1,000$ V, B) $E_d = -0,800$ V, C) $E_d = -0,800$ V, D) $E_d = -0,300$ V versus Ag/AgCl. Ângulo de fase = 90° , modulação de frequência = 30 Hz. Linha cheia = linha-base, solução de CPHD sem DTPA; Linha tracejada = solução de CPHD + DTPA $0,0091 \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $0,4545 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3COOH $0,0364 \text{ mol L}^{-1}$.

4.3 Determinação de cromo por CAdSV

DTPA apresenta um ótimo desempenho na determinação voltamétrica de cromo, uma vez que resolve o fato da reação quase irreversível do Cr(III) frente ao eletrodo de mercúrio, deslocando o potencial de pico extremamente catódico ($-1,500$ V) para valores mais positivos (KOROLCZUK, 1999). De fato, através da diminuição do pH de 6,2 para 4,6, a sensibilidade da determinação de cromo diminui fortemente em consequência da não-adsorção do complexo Cr-DTPA no HMDE e, devido a baixa solubilidade do cromo na sua forma livre, ou seja, não complexada, no eletrodo de mercúrio (SCHOLZ, 1990) e também porque DTPA, como mostrado

anteriormente, não se adsorve efetivamente no HMDE. DTPA, como complexante juntamente com nitrato, como catalisador, é o principal eletrólito utilizado neste propósito devido à alta sensibilidade, ótima resolução e seletividade dos sinais (BOBROWSKI, 2009).

Cr(VI) é reduzido irreversivelmente à Cr(III) por volta de $-0,050$ V (SANDER, 2003), o qual forma imediatamente um complexo com DTPA presente em excesso na superfície do eletrodo. Ambas as espécies de cromo, Cr(III) originalmente presente na solução e espécies de Cr(III) recém formadas da redução irreversível de Cr(VI) no eletrodo, formam complexos Cr(III)-DTPA, porém, o sinal obtido pela redução do complexo de Cr(III)-DTPA produzido através de uma reação homogênea em solução com posterior adsorção no HMDE diminui com o tempo, de modo que todo Cr(III) que inicialmente se deposita como complexo de Cr(III)-DTPA, torna-se eletroquimicamente inativo em torno de 30 minutos, o que pode ser visualizado na figura 7.

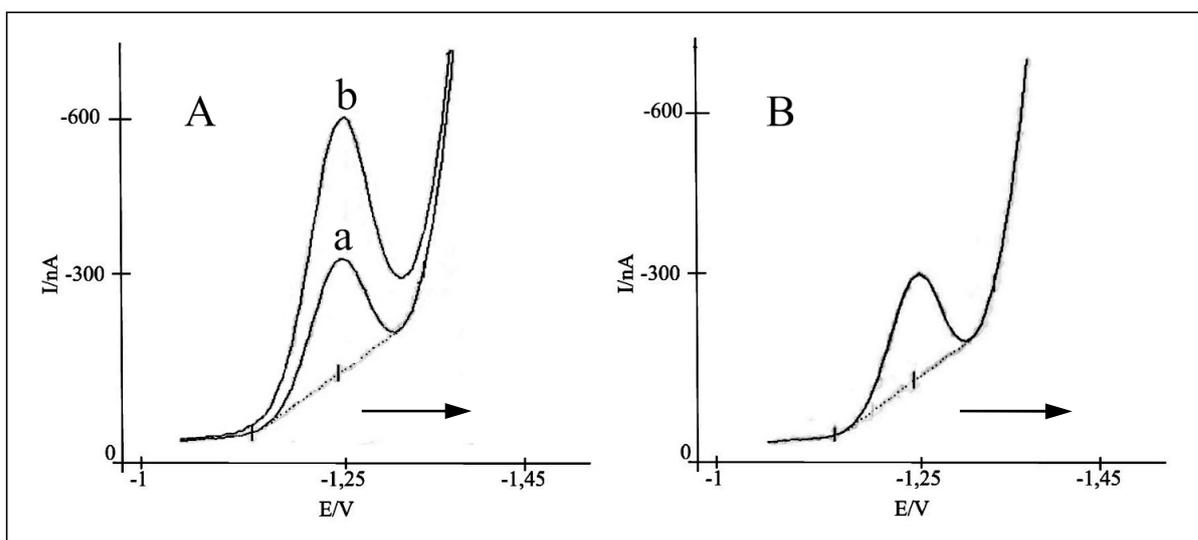


Figura 7 – Dependência do sinal voltamétrico das duas espécies de cromo com o tempo. DTPA $0,0091 \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $0,4545 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3COONa $0,0364 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,2, $E_d = -1,000 \text{ V}$ versus Ag/AgCl, $t_d = 30 \text{ s}$, $v = 0,020 \text{ V s}^{-1}$. A) Cromo 20 µg L^{-1} , a) Cr (VI) 10 µg L^{-1} , b) a + Cr(III) 10 µg L^{-1} ; B) A após 30 minutos.

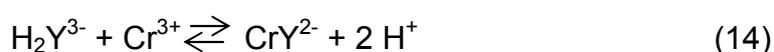
Na figura 7A, o voltamograma *a* corresponde à adição de Cr(VI) $10 \mu\text{g L}^{-1}$ e o voltamograma *b* à mais uma adição de $10 \mu\text{g L}^{-1}$, mas desta vez de Cr(III). A altura do sinal, como foi esperada, dobra, pois o comportamento imediato de Cr(VI) e Cr(III), durante a varredura catódica dos potenciais, é o mesmo. Após ter deixado a célula voltamétrica 30 minutos em repouso, repetiu-se a medida anterior, com a solução contendo $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de cromo ($10 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr(VI) + $10 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr(III)) e foi obtido o voltamograma da figura 7B. O sinal volta a ser praticamente o mesmo do voltamograma *a* da figura 7A, que corresponde a adição somente de Cr(VI). De fato, foi demonstrado experimentalmente, que após 5 minutos, o sinal para Cr(III)-DTPA, formado a partir de uma reação homogênea na solução, cai para um terço do seu valor original (BOBROWSKI, 2009), enquanto que, o sinal para Cr(VI) cai 15 % somente após 60 minutos. Desta forma, a fim de se determinar espécies de Cr(VI) seletivamente e sem interferência de Cr(III) em concentrações de até 50 vezes mais que Cr (VI), deixa-se a solução em repouso por 30 minutos após a adição do eletrólito DTPA $0,01 \text{ mol L}^{-1} + \text{NO}_3^-$, com uma pequena perda de Cr(VI) existente na amostra ($< 7 \%$). Para a determinação de cromo total, deve-se, previamente à adição do eletrólito, desaerar a amostra com nitrogênio ultra puro e, em seguida, após a adição do eletrólito-suporte, realizar toda a quantificação (com todas as adições-padrão) em menos de 3 minutos.

Sander et al. (2003) sugerem que o complexo formado no curso de uma reação de eletrodo a partir de componentes adsorvidos tem uma estrutura diferente (provavelmente mais planar, portanto mais adsorvível) do que o complexo estequiometricamente igual formado no seio da solução por uma reação homogênea. Este novo complexo rearranjado (talvez com outra geometria ou outra estequiometria) não seria mais eletroativo e não se adsorveria no eletrodo com o tempo, ou então, se depositaria em potencial muito mais negativo que $-1,000 \text{ V}$, o fato é que, não haveriam mais espécies de Cr(III) disponíveis em solução para a determinação voltamétrica aqui descrita. Cr(VI), em contrapartida, forneceria constantemente espécies que se reduziriam à Cr(III) e formariam o complexo com DTPA na superfície do eletrodo durante um grande intervalo de tempo.

No entanto, em amostras ricas em oxigênio, Cr(VI) é a forma dominante (GOLIMOWSKI, 1985; SIRINAWIN, 1997; CRANSTON, 1978; BOUSSEMART, 1992; VAN DEN BERG, 1994), que é também a espécie mais tóxica de cromo.

Portanto, a etapa de 30 minutos de repouso antes do início da determinação pode ser desprezada.

Íons cloreto, quando presentes em solução, são prontamente incorporados nos complexos formados entre Cr(III) e água. Sander et al. (2003) estudaram a presença de cloretos nas determinações e nenhuma diferença significativa foi observada para soluções com cloretos e livre de cloretos, o que também foi observado neste trabalho. Em pH 6,2, a estequiometria de Cr(III)-DTPA é descrita por ser 1:1



Onde CrY^{2-} representa o complexo Cr-DTPA mais estável, com constante de estabilidade de pK 15,3 (KRUMINA, 1969 apud SANDER, 2002).

Na etapa de redissolução (*stripping*), os potenciais são variados de -1,000 a -1,450 V numa velocidade de varredura de 0,020 V s⁻¹. Nesta etapa, o complexo Cr(III)-DTPA é reduzido a Cr(II)-DTPA a aproximadamente -1,225 V em uma reação quase-reversível. A reoxidação a Cr(III) pode ser iniciada por nitrato, o qual é, então, reduzido a nitrito. Este ciclo catalítico redox aumenta o sinal analítico. No entanto, as reações de complexação e adsorção são aproximadamente as mesmas com ou sem nitrato.

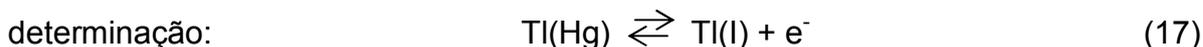
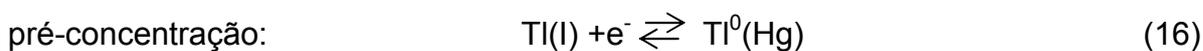
4.4 Determinação de tálio

Após a determinação de cromo com três adições-padrão de 1 µg L⁻¹, realizou-se a determinação de tálio. O pH foi ajustado para 4,8 ± 0,2. Como descrito anteriormente, junto a este pH e junto ao correspondente potencial de pré-concentração, o ligante DTPA, adicionado anteriormente na determinação de cromo, não impede a deposição de tálio na superfície do eletrodo de mercúrio, o que aumenta a sensibilidade de sua determinação.

Uma vez que as espécies que poderiam interferir na determinação de tálio (cádmio e chumbo) estão mascarados através de complexação em solução pelo

DTPA anteriormente adicionado para a determinação de cromo, pode-se, então, determinar tálio de forma seletiva. O potencial de pico de tálio em soluções de CPHD é antecipado por cerca de 0,030 V (de 0,460 para 0,490 V) durante a varredura inversa dos potenciais, em comparação com soluções não-salinas, em consequência da formação de cloro-complexos de tálio ($\log k_f = 0,52$) (LURIE, 1978). Apesar de $Tl(I)$ ser quase inerte quanto a formação de complexos (SAGER, 1986), nesta matriz com alta concentração de cloretos, podem-se formar cloro-complexos de $Tl(I)$, que é a principal espécie de tálio existente na amostra.

Após a pré-concentração, ocorre a redissolução anódica do tálio depositado no HMDE. O sistema todo é descrito pelas equações



Velocidades de varredura muito altas diminuem a sensibilidade de determinação de tálio, uma vez que ele apresenta uma alta solubilidade no mercúrio (GALUS, 1984) e, sendo assim, a difusão dele do interior da gota de mercúrio para sua superfície é um processo mais lento que a reação de transferência de cargas. Em comparação com fluidos não-salinos, nesta amostra de CPHD, velocidades de varredura um pouco maiores poderiam ser usadas, sem perda apreciável de resolução de pico e, conseqüentemente, de sensibilidade, pois, cloro-complexos de tálio, formados nesta matriz, aumentariam o fator de pré-concentração local de tálio na superfície do HMDE. Por isto, a velocidade de varredura de $0,020 \text{ V s}^{-1}$ é a utilizada nesta etapa.

Com DTPA, em pH 4,8, $Tl(I)$ não formaria complexo, ou formaria complexo fraco. De fato, Kodama et al. (1968), estudaram o comportamento polarográfico com corrente direta e alternada de íons $Tl(I)$ em soluções de DTPA, porém, em pH acima de 7,3, onde as constantes de estabilidade para os complexos de TlY^{4-} e $TlHY^{3-}$ (sendo H_5Y DTPA totalmente protonado) seriam $10^{5,45}$ e $10^{4,24}$, respectivamente (KODAMA, 1968).

Em pH maiores que 5,0, o pico de tálio é deslocado para potenciais mais positivos, ou seja, ocorre um atraso no surgimento de seu pico de oxidação, sendo parcialmente encoberto pelo pico de oxidação de cobre, que se torna um interferente em potencial.

4.4.1 DTPA como espécie mascarante na determinação de tálio

Para se investigar a interferência de Pb^{2+} na determinação de tálio, uma alíquota de 10 mL de CPHD foi pipetada na célula voltamétrica, realizou-se uma adição de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de tálio e o pH foi ajustado para 4,8 com algumas gotas de HCl 30 % (v/v). Não houve adição nem de DTPA nem de EDTA. Realizou-se então a determinação voltamétrica com potencial de pré-concentração de -0,800 V, tempo de deposição igual a 300 s, velocidade de varredura de $0,020 \text{ V s}^{-1}$ e varredura dos potenciais de -0,800 a -0,200 V. Duas adições-padrão de Tl $1 \mu\text{g L}^{-1}$ foram feitas para tentar recuperar o tálio previamente adicionado.

Na figura 8A pode-se observar que não houve boa separação do pico do analito adicionado previamente na amostra ($I_p = 12,97 \text{ nA}$) e das adições-padrão de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ($I_p = 17,37 \text{ nA}$) e $2 \mu\text{g L}^{-1}$ ($I_p = 15,11 \text{ nA}$). Isto prova que, sem um meio complexante, não é possível determinar tálio de forma seletiva, ou seja, livre de interferências. O potencial de pico em -0,447 V é causado, principalmente, pelo Pb^{2+} presente na amostra em concentração muito superior ao tálio (NASCIMENTO, 2005; CARVALHO, 2007).

Na mesma célula, após ter realizado este ensaio, adicionou-se 1 mL de DTPA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (concentração na célula = $0,0091 \text{ mol L}^{-1}$), ajustou-se o pH à 4,8 (com algumas gotas de HCl 30 % (v/v)) e foi verificado, com os mesmos parâmetros experimentais utilizados anteriormente, que a altura do pico diminuiu de 15,11 nA para 2,419 nA, como se vê na figura 8B, concluindo-se, desta forma, que chumbo deixou de interferir na determinação de tálio.

Em seguida, em outra célula contendo 10 mL de amostra de CPHD, adicionou-se $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de Tl e, ao invés de DTPA, pipetou-se agora 1 mL de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ do complexante EDTA (concentração na célula de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$). Em seguida, foi feita a determinação de tálio com uma adição-padrão de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ e o resultado pode ser visto na figura 8C. O perfil dos voltamogramas da figura 8C é semelhante ao da figura 8B, o que confirma que o complexante DTPA, usado como eletrólito suporte na determinação de cromo (anterior à determinação de tálio) atua como inibidor da interferência causada pelo Pb^{2+} na determinação de tálio, sendo, portanto, não necessária a adição de EDTA na determinação de tálio pelo método seqüencial aqui proposto.

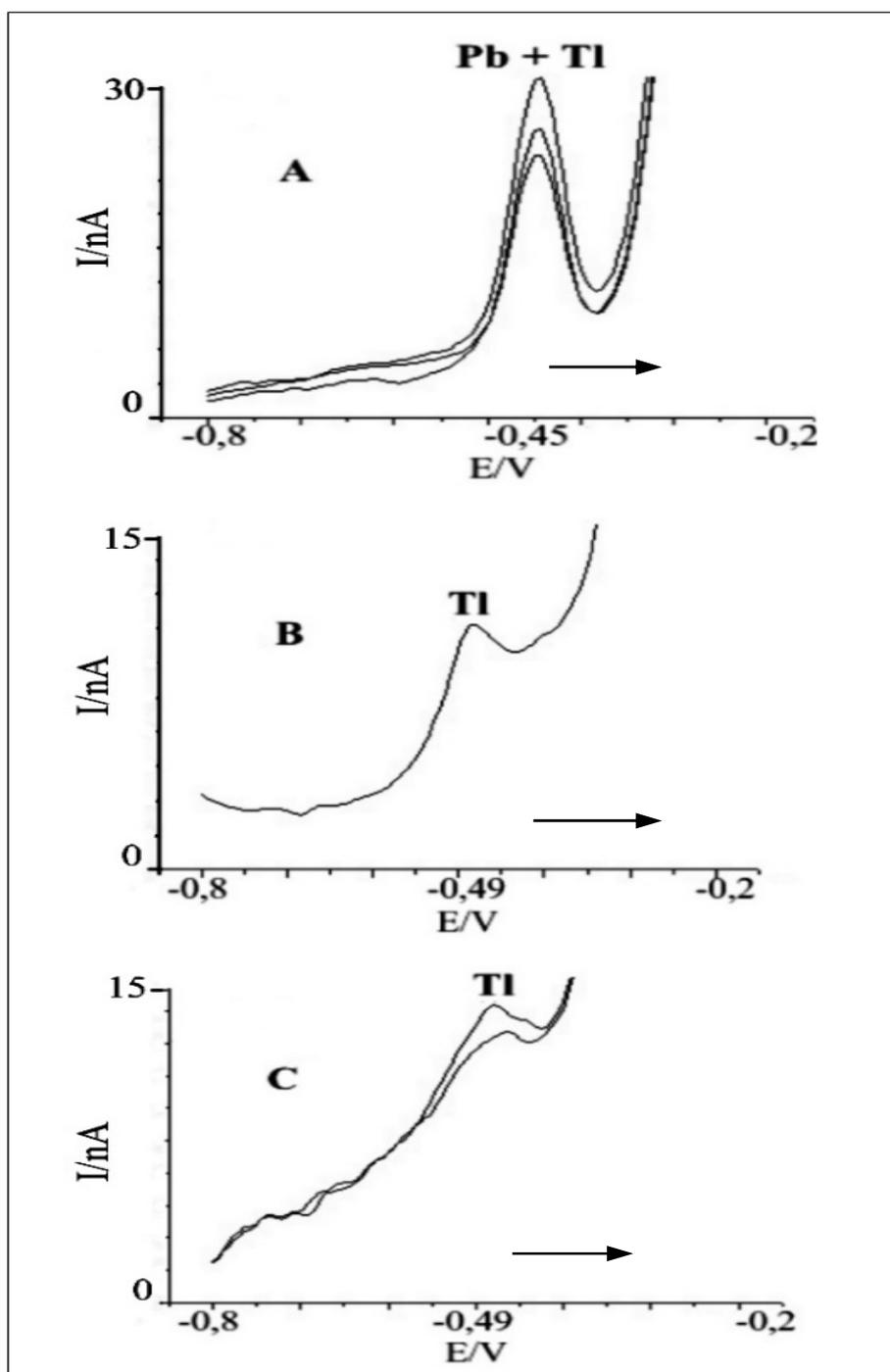


Figura 8 - Determinação de Tl em CPHD por ASV. Interferência de chumbo. A) tampão acetato de amônio pH 4,8 sem meio complexante, $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de tálio sendo encoberto pelo sinal do chumbo presente na amostra; B) A após adição de DTPA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, chumbo deixa de interferir; C) mesmas condições anteriores mas ao invés de DTPA, a célula contém EDTA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, $a = 1 \mu\text{g L}^{-1}$. $b = 2 \mu\text{g L}^{-1}$. $E_d = -0,800 \text{ V}$, $t_d = 300 \text{ s}$, $v = 0,020 \text{ V s}^{-1}$. Potenciais vs. Ag/AgCl.

