

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Bruno Luiz Mendes Fernandes

Desenvolvimento de método por voltametria de redissolução anódica empregando a eletrodissolução para a determinação de cádmio e chumbo em amostras de eletrodo revestido modelo E6013

Juiz de Fora
2020

Bruno Luiz Mendes Fernandes

Desenvolvimento de método por voltametria de redissolução anódica empregando a eletrodissolução para a determinação de cádmio e chumbo em amostras de eletrodo revestido modelo E6013

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.
Área de concentração: Química Analítica.

Orientadora: Dr^a Denise Lowinsohn

Coorientador: Dr. Rafael Arromba de Sousa

Juiz de Fora

2020

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Fernandes, Bruno Luiz Mendes.

Desenvolvimento de método por voltametria de redissolução anódica empregando a eletrodissolução para a determinação de cádmio e chumbo em amostras de eletrodo revestido modelo E6013 / Bruno Luiz Mendes Fernandes. -- 2020.

80 p. : il.

Orientadora: Denise Lowinsohn

Coorientador: Rafael Arromba de Sousa

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2020.

1. Eletroquímica. 2. Preparo de amostras. 3. Eletrodissolução anódica. 4. Cádmio. 5. Chumbo. I. Lowinsohn, Denise, orient. II. Sousa, Rafael Arromba de, coorient. III. Título.

Bruno Luiz Mendes Fernandes

Desenvolvimento de método por voltametria de redissolução anódica empregando a eletrodissolução para a determinação de cádmio e chumbo em amostras de eletrodo revestido modelo E6013

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Aprovada em 17 de fevereiro de 2020.

BANCA EXAMINADORA



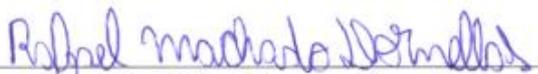
Prof. Dra. Denise Lowinsohn - Orientadora

Universidade Federal de Juiz de Fora



Prof. Dr. Rafael Arromba de Sousa - Coorientador

Universidade Federal de Juiz de Fora



Prof. Dr. Rafael Machado Dornellas

Universidade Federal Fluminense



Prof. Dr. Marcone Augusto Leal de Oliveira

Universidade Federal de Juiz de Fora

Dedico à minha esposa Paloma e em memória de meus pais
José Luiz e Salete.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me conceder força, saúde e proteção. Por ter guiado meus caminhos até aqui e também pelo descanso sabático semanal que foi minha fonte de energia para superar todas as desgastantes semanas de trabalho.

Agradeço a minha esposa Paloma, por toda a dedicação e companheirismo que sem dúvidas me revigoravam e animavam. Seus cuidados e sábias palavras foram o pilar onde construí morada. Por tudo isso e por muito mais, meu muito obrigado, te amo.

Agradeço aos meus pais que hoje descansam, mas que quando crianças moldaram meu caráter e me corrigiram quando necessário. As minhas irmãs Noemi, Jomara e Larissa que sem dúvidas foram os exemplos e influência que tive na ciência e na vida. A minha sogra Terezinha que me adotou como filho, aos meus avós que sempre se preocupam e cuidam de mim.

Aos professores Denise e Rafael pela orientação e paciência. Sou muito grato a vocês.

Aos amigos do laboratório Nupis: Lucas, Davi, Fausto, Guilherme, Stephany, Lívia e Monisa pelos momentos de descontração, pelas horas quebrando a cabeça para resolver algum problema, por todo o carinho e paciência no dia a dia.

As minhas amigas Taimara e Ana Luiza que se tornaram minhas irmãs no laboratório, muito obrigado por todos os momentos de descontração, gargalhadas e também por toda a parceria. Saber que posso contar com amigas como vocês tornam a minha vida ainda mais iluminada.

Aos órgãos de fomento CAPES, FAPEMIG, CNPq e UFJF pelo auxílio financeiro.

RESUMO

A determinação de cádmio (Cd^{+2}) e chumbo (Pb^{+2}) presentes em amostras de eletrodo E6013 foi realizada empregando a voltametria de onda quadrada com redissolução anódica (VOQRA) e um eletrodo de filme de bismuto (BiFE). Como comparação foi empregada a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). A eletrodissolução foi utilizada em comparação com a digestão ácida em chapa de aquecimento na etapa de preparo de amostras para as determinações de Cd^{+2} e Pb^{+2} nas partes metálicas das amostras de eletrodo E6013. Para a eletrodissolução, foi proposto o uso de seringas como cubas eletrolíticas de baixo custo, usando como eletrólito uma combinação das soluções de ácido nítrico (HNO_3) $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido clorídrico (HCl) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Um estudo de carga mostrou que 900 Coulombs foram suficientes para obter uma boa massa eletrodissolvida em um curto período de tempo. A etapa do preparo de amostras por eletrodissolução apresentou taxas de recuperação da ordem de 92,1 a 103,6% para os analitos, mostrando-se melhor em relação à digestão ácida em chapa de aquecimento. A otimização das condições da VOQRA resultou em ganho de sensibilidade em relação às condições iniciais propostas, obtendo nesta técnica limites de detecção instrumentais (L.D) iguais a $0,65 \mu\text{g L}^{-1}$ para o Cd^{+2} e $1,28 \mu\text{g L}^{-1}$ para o Pb^{+2} . O método foi aplicado em quatro amostras de eletrodo revestido modelo E6013, e em todos os casos a concentração de Cd^{+2} estava abaixo do L.D e as concentrações de Pb^{+2} obtidos por VOQRA foram concordantes a 95% de confiança com os obtidos por ICP-MS.

Palavras-chave: Eletrodissolução. Eletroquímica. Cádmio. Chumbo. Eletrodos revestidos E6013. Voltametria de onda quadrada.

ABSTRACT

The determination of cadmium (Cd^{+2}) and lead (Pb^{+2}) present in E6013 electrode samples was performed using anodic redissolution square wave voltammetry (VOQRA) and a bismuth film electrode (BiFE). As a comparison, mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS) was used. Electrode dissolution was used in comparison with acid digestion in the heating plate in the sample preparation step for the determinations of Cd^{+2} and Pb^{+2} in the metal parts of the E6013 electrode samples. For electrode dissolution, the use of syringes as low-cost electrolytic vats has been proposed, using as an electrolyte a combination of solutions of nitric acid (HNO_3) 1.0 mol L^{-1} and hydrochloric acid (HCl) 0.1 mol L^{-1} . A charge study showed that 900 Coulombs were sufficient to obtain a good electrode dissolved mass in a short period of time. The stage of preparing samples by electrode dissolution showed recovery rates in the range of 92.1 to 103.6% for the analytes, showing better in relation to the acid digestion in the heating plate. The optimization of VOQRA conditions resulted in a gain of sensitivity in relation to the proposed initial conditions, obtaining in this technique instrumental detection limits (LD) equal to $0.65 \mu\text{g L}^{-1}$ for Cd^{+2} and $1.28 \mu\text{g L}^{-1}$ for Pb^{+2} . The method was applied to four samples of coated electrode model E6013, and in all cases the Cd^{+2} concentration was below the LD and the Pb^{+2} concentrations obtained by VOQRA were in agreement with 95% confidence with those obtained by ICP-MS.

Keywords: Electrode dissolution. Electrochemistry. Cadmium. Lead. E6013 coated electrodes. Square wave voltammetry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquema simplificado da montagem e realização do procedimento de soldagem a arco elétrico.	20
Figura 2 - Eletrodos revestidos modelo E6013.	20
Figura 3 - Representação da célula eletrolítica para preparo de amostras metálicas por eletrodissolução.	29
Figura 4 - Imagem gerada por microscópio eletrônico de varredura, ampliada 40 vezes para a alma do eletrodo (a) e seu revestimento (b).	37
Figura 5 - a) Voltamogramas do Cd^{+2} e Pb^{+2} ambos com concentração igual a $80 \mu g L^{-1}$ em diferentes pH's. Neste estudo utilizou-se Bi^{+3} ($1,0 mg L^{-1}$) empregando como parâmetros: potencial de deposição de $-1,2 V$ por $120 s$, incremento de potencial de $5 mV$, frequência de $20 Hz$, amplitude de $25 mV$ e tempo de equilíbrio de $15s$. b) relação entre a área de pico e o pH para ambos analitos.	39
Figura 6 - a) Voltamogramas do Cd^{+2} e Pb^{+2} ambos com concentração igual a $80 \mu g L^{-1}$ utilizando diferentes potenciais de deposição. A concentração de Bi^{+3} foi de $1,0 mg L^{-1}$ e os demais parâmetros utilizados foram: tempo de deposição igual a $120 s$, incremento de potencial de $5 mV$, frequência de $20 Hz$, amplitude de $25 mV$ e tempo de equilíbrio de $15 s$. b) relação entre o potencial de deposição e a área de pico para ambos analitos.	40
Figura 7 - a) Voltamogramas do Cd^{+2} e Pb^{+2} ambos com concentração igual a $80 \mu g L^{-1}$ para o estudo da concentração de Bi^{+3} na formação do filme. Os parâmetros utilizados foram: potencial de deposição igual a $-1,4 V$, tempo de deposição igual a $120 s$, incremento de potencial de $5 mV$, frequência de $20 Hz$, amplitude de $25 mV$ e tempo de equilíbrio de $15 s$. b) relação entre a área de pico e a concentração de Bi^{+3}	41
Figura 8 - a) Voltamogramas do Cd^{+2} e Pb^{+2} ambos com concentração igual a $80 \mu g L^{-1}$ em diferentes tempos de deposição. Utilizou-se Bi^{+3} na concentração de $2,0 mg L^{-1}$ e os demais parâmetros foram: potencial de deposição igual a $-1,4 V$, incremento de potencial de $5 mV$, frequência de $20 Hz$, amplitude de $25 mV$ e tempo de equilíbrio de $15 s$. b) relação entre a área de pico e o tempo de deposição.	42

Figura 9 - a) Voltamogramas do Cd^{+2} e Pb^{+2} ambos com concentração igual a $22 \mu\text{g L}^{-1}$ em diferentes amplitudes de potencial. Utilizou-se Bi^{+3} na concentração de 2mg L^{-1} e os demais parâmetros foram: potencial de deposição igual a $-1,4 \text{ V}$ aplicado por 120s, incremento de potencial de 5 mV , frequência de 20 Hz e tempo de equilíbrio de 15 s . b) relação entre a área de pico e o potencial de amplitude.	43
Figura 10 - a) Voltamogramas do Cd^{+2} e Pb^{+2} ambos com concentração igual a $80 \mu\text{g L}^{-1}$ em diferentes valores de frequência. Utilizou-se Bi^{+3} na concentração de $2,0 \text{mg L}^{-1}$ e os demais parâmetros foram: potencial de deposição igual a $-1,4 \text{ V}$ aplicado por 120s, potencial de amplitude igual a 40 mV , incremento de potencial de 5 mV e tempo de equilíbrio de 15 s . b) relação entre área de pico e frequência.....	44
Figura 11 - a) Voltamogramas do Cd^{+2} e Pb^{+2} ambos com concentração igual a $80 \mu\text{g L}^{-1}$ em diferentes incrementos de potencial. Utilizou-se Bi^{+3} na concentração de $2,0 \text{mg L}^{-1}$ e os demais parâmetros foram: potencial de deposição igual a $-1,4 \text{ V}$ aplicado por 120s, potencial de amplitude igual a 40 mV , frequência igual a 40 Hz e tempo de equilíbrio de 15 s . b) relação entre a área de pico e incremento de potencial.	45
Figura 12 - a) Voltamogramas do Cd^{+2} e Pb^{+2} ambos com concentração igual a $80 \mu\text{g L}^{-1}$ em diferentes velocidades de agitação. Utilizou-se Bi^{+3} na concentração de $2,0 \text{mg L}^{-1}$ e os demais parâmetros foram: potencial de deposição igual a $-1,4 \text{ V}$ aplicado por 120s, potencial de amplitude igual a 40 mV , frequência igual a 40 Hz , potencial de incremento igual a 5 mV e tempo de equilíbrio igual a 15 s . b) relação entre a área de pico e a velocidade de agitação.....	46
Figura 13 - Voltamogramas do Cd^{+2} e Pb^{+2} , onde p1, p2, p3, p4 e p5 valem $9, 18, 27, 36$ e $45 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente para a construção de uma das réplicas das curvas analíticas externas. Foram empregadas as condições otimizadas descritas na Tabela 9.	48
Figura 14 - Curvas analíticas para a) Cd^{+2} e b) Pb^{+2} empregando as condições otimizadas descritas na Tabela 9.....	48
Figura 15 - Amostragem da liga metálica e do revestimento nas amostras de eletrodo revestido E6013.....	50
Figura 16 - Uso de seringa de plástico como uma cuba eletrolítica com volume variável de 1 à 5 mL	51
Figura 17 - Resultados da eletrodissolução das 4 amostras metálicas (E1, E2, E3, E4) do eletrodo E6013 fornecendo diferentes cargas a cuba eletrolítica.	53

Figura 18 - Voltamogramas do branco e da amostra metálica E1 obtida por eletrodissolução. Nestes voltamogramas foram utilizados 200 µL da amostra obtida por eletrodissolução, para um volume final na célula de 2,00 mL. A concentração de Bi⁺³ igual a 2,0 mg L⁻¹, potencial de deposição igual a -1,4 V aplicado por 120s, potencial de amplitude igual a 40 mV, frequência igual a 40 Hz, potencial de incremento igual a 5 mV e tempo de equilíbrio igual a 15 s..... 57

Figura 19 - a) voltamogramas de antes e depois da adição de 40 µL de solução de H₂O₂ 50% v/v. Para este estudo, a amostra E1 obtida por eletrodissolução (200 µL) foi fortificada com 30 µg L⁻¹ de padrões de Cd⁺² e Pb⁺² num volume final de 2,0 mL de tampão McIlvanne pH=4. A concentração de Bi⁺³ foi igual a 2,0 mg L⁻¹, potencial de deposição igual a -1,4 V aplicado por 120s, potencial de amplitude igual a 40 mV, frequência igual a 40 Hz, potencial de incremento igual a 5 mV e tempo de equilíbrio igual a 15 s. b) ampliação da Figura 19a, sendo que neste estudo p1, p2, p3 e p4 equivalem respectivamente a adições de 10, 20, 30 e 40 µg L⁻¹ de padrões de Cd⁺² e Pb⁺²..... 58

Figura 20 - Voltamogramas da curva de adição para uma das réplicas da amostra de revestimento (R4). Foram adicionados 85 µL de amostra em um volume final de 2,2 mL de tampão McIlvanne pH = 4. As adições de padrão de chumbo p1, p2 e p3 equivalem respectivamente a 9, 18 e 27 µg L⁻¹. A concentração de Bi⁺³ foi igual a 2,0 mg L⁻¹, potencial de deposição igual a -1,4 V aplicado por 120s, potencial de amplitude igual a 40 mV, frequência igual a 40 Hz, potencial de incremento igual a 5 mV e tempo de equilíbrio igual a 15 s..... 59

Figura 21 - Voltamogramas do Cd⁺² e Pb⁺² para uma das amostras de revestimento (R4) fortificado com 1,8 mg L⁻¹ dos padrões dos analitos. Foram adicionados 40 µL de amostra para um volume final de 2,2 mL. As adições de padrão de Cd⁺² descritas como p1, p2, p3 e p4 equivalem respectivamente a 30, 60, 90 e 120 µg L⁻¹ e para o Pb⁺² temos p1, p2, p3 e p4 equivalendo respectivamente a 10, 20, 30 e 40 µg L⁻¹. A concentração de Bi⁺³ foi igual a 2,0 mg L⁻¹, potencial de deposição igual a -1,4 V aplicado por 120s, potencial de amplitude igual a 40 mV, frequência igual a 40 Hz, potencial de incremento igual a 5 mV e tempo de equilíbrio igual a 15 s. 61

Figura 22 - Curvas de adição de padrão da amostra de revestimento R4 fortificado, empregando a VOQRA para a) Cd⁺² e b) Pb⁺²..... 62

Figura 23 - Curvas de calibração externa para o cádmio (A) e chumbo (B) obtidos por ICP-MS para determinação destes analitos nas amostras metálicas e de revestimento dos eletrodos revestidos modelo E6013.....	63
Figura 24 - Curvas de calibração externa empregando o ICP-MS para determinação de Cr, Co, Ni e Cu em amostras de eletrodo revestido E6013.....	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Aplicações e características da soldagem com o eletrodo E6013.	21
Tabela 2 - Especificações de eficiência e uso das PFFs.	22
Tabela 3 - Limites de exposição ocupacional para alguns metais descritos pela “ACGIH.” ...	23
Tabela 4 - Métodos comuns adotados no preparo de amostras em diversas matrizes.	28
Tabela 5 - Condições gerais de operação do ICP-MS Agilent 7700x.	34
Tabela 6 - Volumes de Na_2HPO_4 ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) e $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) usados no preparo de 20,0 mL das soluções tampões usadas na otimização do pH do eletrólito.	35
Tabela 7 - Parâmetros instrumentais e de célula investigados e suas respectivas faixas de trabalho.	36
Tabela 8 - Composição química majoritária dos eletrodos (E) e seus respectivos revestimentos (R) determinados por XRF.	38
Tabela 9 - Parâmetros iniciais propostos por Hočevar <i>et al.</i> (2002) versus os otimizados para determinação simultânea de Cd^{+2} e Pb^{+2} por voltametria de onda quadrada com redissolução anódica.	47
Tabela 10 - Equações das curvas analíticas, L.D e L.Q instrumentais e resultados estatísticos para ambos analitos obtidos por VOQRA.	49
Tabela 11 - Estudo da composição do eletrólito para eletrodissolução de uma das amostras de eletrodo revestido E6013.	52
Tabela 12 - Massas das amostras metálicas dos eletrodos E6013 eletrodissolvidas empregadas nas determinações de Cd^{+2} e Pb^{+2} por VOQRA e ICP-MS.	54
Tabela 13 - Valores de massas pesadas no tratamento das amostras de eletrodo E6013 que foram analisadas por VOQRA e ICP-MS empregando a digestão ácida em chapa de aquecimento.	55
Tabela 14 - Valores de % m/m dos resíduos da digestão ácida das amostras de revestimento e os valores de % m/m de SiO_2 nas amostras de revestimento obtidas por XRF.	55

Tabela 15 - Resultados obtidos para o Pb^{+2} nas amostras de revestimento das quatro marcas de eletrodo revestido modelo E6013 empregando a VOQRA e como preparo de amostras a digestão ácida em chapa de aquecimento.	60
Tabela 16 - Estudo de adição e recuperação para as amostras de revestimento empregando a VOQRA.....	62
Tabela 17 - Limites de detecção e quantificação instrumentais e dos dois métodos de preparo de amostras para determinação de Cd^{+2} e Pb^{+2} empregando ICP-MS.....	64
Tabela 18 - Resultados obtidos para as amostras metálicas preparadas por eletrodissolução e por digestão ácida em chapa de aquecimento empregando o ICP-MS.....	65
Tabela 19 - Estudo de adição e recuperação para as amostras metálicas analisadas por ICP-MS.	66
Tabela 20 - Resultados obtidos para as amostras de revestimento preparadas por digestão ácida em chapa de aquecimento (sistema aberto) e análise por ICP-MS.....	67
Tabela 21 - Estudo de recuperação para as amostras e revestimento empregando ICP-MS e digestão ácida em chapa de aquecimento.	67
Tabela 22 - Comparação entre os resultados obtidos por VOQRA e ICP-MS para as amostras de revestimento dos eletrodos E6013 obtidas empregando a digestão ácida em chapa de aquecimento.....	68
Tabela 23 - Resultados obtidos para o estudo de recuperação das amostras de revestimento fortificado, digeridos em chapa de aquecimento empregando a VOQRA e ICP-MS.	69
Tabela 24 - Limites de detecção instrumentais e dos métodos de preparo de amostras para determinação de Cr, Co, Ni e Cu empregando ICP-MS.....	78
Tabela 25 - Resultados encontrados para análise de cromo empregando ICP-MS e comparação entre a eletrodissolução e a digestão em chapa de aquecimento.....	78
Tabela 26 - Resultados encontrados para análise de cobalto empregando ICP-MS e comparação entre a eletrodissolução e a digestão em chapa de aquecimento.....	79
Tabela 27 - Resultados encontrados para análise de níquel empregando ICP-MS e comparação entre a eletrodissolução e a digestão em chapa de aquecimento.....	79
Tabela 28 - Resultados encontrados para análise de cobre empregando ICP-MS e comparação entre a eletrodissolução e a digestão em chapa de aquecimento.....	80

Tabela 29 - Dados do teste t para a comparação dos valores de % m/m obtidos por ICP-MS empregando os tratamentos de amostra por eletrodissolução e chapa de aquecimento para o Cr, Co, Ni e Cu. 80

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação brasileira de normas técnicas
ACGIH	Conferência americana de higienistas industriais governamentais, do inglês: <i>American conference of governmental industrial hygienists</i>
ANOVA	Análise de variância, do inglês: <i>analysis of variance</i>
BiFE	Eletrodo de filme de bismuto, do inglês: <i>Bismuth film electrode</i>
EQM	Eletrodo quimicamente modificado
F AAS	Espectrometria de absorção atômica em chama, do inglês: <i>Flame atomic absorption spectrometry</i>
GF AAS	Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite, do inglês: <i>Graphite furnace atomic absorption spectrometry</i>
ICP-MS	Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado, do inglês: <i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i>
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês, <i>Inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>
L.D.	Limite de detecção
L.Q.	Limite de quantificação
MFE	Eletrodo de filme de mercúrio, do inglês: <i>Mercury film electrode</i> .
NBR	Norma brasileira
NR	Norma regulamentadora
PFF	Peça facial filtrante
SWVAR	Anodic redissolution square wave voltammetry (voltametria de onda quadrada com redissolução anódica)
VOQ	Voltametria de onda quadrada
VOQRA	Voltametria de onda quadrada com redissolução anódica
UFJF	Universidade Federal de Juiz de Fora
XRF	Fluorescência de raios X, do inglês: <i>X-ray fluorescence</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 O PROCESSO DE SOLDAGEM	19
1.2 ELETRODO REVESTIDO E6013	20
1.3 EFEITOS DA EXPOSIÇÃO OCUPACIONAL AO CÁDMIO E CHUMBO E REGULAMENTAÇÃO	22
1.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPREGADAS NA ANÁLISE DE LIGAS METÁLICAS .	23
1.4.1 Fluorescência de raios x	23
1.4.2 Técnicas atômicas espectrométricas	24
1.4.3 voltametria de onda quadrada	25
1.5 ELETRODO QUIMICAMENTE MODIFICADO COM FILME DE BISMUTO (BIFE) .	27
1.6 O PREPARO DE AMOSTRAS	27
1.7 O PREPARO DE AMOSTRAS POR ELETRODISSOLUÇÃO	28
2 OBJETIVOS	31
2.1 OBJETIVO GERAL	31
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	31
3. METODOLOGIA	32
3.1 AQUISIÇÃO DAS AMOSTRAS E INSTRUMENTAÇÃO.....	32
3.2 REAGENTES E SOLUÇÕES	32
3.3 PREPARO DAS AMOSTRAS POR ELETRODISSOLUÇÃO E EM CHAPA DE AQUECIMENTO.....	33
3.4 ANÁLISE POR PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO COM DETECÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS (ICP-MS).....	33
3.5 ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	34
3.6 ANÁLISE POR VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA COM REDISSOLUÇÃO ANÓDICA (VOQRA).....	34
3.6.1 Otimização do pH do eletrólito	35
3.6.2 Otimização dos demais parâmetros da voltametria de onda quadrada com redissolução anódica	35
3.7 LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO INSTRUMENTAIS ELETROQUÍMICOS	36

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
4.1 ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	37
4.2 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS PARA ANÁLISE POR VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA	38
4.2.1 Estudo do pH do eletrólito suporte	38
4.2.2 Estudo do potencial de deposição	39
4.2.3 Estudo da concentração de Bi³⁺ na célula eletroquímica	40
4.2.4 Estudo do tempo de pré-concentração	41
4.2.5 Estudo da amplitude de potencial ΔE	42
4.2.6 Estudo da frequência da onda	43
4.2.7 Estudo do incremento de potencial	44
4.2.8 Estudo da velocidade de agitação do sistema	45
4.2.9 Comparação entre as condições da literatura e as otimizadas	46
4.2.10 Limites de detecção e quantificação instrumentais	47
4.3 PREPARO DAS AMOSTRAS POR ELETRODISSOLUÇÃO E POR DIGESTÃO ÁCIDA EM CHAPA DE AQUECIMENTO	50
4.3.1 Tratamento das amostras metálicas do eletrodo E6013 por eletrodissolução	50
4.3.2 Tratamento das amostras por digestão ácida em chapa de aquecimento	54
4.4 ANÁLISE DAS AMOSTRAS METÁLICAS E DOS REVESTIMENTOS POR VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA COM REDISSOLUÇÃO ANÓDICA (VOQRA).....	56
4.4.1 Determinação de cádmio e chumbo nas amostras metálicas do eletrodo E6013 por VOQRA	56
4.4.2 Determinação de cádmio e chumbo nas amostras de revestimento dos eletrodos E6013 por VOQRA	58
4.5 ANÁLISE DAS AMOSTRAS METÁLICAS E DOS REVESTIMENTOS POR ICP-MS	63
4.5.1 Determinação de cádmio e chumbo nas amostras metálicas do eletrodo E6013 por ICP-MS	65
4.5.2 Determinação de cádmio e chumbo nas amostras de revestimento do eletrodo E6013 por ICP-MS	66
4.6 ESTUDO COMPARATIVO ENTRE VOQRA E ICP-MS	68
5 CONCLUSÕES	70
PERSPECTIVAS	71

REFERÊNCIAS 72

APÊNDICE A - Determinação de cromo (Cr), cobalto (Co), níquel (Ni) e cobre (Cu) em amostras de eletrodo revestido E6013 empregando o preparo de amostras por eletrodissolução e ICP-MS 76

1 INTRODUÇÃO

1.1 O PROCESSO DE SOLDAGEM

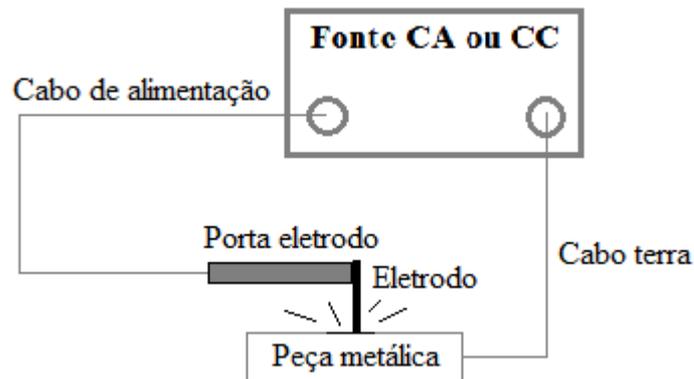
Vivemos em uma sociedade cercada de grandes estruturas tais como os edifícios, meios de transporte e máquinas que visam melhorar a qualidade de vida de toda a população. Devido a isso é importante levar em conta o processo denominado soldagem, que possibilita a união de diversas peças metálicas resultando na formação de um conjunto.

Segundo Quites e Dutra (1979), o processo de soldagem visa a união de duas ou mais peças metálicas, onde as propriedades físicas e químicas nas juntas são mantidas. Este processo também é largamente utilizado na recuperação de peças desgastadas, modificação da superfície metálica e para corte de tubulações e chapas. Embora a soldagem e suas aplicações sejam essenciais para o desenvolvimento econômico, diversos agentes tóxicos presentes no processo representam um grande risco ocupacional para os mais de cinco milhões de trabalhadores que atuam nesta área em todo o mundo (KRISHNARAJ *et al.*, 2017).

Os processos de solda se dividem em dois grupos: soldagem por pressão e por fusão. O método que utiliza a pressão se baseia na aplicação de pressões elevadas de forma a deformar plasticamente as superfícies metálicas que se deseja unir. Em geral, as peças são aquecidas localmente para facilitar a sua deformação. Entretanto, os processos por fusão que utilizam o arco elétrico como fonte de energia para fundir as peças é indiscutivelmente o de maior importância industrial na atualidade, uma vez que respondem pela maior parte do material que é submetido ao processo de soldagem devido a sua relativa simplicidade operacional (MODENESI E MARQUES, 2000).

Para a execução deste processo é necessária a solubilização de uma liga metálica chamada eletrodo nas peças de interesse. Este eletrodo é escolhido de acordo com a composição química da peça metálica a ser soldada, com a atmosfera de proteção e a posição de soldagem (MODENESI E MARQUES, 2000). Na Figura 1 é possível observar a simplicidade do processo, sendo necessários apenas cabos de alimentação, uma fonte de energia e o eletrodo.

Figura 1 - Esquema simplificado da montagem e realização do procedimento de soldagem a arco elétrico.



Fonte: Adaptado de Modenesi e Marques (2000).

1.2 ELETRODO REVESTIDO E6013

O eletrodo revestido modelo E6013 (Figura 2) é um dos eletrodos mais empregados atualmente no processo de soldagem por fusão. Este eletrodo é constituído por um núcleo metálico de aço carbono chamado alma, que é o material a ser depositado no processo. Esta alma é envolvida por um revestimento composto de diversos materiais orgânicos e minerais, com dosagens bem definidas, cujas aplicações principais são proteção atmosférica para evitar reações paralelas da alma com os componentes do ar, e complementação de espécies químicas no processo. A presença do revestimento inibe a necessidade da utilização de gases de proteção, o que barateia ainda mais o processo (MÜHLE, 2008).

Figura 2 - Eletrodos revestidos modelo E6013.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O eletrodo E6013 destaca-se também por apresentar baixa penetração, sendo seu uso indicado para a soldagem de chapas galvanizadas finas, em trabalhos de serralherias, manutenção de equipamentos agrícolas, junção de chapas navais, dentre outros. Além desta vasta empregabilidade, outra característica intrínseca deste eletrodo é o fato de que é possível realizar o processo de soldagem em qualquer posição, tornando-o indispensável, tanto em grandes empresas como em pequenos consertos (NEVES E ARCANJO, 2013). A Tabela 1 apresenta as principais características da soldagem por eletrodo revestido quanto as suas vantagens, limitações e gama de aplicação.

Tabela 1 - Aplicações e características da soldagem com o eletrodo E6013.

Vantagens e limitações	Aplicações
Equipamento simples, portátil e barato	Produção, manutenção
Não necessita fluxo de gases externos	Soldagem de aços carbono e ligados
Pouco sensível a correntes de ar	Soldagem de ferro fundido
Facilidade para trabalhar em qualquer posição	Soldagem de alumínio, níquel e suas ligas
Difícil aplicação em materiais reativos	
Produtividade baixa	
Limpeza após cada soldagem	

Fonte: Adaptado de Modenesi e Marques (2000).