Outra constatação que se pode ter da figura 8 é que o potencial de pico da figura 8A está em torno de -0,450 V, enquanto que, o das figuras 8B e 8C está em torno de -0,490 V neste meio de alta concentração salina. De fato, o pico de potencial do chumbo está localizado em potenciais mais positivos, enquanto que o do tálio, em potenciais mais negativos, sendo que, na presença de chumbo livre, a onda gaussiana resultante encobre completamente o sinal do tálio em -0,490 V (vs. Ag/AgCl).

A figura 9 mostra os voltamogramas de uma determinação de tálio, com e sem a adição de EDTA, após ter-se determinado cromo com DTPA. Os parâmetros experimentais utilizados foram os mesmos, com a única diferença que, na determinação ilustrada pela figura 9A, não houve adição alguma de EDTA, e, na figura 9B, além do DTPA já existente da determinação de cromo, foi adicionado EDTA. Pode-se verificar que os voltamogramas são muito semelhantes e, de fato, um valor de corrente de pico de 1,717 nA foi obtido para $2 \mu\text{g L}^{-1}$ do analito na solução que continha apenas DTPA e 1,720 nA, na solução que continha DTPA + EDTA. Este ensaio reforça ainda mais a desnecessidade da utilização de EDTA na determinação de tálio por ASV, em eletrólito contendo DTPA $\sim 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, embora a determinação de tálio por voltametria tem sido massivamente realizada por décadas com EDTA como meio complexante (CISZEWSKI, 1990; HOEFLICH, 1983; BATLEY, 1975; GEMMER-ČOLOS, 1981; DHANESHWAR, 1980; NEEB, 1959).

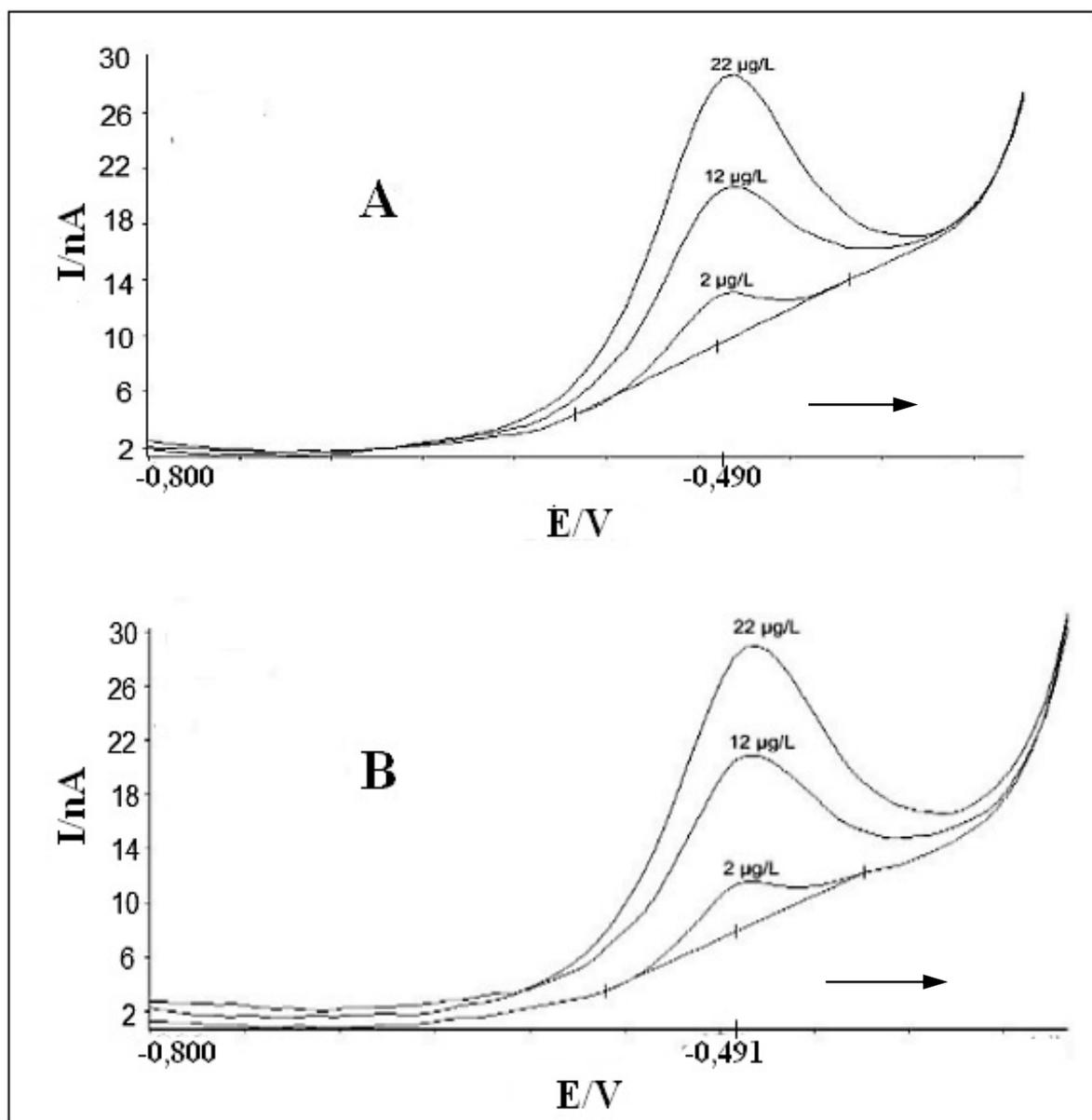


Figura 9 - Determinação de tálio em CPHD por ASV após determinação de cromo com DTPA. A) DTPA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,6; B) DTPA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ + EDTA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,6. $E_d = -0,800 \text{ V}$, $t_d = 180 \text{ s}$, $v = 0,020 \text{ V s}^{-1}$. Todos os potenciais medidos versus Ag/AgCl.

4.5 Determinação de cádmio, chumbo e cobre por ASV

Como foi mencionado anteriormente, cádmio e chumbo seriam os principais interferentes na determinação de tálio, mas permanecem fortemente complexados pelo DTPA, já que em soluções alcalinas, os logaritmos das constantes de formação de Cd-DTPA, Pb-DTPA e Cu-DTPA são 17,85, 18,90 e 20,38 (CROUCH, A.M., 2001), respectivamente. Nesta solução, em pH neutro-alcalino, Cd e Pb não apresentaram sinal durante a varredura anódica dos potenciais após pré-concentração sob um potencial de -0,800 V (usado, por exemplo, na determinação de tálio por ASV).

No entanto, a diminuição do pH promove a liberação parcial de cádmio e chumbo pelo DTPA, como se visualiza na figura 10, que mostra o aumento da corrente de pico tanto para Cd quanto para Pb com a diminuição do pH, após a determinação de Tl em pH 4,8. A corrente de pico alcança um máximo entre pH 1,0 e 2,0 para Cd e inicia a diminuir abaixo de pH 1,0 para o mesmo, embora a corrente de pico do chumbo continue a aumentar. Em pH menor que 1,0, o sinal de Cd é parcialmente sobreposto pelo sinal de redução do hidrogênio, que se encontra em alta concentração na solução, apresentando um sinal mais alargado (ver figura 11), prejudicando assim a simetria da onda gaussiana resultante. Em concentrações de ácido clorídrico muito altas, como aquela para a determinação de Sb, o sinal de evolução do hidrogênio é tão largo, que prejudica até mesmo o pico de oxidação do Pb, que além do mais, é deslocado para potenciais ainda mais catódicos (ver figura 12).

Cobre, por outro lado, apesar de apresentar uma constante de estabilidade alta com relação ao complexo com DTPA, apresenta um pico pronunciado também em pH neutro, após a utilização de um potencial de pré-concentração de -0,800 V (ver figura 13), e o valor de sua corrente de pico permanece praticamente invariável em um intervalo de pH de 7,2 a 0. Por isto, este sinal aparece ao lado do pico de tálio, durante sua determinação em pH 4,8. Cu pode se dissociar mais facilmente que Cd e Pb e se depositar no eletrodo já em pH neutro com um potencial de pré-concentração não tão negativo (-0,800 V), mas á custas de um grande deslocamento de potencial de cerca de 0,150 V em comparação com soluções não-

complexantes (Neste caso, não são somente as espécies originalmente presentes na matriz que deslocam tanto o potencial de pico do cobre).

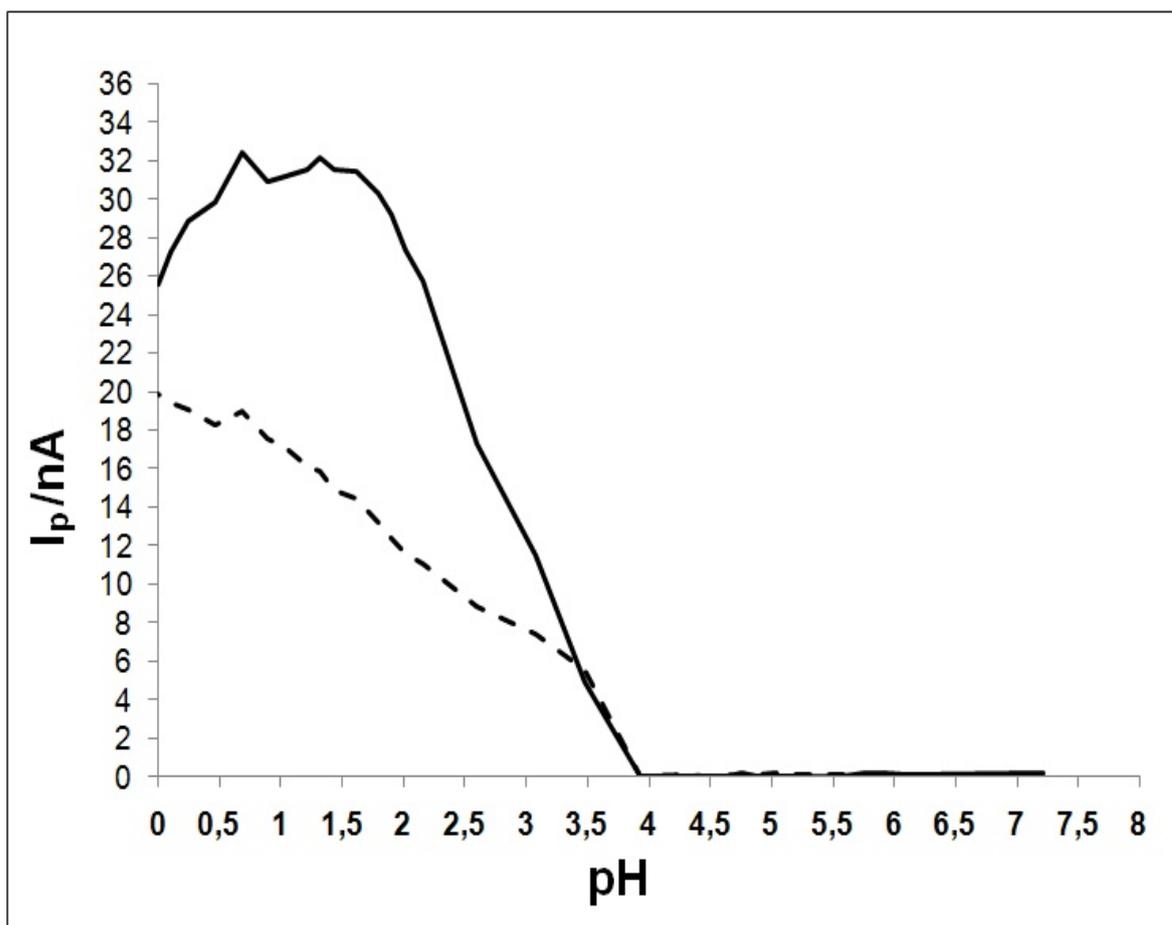


Figura 10 – Influência do pH na corrente de pico de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de cádmio (linha cheia) e de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de chumbo (linha segmentada) em CPHD, que contém cerca de DTPA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $0,4545 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3COONa $0,0364 \text{ mol L}^{-1}$. $E_d = -0,800 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, $t_d = 120 \text{ s}$, $v = 0,060 \text{ V s}^{-1}$.

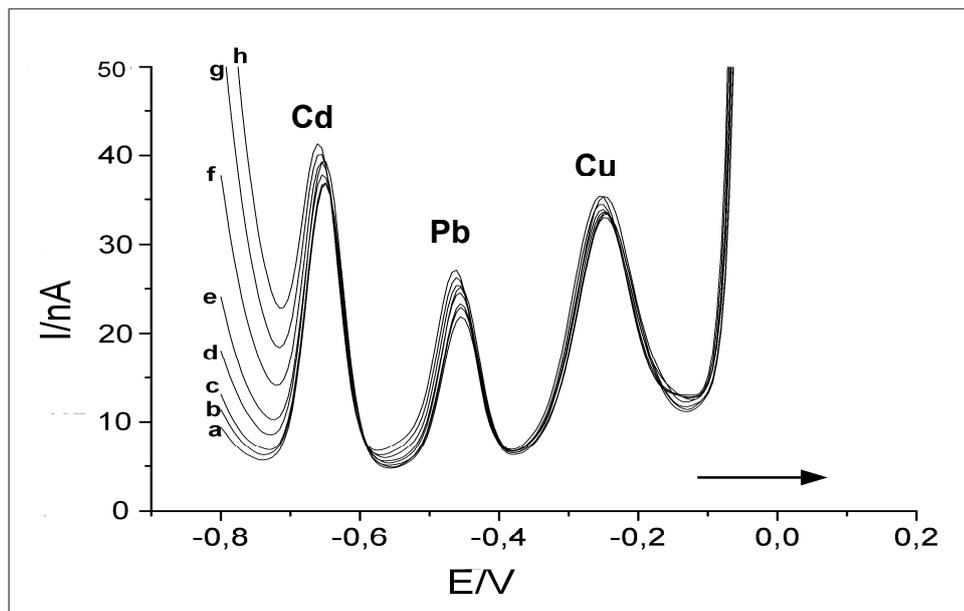


Figura 11 – Sobreposição parcial do sinal de oxidação de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de cádmio pelo sinal de redução do hidrogênio em pH menores que 1,0. pH a) 1,21; b) 1,04; c) 0,89; d) 0,68; e) 0,47; f) 0,25; g) 0,1; h) 0. Potenciais vs. Ag/AgCl.

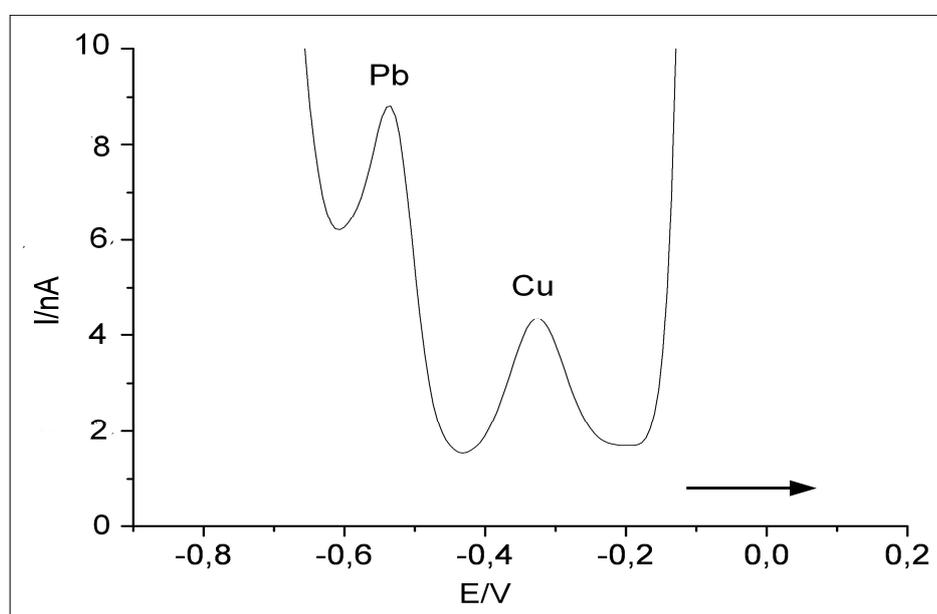


Figura 12 – Sobreposição do sinal de oxidação de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de chumbo pelo sinal de redução do hidrogênio após adição de 38,92 mmol de HCl (4 mL da solução a 30 % (v/v)). Potenciais vs. Ag/AgCl.