Devido à alta temperatura que o eletrodo E6013 e a peça metálica a ser soldada atingem, parte das partículas que as constituem são lançadas para o ambiente de trabalho na forma de aerodispersóides, também chamados de fumos de solda (partículas sólidas muito finas, possuindo diâmetro abaixo de 100 nanômetros), com composição química e morfologia diversificada. Sua ocorrência se dá após a fusão e evaporação dos metais presentes na solda e oxidação destes com o oxigênio do ar seguido pela sua condensação (STANISLAWSKA *et al.*, 2017).

Os fumos de solda são constituídos majoritariamente dos óxidos dos metais presentes nos componentes do processo de soldagem e a maior parte dos fumos são provenientes do eletrodo empregado. Como os eletrodos E6013 são consumidos no processo, a presença de óxidos de metais pesados nos fumos de solda, tais como, os óxidos de cádmio (CdO) e

chumbo (PbO), no ambiente ocupacional advêm em parte destes eletrodos, tornando-os interessantes objetos de pesquisa (MODENESI E MARQUES, 2000).

Com o intuito de evitar contaminação por CdO e PbO no ambiente de trabalho, os trabalhadores que são cotidianamente expostos a tais partículas são obrigados a usar máscaras, chamadas de peças faciais filtrantes (PFF's) que seguem as normas estabelecidas pela ABNT NBR 13698:2011 que variam de capacidade de proteção de acordo com o grau de periculosidade (Tabela 2).

Tabela 2 - Especificações de eficiência e uso das PFFs.

Máscara filtrante	Capacidade de retenção	Eficiência	Uso
PFF1	Fraca	80%	Poeiras e/ou névoas
PFF2	Média	94%	Fumos
PFF3	Alta	99%	Particulados tóxicos

Fonte: Adaptado de Algranti *et al.* (1995)

1.3 EFEITOS DA EXPOSIÇÃO OCUPACIONAL AO CÁDMIO E CHUMBO E REGULAMENTAÇÃO

De acordo com Fernandes e Mainier (2014), a exposição ao cádmio e seus compostos em ambiente de trabalho podem ocorrer em diversos setores, sendo um desses o processo de solda. Essa exposição ocupacional ocorre principalmente pela inalação de fumos do metal. Após a contaminação, os primeiros sintomas da intoxicação por cádmio são notados num curto período de tempo, causando dores musculares, arrepios, dor de cabeça e febre. Se exposto a altas concentrações, o trabalhador pode sentir irritação na garganta, tosse e, em casos mais graves, pode haver edema pulmonar.

A contaminação por chumbo é um grande problema de saúde pública atual que ocorre principalmente nos países subdesenvolvidos e em desenvolvimento, sendo o processo de soldagem uma das principais formas pela qual ocorre a absorção excessiva deste metal em adultos (CAPITANI *et al.*, 2009). Conhecido pelos seus efeitos nocivos, este metal afeta praticamente todos os sistemas e processos fisiológicos do corpo humano, em especial, o sistema nervoso central. Algumas doenças relacionadas a este agente de risco são: neoplasias, transtornos mentais, disfunções cerebrais, encefalopatia tóxica aguda e crônica, dentre outros (JORGE *et al.*, 2008).

As legislações nacionais não possuem limites máximos para a presença de cádmio e chumbo nos eletrodos revestidos, porém, existem regulamentações que impõem limites máximos para a exposição ocupacional destes metais nos fumos de solda, sendo que não há um valor de limite de exposição para o Cd e o limite de exposição máximo para o Pb é de $0,1 \text{ mg m}^{-3}$ (NR 15 – anexo 11). Entretanto, é possível encontrar na agência norte-americana, “American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH)” uma série de valores impostos como limites de exposição para diversos metais (Tabela 3). Estes valores são calculados para uma exposição ponderada no tempo, em uma jornada normal de 8 horas diárias e 40 horas semanais, à qual, acredita-se que a maioria dos trabalhadores possam estar expostos (HYGIENISTS, 1995).

Tabela 3 - Limites de exposição ocupacional para alguns metais descritos pela “ACGIH.”

Metais	Limite de exposição / mg m^{-3}
Chumbo	0,05
Cádmio	0,01
Níquel	0,2
Cromo	-
Cobalto	0,02
Cobre	0,2

Fonte: Adaptado de (Hygienists, 1995).

Devido a periculosidade da presença destes metais no ambiente de trabalho e dos baixos limites de exposição, é de grande importância o desenvolvimento de metodologia analítica sensível o suficiente para a determinação destes contaminantes em eletrodos revestidos E6013 de modo rápido e simples.

1.4 TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPREGADAS NA ANÁLISE DE LIGAS METÁLICAS

1.4.1 Fluorescência de raios x

A técnica de fluorescência de raios X (XRF) é reportada na literatura como um método qualitativo e semiquantitativo para determinação de metais em ligas. Sua utilização em amostras sólidas permite uma detecção simultânea ou sequencial de diversos elementos sem alterar a natureza da amostra (NASCIMENTO FILHO, 1999; COL, 2013). Diversos

exemplos do emprego da XRF em matrizes metálicas podem ser citados, tais como: Noro *et al.* (2010) que reportaram a utilização da XRF para determinação de Ag, Cu, Pb e Cd em eletrodos de solda, obtendo para o chumbo um teor de 13,9 a 2007 mg Kg⁻¹ e para o cádmio de até 1530 mg Kg⁻¹.

Outro estudo em que o autor emprega a XRF para quantificação de metais em ligas metálicas foi reportado por Hua-Ming (2009) que determinou os teores de Si, Mn, P, S, Ni, Cr, Cu, Mo, V, Ti, Nb, Co e W em aço inoxidável por meio de uma operação de amostragem totalmente automatizada, obtendo baixos desvios que variaram de 0,003% a 0,015% para os metais Ni, Cr e Mo.

Estes exemplos mostram a viabilidade do uso da XRF para determinação de metais tais como o chumbo e o cádmio em matrizes metálicas semelhantes as encontradas nos eletrodos revestidos E6013. Entretanto, a XRF possui altos limites de detecção (NASCIMENTO FILHO, 1999), não sendo eficiente para análise de metais traços, que se apresentam na ordem de µg L⁻¹. Por isso, os métodos espectrométricos e eletroquímicos ganham destaque na literatura para este tipo de determinação.

1.4.2 Técnicas atômicas espectrométricas

A quantificação de elementos químicos em amostras de ligas metálicas pode ser feita com a utilização de técnicas analíticas apropriadas, tais como a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) e com forno de grafite (GF AAS) (ZARE-SHAHABADI *et al.*, 2017; BERISHA *et al.*, 2018; SUN *ET AL.*, 2018), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) (BRAAS *et al.*, 2018; SUMITA E KOBAYASHI, 2019) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Este último, desde a sua introdução comercial em 1983, evoluiu como sendo uma das principais técnicas para determinações de metais traços nas mais diversas matrizes, devido suas propriedades únicas, tais como: alta sensibilidade, possibilidade de determinação simultânea de diversos analitos e ampla faixa linear de trabalho (MEERMANN E NISCHWITZ, 2018).

Esta técnica analítica permite identificar espécies iônicas com base em suas relações massa-carga (m/z), sendo possível utilizá-la tanto em análises qualitativas quanto quantitativas, por gerar sinais analíticos proporcionais às concentrações das espécies presentes nas amostras (BARBOUR, 2011).

Devido a isto, diversos trabalhos em que os autores empregam o ICP-MS para determinação de metais tais como chumbo e cádmio em matrizes metálicas são reportados na

literatura, como exemplos, podem ser citados: Hu e Wang (2004) que propuseram a determinação de Mg, Al, Ti, Cr, Mn, Ni, Cd, In, Sn, Sb, Tl, Pb e Bi por ICP-MS em amostras ligas de Cu-Zn. Neste trabalho, os autores usaram a digestão ácida e ressaltaram a viabilidade do uso da técnica para determinação multielementar.

Em outro trabalho, Nagar *et al.* (2017) determinaram a concentração de 33 contaminantes metálicos (Al, As, Ce, Cr, Co, Cs, Cu, Dy, Eu, Er, Gd, Hf, Ho, La, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, Pb, Pr, Rb, Rh, Sc, Sm, Sr, Tb, Tm, V, W, Y, Yb e Zr) presentes em ligas baseadas em U-Mo usadas como combustíveis de reatores por ICP-MS. Neste estudo os autores obtiveram limites de detecção instrumental na faixa de 5 a 200 ng L⁻¹, com recuperações variando de 75 a 100% para os analitos.

Embora a determinação de metais utilizando como técnica o ICP-MS seja largamente difundida, esta técnica apresenta altos custos, limitando assim seu emprego em diversos laboratórios (FREITAS *et al.*, 2015). Com isso, os métodos eletroanalíticos e em particular a voltametria de onda quadrada, ganham destaque na literatura para determinação de metais, devido ao baixo custo instrumental e por fornecerem em um curto período de tempo resultados tão sensíveis quanto aqueles obtidos nas técnicas espectrométricas, sendo possível também a realização de determinação simultânea de diversos metais (DE SOUZA *et al.*, 2003).

1.4.3 Voltametria de onda quadrada

A voltametria de onda quadrada (VOQ) é uma das diversas técnicas eletroquímicas de análise disponíveis. Conhecida por ser uma técnica voltamétrica de pulso, é possível obter por meio desta ferramenta, informações qualitativas e quantitativas de diversas espécies químicas, tanto orgânicas quanto inorgânicas, através de registros de curvas corrente-potencial, a partir da eletrólise da espécie de interesse em uma célula eletroquímica (DE SOUZA *et al.*, 2003).

A VOQ pode ser associada a uma etapa inicial amperométrica (aplicação de um potencial catódico constante durante um determinado tempo pré-estabelecido) realizada com agitação, visando pré-concentrar os analitos na superfície do eletrodo. Esta etapa é seguida por uma etapa de repouso, na ausência de agitação, e em seguida, o potencial é varrido da região catódica para a anódica, redissolvendo o analito na célula eletroquímica. Durante a varredura, o potencial e a corrente resultantes do processo são registrados simultaneamente, gerando assim os voltamogramas. Esta associação entre a VOQ e a etapa de pré-concentração

é conhecida com voltametria de onda quadrada com redissolução anódica (VOQRA) (ALEIXO, 2003).

A aplicação da VOQ e da VOQRA citadas acima para determinação de metais tais como chumbo, cádmio e outros íons metálicos são reportados na literatura e muitos exemplos de elevada relevância podem ser citados, tais como: Farghaly e Ghandour (2005) descreveram o uso da VOQ para determinação de oito metais em amostras de solo e de material particulado em suspensão. Os metais analisados foram o cádmio, chumbo, cobre, zinco, cobalto, níquel, cromo e molibdênio. Foi empregado um eletrodo modificado com filme de mercúrio e os limites de detecção foram de 0,03, 0,4, 0,04, 0,1, 0,15, 0,05, 0,2 e 3,2 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ para Cd^{+2} , Pb^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cr^{+6} e Mo^{+6} respectivamente, obtendo resultados comparáveis com a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite.

Gao *et al.* (2005) reportaram a determinação de chumbo, cádmio e mercúrio por VOQ em amostras ambientais na presença de contaminantes macromoleculares. Neste estudo, foi empregado o uso de eletrodo de ouro duplamente modificado com nanopartículas de ouro e uma monocamada de mercaptoetanossulfonato (MES). Nas condições ótimas, os limites de detecção de 0,16, 0,15 e 0,14 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb^{+2} , Cu^{+2} e Hg^{+2} foram obtidos, respectivamente.

Felix *et al.* (2005) propuseram a determinação de chumbo, cádmio e níquel em material particulado atmosférico coletado no ambiente de trabalho em fundição. Neste trabalho os autores empregaram a VOQ e espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP OES) e verificaram que os trabalhadores foram sistematicamente expostos a concentrações de cádmio e chumbo que foram significativamente maiores do que o limite de concentração recomendado. Neste trabalho, os limites de detecção instrumentais foram iguais a 0,40 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o cádmio, 1,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o chumbo e 0,17 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o níquel.

Dentro das técnicas voltamétricas para análise de ligas metálicas, o uso de eletrodos quimicamente modificados (EQM), tornou-se amplamente difundido devido às propriedades catalíticas, ganho de seletividade e sensibilidade em diversos sistemas e analitos, fazendo deste artifício um meio indispensável nas análises eletroquímicas. A literatura reporta uma vasta gama de trabalhos envolvendo EQM para análise de metais, dentre eles destaca-se o uso do eletrodo quimicamente modificado com bismuto para determinação de analitos, tais como: Zn^{+2} , Cd^{+2} , Pb^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Cr^{+2} , Mo^{+6} e Cu^{+2} , (WANG *et al.*, 2006; BAŚ *et al.*, 2015; TU *et al.*, 2018; THANH *et al.*, 2019).

1.5 ELETRODO QUIMICAMENTE MODIFICADO COM FILME DE BISMUTO (BiFE)

Nos últimos anos, os eletrodos de filme de mercúrio (MFE) têm sido amplamente utilizados, devido as suas excelentes propriedades elétricas que promovem bons resultados em análises eletroquímicas. Entretanto, a toxicidade deste metal e seu impacto negativo ao meio ambiente, tornou seu emprego uma desvantagem (ECONOMOU, 2005). O eletrodo formado por um filme de bismuto (BiFE) é uma alternativa para análises eletroquímicas sem a utilização de mercúrio, pois este possui toxicidade desprezível e suas propriedades analíticas são comparáveis aos do MFE (WANG *et al.*, 2000).

A literatura reporta alguns exemplos do uso do BiFE para determinação voltamétrica de metais em matrizes metálicas, podendo-se citar: Morfobos *et al.* (2004) que empregaram o uso de um eletrodo de filme de bismuto para determinação simultânea de níquel e cobalto por voltametria de redissolução adsorptiva em amostras de minério de ferro, obtendo limite de detecção igual a 70 ng L^{-1} para o cobalto e 100 ng L^{-1} para o níquel.

Tesfaw *et al.* (2018) propuseram a determinação de chumbo utilizando a VOQRA em diversas ligas metálicas utilizadas em utensílios de cozinha, sendo que, para este fim os autores utilizaram um eletrodo de trabalho quimicamente modificado com filme de bismuto, obtendo um limite de detecção igual a $1,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

Outra etapa importante na determinação de metais em matrizes metálicas empregando a VOQRA e BiFE é o tratamento das amostras, visto que a técnica requer que os analitos estejam disponíveis em solução para a determinação.

1.6 O PREPARO DE AMOSTRAS

Apesar da diversidade de ferramentas analíticas, medições não invasivas completas ainda não são possíveis na maioria dos casos, uma vez que é necessário que os analitos estejam disponíveis em solução para serem detectados e quantificados (KEBBEKUS, 2003).

Existem diversos meios para preparo das amostras e a escolha da melhor condição deve levar em conta o tipo de analito que se pretende determinar, a matriz da amostra, o meio na qual as espécies estarão disponíveis, bem como a técnica a ser empregada. A Tabela 4 traz um resumo dos métodos mais comumente utilizados no preparo de amostras, bem como os analitos e as técnicas de determinação (KEBBEKUS, 2003).