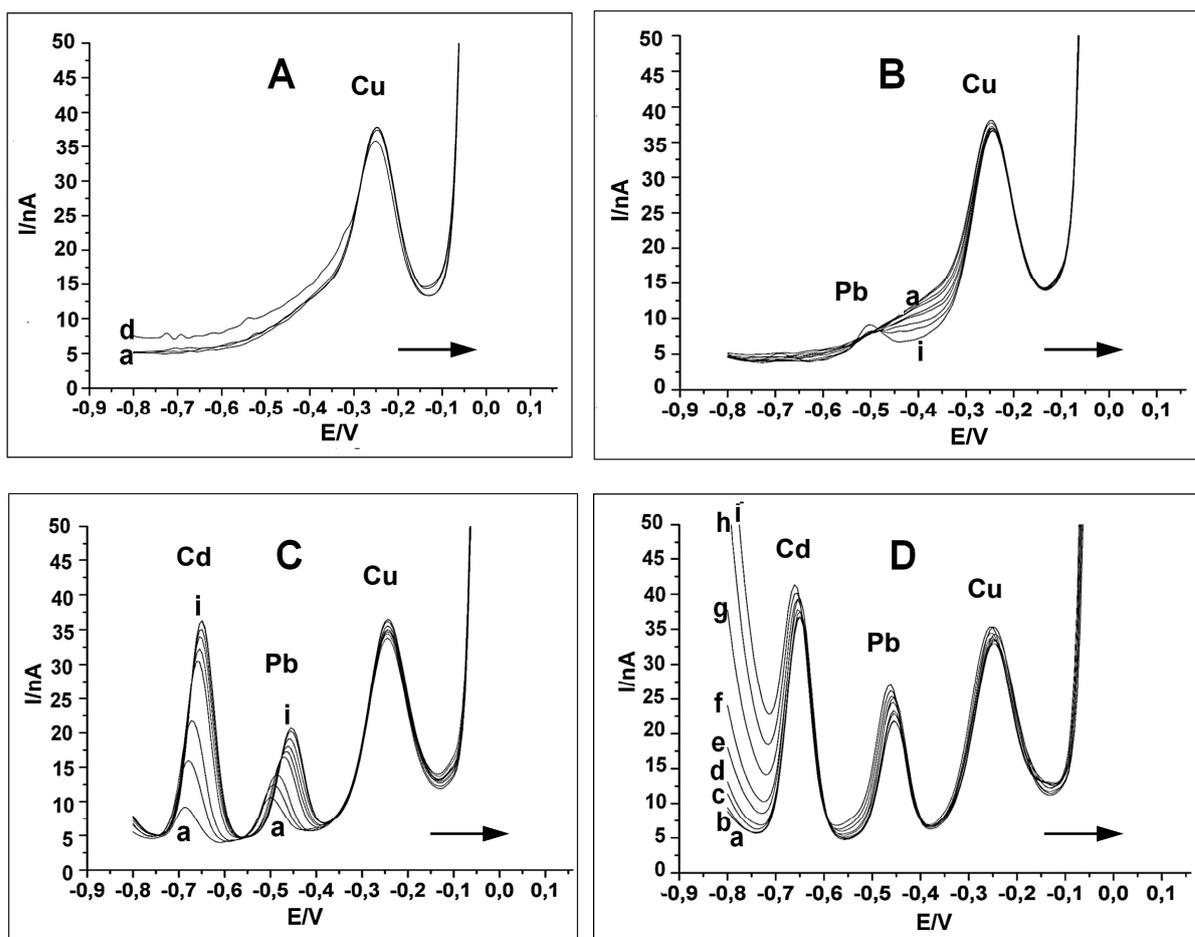


Figura 13 – Voltamogramas para cádmio, chumbo e cobre, obtidos com a diminuição gradual do pH. $E_d = -0,800$ V vs. Ag/AgCl, $t_d = 120$ s, $v = 0,060$ V s⁻¹. A: pH a) 7,21; b) 6,10; c) 5,90; d) 5,76. B: pH a) 5,57; b) 5,25; c) 5,03; d) 4,88; e) 4,76; f) 4,64; g) 4,47; h) 4,28; i) 3,93. C: pH a) 3,48; b) 3,08; c) 2,60; d) 2,16; e) 2,02; f) 1,90; g) 1,80; h) 1,62; i) 1,44. D: pH a) 1,32; b) 1,21; c) 1,04; d) 0,89; e) 0,68; f) 0,47; g) 0,25; h) 0,1; i) 0,00.

Entre pH 1,0 e 2,0, foi determinado simultaneamente, cádmio, chumbo e cobre, de forma seletiva, na corrida voltamétrica sequencial, como mostrado na figura 4. Similarmente ao potencial de pico do tálio, ocorreram antecipações dos potenciais de pico de cádmio, chumbo e cobre de cerca de 0,06, 0,05 e 0,15 V, respectivamente, causadas por compostos na solução, principalmente, cloro-complexos. As constantes de formação destes cloro-complexos na ausência de DTPA foram calculadas, sendo para cádmio $\log k_f = 2,50$ (OMANOVIĆ, 2006), para

chumbo $\log k_f = 1,46$ (HAIGHT, 1965) e para cobre $\log k_f = 0,67$ (BJERRUM, 1986). A figura 14 mostra um gráfico de dispersão corrente de pico x potencial de pico, onde visualizamos os deslocamentos do potencial de pico e as variações de corrente em CPHD em comparação com água ultra pura.

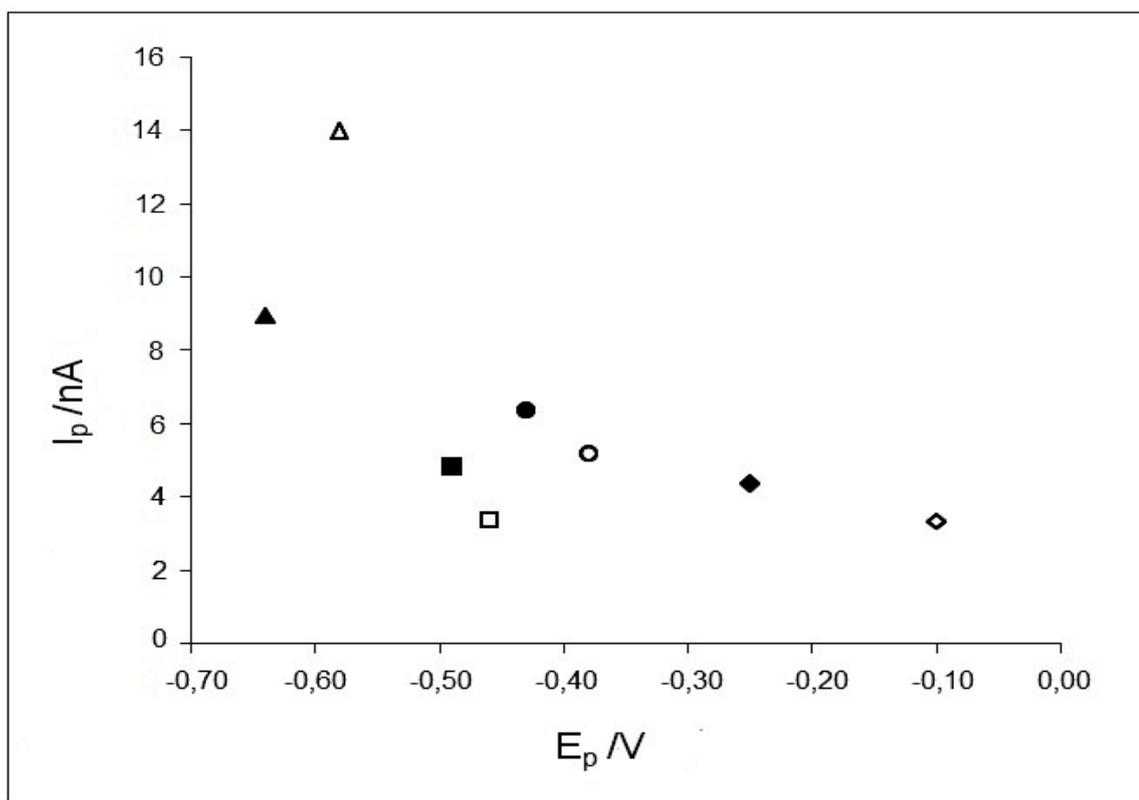


Figura 14 – Deslocamentos dos potenciais de pico na análise de uma amostra de CPHD que contém $5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Tl, Cd, Pb e Cu. Símbolos cheios: CPHD; símbolos vazios: água ultra pura (sem conteúdo salino). ■, □ tório; ▲, △ cádmio; ●, ○ chumbo; ◆, ◇ cobre. Para os símbolos vazios (em água ultrapura, a determinação de Cd, Pb e Cu é realizada em pH 4,6 com tampão acetato de amônio e EDTA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Potenciais obtidos vs. Ag/AgCl.

O pH padrão escolhido para se determinar cádmio, chumbo e cobre simultaneamente em CPHD foi de 1,5, onde, neste pH, há a quebra parcial das ligações dos complexos dos metais com DTPA, devido à protonação do DTPA neste

meio de alta concentração de íons H^+ , como foi discutido anteriormente (ver seção 4.1). Estes metais são pré-concentrados em $-0,800\text{ V}$ e o potencial é varrido de -800 a $0,050\text{ V}$, surgindo três picos bem separados, um em $-0,640\text{ V}$ (cádmio), outro em $-0,450\text{ V}$ (chumbo + tálio) e, o último, em $-0,250\text{ V}$ (cobre) (figura 4). O pico que aparece em $-0,450\text{ V}$ se deve à soma de tálio adicionado anteriormente (+ o pré-existente na amostra) + chumbo existente na amostra, cujos picos se sobrepõe também junto a pH ácido (HENZE, 2001). A diferença da concentração total encontrada em pH 1,5 com a concentração total de tálio existente após sua determinação na corrida voltamétrica seqüencial resulta na concentração de chumbo existente na amostra.

Zinco, que é frequentemente determinado simultaneamente ao lado de cádmio, chumbo e cobre em diversas amostras, não pôde ser determinado de forma sensível junto a este método, como foi constatado. Obtém-se sinais discretos e assimétricos para Zn somente em concentrações acima de $100\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, utilizando potencial de pré-concentração mais negativos que $-1,150\text{ V}$ e tempo de pré-concentração de 120 s. Isto ocorre, porque, devido a acidez existente junto a determinação de Cd, Pb e Cu, somada com o alto conteúdo de cloreto, o potencial de pico de zinco está localizado em potenciais tão catódicos, que concorre com o pico de redução do hidrogênio (que está mais alargado em pH 1,5).

4.6 Determinação de antimônio por ASV

Subsequentemente, foi possível determinar antimônio total sem interferência dos eletrólitos suportes anteriores. Como pode ser visualizado na figura 4, o sinal do pico de oxidação de antimônio está em aproximadamente $-0,160\text{ V}$.

Há trabalhos que propõe a determinação de antimônio total na presença de 5 mol L^{-1} de HCl em amostras com concentração de cloretos muito mais baixas do que o tipo de amostra aqui analisada (BOND, 1997; QUENTEL, 2002). No entanto, neste trabalho, foi conduzida a investigação de antimônio total com um meio contendo aproximadamente $2,9\text{ mol L}^{-1}$ HCl + a concentração natural de cloretos existente na amostra, aumentando a acidez e a concentração total de cloretos acima de 5 mol L^{-1} , ambos necessários para uma determinação sensível e seletiva de

antimônio (GHONEIM, 2000). É notável a influência positiva que a alta concentração de cloretos teve sobre a determinação de antimônio, não sendo necessária a adição de grande volume de HCl concentrado.

Sob estas condições, antimônio pôde ser determinado frente a seus principais interferentes, cobre e bismuto, até mesmo em concentrações milhares de vezes superiores de cobre, o que possibilitou a sua determinação, simultaneamente com cádmio e chumbo, anteriormente à determinação de antimônio. A importância de íons cloretos no método do antimônio foi estudada por outros autores (GHONEIM, 2000; QUENTEL, 2002).

A relação entre a quantidade de HCl adicionada e a corrente de pico para antimônio na amostra de CPHD é mostrada na figura 15, onde foi observado que a corrente de pico para antimônio aumenta com a concentração de HCl e alcança um valor máximo quando se adiciona cerca de 38 mmols de HCl na solução. Isto corresponde a um volume de 4 mL de HCl 30 % (v/v). A acidez resultante, bem como a quantidade adicionada de íons cloreto (concomitantemente) somada com a concentração natural de íons cloretos no CPHD forneceram condições excelentes para 1) obter um sinal de alta intensidade para Sb e 2) evitar totalmente a sobreposição do pico vizinho de cobre sobre aquele do antimônio. O aumento da intensidade da corrente de pico para Sb com o aumento da concentração de íons cloreto poderia ser explicada pela fácil formação de cloro-complexos de antimônio (seção 2.8), que aumenta a taxa de difusão de Sb do interior da gota de mercúrio para a superfície do eletrodo, onde, em seguida, ocorre a dissociação deste complexo fraco, disponibilizando espécies de Sb para a determinação durante a varredura anódica dos potenciais.

Quantidades maiores de HCl deslocam o pico de oxidação do Sb para potenciais muito negativos e diminuem sua corrente de pico (ver figuras 15 e 16). O ligante cloro-, assim como hidróxido-, sulfato-, carbonato- e hidrocarbonato-, em amostras de águas naturais, pertencem à fração denominada "fração lábil" (cineticamente instável). Em todos os casos, trata-se de complexos com relativas grandes constantes de dissociação, que se dissociam prontamente na dupla camada e oferecem apenas um sinal de pico para cada elemento (HENZE, 2001 p. 167). Devido a isto, a determinação de todos os elementos aqui investigados se torna possível, apesar de haver antecipações dos sinais (deslocamentos de potenciais de pico) para quase todos eles (justamente pela altíssima concentração de cloretos).

Isto poderia explicar porque a corrente de pico de Sb diminui quando se aumenta muito a concentração de cloretos, pois, afinal, o equilíbrio da reação entre Sb e o ligante cloro- se deslocaria mais para o sentido de formação do complexo e este complexo, então, poderia se adsorver na superfície do HMDE e o resultado final seria a diminuição da corrente de pico. No entanto, a labilidade dos complexos junto a determinações voltamétricas não depende somente da cinética de dissociação, mas também da espessura da dupla camada e da taxa de varredura dos potenciais.

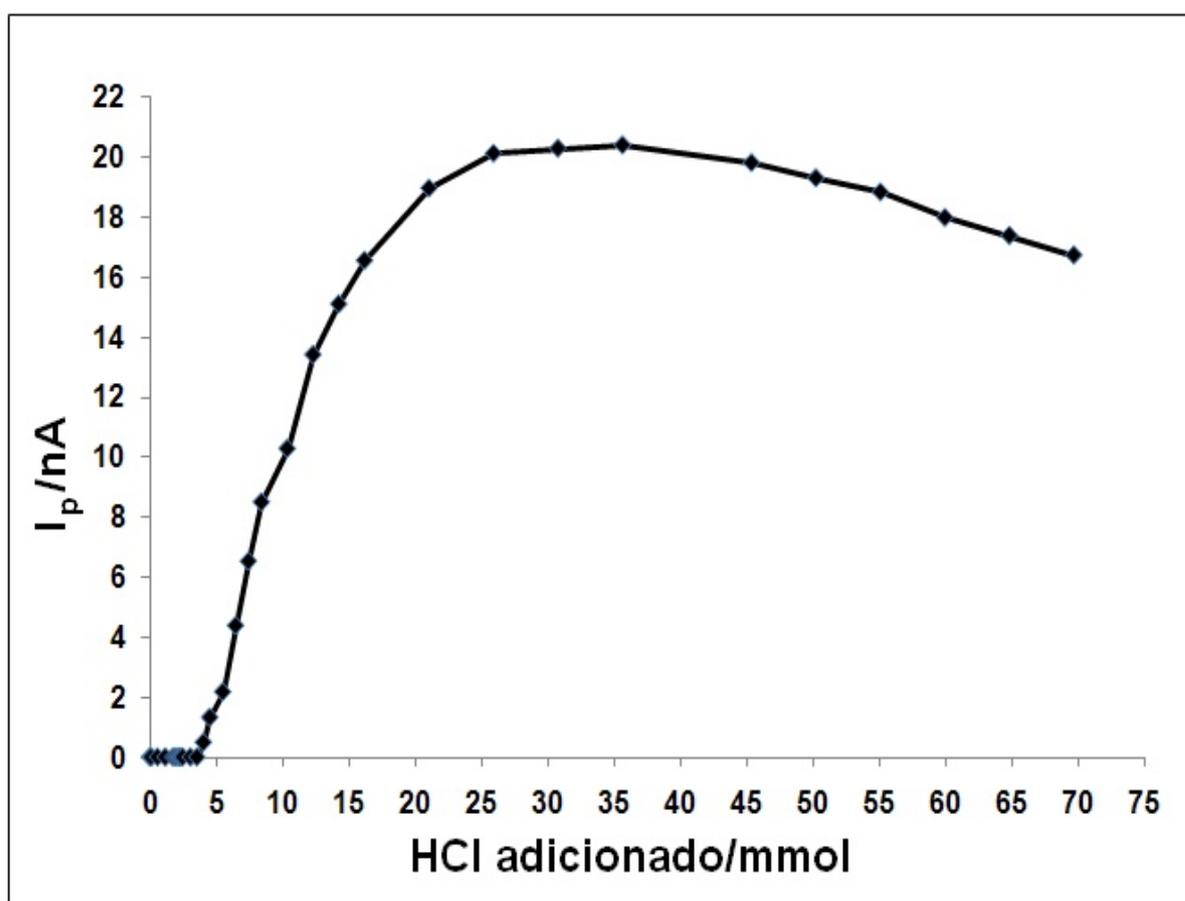


Figura 15 – Efeito da quantidade de HCl adicionado sobre a corrente de pico de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de antimônio. DTPA $0,0060 \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $0,2941 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3COOH $0,0235 \text{ mol L}^{-1}$, $E_d = -0,300 \text{ V}$, $t_d = 120 \text{ s}$, $v = 0,020 \text{ V s}^{-1}$, $E_{\text{ampl}} = 0,025 \text{ V}$.