Tabela 4 - Métodos comuns adotados no preparo de amostras em diversas matrizes.

Analitos	Preparo das amostras	Técnicas
Orgânicos	Extração, derivatização	GC, HPLC
Orgânicos voláteis	Transferência para fase de vapor	GC-MS
Metais	Extração, decomposição	AAS, ICP-MS, UV-VIS
DNA / RNA	Lise celular, extração, PCR	CE, UV-VIS
Aminoácidos/carboidratos	Extração	GC, HPLC, CE

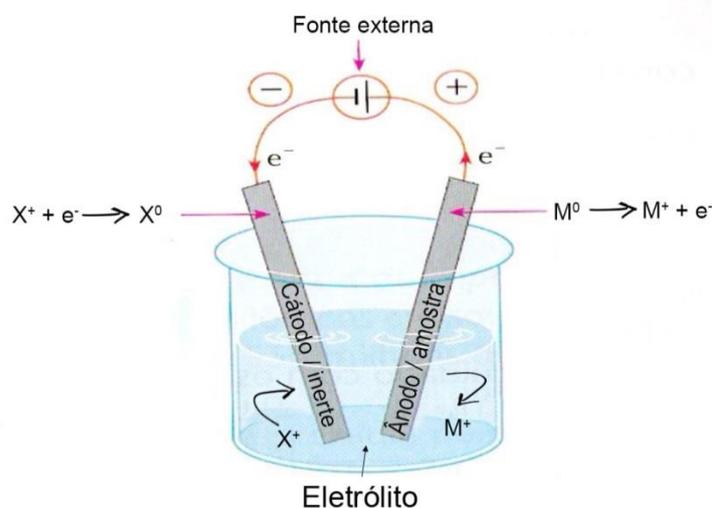
Fonte: Adaptado de Kebbekus (2003).

Para análise de metais em matrizes metálicas, como por exemplos as ligas, são utilizadas majoritariamente métodos de decomposição por via úmida, como no caso da chapa de aquecimento (sistema aberto) e radiação microondas (sistema fechado) que exigem cerca de 60% do tempo da análise, sendo responsável por 30% do erro total. Embora sejam os mais empregados, estes métodos consomem além do tempo, alta quantidade de reagentes, tais como ácidos minerais e peróxidos (OLIVEIRA, 2003). Uma alternativa simples e que contorna os problemas citados é a eletrodissolução, que requer curto tempo na etapa de preparo de amostra e baixo uso de reagentes e geração de resíduos.

1.7 O PREPARO DE AMOSTRAS POR ELETRODISSOLUÇÃO

A eletrodissolução está baseada no uso de uma célula eletrolítica (Figura 3). O processo consiste na aplicação de uma diferença de potencial proveniente de uma fonte externa entre dois eletrodos imersos em uma solução eletrolítica (eletrólito). Neste procedimento, como ânodo é utilizado a amostra metálica onde ocorre a reação de oxidação e como cátodo é utilizado um eletrodo inerte, onde ocorrerá a reação de redução (SILVA *et al.*, 2000). Com isso, o ânodo (amostra) vai sendo consumido e seus constituintes passam para a solução ao passo que no cátodo ocorre a redução e sua semi-reação depende unicamente do eletrólito escolhido.

Figura 3 - Representação da célula eletrolítica para preparo de amostras metálicas por eletrodissolução.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Alguns trabalhos envolvendo estes princípios são reportados na literatura, como por exemplo, Charleton *et al.* (2007) que aplicaram a eletrodissolução para determinação dos metais majoritários em amostras de latão e ligas de alumínio, empregando um eletrólito composto por solução de nitrato de amônio (NH_4NO_3) e cloreto de potássio (KCl). Neste trabalho, uma diferença de potencial de 9 a 18 V era aplicada fazendo com que os íons metálicos migrassem para o eletrólito em um tempo inferior a 2 minutos.

Braas *et al.* (2018) descreveram a determinação de alumínio em ligas de alto silício por eletrodissolução acoplada com a análise por injeção em fluxo, utilizando o ICP OES. Neste estudo os autores deram ênfase ao ganho de tempo de análise ao empregarem a eletrodissolução frente à digestão ácida em chapa de aquecimento.

Em outro estudo, Packer *et al.* (2003) utilizaram a eletrodissolução combinado com um sistema de injeção em fluxo para determinação de chumbo em cobre de alta pureza por ICP-MS. Neste trabalho, os autores utilizaram como eletrólito o ácido nítrico (HNO_3) 1,5 mol L^{-1} aplicando uma corrente de 2,5 A por apenas 4 segundos.

Embora a eletrodissolução seja aplicável apenas a amostras metálicas, estes trabalhos são exemplos da viabilidade em usá-la como uma forma de preparo de amostras, visando à determinação de diversos metais em diversas ligas metálicas diferentes, onde é ressaltada uma economia considerável de reagentes e uma redução considerável do tempo de tratamento.

Em suma, análises que permitem a quantificação e identificação de agentes tóxicos tais como cádmio e o chumbo presentes no meio ocupacional do processo de soldagem utilizando uma abordagem simples e rápida são de elevada relevância, pois permitem que medidas de prevenção sejam tomadas e que a saúde do trabalhador seja assegurada.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de metodologia para determinação simultânea de cádmio e chumbo em amostras de eletrodo revestido utilizando a voltametria de onda quadrada com redissolução anódica.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Avaliar a presença de metais em eletrodos de solda e do revestimento por Fluorescência de Raios X.

Desenvolver um sistema de preparo de amostras para os eletrodos E6013 utilizando o princípio da eletrodissolução.

Otimizar os parâmetros de célula eletroquímica e instrumentais da VOQRA visando o ganho de sensibilidade em relação as condições inicialmente propostas.

Realizar a determinação simultânea de cádmio e chumbo nas amostras de eletrodos de solda e de seu revestimento, por voltametria de onda quadrada com redissolução anódica, utilizando eletrodo de carbono vítreo quimicamente modificado com filme de bismuto (BiFE).

Determinar os teores de Cd e Pb nas amostras de eletrodo E6013 e de seus respectivos revestimentos por ICP-MS e comparar com os resultados obtidos por VOQRA.

3. METODOLOGIA

3.1 AQUISIÇÃO DAS AMOSTRAS E INSTRUMENTAÇÃO

Quatro marcas de eletrodos (modelo E6013) denominados por E1, E2, E3 e E4, e seus respectivos revestimentos R1, R2, R3 e R4 foram adquiridas no comércio local especializado em ferragens e as mesmas foram armazenadas em sacos plásticos e guardadas em local fechado com a finalidade de evitar contaminações.

Para as medidas eletroquímicas foi utilizado o potenciostato PalmSens, conectado a um microcomputador, utilizando o software próprio do equipamento (PSTRACE). Uma célula eletroquímica composta por um sistema de três eletrodos foi utilizada: BiFE (trabalho), Ag|AgCl|KCl (Sat) (referência) e platina (auxiliar).

As medidas empregando o ICP-MS foram realizadas no equipamento Agilent 7700 – Series localizado na Fundação Jorge Duprat Figueiredo de Segurança e Medicina do Trabalho (FUNDACENTRO – SP).

A análise exploratória dos metais nas amostras foi realizado por fluorescência de raios-X em um equipamento da marca Bruker, modelo TM3000 localizado no laboratório “Núcleo de Espectroscopia e Estrutura Molecular” presente na UFJF.

A digestão em chapa de aquecimento foi realizada em uma chapa da marca Labor retangular de 220 V com temperatura regulável.

Fonte estabilizadora de corrente contínua variável, modelo RadioNave R-356 foi empregada no preparo das amostras por eletrodissolução.

3.2 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todas as soluções utilizadas foram preparadas com água deionizada (Milli-Q-Quantum EX), com resistividade igual a $8,52 \mu\text{s cm}^{-1}$ em temperatura ambiente.

Para a etapa de preparo das amostras foram utilizados: HCl (37% m/m) ultra-puro, HNO_3 (65% m/m) suprapur, KCl e KNO_3 . Para o estudo do pH do eletrólito suporte foram utilizados hidrogenofosfato dissódico (Na_2HPO_4) e ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$). Todos estes reagentes foram adquiridos da Vetec e possuem pureza analítica.

As soluções analíticas dos metais (Pb^{+2} , Cd^{+2} e Bi^{+3}) foram preparadas a partir de diluições das soluções padrões da SpecSol 1000 mg L^{-1} .

Para descontaminação dos materiais e vidrarias, as mesmas foram submetidas a um banho de ácido nítrico 10% v/v por no mínimo 24 horas e após isso foram lavadas com água deionizada.

3.3 PREPARO DAS AMOSTRAS POR ELETRODISSOLUÇÃO E EM CHAPA DE AQUECIMENTO

Um sistema utilizando uma seringa de plástico como cuba eletrolítica foi utilizada nas análises por eletrodissolução. Como cátodo foi utilizado um eletrodo inerte de platina, que em cada medida foi descontaminado com HNO_3 10% v/v.

Para a escolha de eletrólito na etapa de preparo de amostra por eletrodissolução, foi realizado um estudo de composição do eletrólito, usando soluções de HNO_3 (1,0 e 0,1 mol L⁻¹), HCl (1,0 e 0,1 mol L⁻¹), KCl (1,0 e 0,1 mol L⁻¹) e KNO_3 (1,0 e 0,1 mol L⁻¹).

Foi realizado um estudo comparativo dos preparos de amostras por eletrodissolução e por chapa de aquecimento. Para o procedimento realizado na chapa de aquecimento, foram usados volumes de 3,0 mL de HNO_3 (65% m/m) e de 1,0 mL de HCl (37% m/m).

3.4 ANÁLISE POR PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO COM DETECÇÃO POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS (ICP-MS)

As análises empregando o ICP-MS foram realizadas empregando o uso de curvas analíticas externas multielementar de Cd^{+2} e Pb^{+2} em um equipamento Agilent 7700. Todas as amostras estudadas passaram antecipadamente pelos processos de eletrodissolução e digestão em chapa de aquecimento, uma vez que esta técnica requer que os analitos estejam disponíveis em solução. Antes de cada lote de análises, o plasma foi acionado e esperou-se cerca de 30 minutos para a estabilização das condições instrumentais, tais como o fluxo de gases e temperatura da interface. Os parâmetros instrumentais utilizados estão descritos na Tabela 5 abaixo.

Tabela 5 - Condições gerais de operação do ICP-MS Agilent 7700x

Parâmetros	Especificação
Software	MassHunter Workstation
Tipo de Curva	Linear Simples
Fluxo de gás auxiliar (Ar)	1,00 L/min
Fluxo de gás do nebulizador (Ar)	1,05 L/min
Fluxo de gás refrigerante (Ar)	15,0 L/min
Fluxo de gás na célula de colisão (He)	5 mL/min
Potência de rádio frequência	1550 w
Bico Injetor	Quartzo
Nebulizador	Meinhard®
Interface	Cones e Skimmer de Níquel
Leitura interna por amostra	3 replicatas

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.5 ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Para a realização da análise por XRF, foi utilizado um equipamento Bruker modelo TM3000, interfaciado a um computador utilizando o software próprio do equipamento, denominado Quantax 70. Os parâmetros empregados nas análises foram o tempo de acumulação de 100 s, a potencia do feixe de 15,0 KeV, numa janela de detecção que variou de 0,0 a 15,0 KeV.

Neste estudo, foram recortados das amostras de eletrodo revestido E6013 pedaços de aproximadamente 3 mm tanto da alma metálica quanto do revestimento. A realização da análise por XRF requereu uma etapa de lixamento das ligas presentes no eletrodo. Foi empregada uma lixa comercial com granulação de 80/100, própria para remoção de óxidos de metais utilizados na construção civil. Esta etapa faz-se necessária para eliminar resíduos de oxidação da superfície das amostras metálicas.

3.6 ANÁLISE POR VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA COM REDISSOLUÇÃO ANÓDICA (VOQRA)

Todos os parâmetros da VOQRA foram otimizados, tais como o pH do eletrólito suporte, a concentração do bismuto, o potencial de deposição, tempo de deposição, potencial

de amplitude, frequência, incremento de potencial e agitação do sistema. Vale ressaltar que enquanto um parâmetro era variado os demais foram mantidos constantes (otimizações univariadas) e que todos os níveis de cada parâmetro foram avaliados em triplicata.

A modificação da superfície do eletrodo de carbono vítreo com o bismuto foi realizada *insitu* em cada medida, pela adição de padrão de Bi^{+3} nas células eletroquímicas. Todas as condições e parâmetros da modificação foram otimizados simultaneamente com os analitos.

Para a otimização dos parâmetros, a princípio foi utilizado o método proposto por Hočevár *et al.* (2002). A concentração de Cd^{+2} e Pb^{+2} igual a $80 \mu\text{g L}^{-1}$ foi mantida constante durante toda a otimização, exceto no estudo do potencial de amplitude, neste, a concentração de Cd^{+2} e Pb^{+2} foi de $22 \mu\text{g L}^{-1}$.

3.6.1 Otimização do pH do eletrólito

O estudo do pH foi realizado com a utilização do tampão McIlvane, que consiste em uma mistura de hidrogenofosfato dissódico ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) e ácido cítrico ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Este tampão é conhecido por tamponar uma grande faixa de pH (2 a 8) apenas variando a proporção entre os seus dois constituintes. Foi escolhida a faixa de pH entre 2 e 6 com incremento de duas unidades para avaliar a resposta analítica. Os volumes dos constituintes utilizados para o preparo de 20 mL desse tampão podem ser observados na Tabela 6 abaixo.

Tabela 6 - Volumes de Na_2HPO_4 ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) e $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) usados no preparo de 20,0 mL das soluções tampões usadas na otimização do pH do eletrólito.

pH	Na_2HPO_4 ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$) / mL	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) / mL
2,0	0,40	19,60
4,0	7,71	12,29
6,0	12,63	7,37

Fonte: Gomori (1955).

3.6.2 Otimização dos demais parâmetros da voltametria de onda quadrada com redissolução anódica

Todos os parâmetros instrumentais e de célula foram otimizados, tais como o potencial de deposição, a concentração de Bi^{+3} responsável pela modificação do eletrodo, tempo de deposição dos metais, amplitude de potencial, frequência, incremento de potencial e agitação

do sistema. A faixa de trabalho empregada em cada um dos estudos pode ser observada na Tabela 7 a seguir:

Tabela 7 - Parâmetros instrumentais e de célula investigados e suas respectivas faixas de trabalho.

Parâmetros	Faixa de trabalho
Potencial de deposição / V	-1,0 a -1,6
Concentração de Bi^{+3} / mg L^{-1}	0,0 a 6,0
Tempo de deposição / s	60 a 240
Amplitude de potencial / mV	20 a 80
Frequência / Hz	15 – 60
Incremento de potencial / mV	2,0 – 8,0
Agitação / rpm	300 – 700

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.7 LIMITES DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO INSTRUMENTAIS ELETROQUÍMICOS

Após a otimização dos parâmetros instrumentais foram preparadas curvas analíticas para o Pb^{+2} e Cd^{+2} , ambos na faixa de 9 a 45 $\mu\text{g L}^{-1}$ com a finalidade de avaliar a linearidade da resposta analítica e também estimar os limites de detecção e quantificação instrumental do método otimizado. Para a estimativa dos limites de detecção (L.D.) e quantificação (L.Q.) utilizaram-se as incertezas dos coeficientes lineares e os valores dos coeficientes angulares das curvas analíticas.

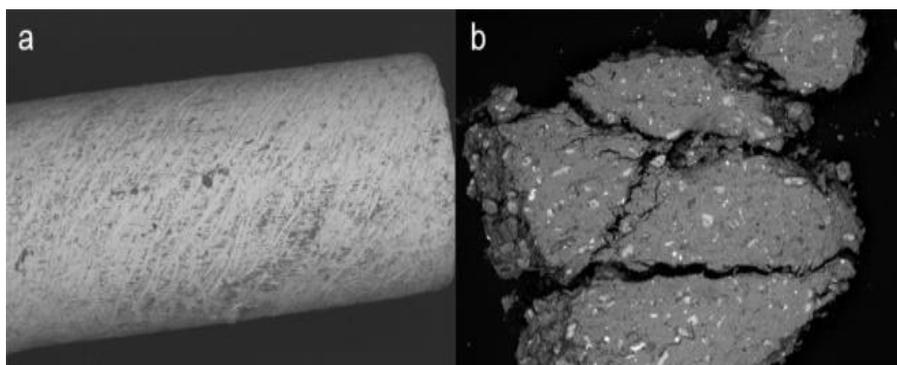
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A primeira análise realizada nas amostras de eletrodo revestido foi por fluorescência de raios X (XRF) com o intuito de investigar os metais majoritários presentes nas mesmas e avaliar a composição da matriz como um todo, uma vez que o conhecimento prévio destas informações auxilia nos futuros passos da análise.

A seguir pode-se ver uma imagem ampliada 40 vezes por MEV para uma das amostras de eletrodos revestidos (Figuras 4a e 4b), onde é possível ver o formato cilíndrico da alma do eletrodo (a) e a estrutura amorfa do revestimento devido à presença de óxidos de silício (b).

Figura 4 - Imagem gerada por microscópio eletrônico de varredura, ampliada 40 vezes para a alma do eletrodo (a) e seu revestimento (b).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados obtidos por XRF (Tabela 8) mostraram para as amostras dos eletrodos a presença em grande quantidade de ferro, variando de 65,4 a 88,8% em massa na alma como era esperado para uma liga de aço. Observou-se também a presença de alumínio e manganês cuja presença é necessária para aumentar a passividade do aço, impedindo sua oxidação. O revestimento apresentou em todos os casos, mais de 60% em massa de óxido de silício (SiO_2). O metal que se destacou no revestimento foi o titânio, que tem a função de auxiliar na estabilidade do arco elétrico durante o processo de solda e no aumento da resistência mecânica (MODENESI *et al.*, 2012).

Tabela 8 - Composição química majoritária dos eletrodos (E) e seus respectivos revestimentos (R) determinados por XRF.

Composição	Fe (%m/m)	Al (%m/m)	Mn (%m/m)	Ti (%m/m)	Si (%m/m)	O (%m/m)
E1	85,3	1,4	-	-	-	7,2
R1	-	4,3	1,0	5,4	16,2	45,6
E2	65,4	0,7	-	-	-	13,5
R2	4,6	5,5	0,6	11,2	16,5	53,4
E3	88,8	1,2	0,4	-	-	4,0
R3	-	9,3	-	1,8	18,0	59,0
E4	85,3	0,3	-	-	-	6,6
R4	-	5,8	-	4,5	16,5	51,4

Fonte: Elaborado pelo autor.

Embora a análise por XRF não tenha detectado a presença de cádmio e chumbo nas amostras, sabe-se que esta técnica é semiquantitativa, não sendo recomendado para análise de traços. Porém, esta foi eficiente para fazer uma avaliação exploratória da matriz da amostra.

4.2 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS PARA ANÁLISE POR VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO ANÓDICA

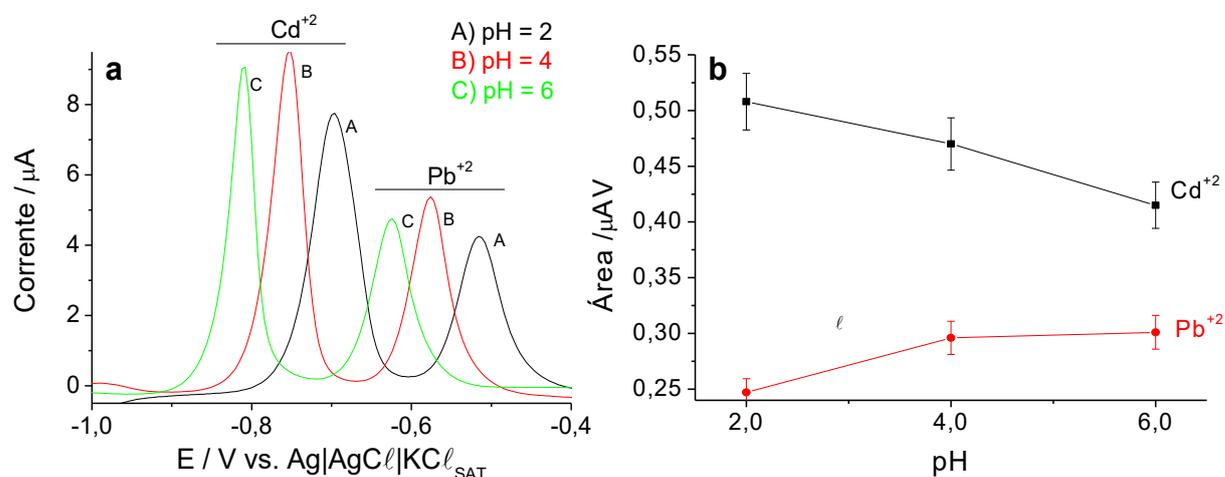
4.2.1 Estudo do pH do eletrólito suporte

Determinar a melhor condição do pH do eletrólito suporte é de elevada importância visto que a disponibilidade dos analitos em solução e a ocorrência da reação redox afetam diretamente a sensibilidade do método, e esta está intimamente relacionada com a atividade dos íons H_3O^+ presentes em solução. Foi avaliado a resposta analítica em pH igual a 2, 4 e 6, que é a faixa onde efetivamente é formado o filme de bismuto sem o risco de formar hidróxidos insolúveis do metal (MONTEIRO *et al.*, 2014).

Pôde-se observar no voltamograma da Figura 5a um deslocamento no potencial causado pelo aumento do pH do meio, sendo que a diferença nos picos de oxidação dos analitos nos extremos de pH é de aproximadamente 0,1 V para potenciais mais negativos. Este fenômeno é comum, uma vez que a variação da composição do eletrólito, bem como o pH e a força iônica influenciam no potencial de oxidação das espécies envolvidas (HOČEVAR *et al.*, 2002).

Embora o maior valor de área de pico para o Cd^{+2} (0,51 μAV) ocorreu pH = 2, a condição escolhida para as futuras análises foi pH = 4 (Figura 5b), pois em pH = 2 há o problema da formação de gás hidrogênio, devido o emprego de um potencial muito negativo (-1,2 V), que pode ter afetado na intensidade de área de pico para o Pb^{+2} , causando perda de sensibilidade.

Figura 5 - a) Voltamogramas do Cd^{+2} e Pb^{+2} ambos com concentração igual a $80 \mu\text{g L}^{-1}$ em diferentes pH's. Neste estudo utilizou-se Bi^{+3} ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$) empregando como parâmetros: potencial de deposição de -1,2 V por 120 s, incremento de potencial de 5 mV, frequência de 20 Hz, amplitude de 25 mV e tempo de equilíbrio de 15s. b) relação entre a área de pico e o pH para ambos analitos.



Fonte: Elaborado pelo autor.

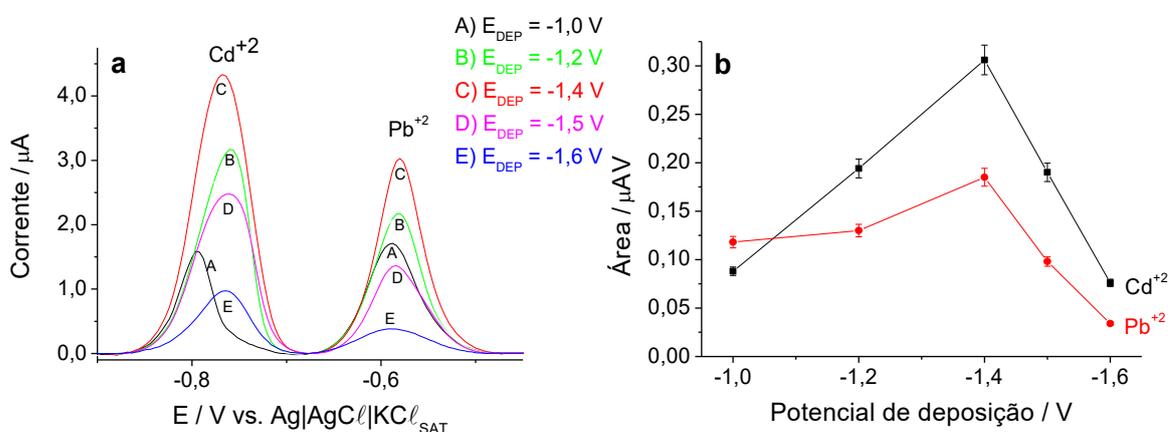
4.2.2 Estudo do potencial de deposição

O potencial de deposição está relacionado com a etapa de redução dos cátions metálicos na superfície do eletrodo, sendo que quanto mais negativo o potencial aplicado, melhor será o resultado da etapa de pré-concentração dos mesmos na superfície do sensor. Podemos observar na Figura 6a. As respostas para ambos os analitos seguiram essa tendência

até um potencial de deposição de $-1,4$ V que foi escolhido para as análises. Após este, verificou-se uma diminuição significativa da intensidade de área de pico para ambos os analitos (Figura 6b). Esse fenômeno está novamente associado à formação de gás hidrogênio no eletrodo, impedindo a redução dos metais (KRÓLICKA *et al.*, 2006).

Figura 6 - a) Voltamogramas do Cd^{2+} e Pb^{2+} ambos com concentração igual a $80 \mu\text{g L}^{-1}$ utilizando diferentes potenciais de deposição. A concentração de Bi^{3+} foi de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ e os demais parâmetros utilizados foram: tempo de deposição igual a 120 s, incremento de potencial de 5 mV, frequência de 20 Hz, amplitude de 25 mV e tempo de equilíbrio de 15 s.

b) relação entre o potencial de deposição e a área de pico para ambos analitos.



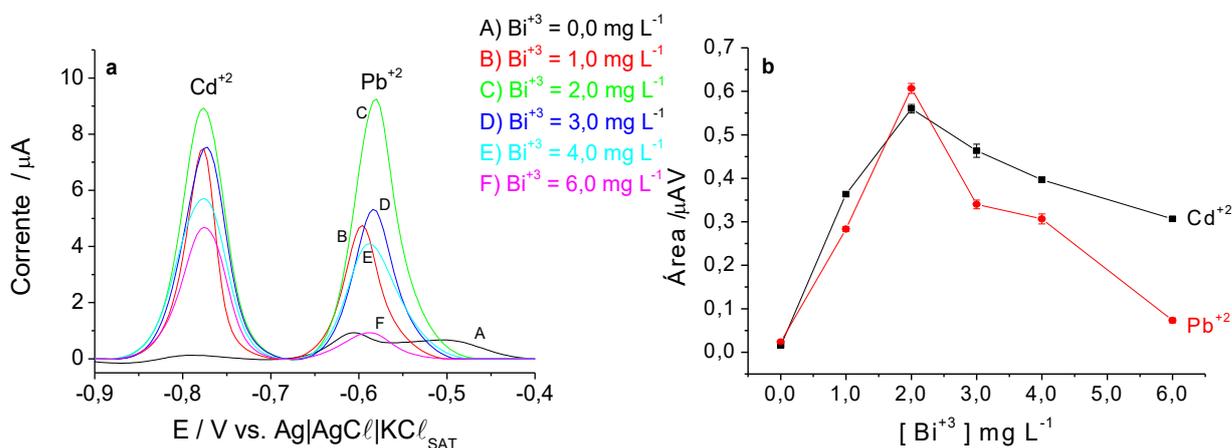
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.3 Estudo da concentração de Bi^{3+} na célula eletroquímica

A concentração do Bi^{3+} na célula eletroquímica está associada à espessura do filme formado na superfície do eletrodo de carbono vítreo, tornando este um importante parâmetro a ser estudado. Abaixo estão representados os voltamogramas do estudo da concentração de Bi^{3+} investigados (Figura 7a).

Figura 7 - a) Voltamogramas do Cd^{+2} e Pb^{+2} ambos com concentração igual a $80 \mu\text{g L}^{-1}$ para o estudo da concentração de Bi^{+3} na formação do filme. Os parâmetros utilizados foram: potencial de deposição igual a $-1,4 \text{ V}$, tempo de deposição igual a 120 s , incremento de potencial de 5 mV , frequência de 20 Hz , amplitude de 25 mV e tempo de equilíbrio de 15 s .

b) relação entre a área de pico e a concentração de Bi^{+3} .



Fonte: Elaborado pelo autor.

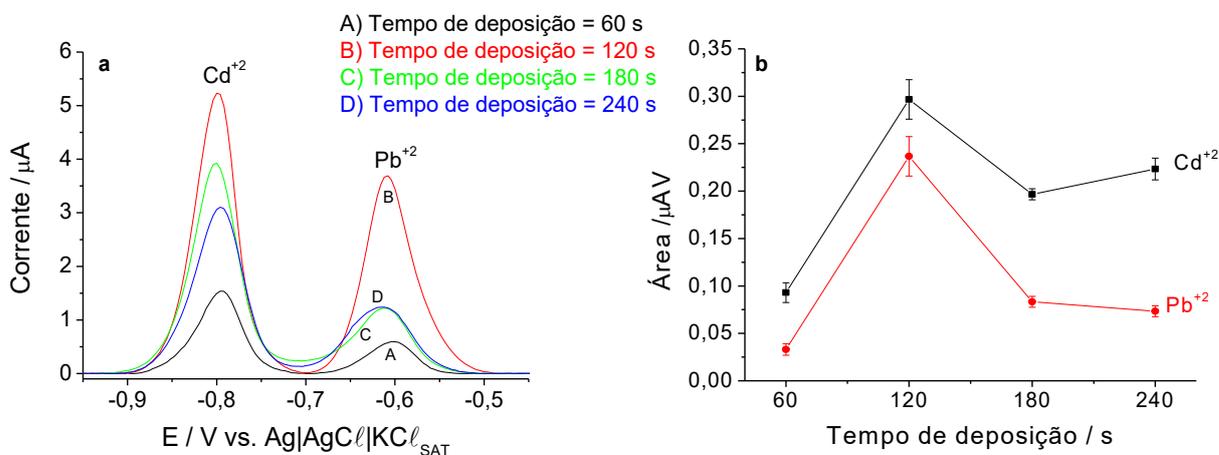
Pode-se notar que para a ausência do Bi^{+3} na célula eletroquímica, a área de pico obtida para ambos analitos foi próxima de zero, o que era esperado, uma vez que não houve a modificação do eletrodo. Observa-se também que o aumento da concentração do bismuto não afeta significativamente a análise do Cd^{+2} mas afeta a do Pb^{+2} (Figura 7b). A literatura mostra que a resposta para o Pb^{+2} aumenta com o aumento da espessura do filme de bismuto até um certo limite, seguido por uma queda na sensibilidade para filmes mais espessos (MONTEIRO *et al.*, 2014). Uma explicação para este comportamento é que em condições nas quais a concentração de Bi^{+3} é muito maior que a de Pb^{+2} , a eletrodeposição de Bi^{+3} é favorecida em relação ao Pb^{+2} , o que leva a uma perda de sensibilidade para este metal. Em vista disto, escolheu-se como melhor condição para ambos analitos a concentração de Bi^{+3} igual a $2,0 \text{ mgL}^{-1}$.