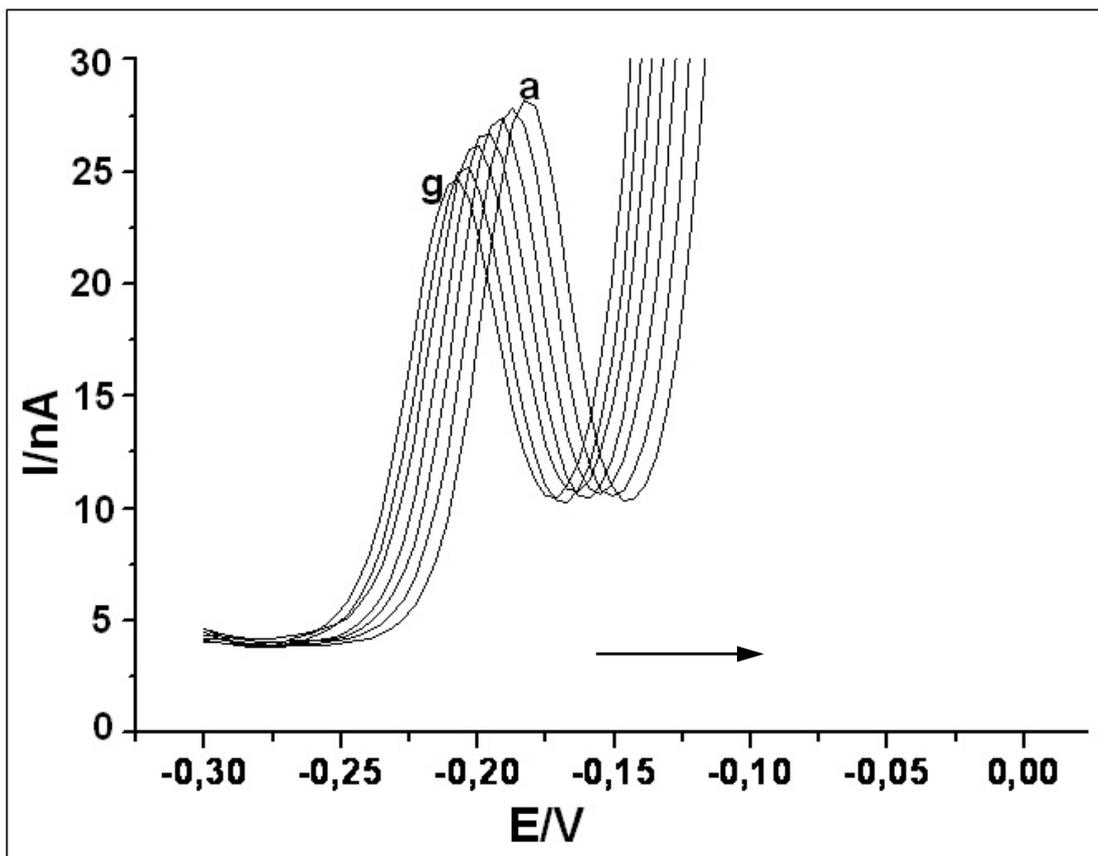
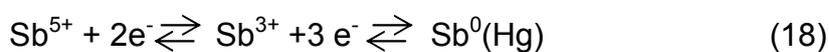


Figura 16 – Deslocamento do potencial de pico e diminuição da corrente de pico de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de antimônio. n.º de mmols de HCl a) 35,60; b) 45,40; c) 50,20; d) 55,10; e) 60,00; f) 64,80; g) 69,70.

Em pH menor que zero, Sb(V) e Sb(III) podem ser reduzidos no eletrodo de mercúrio como mostrado nas equações



na etapa de determinação, o processo que ocorre é



e fornece uma medida direta de antimônio total (BOND, 1997).

4.6.1 Interferência de cobre na determinação de antimônio

O pronunciado pico em $-0,300\text{ V}$ na determinação de antimônio é devido ao cobre, o qual está naturalmente presente em concentrado salino (BOHRER, 1999; CARVALHO, 2007) e é conhecido por interferir com a determinação de antimônio quando eletrodos de mercúrio são usados (QUENTEL, 2002). O sinal gaussiano do cobre é muito mais largo que o do antimônio, porque três trocas eletrônicas ocorrem junto ao processo de redissolução do Sb^0 a partir HMDE (equação 20), enquanto que cobre, em meios salinos, troca apenas um elétron. Este é um primeiro motivo porque Sb pode ser determinado seletivamente. Caso Sb apresentasse um pico mais largo, ele poderia ser parcialmente sobreposto pelo pico do cobre, mesmo sob as condições anteriormente citadas.

No entanto, cobre e antimônio não mostram o mesmo comportamento. Para cobre, a intensidade do pico não é muito dependente da acidez da solução, enquanto que o potencial de pico se desloca em direção aos potenciais negativos com o aumento da concentração de HCl. Por outro lado, a intensidade do pico do antimônio aumenta com a acidez, mas o potencial de pico permanece essencialmente invariável.

Na presença de 1 mol L^{-1} de HCl, a interferência de cobre é minimizada, mas Sb(V) é modestamente eletroativo neste eletrólito. Este problema é superado na análise desta amostra de alta concentração salina, que apresenta a vantagem de possuir um alto conteúdo natural de cloretos (cerca de $3,8\text{ mol L}^{-1}$). A escolha de potenciais de pré-concentração mais positivos, como por exemplo $-0,300\text{ V}$ ao invés de $-0,400\text{ V}$, possibilita que a determinação de Sb frente a Cu seja ainda mais seletiva (pois junto a este potencial, cobre não se pré-concentra efetivamente na gota de mercúrio) e, com isso, consegue-se uma determinação mais sensível, de modo que a união de todas estas condições permite um alto conteúdo de cobre na solução (BOND, 1997; QUENTEL, 2002). Os voltamogramas da figura 17 D ilustram o comportamento voltamétrico para Sb e Cu quando, ao invés de $-0,300\text{ V}$, é escolhido um potencial de pré-concentração de $-0,400\text{ V}$. O sinal de cobre se torna mais pronunciado, mas mesmo havendo $200\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ de Cu da determinação anterior, a existência de um meio bastante ácido e com alta concentração de cloretos ainda permite a obtenção de sinais seletivos para Sb.

Bismuto, outro potencial interferente junto à determinação de Sb, não apresenta sinal algum junto a esta acidez. Sua determinação é conduzida em soluções com $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl (HENZE, 2001).

4.7 Voltamogramas e quantificações

Voltamogramas típicos para o método sequencial completo são apresentados na figura 17A até D. As correspondentes curvas derivam de adições crescentes de cada analito. Tanto as funções lineares quanto importantes propriedades analíticas do método seqüencial são mostradas na tabela 3. Devido às condições experimentais anteriormente mencionadas e ao programa de potenciais descrito, obteve-se picos voltamétricos bem resolvidos.

Os limites de detecção (LD) e os limites de quantificação (LQ) foram calculados pelas equações $3s/m$ (21) e $10s/m$ (22) (MILLER, 1994 apud ELHEFNAWAY, 2004), respectivamente, nas quais 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 dos correspondentes gráficos. Dois aspectos foram levados em consideração para a escolha dos relativamente altos tempos de pré-concentração, 1) os mencionados limites de detecção e 2) o intervalo de linearidade. O tempo total do método sequencial pode ser bastante diminuído, caso sejam diminuídos os tempos de pré-concentração em cada método individual. Ainda assim, os limites de quantificação estariam muito abaixo daqueles valores citados na terceira coluna da tabela 4. Esta tabela mostra os limites máximos de concentração permitidos para água de hemodiálise, o valor corresponde para CPHD e o LQ do método sequencial.

Os Limites de determinação e quantificação foram calculados a partir de medidas experimentais na própria solução de CPHD, uma vez que as respostas voltamétricas dos analitos nesta matriz e no branco (água ultra pura + eletrólito) são diferentes. O LD e o LQ, então, foram determinados para cada analito em seqüência, nas misturas que surgem após cada etapa.

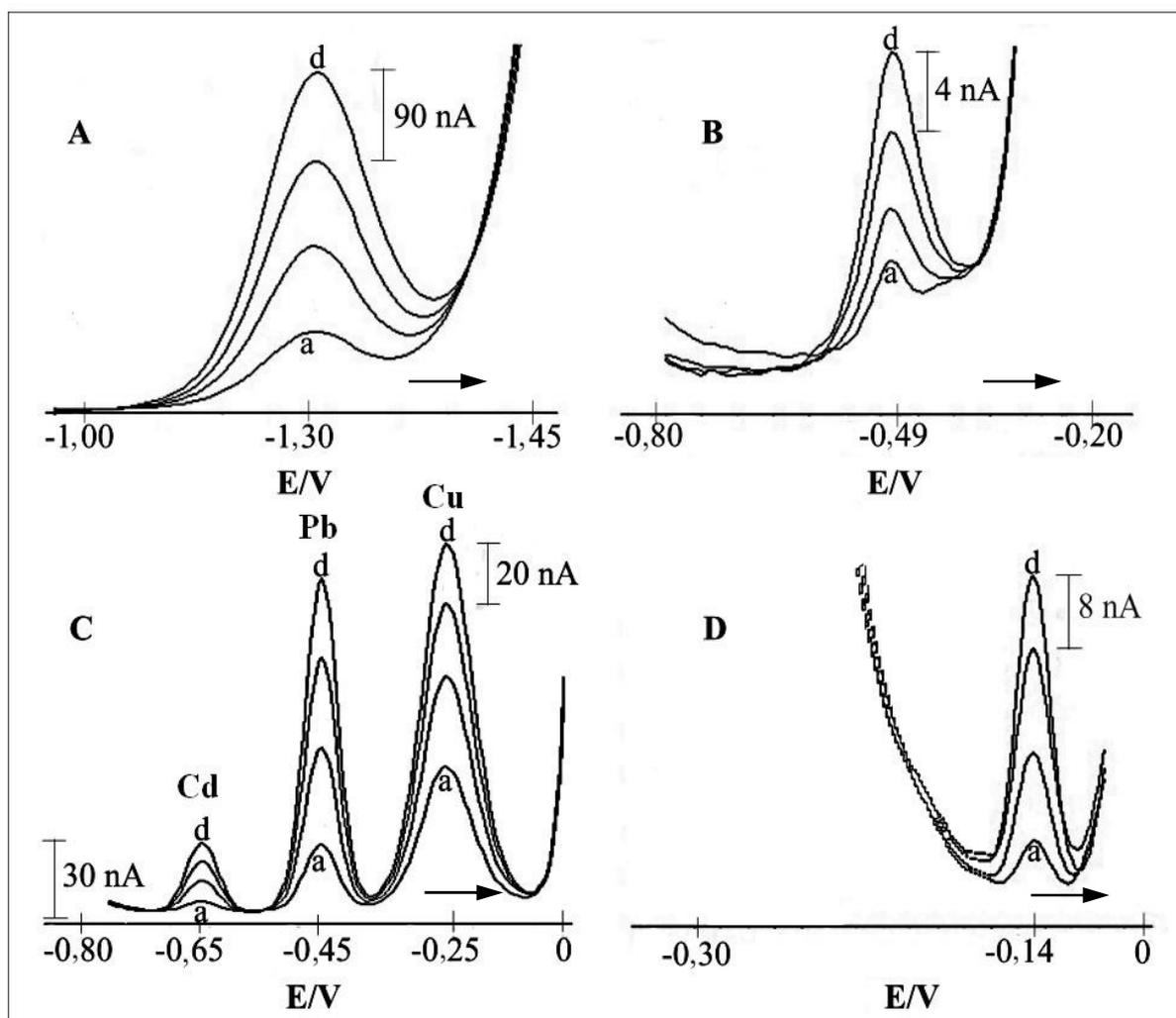


Figura 17 – Quantificação de uma amostra real (comercial) de CPHD utilizando o método seqüencial com adição-padrão. **A)** Voltamogramas AdSV para Cr, pH 6,2, DTPA $0,0091 \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $0,4545 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3COOH $0,0364 \text{ mol L}^{-1}$, $E_d = -1,000 \text{ V}$, $t_d = 10 \text{ s}$, $v = 0,020 \text{ V s}^{-1}$, $E_{amp} = -0,050 \text{ V}$, a) $2 \mu\text{g L}^{-1}$, b) $6 \mu\text{g L}^{-1}$, c) $10 \mu\text{g L}^{-1}$, d) $14 \mu\text{g L}^{-1}$; **B)** Voltamogramas ASV para Tl, pH 4,6, $E_d = -0,800 \text{ V}$, $t_d = 180 \text{ s}$, $v = 0,020 \text{ V s}^{-1}$, $E_{amp} = 0,050 \text{ V}$, a) $2 \mu\text{g L}^{-1}$, b) $7 \mu\text{g L}^{-1}$, c) $12 \mu\text{g L}^{-1}$, d) $17 \mu\text{g L}^{-1}$; **C)** Voltamogramas ASV para Cd, Pb e Cu, pH 1,5, $E_d = -0,800 \text{ V}$, $t_d = 120 \text{ s}$, $v = 0,060 \text{ V s}^{-1}$, $E_{amp} = 0,050 \text{ V}$, Cd) a) $1 \mu\text{g L}^{-1}$, b) $3 \mu\text{g L}^{-1}$, c) $5 \mu\text{g L}^{-1}$, d) $7 \mu\text{g L}^{-1}$, Pb) a) $15 \mu\text{g L}^{-1}$, b) $35 \mu\text{g L}^{-1}$, c) $55 \mu\text{g L}^{-1}$, d) $75 \mu\text{g L}^{-1}$, Cu) a) $80 \mu\text{g L}^{-1}$, b) $120 \mu\text{g L}^{-1}$, c) $160 \mu\text{g L}^{-1}$, d) $200 \mu\text{g L}^{-1}$; **D)** Voltamogramas ASV para Sb, , DTPA $0,060 \text{ mol L}^{-1}$ + NaNO_3 $0,2941 \text{ mol L}^{-1}$ + CH_3COOH $0,0235 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{HCl}] = 2,7 \text{ mol L}^{-1}$, $E_d = -0,400 \text{ V}$, $t_d = 120 \text{ s}$, $v = 0,020 \text{ V s}^{-1}$, $E_{amp} = 0,025 \text{ V}$, a) $2 \mu\text{g L}^{-1}$, b) $6 \mu\text{g L}^{-1}$, c) $10 \mu\text{g L}^{-1}$, d) $14 \mu\text{g L}^{-1}$.

Como dito anteriormente, a sequência toda está baseada na capacidade adsorptiva do ligante DTPA frente ao eletrodo de mercúrio e, principalmente, na tendência à formação de complexos com os analitos em questão. Então, as constantes de dissociação do ácido dietelenotriaminopentacético e, especialmente, as constantes de estabilidade dos complexos formados entre DTPA e os analitos, desempenham um papel importante na obtenção dos voltamogramas em sequência como os mostrados na figura 17. A figura 17A mostra de 2 a 14 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cromo, a partir do complexo Cr(III)-DTPA adsorvido no HMDE. Na figura 17B vemos voltamogramas de 2 a 17 $\mu\text{g L}^{-1}$ de tálio após varredura anódica dos potenciais, a partir do tálio amalgamado no HMDE. Tl(I) praticamente não forma complexo com o DTPA em solução e DTPA não impede a acumulação de tálio na superfície do HMDE nas condições de determinação para Tl. Em seguida, obtemos os voltamogramas bem separados durante a determinação simultânea de cádmio, chumbo e cobre, após ajuste do pH para $1,5 \pm 0,5$ (figura 17C). Sob estas condições, as anteriormente altas constantes de estabilidade dos complexos formados entre DTPA e estas espécies iônicas (durante a determinação de tálio, por exemplo) não desempenham mais seu papel, de modo que estas espécies se tornam livres em solução e podem, assim, se acumular catodicamente no HMDE e, durante a varredura inversa dos potenciais, ser determinados seletivamente. Por fim, vemos na figura 17D, que a adição de 38 mmols de HCl na solução de CPHD existente na célula voltamétrica é essencial para uma determinação seletiva e sensível de antimônio. O ácido clorídrico desempenha dois papéis fundamentais nesta etapa, 1) aumenta a acidez, a fim de deslocar o potencial de pico do principal interferente na determinação de Sb (cobre), para valores mais negativos e, 2) aumentar a concentração de íons cloretos, para, assim, aumentar o sinal analítico para Sb.

Tabela 3 – Funções de calibração para a quantificação de Cr, Tl, Cd, Pb, Cu e Sb em CPHD no método sequencial.

Analito	Intervalo Linear/ $\mu\text{g L}^{-1}$	Função linear*	R^2	Tempo de pré- concentração/s	LD/ ng L^{-1}	LQ/ ng L^{-1}
Cr	0,20-50	$y=(32,64 \pm 4,426)x + 8,118 \pm 0,5222$	0,998	30	48,0	160,0
Tl	0,70-300	$y=(0,964 \pm 0,077)x + 1,632 \pm 0,0658$	0,999	180	204,6	682,5
Cd	0,12-600	$y=(1,860 \pm 0,01038)x + 0,026 \pm 0,021$	0,998	120	33,8	112,7
Pb	0,70-400	$y=(1,0080 \pm 0,0137)x + 4,087 \pm 0,064$	0,999	120	191,0	636,5
Cu	1,00-600	$y=(0,8704 \pm 0,0344)x + 0,346 \pm 0,081$	0,990	120	273,3	928,7
Sb	0,15-200	$y=(2,376 \pm 0,357)x + 1,764 \pm 0,034$	0,999	120	43,1	143,6

* x : Concentração em $\mu\text{g.L}^{-1}$; y : Corrente de pico em nA

Como não existe legislação específica para contaminantes em concentrado polieletrólítico utilizado em hemodiálise, os valores da ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) para água de hemodiálise foram tomados como base. Multiplicou-se estes valores por 32,775 para encontrar os valores máximos que seriam permitidos em CPHD de fração ácida a fim de, após sua diluição com água de hemodiálise (razão de 1 : 32,775), não ultrapassar os valores permitidos para água de hemodiálise (tabela 4). Para todos os analitos, o LQ é muito mais baixo do que o correspondente valor de concentração que é obrigatório para garantir a utilização do método para o controle de qualidade do CPHD. Adicionalmente, deve-se frisar também que, os valores de LQ ficam ainda abaixo dos valores limites estabelecidos, de modo que, uma significativa diminuição do tempo total da análise pode ser alcançada através de diminuições dos tempos de pré-concentração.

Tabela 4 – Comparação entre os valores máximos permitidos pela legislação para água de hemodiálise e os correspondentes valores para o concentrado polieletrólítico de hemodiálise que seriam permitidos sem que os valores permitidos para água de hemodiálise fossem ultrapassados, após uma razão de diluição de 1 parte de CPHD fração ácida para 32,775 partes de água de hemodiálise.

Analito	Água de hemodiálise ¹ Limite permitido/ $\mu\text{g L}^{-1}$	CPHD ² Valor correspondente/ $\mu\text{g L}^{-1}$	LQ / $\mu\text{g L}^{-1}$
Cr	14	458,85	0,16
Tl	2	65,55	0,68
Cd	1	32,78	0,11
Pb	5	163,88	0,64
Cu	100	3277,50	0,93
Sb	6	196,65	0,14

¹Agência Nacional de Vigilância Sanitária; ²ver. Texto

De um modo geral, o método fornece um intervalo de linearidade muito superior à concentração dos analitos normalmente encontrada em CPHD. Os coeficientes de correlação (R^2) são 0,999 até $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr, até $300 \mu\text{g L}^{-1}$ de Tl, até $600 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd, até $400 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb, até $600 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu e até $200 \mu\text{g L}^{-1}$ de Sb. Na figura 18 vemos os voltamogramas para um intervalo de concentrações de cromo de $0,7$ a $200 \mu\text{g L}^{-1}$. A relação linear da concentração com a corrente de pico vale somente até $50 \mu\text{g L}^{-1}$ neste caso.