4.2.4 Estudo do tempo de pré-concentração

Com o potencial de deposição e concentração de Bi^{+3} otimizados, outro importante parâmetro avaliado foi o tempo de deposição dos metais no eletrodo. Nesta etapa, os analitos, bem como o Bi^{+3} , são pré-concentrados por um intervalo de tempo durante a aplicação do potencial de deposição.

Como pode ser visto abaixo (Figuras 8a e 8b), o tempo ótimo para acumulação foi em 120 segundos, por apresentar maior sensibilidade para ambos analitos. Ao usar um tempo abaixo deste, verifica-se uma diminuição nas intensidades de área de pico e isto está associado à baixa taxa de acumulação do Bi^{+3} e dos analitos no eletrodo, tornando assim a formação do filme ineficiente, comprometendo a sensibilidade do método. Em contrapartida, uma diminuição nos valores de área de pico para os metais de interesse também foi observado para tempos maiores que 120 segundos, e pode-se associar essa observação ao fato de que uma alta acumulação dos metais no eletrodo compromete a mecânica de formação do filme de bismuto, o que também interfere nos sinais dos analitos.

Figura 8 - a) Voltamogramas do Cd^{+2} e Pb^{+2} ambos com concentração igual a $80 \mu\text{g L}^{-1}$ em diferentes tempos de deposição. Utilizou-se Bi^{+3} na concentração de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ e os demais parâmetros foram: potencial de deposição igual a $-1,4 \text{ V}$, incremento de potencial de 5 mV , frequência de 20 Hz , amplitude de 25 mV e tempo de equilíbrio de 15 s . b) relação entre a área de pico e o tempo de deposição.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.5 Estudo da amplitude de potencial ΔE

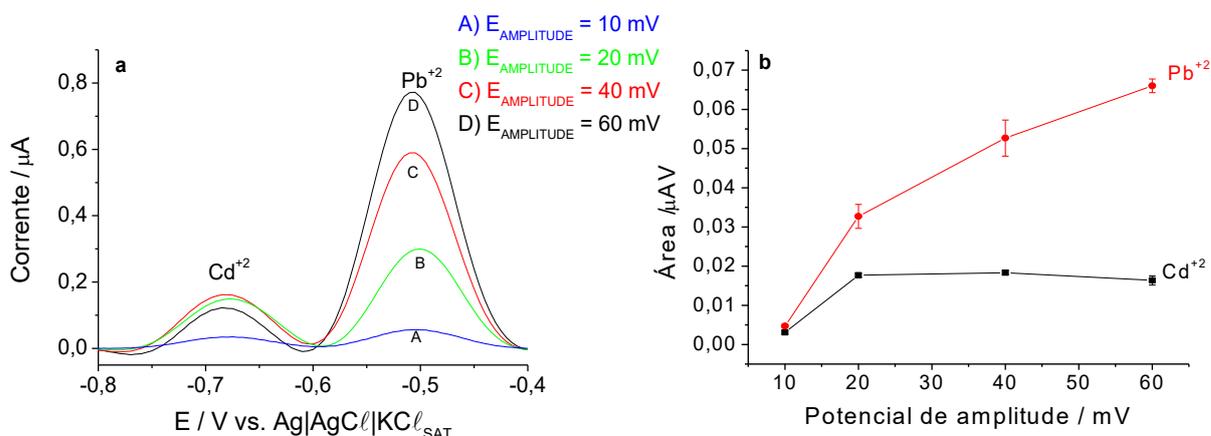
O sinal analítico é afetado diretamente pela amplitude de potencial utilizado, e a relação entre ambos pode ser vista na equação 1 desenvolvida por Parry e Osteryoung (DE SOUZA *et al.*, 2003) para um sistema reversível e controlado por difusão:

$$\text{Área (pico)} = \left[\frac{n^2 F^2 A C}{4RT} \right] * \left[\frac{D}{\pi t} \right] * \Delta E \quad (\text{Equação 1})$$

Onde ΔE é a amplitude de pulso, C é a concentração da espécie eletroativa, F é a constante de Faraday, D é o coeficiente de difusão da espécie de interesse, n o número de elétrons, t é o tempo de duração do pulso, R é a constante dos gases e T a temperatura.

Mediante a isto, pode-se notar que a área de pico está diretamente relacionada com a amplitude de pulso, de modo que, ao aumentar o valor deste parâmetro, o resultado é um aumento da sensibilidade do método, entretanto, o emprego de potenciais de amplitude muito elevado resulta no alargamento do sinal e na perda de resolução. Por esses motivos, optou-se por trabalhar com amplitude de potencial igual a 40 mV por apresentar a melhor condição para a determinação simultânea de Cd^{+2} e Pb^{+2} (Figuras 9a e 9b).

Figura 9 - a) Voltamogramas do Cd^{+2} e Pb^{+2} ambos com concentração igual a $22 \mu\text{g L}^{-1}$ em diferentes amplitudes de potencial. Utilizou-se Bi^{+3} na concentração de 2 mg L^{-1} e os demais parâmetros foram: potencial de deposição igual a $-1,4 \text{ V}$ aplicado por 120s, incremento de potencial de 5 mV, frequência de 20 Hz e tempo de equilíbrio de 15 s. b) relação entre a área de pico e o potencial de amplitude.



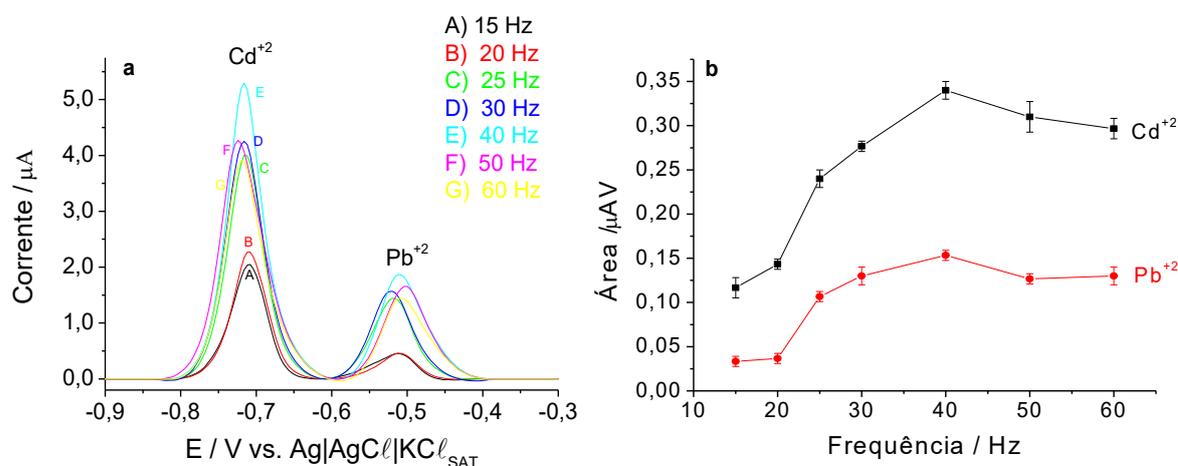
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.6 Estudo da frequência da onda

Podemos inferir pela equação 1 citada no estudo da amplitude de potencial (ítem 4.2.5) que a área do pico é inversamente proporcional ao período de duração de pulso, e sabe-se que a frequência de uma onda é o inverso do seu período ($f = 1/t$). Com isso chegamos a uma relação direta entre o sinal analítico e a frequência escolhida. Este fenômeno pode ser observado para ambos analitos no estudo de otimização da frequência (Figuras 10a e 10b),

onde se verifica que a melhor condição de frequência foi de 40 Hz para ambos, por apresentar os maiores valores de área de pico.

Figura 10 - a) Voltamogramas do Cd^{+2} e Pb^{+2} ambos com concentração igual a $80 \mu\text{g L}^{-1}$ em diferentes valores de frequência. Utilizou-se Bi^{+3} na concentração de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ e os demais parâmetros foram: potencial de deposição igual a $-1,4 \text{ V}$ aplicado por 120s, potencial de amplitude igual a 40 mV , incremento de potencial de 5 mV e tempo de equilíbrio de 15 s . b) relação entre área de pico e frequência.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.7 Estudo do incremento de potencial

O incremento de potencial está diretamente relacionado com a área de pico, uma vez que este multiplicado pela frequência fornece a velocidade de varredura, e segundo a equação de Randles-Sevcik (Equação 2), quanto maior a velocidade de varredura e consequentemente quanto maior o incremento de potencial, maior será a área de pico de uma espécie. (ARISTOV E HABEKOST, 2015).

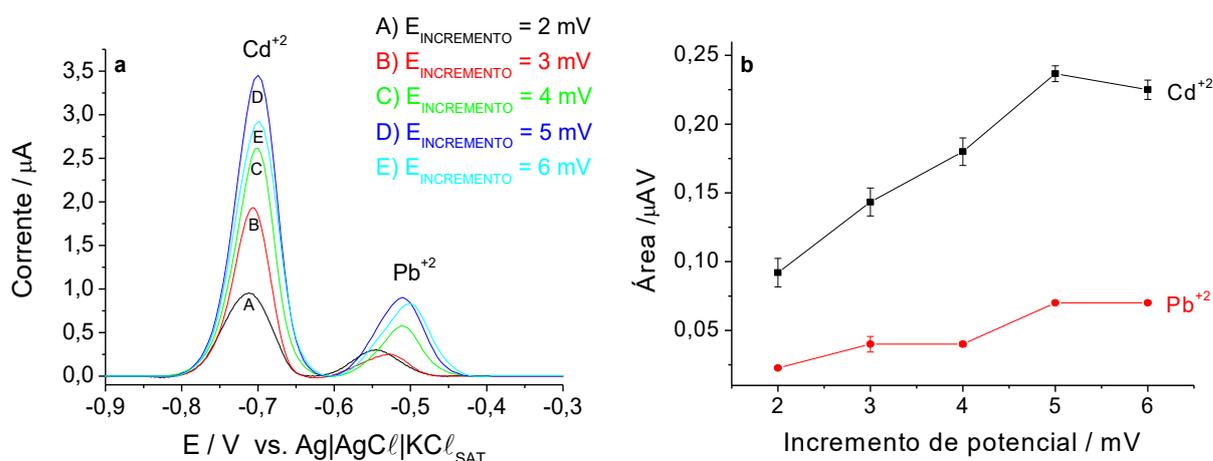
$$\text{Área (pico)} = (2,69 * 10^5) n^{\frac{3}{2}} A C D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Equação 2})$$

Sendo n o número de elétrons, A a área do eletrodo, C a concentração da espécie eletroativa, D o coeficiente de difusão da espécie e v a velocidade de varredura.

Observou-se que a área de pico aumentou para ambos analitos com o aumento do valor de incremento de potencial até 5 mV (Figura 11a) que mostrou ser um indicativo da condição ótima para ambos analitos (Figura 11b). Com isso foi determinado a velocidade de

varredura otimizada para este método pela multiplicação do potencial de incremento com a frequência, obtendo um valor de 200 mV s^{-1} .

Figura 11 - a) Voltamogramas do Cd^{+2} e Pb^{+2} ambos com concentração igual a $80 \mu\text{g L}^{-1}$ em diferentes incrementos de potencial. Utilizou-se Bi^{+3} na concentração de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ e os demais parâmetros foram: potencial de deposição igual a $-1,4 \text{ V}$ aplicado por 120s, potencial de amplitude igual a 40 mV , frequência igual a 40 Hz e tempo de equilíbrio de 15 s . b) relação entre a área de pico e incremento de potencial.



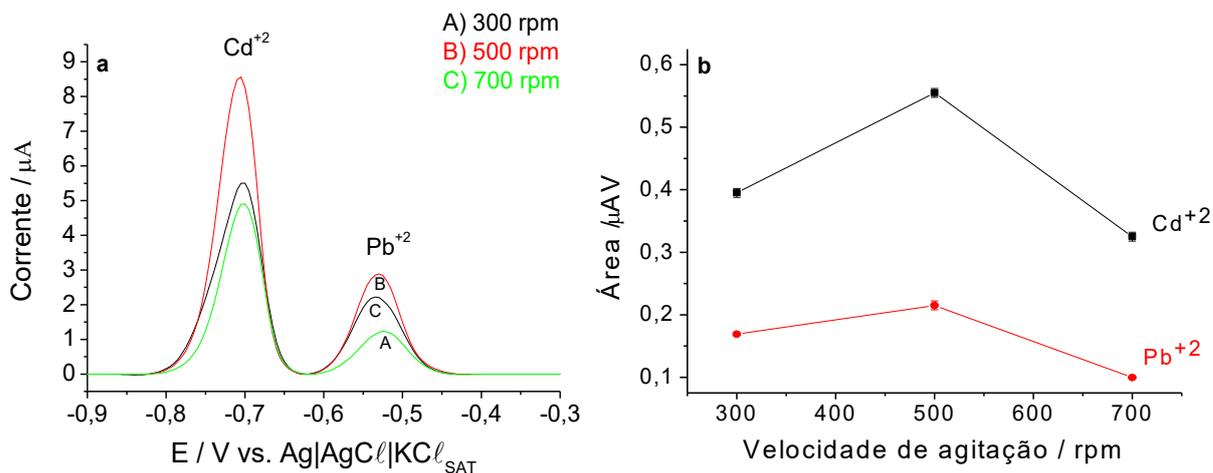
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.8 Estudo da velocidade de agitação do sistema

Avaliar uma boa condição para a velocidade da agitação do sistema é importante, pois este está relacionado também com o passo de pré-concentração dos analitos na superfície do eletrodo, uma vez que, nesta etapa é desejável que os analitos cheguem ao eletrodo de trabalho através do transporte por convecção, que é possível devido à presença do eletrólito suporte e também pela agitação externa.

As Figuras 12a e 12b mostram que a melhor condição no estudo da velocidade de agitação observada experimentalmente foi de 500 rotações por minuto (rpm). Nota-se que em velocidades menores que 500 rpm ocorre uma diminuição da convecção dos analitos, visto que o sistema encontra-se quase em repouso e em rotações acima da melhor condição ocorre perda de sensibilidade devido a agitação elevada, o que ocasiona problemas mecânicos na formação do filme de bismuto.

Figura 12 - a) Voltamogramas do Cd^{+2} e Pb^{+2} ambos com concentração igual a $80 \mu\text{g L}^{-1}$ em diferentes velocidades de agitação. Utilizou-se Bi^{+3} na concentração de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ e os demais parâmetros foram: potencial de deposição igual a $-1,4 \text{ V}$ aplicado por 120s, potencial de amplitude igual a 40 mV , frequência igual a 40 Hz , potencial de incremento igual a 5 mV e tempo de equilíbrio igual a 15 s . b) relação entre a área de pico e a velocidade de agitação.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.9 Comparação entre as condições da literatura e as otimizadas

Pode-se observar na Tabela 9 que algumas condições otimizadas foram diferentes das propostas por Hočevár *et al.* (2002). Entretanto, estas diferenças são esperadas, visto que alguns fatores e parâmetros empregados nas otimizações do presente estudo foram diferentes dos utilizados pelos autores, tais como, a velocidade de agitação, os potenciostatos usados durante os estudos, dentre outros.

Tabela 9 - Parâmetros iniciais propostos por Hočevar *et al.* (2002) versus os otimizados para determinação simultânea de Cd^{+2} e Pb^{+2} por voltametria de onda quadrada com redissolução anódica.

Parâmetros	Inicial	Otimizado
pH do eletrólito	4,5	4,0
Potencial de deposição / V	-1,2	-1,4
Concentração de Bi^{+3} / mg L^{-1}	0,5	2,0
Tempo de deposição / s	120	120
Amplitude de potencial / mV	25	40
Frequência / Hz	20	40
Incremento de potencial / mV	5	5
Agitação / rpm	Não especificado	500

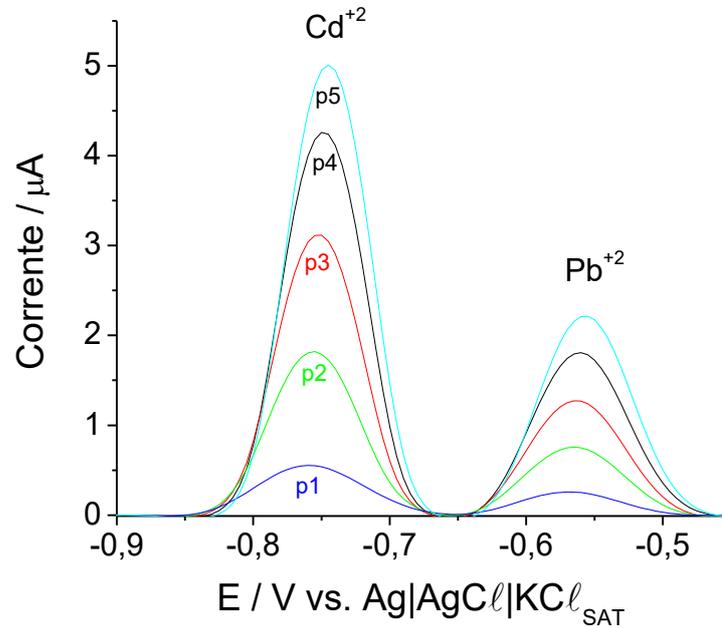
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.10 Limites de detecção e quantificação instrumentais

As estimativas dos limites de detecção (L.D.) e quantificação (L.Q.) instrumentais para ambos analitos foram calculados a partir da construção de curvas analíticas, constituídas por 5 níveis de Cd^{+2} e Pb^{+2} , com concentrações variando de 9 a 45 $\mu\text{g L}^{-1}$. Através dos voltamogramas obtidos no estudo (Figura 13) é possível observar a relação linear existente entre a área de cada pico com a concentração dos metais, como reportado nas Figuras 14a e 14b. A construção das curvas analíticas para a determinação simultânea de Pb^{+2} e Cd^{+2} foram realizadas em triplicata para avaliar o ajuste do modelo.

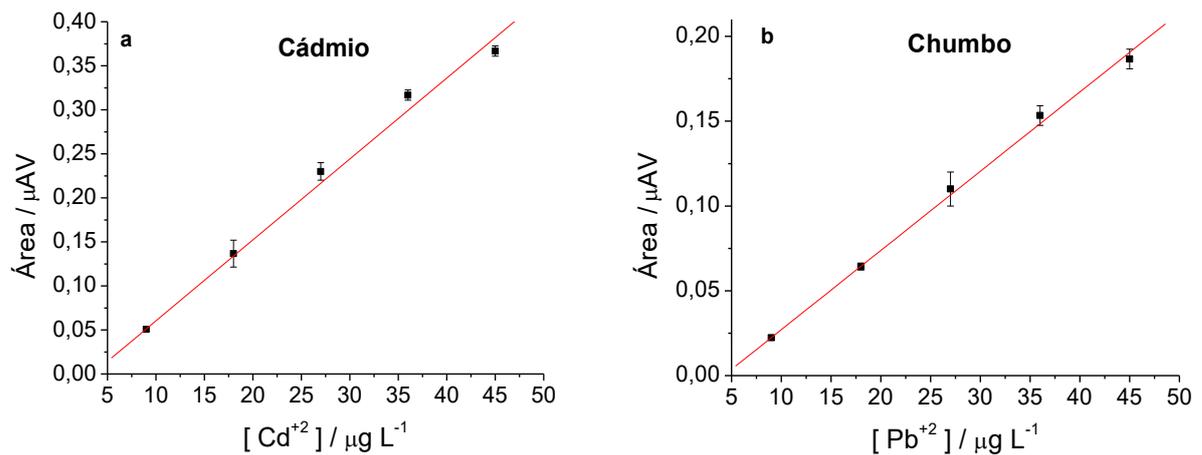
Figura 13 - Voltamogramas do Cd^{+2} e Pb^{+2} , onde p1, p2, p3, p4 e p5 valem 9, 18, 27, 36 e 45 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente para a construção de uma das réplicas das curvas analíticas externas.

Foram empregadas as condições otimizadas descritas na Tabela 9.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 14 - Curvas analíticas para a) Cd^{+2} e b) Pb^{+2} empregando as condições otimizadas descritas na Tabela 9.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para estimar o L.D e o L.Q instrumentais pode-se utilizar as equações 3 e 4, onde “s” é a incerteza associada ao coeficiente linear e “m” é o coeficiente angular da curva (Ribani *et al.*, 2004)

$$L.D = \frac{3s}{m} \text{ (Equação 3)} \quad L.Q = \frac{10s}{m} \text{ (Equação 4)}$$

Além disto, também foi aplicado o teste de Shapiro-Wilk para avaliar a normalidade e a análise de variância (ANOVA) para investigar a falta de ajuste do modelo. Para ambos analitos é possível ver evidências de que os resultados seguem uma distribuição normal (W calculado $>$ W tabelado) e que não apresentam falta de ajuste a 95% de confiança (F calculado $<$ F tabelado). Os resultados podem ser observados na Tabela 10 abaixo.

Tabela 10 - Equações das curvas analíticas, L.D e L.Q instrumentais e resultados estatísticos para ambos analitos obtidos por VOQRA.

Analitos	Cd⁺²	Pb⁺²
Equação da reta	$A = 9,2 \times 10^{-3} C (\mu\text{g L}^{-1}) - 3,2 \times 10^{-2}$	$A = 4,7 \times 10^{-3} C (\mu\text{g L}^{-1}) - 2,0 \times 10^{-2}$
Coeficiente de correlação (R)	0,99	0,99
L.D. instrumental ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,65	1,28
L.Q. instrumental ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2,17	4,25
W calculado	0,966	0,935
W tabelado	0,762	0,762
F calculado	3,35	1,35
F tabelado	3,71	3,71

Fonte: Elaborado pelo autor.

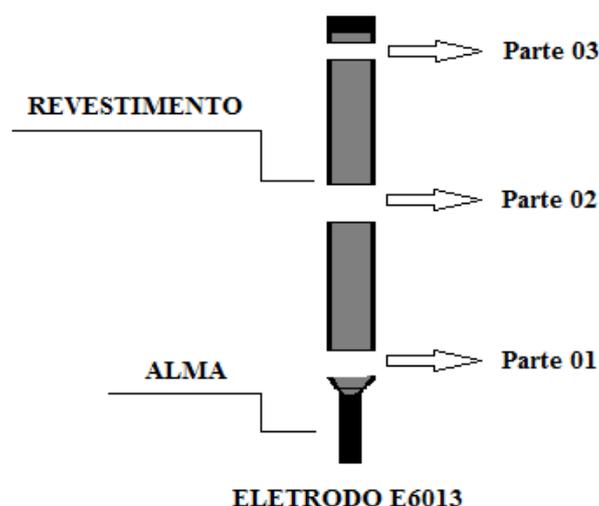
Os valores de L.D. para o Cd⁺² e o Pb⁺² estimados e descritos na Tabela 10 são comparáveis aos encontrados na literatura empregando a VOQRA, a título de exemplo, Felix *et al.* (2005) obtiveram em seu trabalho L.D. instrumentais iguais a 0,40 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o Cd⁺² e 1,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o Pb⁺².

Com os parâmetros do método otimizados e algumas figuras de mérito determinadas, a etapa seguinte foi o desenvolvimento do preparo das amostras da liga metálica presente no eletrodo revestido empregando a eletrodissolução.

4.3 PREPARO DAS AMOSTRAS POR ELETRODISSOLUÇÃO E POR DIGESTÃO ÁCIDA EM CHAPA DE AQUECIMENTO

As ligas metálicas presentes das amostras dos eletrodos E6013 foram preparadas através da eletrodissolução e da chapa de aquecimento e as amostras de revestimento foram tratadas unicamente por chapa de aquecimento. A amostragem foi realizada pelo recorte de três partes da alma (liga metálica) e dos seus respectivos revestimentos, conforme a Figura 15. Após o recorte, antes de cada procedimento de preparo das amostras, as amostras metálicas eram polidas com lixa comercial de granulação 80/100 próprio para remoção de óxidos metálicos.

Figura 15 - Amostragem da liga metálica e do revestimento nas amostras de eletrodo revestido E6013.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3.1 Tratamento das amostras metálicas do eletrodo E6013 por eletrodissolução

O primeiro passo no desenvolvimento de um método de dissolução aplicando eletrólise é a construção de uma cuba eletrolítica. Este passo é importante, pois se faz necessário a utilização de um recipiente onde os eletrodos possam ficar suficientemente submersos no eletrólito, sem que haja contato entre eles (curto-circuito) e que seja resistente a variações de temperatura devido o efeito Joule. Para isto propôs-se a utilização de uma seringa de plástico como cuba eletrolítica (Figura 16), que devido ao seu formato cilíndrico se

torna possível a acomodação dos eletrodos e também controle do volume de eletrólito empregado.

Figura 16 - Uso de seringa de plástico como uma cuba eletrolítica com volume variável de 1 à 5 mL.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Após desenvolver a cuba eletrolítica na seringa de plástico, realizou-se um estudo para determinar a melhor condição da composição do eletrólito, pois é no meio deste que os analitos vão ficar disponíveis. Logo, para evitar a precipitação dos mesmos no eletrólito faz-se necessário o uso de soluções ácidas cujos ânions não interfiram na solubilidade dos metais de interesse, e sais que tenham como propósito aumentar a força iônica do meio, facilitando a propagação da corrente elétrica (AGOSTINHO *et al.*, 2004).

Pensando nisto, foi investigada a taxa de corrosão de uma das amostras em 9 situações de eletrólitos diferentes, fornecendo ao sistema 240 Coulombs de carga. As porcentagens de massas eletrodissolvidas foram determinadas pesando-se a amostra do eletrodo E6013 antes e depois do processo. Os resultados podem ser vistos na Tabela 11.

Tabela 11 - Estudo da composição do eletrólito para eletrodissolução de uma das amostras de eletrodo revestido E6013.

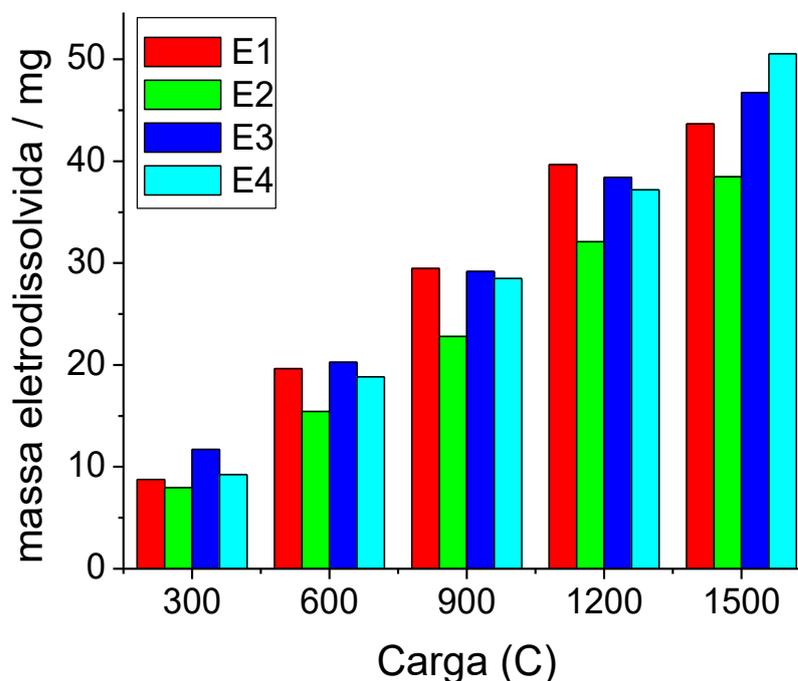
Eletrólitos	Composição	Amostra eletrodissolvida (%m/m)
1	HNO ₃ (1,0 M)	<u>1,20</u> ± 0,1
2	HCl (1,0 M)	0,71 ± 0,01
3	KNO ₃ (1,0 M)	0,80 ± 0,02
4	KCl (1,0 M)	0,03 ± 0,01
5	HNO ₃ (1,0 M) + HCl (0,1 M)	<u>1,46</u> ± 0,08
6	HNO ₃ (0,1 M) + HCl (1,0 M)	0,95 ± 0,01
7	HNO ₃ (1,0 M) + KCl (0,1 M)	<u>1,33</u> ± 0,03
8	HCl (1,0 M) + KNO ₃ (0,1 M)	1,02 ± 0,01
9	Tampão McIlvanne pH = 4	0,36 ± 0,09

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nos eletrólitos de composição 3 e 4 houve formação de sólidos após a eletrodissolução. Também é possível verificar que nos testes onde foram usados HNO₃ 1,0 mol L⁻¹ (eletrólitos 1, 5 e 7) a porcentagem de massa eletrodissolvida foi efetivamente maior que nos demais casos. Devido a isso, optou-se trabalhar com o eletrólito de composição 5 que resultou numa maior porcentagem de massa eletrodissolvida.

O comportamento das quatro amostras metálicas (E1, E2, E3, E4) do eletrodo revestido E6013 como anodos na eletrodissolução foram avaliados pela aplicação de diferentes cargas na cuba eletrolítica em 4 mL do eletrólito otimizado (eletrólito 5). Com isso, foi construído um gráfico de massa eletrodissolvida em função da carga fornecida para avaliar a reprodutibilidade da eletrodissolução nas condições de 300, 600, 900, 1200 e 1500 C. Sabe-se pelas leis de Faraday da eletrólise, que existe uma proporcionalidade linear entre esses dois parâmetros e foi possível observar este comportamento em todas as amostras (Figura 17).

Figura 17 - Resultados da eletrodissolução das 4 amostras metálicas (E1, E2, E3, E4) do eletrodo E6013 fornecendo diferentes cargas a cuba eletrolítica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se pela Figura 17 que a quantidade de massa eletrodissolvida das amostras metálicas aumenta linearmente com a carga fornecida ao sistema, como era esperado. Deste modo, para realizar o preparo das amostras que foram analisadas por VOQRA e ICP-MS através da eletrodissolução empregou-se uma carga de 900 C (3A por 300s), pois forneceu boa relação entre a massa de amostra eletrodissolvida (próximo dos 30 mg) em 4,00 mL de eletrólito na cuba eletrolítica em um tempo relativamente curto. Após os processos de eletrodissolução, as soluções com as amostras foram transferidas para balões de 10,00 mL e foram devidamente avolumadas com água deionizada e armazenada para a realização das análises. A Tabela 12 mostra os valores de massa eletrodissolvida das 4 amostras metálicas de eletrodo E6013 que foram analisadas por VOQRA e ICP-MS.