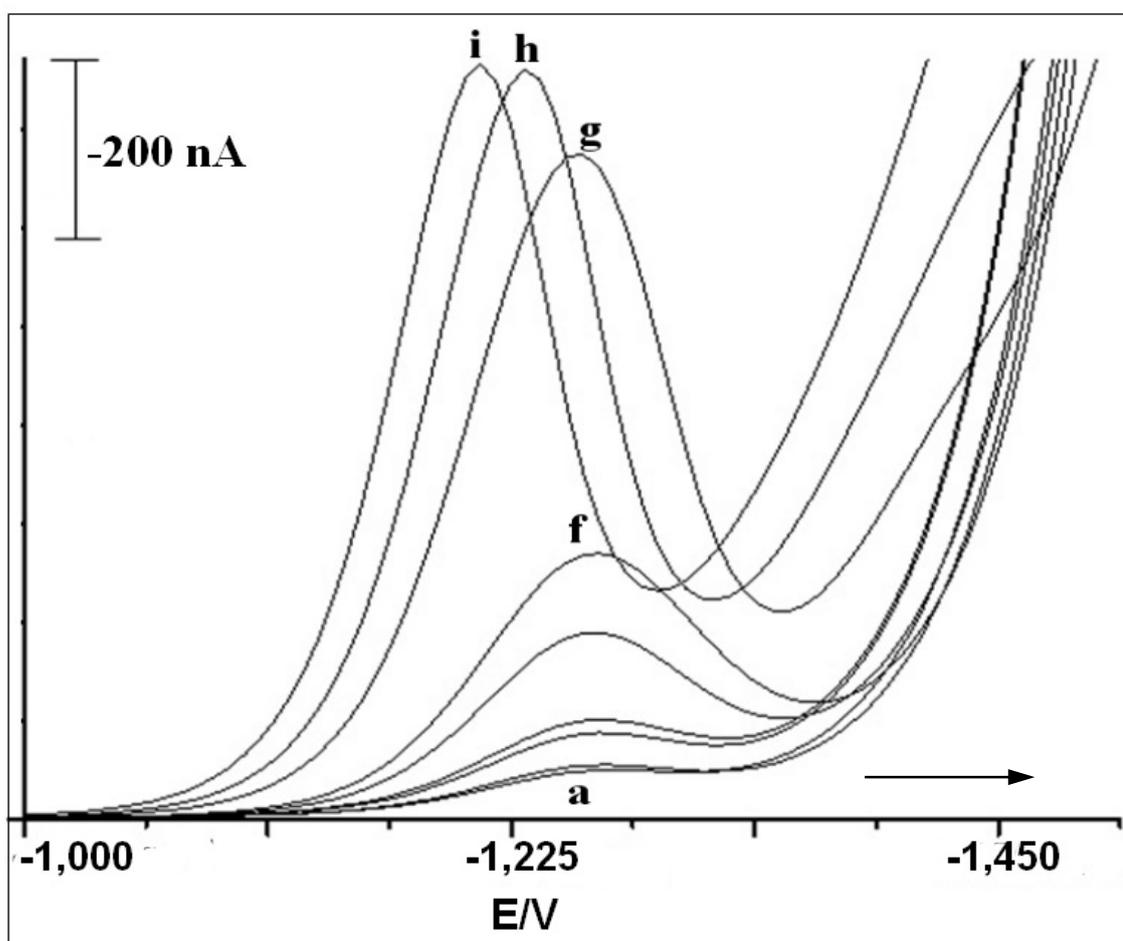


Figura 18 – Verificação da linearidade para cromo no método sequencial. a) $0,7 \mu\text{g L}^{-1}$; b) $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$; c) $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$; d) $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$; e) $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$; f) $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$; g) $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$; h) $100,0 \mu\text{g L}^{-1}$; i) $200,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Potenciais vs. Ag/AgCl.

4.8 Interferências

O estudo designado para avaliar a seletividade do método proposto foi focado na sobreposição do sinal causada por interferências mútuas entre os analitos, assim como as influências específicas causadas por mercúrio, zinco, alumínio, arsênio, selênio e prata sobre os sinais dos analitos. Este grupo representa a porção complementar de metais controlada pela diretriz ANSI/AAMI RD 52 e 62 para água de hemodiálise, os quais mostram atividade eletroquímica. Interferências químicas entre os analitos não foram observadas como pode ser visto na figura 17.

Devido à alta concentração de cloretos do CPHD, tálio, cádmio, chumbo e cobre apresentaram significantes deslocamentos de potenciais, como foi discutido anteriormente. Este fenômeno, no entanto, ocorreu sem causar sobreposição de picos. Similarmente, nenhuma interferência significativa foi observada na forma dos picos dos analitos pelo grupo de metais eletroquimicamente ativos acima mencionados, quando estes estavam presentes na célula voltamétrica em um excesso alto (3 mg L^{-1}) em relação às mais altas concentrações do intervalo linear de calibração para cada analito (ver tabela 3).

4.9 Validação do método

A precisão da metodologia foi investigada através da análise de uma solução de CPHD que continha $2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de cromo, tálio e antimônio, $1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de cádmio, $15 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de chumbo e $80 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de cobre, com $n = 5$. Os desvios-padrão destes resultados são para Cr, Tl, Cd, Pb, Cu e Sb, 0,11 (5,5 %); 0,13 (6,5 %); 0,04 (4 %); 0,33 (2,2 %); 1,4 (1,75 %) e 0,08 (4 %), respectivamente.

Para as determinações de cromo, tálio, cádmio, chumbo, cobre e antimônio em CPHD, não estavam disponíveis nem métodos padrões de referência nem materiais de referência. Portanto, para validar o método proposto, nós consideramos tanto os ensaios de recuperação mostrados na tabela 6, quanto a análise de regressão entre as concentrações dos analitos obtidas pela medida de amostras após realização de *spike*, com o método proposto e o método adaptado de Bohrer et

al. (1999) por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS), o qual foi usado como método comparativo.

As figuras 19 até 24 ilustram os ensaios de recuperação de Cr $2 \mu\text{g L}^{-1}$, Tl $10 \mu\text{g L}^{-1}$, Cd $1 \mu\text{g L}^{-1}$, Pb $10 \mu\text{g L}^{-1}$, Cu $40 \mu\text{g L}^{-1}$ e Sb $5 \mu\text{g L}^{-1}$. Primeiramente, analisou-se uma amostra real de CPHD pelo método sequencial e, em seguida, realizou-se a adição daquelas concentrações anteriormente mencionadas de cada analito. As equações dos gráficos, obtidas para a amostra sem e com *spike*, estão mostradas junto aos gráficos, a partir da quais, é possível calcular as concentrações e, conseqüentemente, a recuperação das quantidades adicionadas, através da subtração da concentração natural de cada analito nas amostras (amostra sem *spike*). A extrapolação da reta de adição-padrão que intercepta o eixo das correntes (eixo y) resulta na concentração encontrada quando esta reta extrapolada atinge o eixo das concentrações (eixo x). Este valor (negativo) espelhado do outro lado do eixo vertical (eixo x, das correntes) é o valor desejado (positivo).

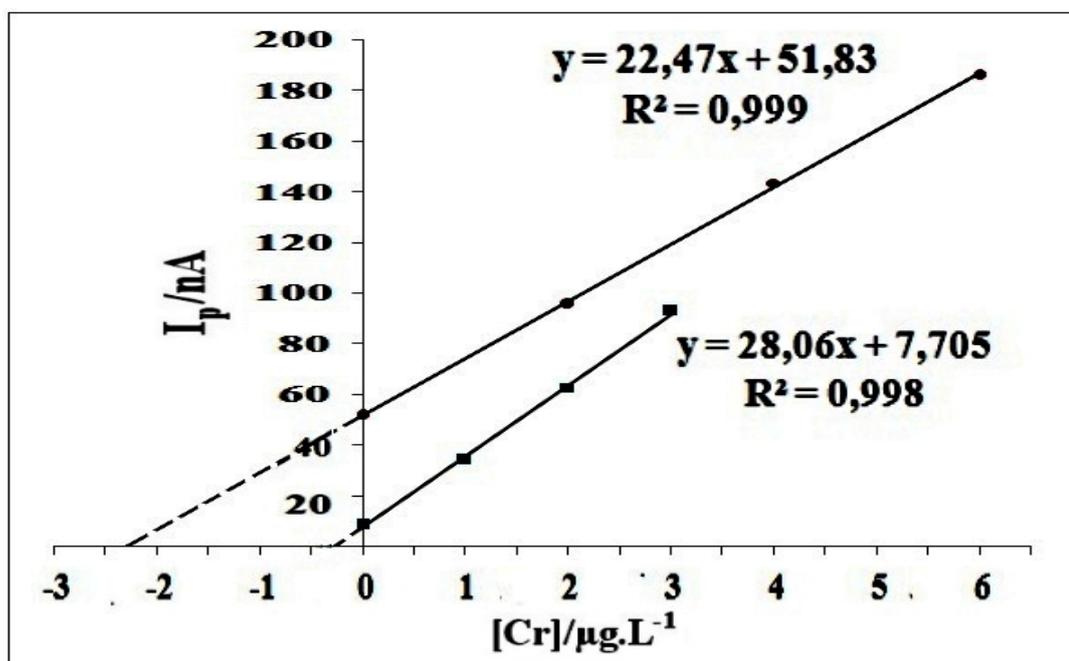


Figura 19 – Ensaio de recuperação de cromo em uma amostra de CPHD no método sequencial. ■ amostra + branco; ● amostra + branco + *spike* de Cr $2 \mu\text{g L}^{-1}$. Branco = água de Milli-Q + eletrólito suporte.

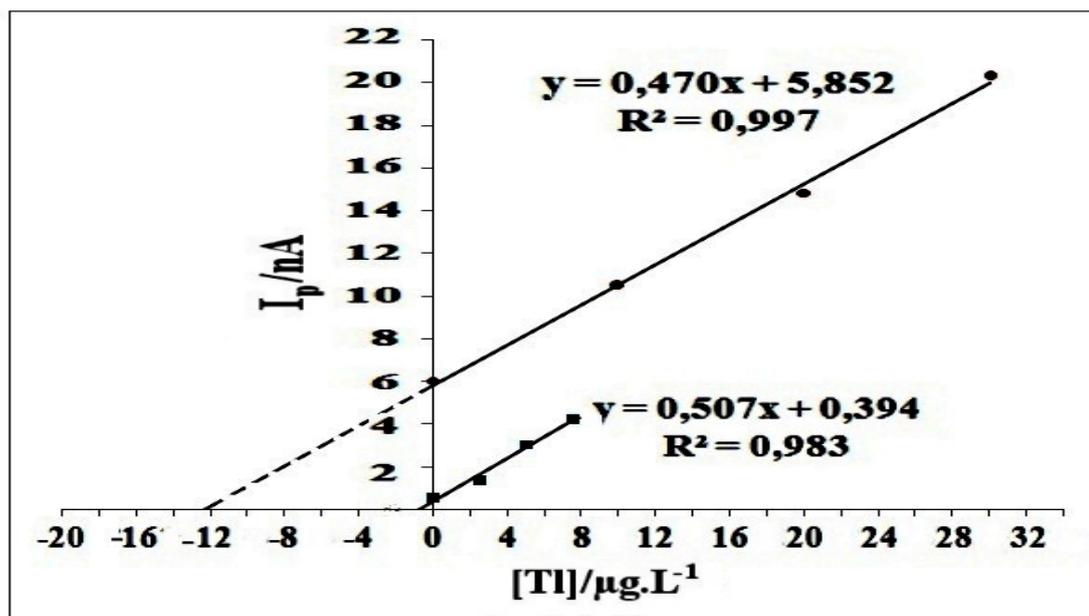


Figura 20. – Ensaio de recuperação de tálio em uma amostra de CPHD no método sequencial. ■ amostra + branco; ● amostra + branco + *spike* de Tl $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Branco = água de Milli-Q + eletrólito suporte.

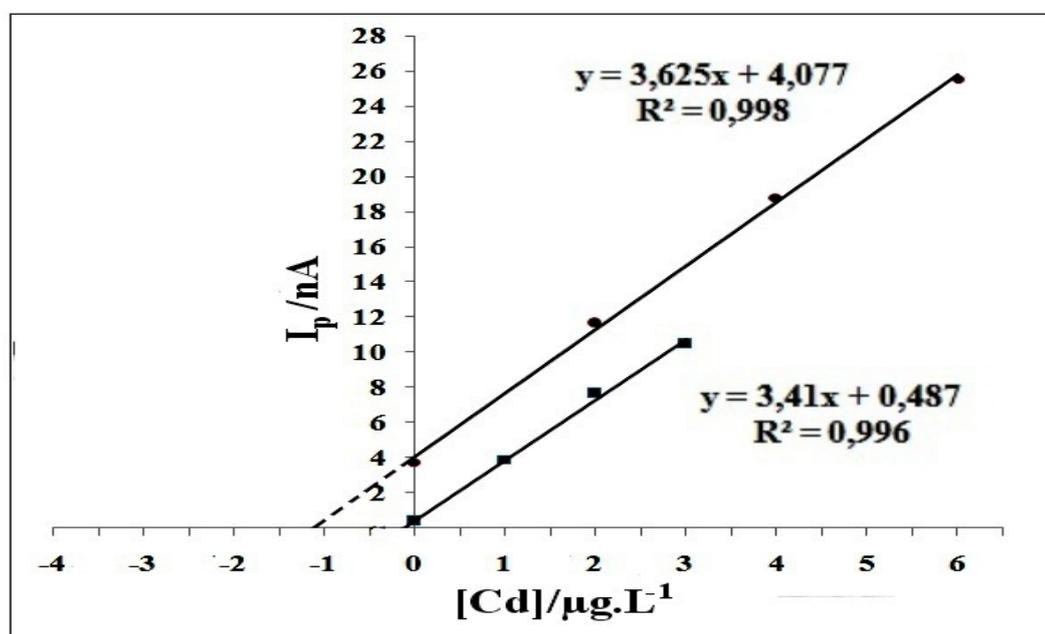


Figura 21 – Ensaio de recuperação de cádmio em uma amostra de CPHD no método sequencial. ■ amostra + branco; ● amostra + branco + *spike* de Cd $1 \mu\text{g L}^{-1}$. Branco = água de Milli-Q + eletrólito suporte.

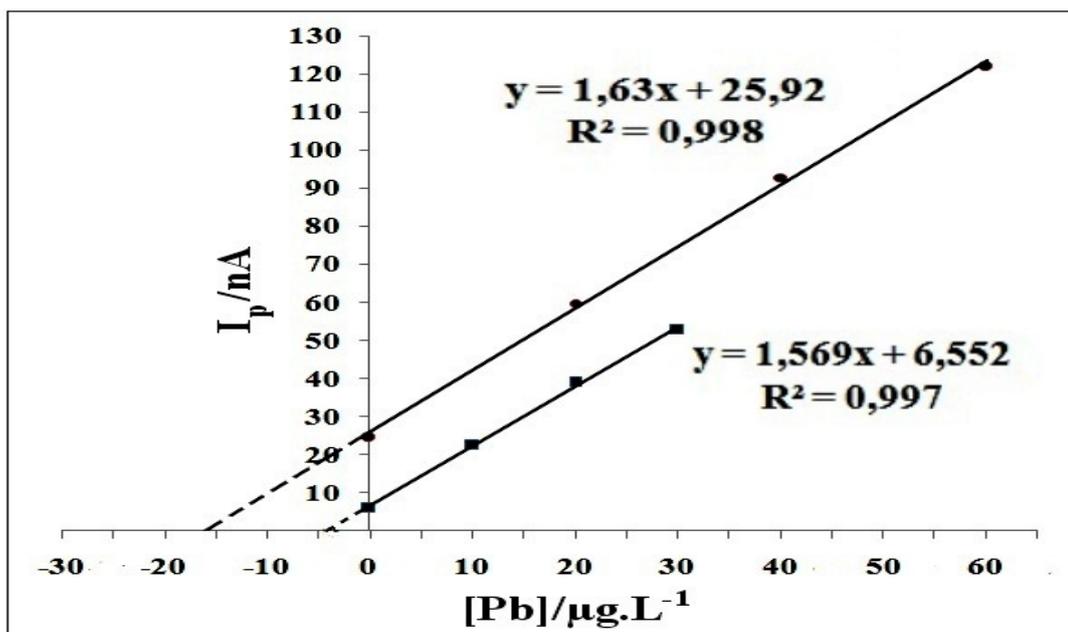


Figura 22. – Ensaio de recuperação de chumbo em uma amostra de CPHD no método sequencial. ■ amostra + branco; ● amostra + branco + *spike* de Pb 10 $\mu g L^{-1}$. Branco = água de Milli-Q + eletrólito suporte.

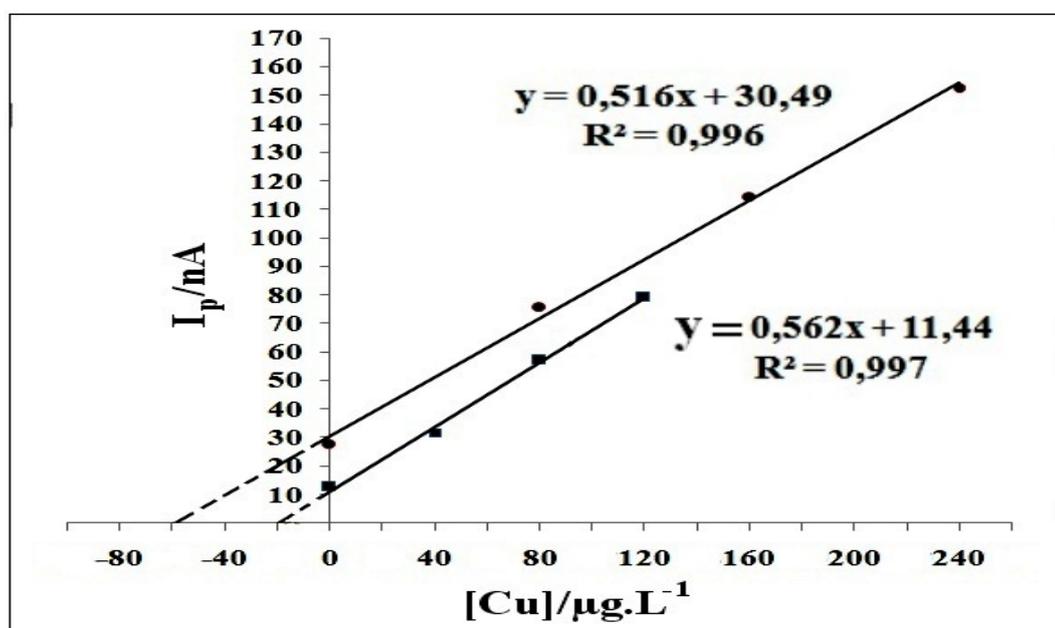


Figura 23 – Ensaio de recuperação de cobre em uma amostra de CPHD no método sequencial. ■ amostra + branco; ● amostra + branco + *spike* de Cu 40 $\mu g L^{-1}$. Branco = água de Milli-Q + eletrólito suporte.

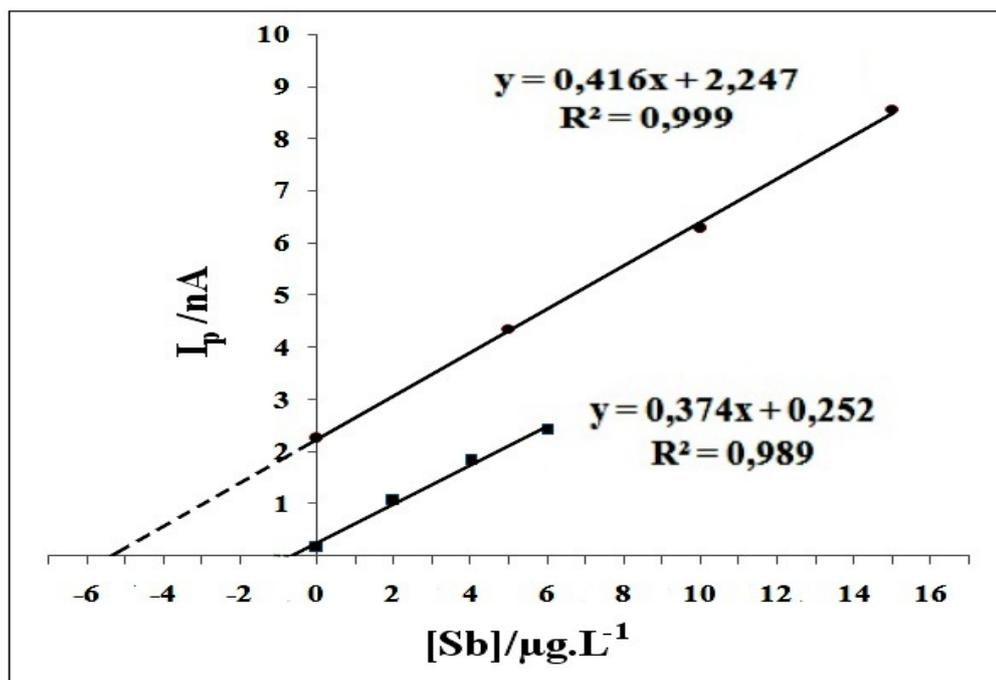


Figura 24 – Ensaio de recuperação de antimônio em uma amostra de CPHD no método sequencial. ■ amostra + branco; ● amostra + branco + *spike* de Sb 5 $\mu\text{g L}^{-1}$. Branco = água de Milli-Q + eletrólito suporte.

Quanto ao ensaio de comparação com outra técnica analítica, a análise direta das amostras por ETAAS, no entanto, não revelou qualquer resultado aceitável para CPHD. Foram realizados *spikes* de 500 a 15.000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cromo, cádmio, chumbo e cobre e, então, estas amostras tiveram de ser diluídas 500 vezes, apesar de se ter utilizado nitrato de amônio a 1 % (m/v) como modificador de matriz, a fim de diminuir o efeito indesejado da alta concentração de cloretos na amostra. Várias diluições foram testadas, e a diluição de 500 vezes foi a menor encontrada que possibilitou a análise da amostra de CPHD por GFAAS. Estas estratégias foram necessárias a fim de superar a interferência causada pela alta concentração salina (cloretos) em medidas por ETAAS. Antes das medidas voltamétricas, foram adicionados cloreto de sódio e de potássio para restaurar seus níveis originais presentes em CPHD.

A tabela 5 e a figura 25 mostram os resultados similares obtidos entre os dois métodos para cromo, cádmio, chumbo e cobre. De fato, as características de regressão para cada analito obtidas pelos mínimos quadrados quando se plotou as inclinações e interseções dos gráficos entre os métodos presentes não diferem

significativamente de 1 e 0, respectivamente. Determinou-se, então, 1, 2 e 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cromo e cádmio, 2, 5 e 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cobre, e finalmente, 10, 20 e 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ de chumbo, que são as concentrações que surgem após a diluição 1:499.

Tabela 5 – Ensaio de comparação entre espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e voltametria de redissolução com o método sequencial.

Analito	GFAAS ($\mu\text{g L}^{-1}$)	SV ($\mu\text{g L}^{-1}$)	R
Cromo	0,996 \pm 0,089	0,908 \pm 0,019	0,998
	1,968 \pm 0,169	2,240 \pm 0,080	
	4,845 \pm 0,042	4,940 \pm 0,297	
Cádmio	1,104 \pm 0,067	0,904 \pm 0,045	0,998
	2,084 \pm 0,101	1,800 \pm 0,081	
	5,692 \pm 0,085	4,330 \pm 0,051	
Chumbo	11,920 \pm 0,811	9,830 \pm 0,310	0,998
	19,150 \pm 0,340	19,342 \pm 0,248	
	28,750 \pm 1,065	28,780 \pm 0,225	
Cobre	2,471 \pm 0,125	2,310 \pm 0,110	0,988
	5,809 \pm 0,058	5,250 \pm 0,086	
	9,489 \pm 0,075	11,100 \pm 0,190	

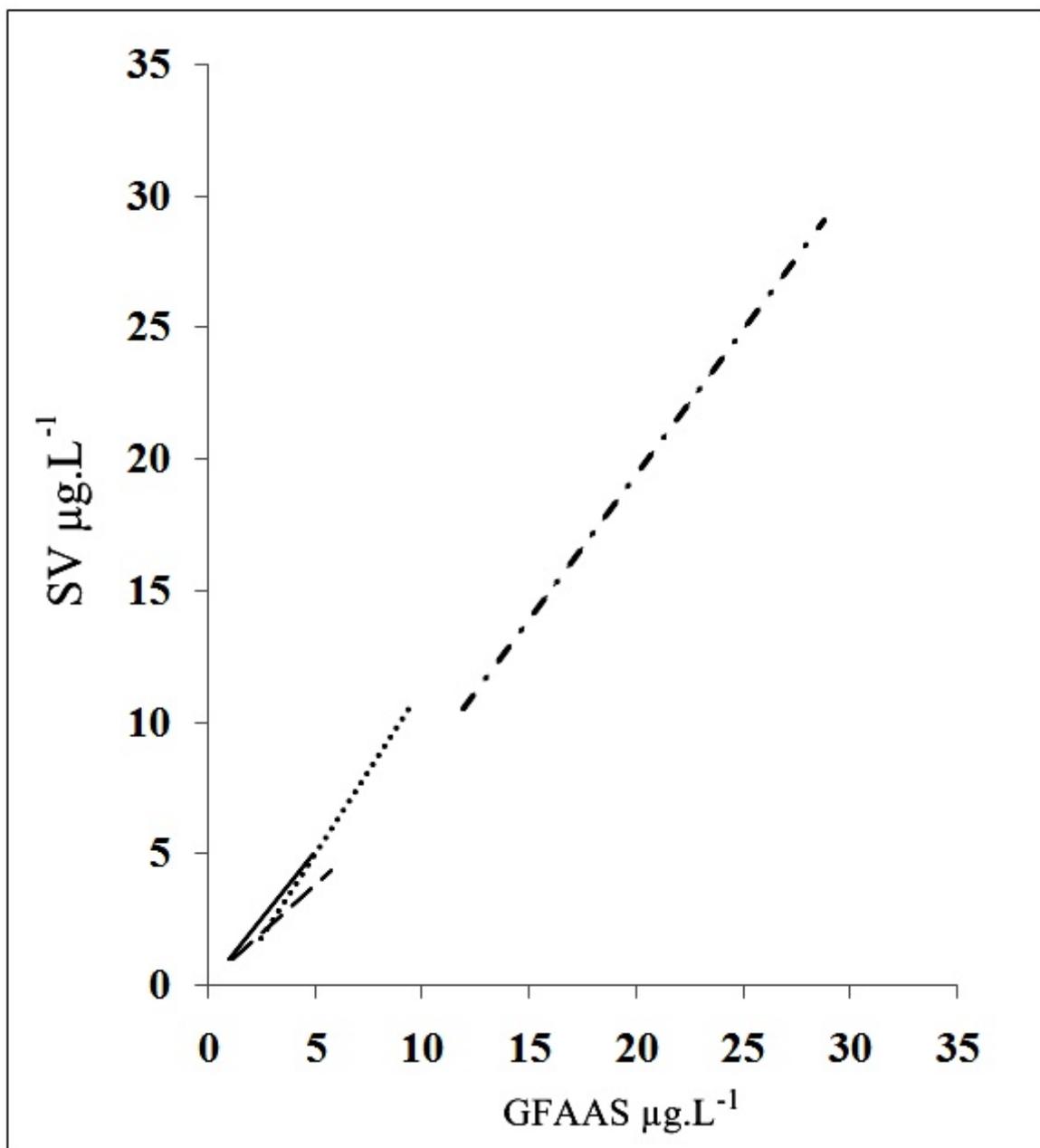


Figura 25 – Ensaio de comparação para — · — Pb, ······ Cu, — — Cd, ——— Cr entre o método sequencial com voltametria de redissolução e espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. GFAAS = Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. SV = Voltametria de redissolução (método seqüencial).

4.10 Aplicação do método analítico

As principais fontes de contaminação de concentrados polieletrólíticos para hemodiálise por cromo, tálio, cádmio, chumbo, cobre e antimônio são seus sais de partida, cloreto de sódio, potássio, cálcio e magnésio, que são utilizados para a preparação do CPHD (BOHRER, 1999). O método sequencial foi utilizado para se determinar os analitos em quatro amostras comerciais. O objetivo deste trabalho não foi realizar uma investigação sistemática de Cr, Tl, Cd, Pb, Cu e Sb em uma grande quantidade de amostras reais. Ao invés disto, é oferecida uma metodologia para tais determinações.

A tabela 6 mostra as concentrações encontradas e também as recuperações das adições realizadas em amostras comerciais. Na maioria dos casos, as amostras apresentam alguma contaminação dos metais investigados, embora estes valores de concentração estão abaixo dos intervalos de concentração mostrados na tabela 4. Isto significa, para o caso apresentado, que as amostras (A, B, C e D) analisadas não irão acrescentar quantidades de cromo, tálio, cádmio, chumbo, cobre e antimônio mais altas que os valores limites estabelecidos no fluido de hemodiálise final (dialisato) e, conseqüentemente, os CPHDs não seriam responsáveis por uma intoxicação em pacientes de hemodiálise. Os valores do ensaio de recuperação aparecem em torno de 100 % para todos os analitos.

As concentrações encontradas na análise amostras reais variam de < LD para tálio, cádmio e antimônio até $140 \mu\text{g L}^{-1}$ para cobre. Cromo aparece em todas as amostras analisadas, mas sempre em concentrações abaixo de 400 ng.L^{-1} . Como foi mencionado anteriormente, chumbo e cobre são os principais contaminantes em CPHD entre os elementos aqui analisados e aparecem em concentrações muito maiores que as dos outros analitos em todas as amostra analisadas. Voltamogramas típicos que ilustram a análise de amostras reais (comerciais) com o método sequencial puderam ser visualizados na figura 17.

Tabela 6 – Análise de amostras reais de CPHD de fração ácida e recuperações para Cr, Tl, Cd, Pb, Cu e Sb no método sequencial.

Analito	¹ Amostra	Adição/ $\mu\text{g L}^{-1}$	² Encontrado/ $\mu\text{g L}^{-1}$	Recuperação (%)
Cromo	A	-	0,34±4%	-
	B	-	0,25±3%	-
	C	-	0,49±3%	-
	D	-	0,27±6%	-
	A	2,00	2,35±1,1%	100,50
	B	1,00	1,17±2%	92,00
Tálio	A	-	0,85±1,5%	-
	B	-	< LD	-
	C	-	< LD	-
	D	-	<LD	-
	A	5,00	6,24±0,8%	124,88
	B	2,00	2,02±1,4%	101,05
Cádmio	A	-	0,18±5%	-
	B	-	< LD	-
	C	-	< LD	-
	D	-	0,14±8%	-
	A	1,00	1,14±2,5%	96,60
	B	5,00	4,73±0,9%	94,68
Chumbo	A	-	10,77±1,2%	-
	B	-	7,50±1,2%	-
	C	-	4,43±1,4%	-
	D	-	4,18±1,6%	-
	A	10,00	21,68±0,9%	109,10
	B	20,00	26,47 ±0,6%	94,87
Cobre	A	-	22,53±1,0%	-
	B	-	47,41±1,1%	-
	C	-	140,00±0,6%	-
	D	-	20,36±0,6%	-
	A	100,00	140,03±0,4%	117,50
	B	40,00	85,90±0,4%	96,23
Antimônio	A	-	0,38±4%	-
	B	-	< LD	-
	C	-	< LD	-
	D	-	0,16 ± 8%	-
	A	1,00	1,37±3,5%	99,30
	B	2,00	2,00±1,4%	99,85

¹CPHDs comerciais; ²RSD: n=3.

5 CONCLUSÕES

Foi desenvolvido um método voltamétrico sequencial que possibilitou a determinação de cromo, tálio, cádmio, chumbo, cobre e antimônio em concentrado polieletrólítico para hemodiálise (CPHD). Trata-se de uma matriz complexa com alta concentração de cloretos e, a análise desta matriz resultou em deslocamentos apreciáveis dos potenciais de pico de tálio, cádmio, chumbo e cobre para potenciais mais negativos, em comparação com amostras não salinas ou com teor salino menor.

O método seqüencial pôde ser aplicado de forma direta na amostra bruta, ou seja, sem a necessidade de diluição ou qualquer outro pré-tratamento da amostra. Isto é desejável porque diminui os riscos de perda do analito ou contaminação externa e possibilitou determinações sensíveis de cada um dos analitos nesta matriz.

O tempo total da análise é bastante diminuído neste método sequencial em comparação com os métodos individuais e o tempo pode ser diminuído ainda mais, com perdas de sensibilidade, mas ainda assim, possibilitando a medida de concentrações dos analitos bem menores do que os valores limites para água de hemodiálise, após a diluição de 32,775 vezes do CPHD de fração ácida (que é composto por uma mistura de sais) com a água.

As amostras de CPHD comerciais analisadas não apresentaram contaminações críticas destes elementos e variam de $< LD$ para tálio, cádmio e antimônio até $140 \mu\text{g L}^{-1}$ para cobre. Após a diluição do CPHD com a água de hemodiálise, estes valores encontrados indicam que não haveria risco de contaminação em pacientes de hemodiálise por cromo, tálio, cádmio, chumbo, cobre e antimônio.

Por fim, após a otimização do método voltamétrico seqüencial, e por consequência, após a obtenção de voltamogramas separados e bem resolvidos, bem como sinais intensos que possibilitaram determinações sensíveis de cromo, tálio, cádmio, chumbo, cobre e antimônio, voltametria poderia ser utilizada como técnica de referência para a análise de concentrado polieletrólítico para hemodiálise.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Inicialmente, foi realizada uma investigação acerca das melhores condições experimentais para os métodos individuais nesta matriz de concentrado polieletrólítico para hemodiálise, que contém uma força-iônica, μ , de aproximadamente $4,1 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, testaram-se várias sequências para os analitos e quando a melhor sequência de determinação foi encontrada (na ordem Cr, Tl, Cd, Pb, Cu, Sb), verificou-se a validade daqueles parâmetros experimentais acima descritos para esta sequência.

O método descrito possibilita a determinação sequencial de cromo, tálio, cádmio, chumbo, cobre e antimônio por voltametria de redissolução em concentrado polieletrólítico para hemodiálise que, devido à sua alta concentração salina, é uma amostra muito complexa. A determinação direta desta matriz, sem pré-tratamento, se torna dificultada por muitas técnicas analíticas como espectroscopia de absorção atômica e cromatografia líquida de alta eficiência. Técnicas voltamétricas possibilitam a determinação de elementos em matrizes de alta concentração salina sem que seja necessária uma diluição significativa da amostra e, conseqüentemente, obtém-se uma ótima sensibilidade. Não há legislação específica para concentrado polieletrólítico para hemodiálise quanto aos limites máximos permitidos para elementos contaminantes, como metais pesados, e isso poderia ser atribuído à existência de poucas técnicas que analisam de forma direta e exata tais meios salinos. Por isso, a técnica de voltametria de redissolução com o método seqüencial, seria uma boa escolha para o controle de qualidade de concentrado polieletrólítico de hemodiálise.

As vantagens principais do método são: medidas diretas sem necessidade de pré-tratamento da amostra, baixos e apropriados limites de quantificação e a diminuição do tempo de análise em comparação com os métodos individuais dos analitos. Além do mais, a alta sensibilidade é uma vantagem frente a outras técnicas tradicionais, que exigem altas razões de diluição ou etapas de *clean/up* da amostra. A sensibilidade do método permite a quantificação dos analitos em valores de concentração menores que aqueles regulamentados pela resolução ANSI/AAMI RD 52 E 62 e ANVISA/RDC N.º154 de 15/06/2004 água de hemodiálise. Principalmente

os mais baixos custos de análise da voltametria de redissolução já são ótimas razões para a escolha do método.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a possibilidade de inserção de mais analitos na sequência, como Zn e/ou estudar outras sequências com outros analitos;
- Diminuição do tempo total de análise através da diminuição dos tempos de pré-concentração para cada método individual e correlacionar com os limites de quantificação obtidos para cada analito em diferentes tempos;
- Utilização de outros eletrodos, como eletrodos sólidos de Ag e diamante dopado com B, ou eletrodos de filme fino;
- Automatização: Otimização do método com análise em fluxo.

REFERÊNCIAS

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.

ALFREY, A. C. Aluminium intoxication. **N. Engl. J. Med.**, v. 310, p. 1113, 1984.

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), **Resolução -RDC n.º 154, de 15 de junho de 2004**

Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), **Resolução RDC Nº 8, de 2 de Janeiro de 2001.**

Association for the advancement of Medical Instrumentation, Hemodialysis Systems, ANSI/AAMI RD5-1992, Arlington, AAMI 1993a American National Standard.

Association for the advancement of Medical Instrumentation AAMI 1993a. Resolução ANSI/AAMI RD 52 62 (**recommended practices for dialysis water treatment system**).

BATLEY, G. E., FLORENCE, T. M., Determination of Thallium in natural waters by anodic stripping voltammetry. **Electroanal. Chem. and Interfacial, Electrochemistry**, v. 61, p. 205, 1975.

BJERRUM, J.; SKIBSTED, L. H. Weak chloro complex formation by copper(II) in aqueous chloride solutions. **Inorg. Chem.**, v. 25, p. 2479, 1986.

BOBROWSKI, A., KRÓLICKA A., ZARĘBSKI, J. Characteristics of Voltammetric Determination and Speciation of Chromium – A Review. **Electroanalysis**, v. 21, p. 1449, 2009

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

BOHRER, D., SCHWEDT, G., Anodic stripping voltammetric determination of thallium as [TlBr₄]-rhodamine B complex, **Fresenius J. Anal. Chem.**, v. 362, p. 224, 1998.

BOND, A. M., KRATSIK, S. and NEWMAN, O. M. G., Determination of Antimony(III) and Antimony(V) in Copper Plant Electrolyte by Anodic Stripping Voltammetry, **Electroanalysis**, v. 9, p. 681, 1997.

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

BRETT, C. M. A.; FILIPE, O. M. S.; NEVES, C.S. Determination of Chromium(VI) by Batch Injection Analysis and Adsorptive Stripping Voltammetry. **Anal. Lett.**, v. 36, p. 955, 2003.

BREYER B., HACOBIAN S. Tensammetry: A method of investigation surface phenomena by A. C. current measurements. **Australian J. Sci. Res.**, v. 5A, p. 500, 1952.

BUCKLEY, E.; SMYTH, M. R., FLORES, J. R., Adsorptive Stripping Voltammetry – a Versatile Technique. Trains, Loops and Tails: Adsorptive Voltammetry of Some Biological Macromolecules. **Anal. Proceedings**, v. 25, p. 263, 1988.

CARVALHO, L.M. et al Simultaneous Determination of Cadmium, Lead, Copper, and Thallium in Highly Saline Samples by Anodic Stripping Voltammetry (ASV) Using Mercury-Film and Bismuth-Film Electrodes. **Electroanalysis**, v. 19, p. 1719, 2007.

CISZEWSKI, A., Determination of Thallic and Thallous ions by differential pulse anodic stripping voltammetry without preliminary separation. **Talanta**, v. 37, p. 995, 1990.

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

CROUCH, A. M. et al. Comparative study of cyclic voltammetry with potentiometric analysis for determining formation constants for polyaminocarboxylate–metal ion complexes. **Anal. Chim. Acta**, v. 448, p. 231, 2001.

D'HAESE, C.; DE BROE, M. E. Adequacy of dialysis: trace elements in dialysis fluids. **Nephrol. Dial. Transplant.**, v. 11, p. 92, 1996.

DHANESHWAR, R. G.; ZARAPKAR, L. R., Simultaneous Determination of Thallium and Lead at Trace Levels by Anodic-stripping Voltammetry. **Analyst**, v. 105, p. 386, 1980.

DIEKER, J.; VAN DER LINDEN, W. E. Determination of Tl(I), Pb(II) and Cu (II) by differential pulse anodic stripping voltammetry with a thin mercury film electrode. **Z. Anal. Chem.** v. 274, p. 97, 1975.

DOMÍNGUEZ, O., ARCOS, M. J. Simultaneous determination of chromium(VI) and chromium(III) at trace levels by adsorptive stripping voltammetry. **Anal. Chim. Acta**, v. 470, p. 241, 2002.

DOMÍNGUEZ, O.; SANLLORENTE, S.; M. J. ARCOS, M. J. Application of an Optimization Procedure of Adsorptive Stripping Voltammetry for the Determination of Chromium in Wine. **Electroanalysis**, v. 11, p. 1273, 1999.

ELÇI, L.; ŞAHİN, U.; ÖZTAŞ, S. Determination of trace amounts of some metals in samples with high salt content by atomic absorption spectrometry after cobalt-diethyldithiocarbamate coprecipitation. **Talanta**, v. 44, p. 1017, 1997.

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. Analysis**, v. 34, p. 75, 2004.

FILELLA, M., BELZILE, N., CHEN. Y. –W., Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence, **Earth-Science Reviews**, v. 57, p. 125, 2002.

FLORENCE, T. M., Electrochemical approaches to trace element speciation in waters. **Analyst**, v. 111, p. 489-599, 1986.

GALUS. Z. Diffusion coefficients of metals in mercury. **Pure and Appl. Chem.**, v. 56, p.635, 1984.

GEMMER-ČOLOS, V. et al., Invers voltammetrische Bestimmung des Thalliums. **Fresenius Z. Anal. Chem.**, v. 306, p. 144, 1981.

GHONEIM, M. M.; HASSANEIN, A. M.; HAMMAM, E., Simultaneous determination of Cd, Pb, Cu, Sb, Bi, Se, Zn, Mn, Ni, Co and Fe in water by differential pulse stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v. 367, p. 378, 2000.

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

HAIGHT Jr., G. P.; PETERSON, J. R. Chloro Complexes of Lead(II). **Inorg. Chem.**, v. 4, p. 1073, 1965.

HARRIS, D. C. Química analítica quantitativa. 5ª ed, Rio de Janeiro: LTC, p. 402, 2001.

HASSAN, H. N. A.; HASSOUNA, M. E. M.; HABIB, I. H. I. Multivariate analysis of Cd(II), In(III), Tl(I) and Pb(II) in mixtures using square wave anodic stripping voltammetry. **Talanta**, v. 46, p. 1195, 1998.

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

HENZE, G.; NEEB, R. Elektrochemische Analytik, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1986.

HOEFLICH, L. K.; GALE, R. J.; GOOD, M. L. Differential pulse polarography and differential pulse anodic stripping voltammetry for determination of trace levels of thallium. **Anal. Chem.**, v. 55, p. 1591, 1983.

KODAMA, M.; KIMURA, A. Polarographic Behavior of Diethylenetriaminepentaacetic Acid at the Dropping Mercury Electrode. **Bull. Chem. Soc. of Japan**, v. 40, p. 1639, 1967.

KODAMA, M., NODA, T.; MURATA, M. D. C. and A. C. Polarographic Behavior of Thallium(I) Ions in Diethylenetriaminepentaacetate Solutions. **Bull. Chem. Soc. of Japan**, v. 41, p. 354, 1968.

KOLB, M. et al. Sample preparation for the voltammetric determination of Zn, Cd, Pb, Cu, Ni and Co in waters. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v. 342, p. 341, 1992.

KOROLCZUK, M., GRABARCZYK, M. Voltammetric determination of Cr(VI) in a flow system in the presence of diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) following its deposition in the metallic state. **Anal. Chim. Acta**, v. 387, p. 97, 1999.

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

LOCATELLI, C. Possible interference in the sequential voltammetric determination at trace and ultratrace concentration level of platinum group metals (PGMs) and lead Application to environmental matrices. **Electrochim. Acta**, v. 52, p. 614, 2006.

LOCATELLI, C. Simultaneous square wave stripping voltammetric determination of platinum group metals (PGMs) and lead at trace and ultratrace concentration level Application to surface water. **Anal. Chim. Acta**, v. 557, p. 70, 2006.

LURIE, J. **Handbook of Anal. Chem.**, Mir Publishers, Moscow, Russia, 1978

MALLINCKRODT, M. G. in **Spurenelemente in der Nephrologie**, Dusti Verlag, München Deisenhofen, 1983, 1.

MARKOVICH, D.; JAMES, K. M. Heavy Metals Mercury, Cadmium, and Chromium Inhibit the Activity of the Mammalian Liver and Kidney Sulfate Transporter sat-1. **Toxic. Appl. Pharm.**, v. 154, p. 181, 1999.

MELUCCI, D.; LOCATELLI, C. Sequential voltammetric determination of trace metals in meals. **Microchem. J.**, v. 85, p. 321, 2007.

MISIEGO, A. S.; R. et al. Determination of Cr (in small quantities) by adsorptive stripping voltammetry: a comparative study of square wave versus differential pulse. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 376, p. 1119, 2003.

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

NEEB, R, Anodische Amalgamvoltammetrie, **Fresenius Z. analyt. Chem.** v. 171, p.21, 1959.

NÜRNBERG, H. W. Investigations on heavy metal speciation in natural waters by voltammetric procedures. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v. 316, p. 557, 1983.

OMANOVIĆ, D. Pseudopolarography of Trace Metals. Part III. Determination of Stability Constants of Labile Metal Complexes. **Croat. Chem. Acta**, v. 79, p. 67, 2006.

Pentetic acid, em: Wikipedia, the free Encyclopedia. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Pentetic_acid>. Acesso em: 12 de novembro de 2009.

POSTA, J et al. On-line separation and preconcentration of chromium species in seawater **Anal. Chim. Acta**, v. 325, p. 185, 1996.

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

ROMANUS, A.; MÜLLER, H.; KIRSCH, D. Application of stripping voltammetry (AdSV) for the analysis of trace metals in brine. Part 1. Batch voltammetric measurements. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v. 340, p. 363, 1991.

ROMANUS, A.; MÜLLER, H.; KIRSCH, D. Application of stripping voltammetry (AdSV) for the analysis of trace metals in brine. Part 2. Development and evaluation of a flow injection system, **Fresenius J, Anal. Chem.**, v. 340, p. 371, 1991.

SAGER, M, **Spurenanalytik des Thalliums**, Berlin – Heidelberg: Springer Verlag, 1984.

SAGER, M. **Spurenanalytik de Thalliums**, Stuttgart - New York: Georg Thieme Verlag, 1986.

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. et al. Electrosorption of Chromium diethylenetriaminepentaacetic Acid on Mercury Electrode under Voltammetric Conditions, **Electroanalysis**, v. 14, p. 1133, 2002.

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.
J.; WILLS, M. R. Trace metals: essential nutrients or toxins. **Clin. Chem.**, v. 38, p. 1565, 1992.

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

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

SOYLAK, M.;ELCI, L.; DOĞAN, M. Determinations of Some Trace Metals in Dialysis Solutions by Atomic Absorption Spectrometry after Preconcentration. **Anal. Lett.**, v. 26. p. 1997, 1993.

STOEPPLER, M. in: E. Merian (Ed.), **Metals and their Compounds in the Environment**, VCH, Weinheim, 1999, p. 105.

SUBRAMANIAN, K. S. Determination of trace metals in human blood by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Prog. Anal. Spectrosc**, v. 9, p. 237, 1986.

THOMAS, F. G.; HENZE, G. **Introduction to Voltammetric Analysis – Theory and Practice**. Csiro Publishing Collingwood VIC, Austrália, 2001.

TONELLI, M. et al. Trace Elements in hemodialysis patients: a sistematic review and meta-analysis. **BMC Medicine**, v.7, p. 25, 2009.

TORRE, M.; MARINA, M. L. The State of the Art of Ligand-Loaded Complexing resins. Characteristics and Applications. **Crit. Rev. Anal. Chem.**, v. 24, p. 327, 1994.

VAN DEN BERG, C.M.G.; ACHTERBERG, E.P. 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.

VORBECK-MEISTER et al. Quality of water used for haemodialysis: bacteriological and chemical parameters. **Nephrol. Dial. Transplant.**, v. 14, p. 666, 1999.

VUKOMANOVIC et al. Determination of Chromium (VI) and (III) by Adsorptive Stripping Voltammetry with Pyrocatechol Violet, **Microchem. J.**, v. 57, p. 86, 1997.

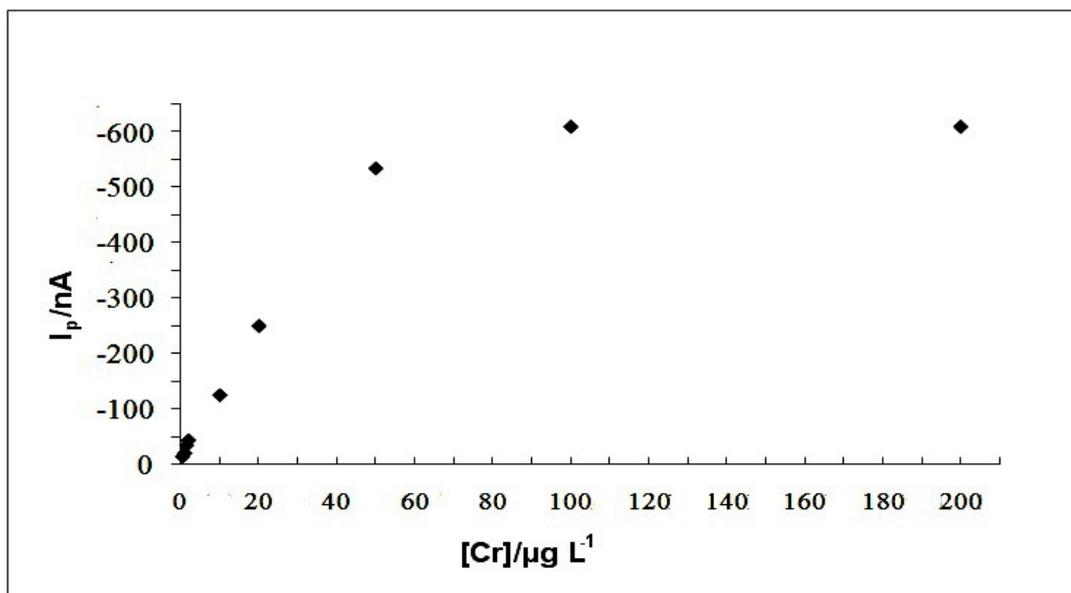
WAGNER, W.; SANDER, S., HENZE, G. Trace analysis of antimony (III) and antimony (V) by adsorptive stripping voltammetry. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v. 354, p. 11, 1996.

WEBER, C. et al. Simple and efficient method for the detection of diethylenetriaminepentaacetic acid. **J. Chromat. B**, v. 736, p. 299, 1999.

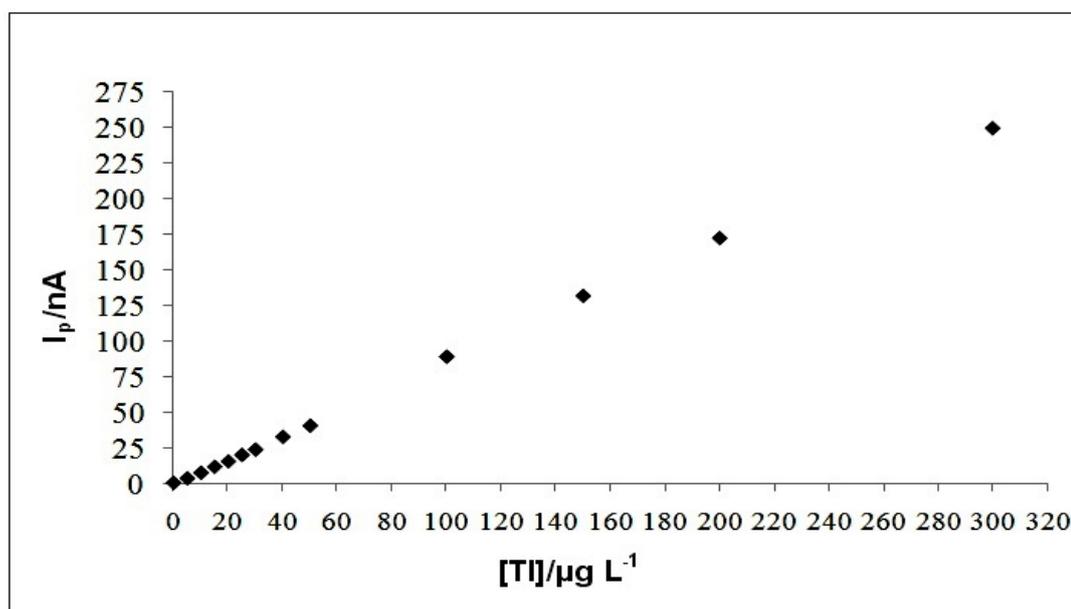
WEINMANN, H. J. et al. Characteristics of gadolinium-DTPA complex: a potential NMR contrast agent. **Am. J. Roentgenology**, v. 142, p. 619, 1984.

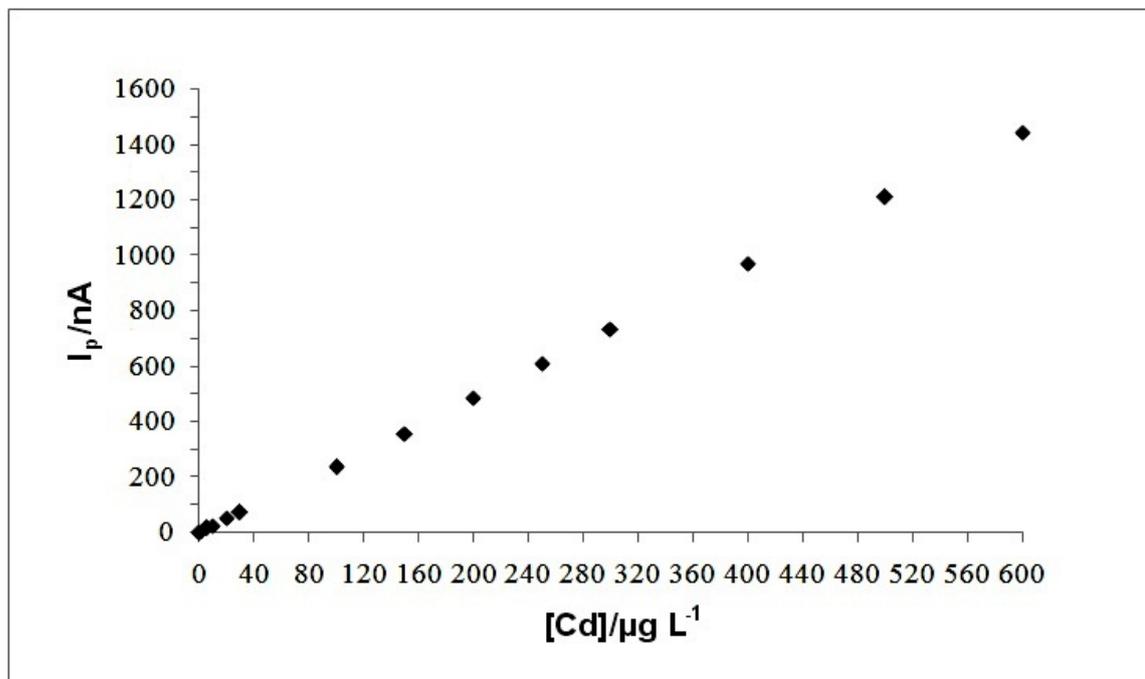
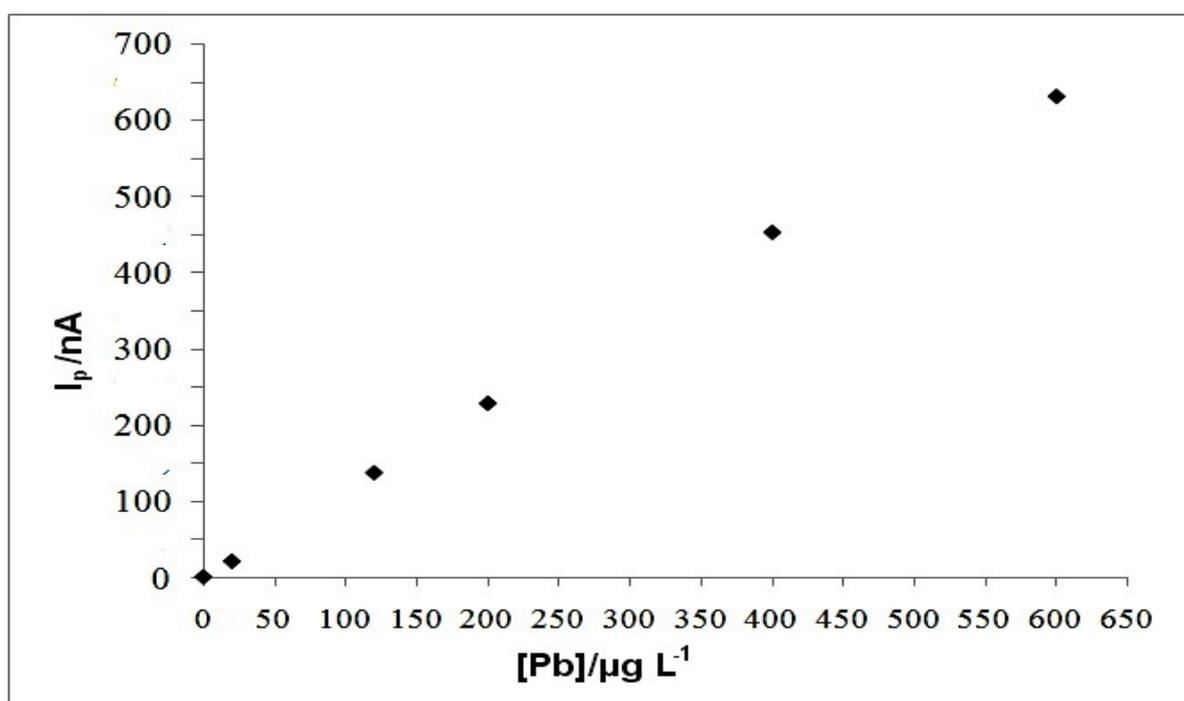
APÊNDICES

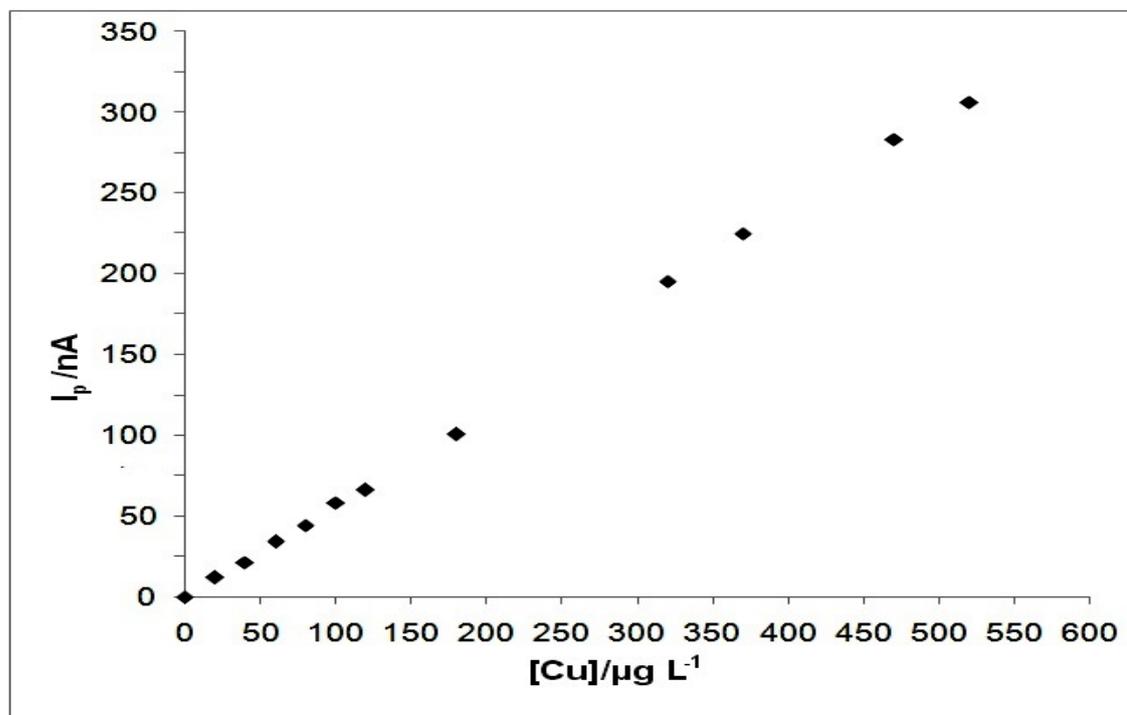
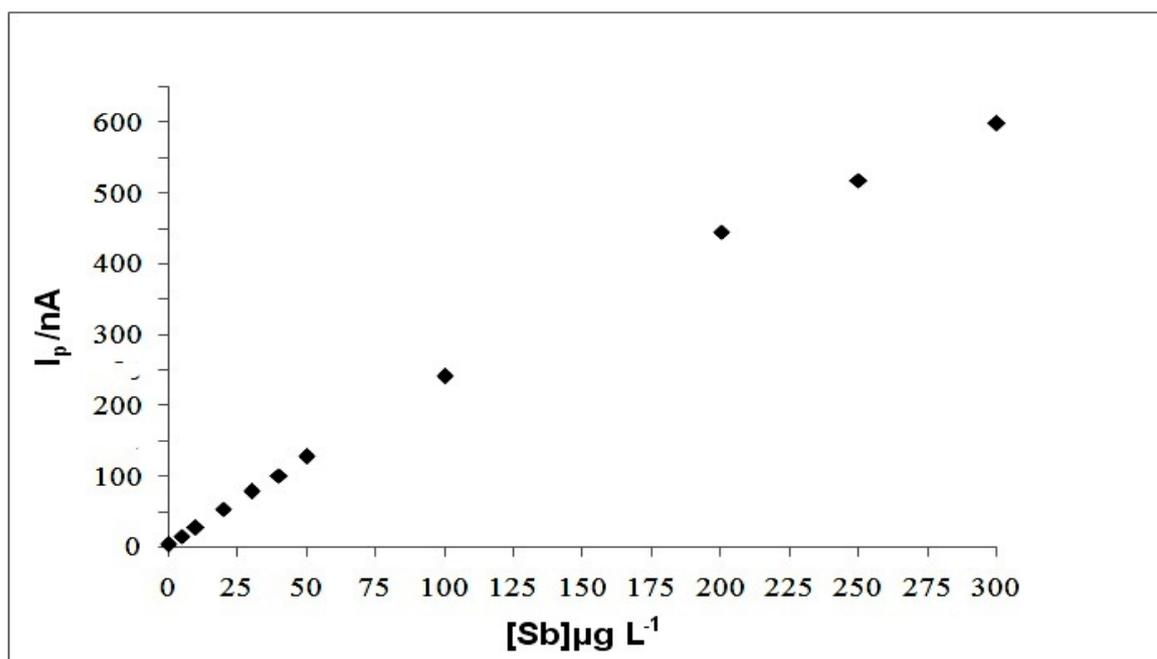
APÊNDICE A – Gráfico de linearidade para cromo



APÊNDICE B – Gráfico de linearidade para tálio



APÊNDICE C – Gráfico de linearidade para cádmio**APÊNDICE D – Gráfico de linearidade para chumbo**

APÊNDICE E – Gráfico de Linearidade para cobre**APÊNDICE F – Gráfico de linearidade para antimônio**

APÊNDICE G – Parâmetros utilizados para a determinação de cromo no método sequencial

===== METROHM 746 VA TRACE ANALYZER (5.746.C101) =====

Method: POP-41 .mth OPERATION SEQUENCE

Title : Determinacao de Cr c/ DTPA

```
-----
Instructions  t/s  Main parameters      Auxiliary parameters
-----
1  SMPLM          V.fraction 10.000 mL  V.total  11.1 mL
2  DOSM          V.added   1.050 mL
3  PURGE
4  STIR    300.0  Rot.speed   2000 /min
5  (ADD
6  PURGE
7  STIR    30.0   Rot.speed   2000 /min
8  OPURGE
9  (REP
10 SEGMENT      Segm.name  Cr_ASV
11 REP)0
12 ADD>M      Soln.name  Cr_Std    V.add     0.010 mL
13 ADD)3
14 END
```

Method: POP-41 SEGMENT
Cr_ASV

```
-----
Instructions  t/s  Main parameters      Auxiliary parameters
-----
1  STIR    5.0   Rot.speed   2000 /min
2  HMDE          Drop size    7    Meas.cell  normal
3  DPMODE          U.ampl     -50 mV  t.meas    20.0 ms
   t.step    0.30 s  t.pulse   40.0 ms
4  MEAS    30.0  U.meas     -1000 mV
5  OSTIR   10.0
6  SWEEP    23.4  U.start   -1000 mV  U.step    6 mV
   U.end     -1450 mV  Sweep rate 20 mV/s
7  OMEAS          U.standby   mV
8  END
```

APÊNDICE H – Parâmetros utilizados para a determinação de tálio no método sequencial

```
===== METROHM 746 VA TRACE ANALYZER (5.746.C101) =====
Method: POP-21 .mth      OPERATION SEQUENCE
Title : Determinacao de TI
```

```
-----
Instructions  t/s  Main parameters      Auxiliary parameters
-----
1  SMPL/M      V.fraction 10.000 mL  V.total  11.1 mL
2  DOS/M      V.added   1.130 mL
3  PURGE      300.0
4  STIR      Rot.speed  2000 /min
5  (ADD
6  PURGE
7  STIR      10.0  Rot.speed  2000 /min
8  OPURGE
9  (REP
10 SEGMENT      Segm.name  TI_ASV
11 REP)0
12 PURGE
13 ADD>M      Soln.name  TI_Std   V.add   0.025 mL
14 ADD)3
15 END
```

```
Method: POP-21      SEGMENT
                   TI_ASV
```

```
-----
Instructions  t/s  Main parameters      Auxiliary parameters
-----
1  STIR      5.0  Rot.speed  2000 /min
2  HMDE      Drop size  4    Meas.cell  normal
3  DPMODE      U.ampl   50 mV  t.meas   20.0 ms
   t.step   0.30 s  t.pulse  40.0 ms
4  MEAS      180.0  U.meas  -800 mV
5  OSTIR     10.0
6  SWEEP     30.9  U.start  -800 mV  U.step   6 mV
   U.end   -200 mV  Sweep rate  20 mV/s
7  OMEAS      U.standby  mV
8  END
```

APÊNDICE I – Parâmetros utilizados para a determinação simultânea de cádmio, chumbo e cobre no método sequencial

===== METROHM 746 VA TRACE ANALYZER (5.746.C101) =====
 Method: POP-20 .mth OPERATION SEQUENCE
 Title : Determinacao de Zn, Cd, Pb e Cu

Instructions	t/s	Main parameters	Auxiliary parameters
1 SMPLM		V.fraction 10.000 mL	V.total 11.6 mL
2 DOSM		V.added 1.550 mL	
3 PURGE			
4 STIR	300.0	Rot.speed 2000 /min	
5 (ADD			
6 PURGE			
7 STIR	30.0	Rot.speed 2000 /min	
8 OPURGE			
9 (REP			
10 SEGMENT		Segm.name ASV	
11 REP)0			
12 ADD>M		Soln.name ZnCdPbCu	V.add 0.010 mL
13 ADD)3			
14 END			

Method: POP-20 SEGMENT
 ASV

Instructions	t/s	Main parameters	Auxiliary parameters
1 STIR	5.0	Rot.speed 2000 /min	
2 HMDE		Drop size 4	Meas.cell normal
3 DPMODE		U.ampl 50 mV	t.meas 20.0 ms
		t.step 0.10 s	t.pulse 40.0 ms
4 MEAS	120.0	U.meas -800 mV	
5 OSTIR	5.0		
6 SWEEP	14.5	U.start -800 mV	U.step 6 mV
		U.end 50 mV	Sweep rate 60 mV/s
7 OMEAS		U.standby mV	
8 END			

APÊNDICE J – Parâmetros utilizados para a determinação de antimônio no método sequencial

===== METROHM 746 VA TRACE ANALYZER (5.746.C101) =====

Method: POP-18 .mth OPERATION SEQUENCE

Title : Determinacao de Sb

```
-----
Instructions  t/s  Main parameters      Auxiliary parameters
-----
1  SMPL/M      V.fraction 10.000 mL  V.total  16.6 mL
2  DOS/M      V.added   6.580 mL
3  PURGE
4  STIR      300.0 Rot.speed  2000 /min
5  (ADD
6  PURGE
7  STIR      20.0 Rot.speed  2000 /min
8  OPURGE
9  (REP
10 SEGMENT      Segm.name Sb_ASV
11 REP)0
12 ADD>M      Soln.name Sb_Std  V.add   0.010 mL
13 ADD)3
14 END
```

Method: POP-18 SEGMENT
Sb_ASV

```
-----
Instructions  t/s  Main parameters      Auxiliary parameters
-----
1  STIR      5.0 Rot.speed  2000 /min
2  HMDE      Drop size  7  Meas.cell normal
3  DPMODE      U.ampl  25 mV  t.meas  20.0 ms
   t.step  0.20 s  t.pulse  40.0 ms
4  MEAS      120.0 U.meas  -300 mV
5  OSTIR      10.0
6  SWEEP      12.2 U.start  -300 mV  U.step  4 mV
   U.end   -70 mV  Sweep rate  20 mV/s
7  OMEAS      U.standby  mV
8  END
```

APÊNDICE K – Parâmetros utilizados para medidas de cromo por espectrometria de absorção atômica com atomização com forno de grafite

Tube type Platform **Heat. cycles** **527**
Lifetime **22274**
Clean: Temp. **2400 °C** **Ramp** **500 °C/s** **Hold** **6.0 s**

No	Type	Temp [°C]	Rate [°C/s]	Hold [s]	Time [s]	Gas		Actions			
						Inert.	Add.g	AZ[s]	Int[s]	Inj	E/P
1	Drying	90	5	20	34	Max	Stop				
2	Drying	105	3	20	25	Max	Stop				
3	Drying	110	2	10	12.5	Max	Stop				
4	Pyrolysis	1200	250	10	14.4	Max	Stop				
5	AZ*	1200	0	6	6	Stop	Stop	0	5.7		
6	Atomize	2450	FP	5	5.7	Stop	Stop				
7	Cleanout	2550	500	4	4.2	Max	Stop				

APÊNDICE L - Parâmetros utilizados para medidas de cádmio por espectrometria de absorção atômica com atomização com forno de grafite

Tube type Platform **Heat. cycles** **357**
Lifetime **16083**
Clean: Temp. **2300 °C** **Ramp** **500 °C/s** **Hold** **6.0 s**

No	Type	Temp [°C]	Rate [°C/s]	Hold [s]	Time [s]	Gas		Actions			
						Inert.	Add.g	AZ[s]	Int[s]	Inj	E/P
1	Drying	90	5	20	34	Max	Stop				
2	Drying	105	3	20	25	Max	Stop				
3	Drying	110	2	10	12.5	Max	Stop				
4	Pyrolysis	800	250	10	12.8	Max	Stop				
5	AZ*	800	0	4	4	Stop	Stop	0	3.7		
6	Atomize	1300	1500	3	3.3	Stop	Stop				
7	Cleanout	2300	500	4	6	Max	Stop				

APÊNDICE M - Parâmetros utilizados para medidas de Chumbo por espectrometria de absorção atômica com atomização com forno de grafite

Tube type Platform **Heat. cycles** **595**
Lifetime **25086**
Clean: Temp. **2300 °C** **Ramp** **500 °C/s** **Hold** **6.0 s**

No	Type	Temp [°C]	Rate [°C/s]	Hold [s]	Time [s]	Gas		Actions			
						Inert.	Add.g	AZ[s]	Int[s]	Inj	E/P
1	Drying	90	5	20	34.2	Max	Stop				
2	Drying	105	3	20	25	Max	Stop				
3	Drying	110	2	10	12.5	Max	Stop				
4	Pyrolysis	900	250	10	13.2	Max	Stop				
5	AZ*	900	0	4	4	Stop	Stop	0	3.7		
6	Atomize	1800	1400	4	4.6	Stop	Stop				
7	Cleanout	2300	500	4	5	Max	Stop				

APÊNDICE N - Parâmetros utilizados para medidas de Cobre por espectrometria de absorção atômica com atomização com forno de grafite

Tube type Platform **Heat. cycles** **433**
Lifetime **18425**
Clean: Temp. **2600 °C** **Ramp** **500 °C/s** **Hold** **6.0 s**

No	Type	Temp [°C]	Rate [°C/s]	Hold [s]	Time [s]	Gas		Actions			
						Inert.	Add.g	AZ[s]	Int[s]	Inj	E/P
1	Drying	90	5	20	34	Max	Stop				
2	Drying	105	3	20	25	Max	Stop				
3	Drying	110	2	20	22.5	Max	Stop				
4	Pyrolysis	1200	250	10	14.4	Max	Stop				
5	AZ*	1200	0	5	5	Stop	Stop	0	4.7		
6	Atomize	2300	FP	4	4.6	Stop	Stop				
7	Cleanout	2500	500	4	4.4	Max	Stop				