Tabela 12 - Massas das amostras metálicas dos eletrodos E6013 eletrodissolvidas empregadas nas determinações de Cd^{+2} e Pb^{+2} por VOQRA e ICP-MS.

Eletrodissolução (Carga = 900 C) / Eletrólito (HNO_3 (1,0 M) + HCl (0,1 M))		
Amostras metálicas eletrodo	Massas médias	% massa eletrodissolvida
E6013	eletrodissolvidas / mg	(% m/m)
E1	31,4 ± 1,05	2,9 ± 0,7
E2	31,0 ± 0,81	3,1 ± 0,1
E3	30,3 ± 0,82	2,6 ± 0,3
E4	35,1 ± 0,91	3,6 ± 0,1

Fonte: Elaborado pelo autor.

Pelos resultados contidos na Tabela 12, observam-se baixos valores de desvio padrão relativo das massas eletrodissolvidas, mostrando adequada reprodutibilidade do método para tratamento das amostras metálicas.

4.3.2 Tratamento das amostras por digestão ácida em chapa de aquecimento

O tratamento das amostras por digestão em chapa de aquecimento foi realizado adicionando-se 3,0 mL de HNO_3 e 1,0 mL de HCl concentrados em aproximadamente 100 mg de amostras de ligas metálicas lixadas e não cominuídas, e de seus respectivos revestimentos, numa temperatura de 80 °C sob refluxo para minimizar as perdas por volatilidade. Ao final do processo de digestão, após o resfriamento das mesmas, as amostras digeridas foram devidamente avolumadas para 25,00 mL em balões volumétricos e armazenadas para as análises.

Observou-se para as amostras metálicas uma digestão total e como resultado obteve-se uma solução límpida. Porém, para as amostras de revestimento, a digestão foi parcial, uma vez que o óxido de silício presente não é digerido no processo. Os valores de massa de amostra pesada, tanto metálica, quanto do revestimento que foram analisadas por VOQRA e ICP-MS podem ser observado na Tabela 13.

Tabela 13 - Valores de massas pesadas no tratamento das amostras de eletrodo E6013 que foram analisadas por VOQRA e ICP-MS empregando a digestão ácida em chapa de aquecimento.

Digestão ácida em chapa de aquecimento			
Amostras metálicas eletrodo E6013		Amostras de revestimento eletrodo E6013	
	(mg)		(mg)
E1	101,7 ± 3,2	R1	102,5 ± 2,9
E2	102,4 ± 6,7	R2	105,2 ± 3,1
E3	103,7 ± 4,7	R3	103,1 ± 2,1
E4	100,2 ± 7,2	R4	101,0 ± 4,0

Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma vez que a digestão em chapa de aquecimento para os revestimentos não foi total, é possível avaliar se este resíduo final trata-se unicamente do óxido de silício presente nas amostras de revestimento, determinados por XRF, uma vez que este óxido é conhecido por ser insolúvel nos ácidos empregados na digestão.

Para determinar a massa desses resíduos da digestão dos revestimentos, primeiramente estes foram lavados sucessivas vezes com água deionizada e após, foram secos na estufa a 120 °C por aproximadamente 2 horas. Os resíduos foram novamente pesados, tornando possível a avaliação da eficiência da digestão dos revestimentos, pela comparação da %m/m dos resíduos não digeridos com os valor de %m/m para o SiO₂ presentes nos revestimentos inicialmente obtidos por XRF (Tabela 8). Esta comparação pode ser vistas na Tabela 14 a seguir.

Tabela 14 - Valores de % m/m dos resíduos da digestão ácida das amostras de revestimento e os valores de % m/m de SiO₂ nas amostras de revestimento obtidas por XRF

Amostras de revestimento E6013		
	% m/m (média) resíduos da digestão	% m/m (média) de SiO₂ obtidos por XRF
R1	67,1	61,8
R2	63,5	70,0
R3	71,0	77,0
R4	63,3	68,0

Fonte: Elaborado pelo autor.

Aplicando o teste t a 95% de confiança, obtém-se um valor de t calculado = 1,07 que é menor que o t crítico bilateral = 3,18, mostrando que para este nível de confiança, não há discordância entre as duas médias, logo a massa encontrada no resíduo da digestão dos revestimentos, advém do SiO₂ presentes nos revestimentos, podendo-se concluir que os demais constituintes dessas amostras foram digeridas pelo processo empregado.

4.4 ANÁLISE DAS AMOSTRAS METÁLICAS E DOS REVESTIMENTOS POR VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA COM REDISSOLUÇÃO ANÓDICA (VOQRA)

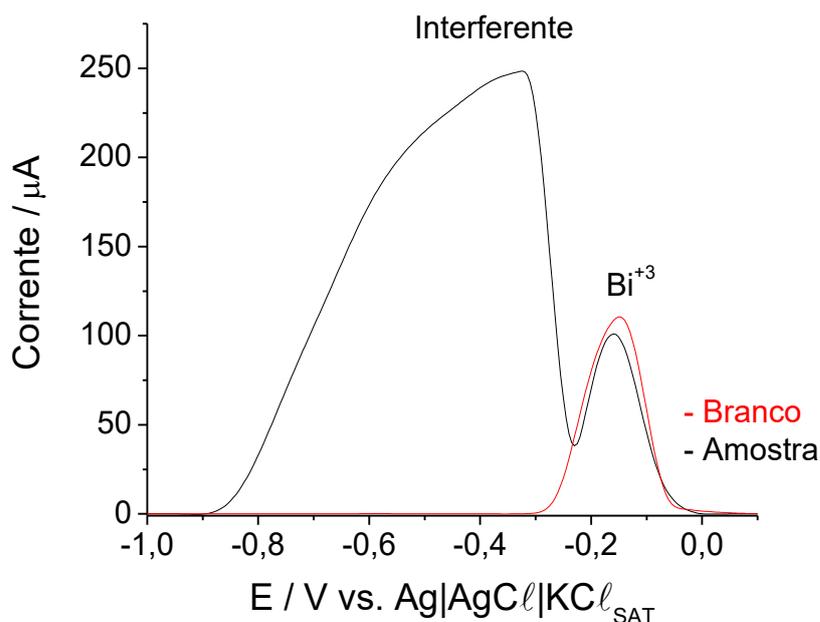
Após a etapa de preparo de amostras por chapa de aquecimento e por eletrodissolução, partiu-se para determinação simultânea de cádmio e chumbo por VOQRA empregando os parâmetros otimizados descritos na Tabela 8 do item 4.2.9 desta dissertação.

Para as determinações por VOQRA optou-se trabalhar com curvas de adição de padrão para contornar os possíveis efeitos de matriz. A partir dos voltamogramas obtidos, foram construídas as curvas para o cálculo das concentrações dos analitos em cada uma das amostras. As curvas de adição de padrão foram ainda utilizadas para a realização dos cálculos dos limites de detecção e quantificação do método. Para realizar esta estimativa, foram empregadas as amostras que continham a menor concentração de cada um dos analitos, levando em consideração as massas e os volumes finais utilizados ao término das etapas de preparo.

4.4.1 Determinação de cádmio e chumbo nas amostras metálicas do eletrodo E6013 por VOQRA

Embora o desenvolvimento e otimização do método por VOQRA mostraram a possibilidade de realizar a determinação simultânea de cádmio e chumbo, os voltamogramas de todas as amostras metálicas dos eletrodos E6013 investigados apresentaram um interferente comum, que dificultou a determinação voltamétrica destes metais nas amostras, tanto pela eletrodissolução, quanto por digestão em chapa de aquecimento. A identidade deste interferente é desconhecida e o mesmo pode ser observado na Figura 18 a seguir.

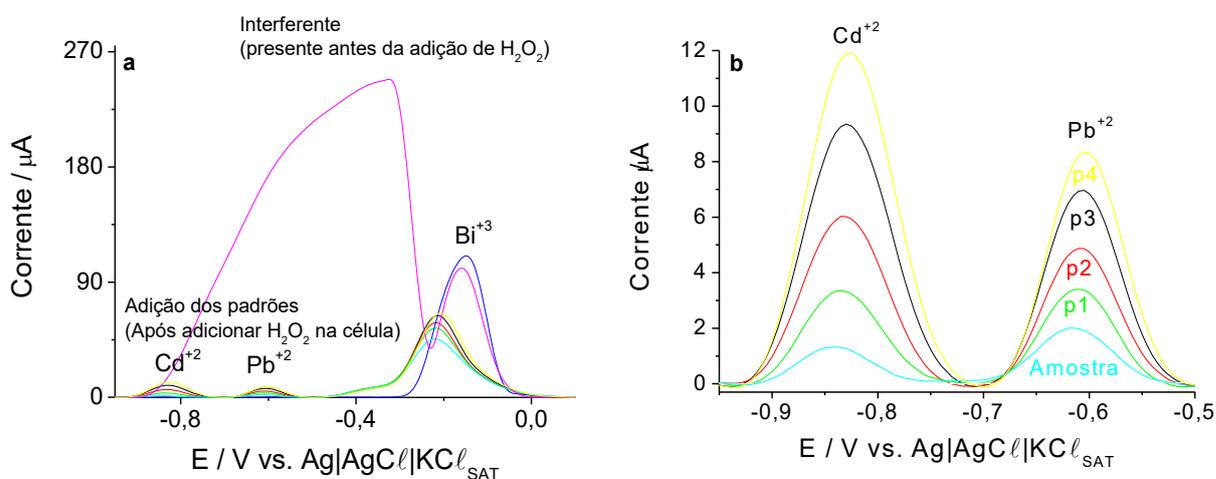
Figura 18 - Voltamogramas do branco e da amostra metálica E1 obtida por eletrodissolução. Nestes voltamogramas foram utilizados 200 μL da amostra obtida por eletrodissolução, para um volume final na célula de 2,00 mL. A concentração de Bi^{+3} igual a 2,0 mg L⁻¹, potencial de deposição igual a -1,4 V aplicado por 120s, potencial de amplitude igual a 40 mV, frequência igual a 40 Hz, potencial de incremento igual a 5 mV e tempo de equilíbrio igual a 15 s.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A adição de solução peróxido de hidrogênio (H_2O_2) como descrito por (PACHECO *et al.*, 2008) que descreveram o uso do H_2O_2 como um possível removedor de interferências para determinação de cobre no eletrodo de filme de bismuto possibilitou a remoção do interferente. As Figuras 19a e 19b mostram que o interferente presente no voltamograma da amostra de liga metálica E1 obtida por eletrodissolução foi totalmente removido, porém, são necessários estudos adicionais, uma vez que a presença de H_2O_2 afetou a exatidão do método, obtendo para esta amostra fortificada uma recuperação abaixo de 35%.

Figura 19 - a) voltamogramas de antes e depois da adição de 40 μL de solução de H_2O_2 50% v/v. Para este estudo, a amostra E1 obtida por eletrodissolução (200 μL) foi fortificada com 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ de padrões de Cd^{+2} e Pb^{+2} num volume final de 2,0 mL de tampão McIlvane pH=4. A concentração de Bi^{+3} foi igual a 2,0 mg L^{-1} , potencial de deposição igual a -1,4 V aplicado por 120s, potencial de amplitude igual a 40 mV, frequência igual a 40 Hz, potencial de incremento igual a 5 mV e tempo de equilíbrio igual a 15 s. b) ampliação da Figura 19a, sendo que neste estudo p1, p2, p3 e p4 equivalem respectivamente a adições de 10, 20, 30 e 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ de padrões de Cd^{+2} e Pb^{+2} .

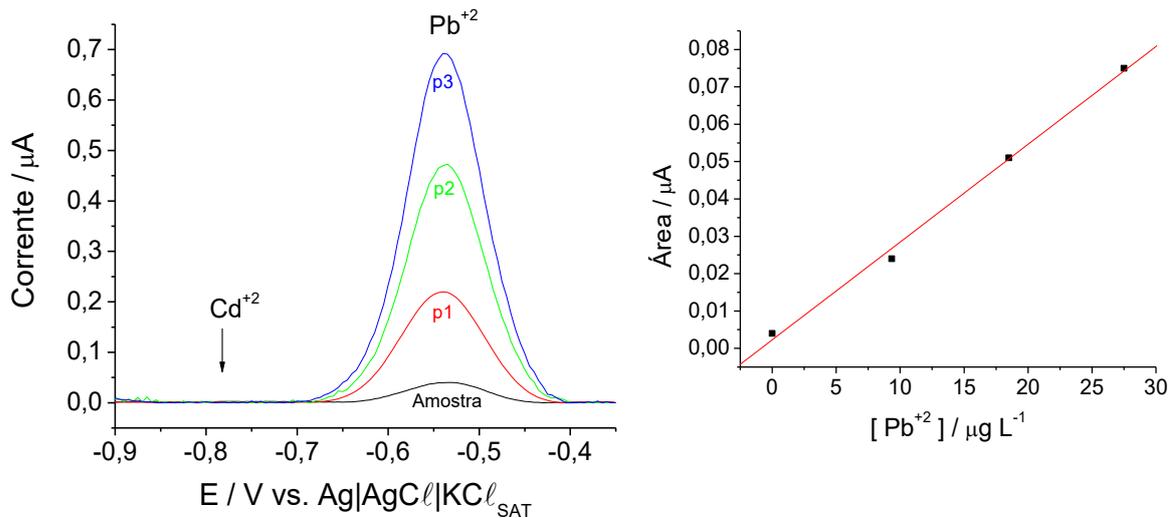


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.4.2 Determinação de cádmio e chumbo nas amostras de revestimento dos eletrodos E6013 por VOQRA

As amostras de revestimento digeridas em chapa de aquecimento foram analisadas por VOQRA empregando as condições otimizadas descritas na Tabela 8 do item 4.2.9. Todas as amostras foram analisadas por curva de calibração por adição de padrão e todas as amostras apresentaram perfil voltamétrico semelhante (Figura 20).

Figura 20 - Voltamogramas da curva de adição para uma das réplicas da amostra de revestimento (R4). Foram adicionados 85 μL de amostra em um volume final de 2,2 mL de tampão McIlvanne pH = 4. As adições de padrão de chumbo p1, p2 e p3 equivalem respectivamente a 9, 18 e 27 $\mu\text{g L}^{-1}$. A concentração de Bi^{+3} foi igual a 2,0 mg L^{-1} , potencial de deposição igual a -1,4 V aplicado por 120s, potencial de amplitude igual a 40 mV, frequência igual a 40 Hz, potencial de incremento igual a 5 mV e tempo de equilíbrio igual a 15 s.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pode ser observado na Figura 20, o Cd^{+2} se encontra abaixo do L.D, e isto foi observado em todos os casos, logo, não é possível estimar o limite de detecção e quantificação do método para este analito. Entretanto, para o Pb^{+2} obteve-se L.D do método igual a $1,64 \times 10^{-4}$ % m/m e L.Q do método igual a $5,5 \times 10^{-4}$ % m/m. Estas estimativas foram realizadas utilizando as Equações 5 e 6.

$$L.D \text{ (método)} = \frac{(L.D \text{ instrumental} \times V \text{ final}) \times 100\%}{\text{Massa de amostra utilizada}} \text{ (Equação 5)}$$

$$L.Q \text{ (método)} = \frac{(L.Q \text{ instrumental} \times V \text{ final}) \times 100\%}{\text{Massa de amostra utilizada}} \text{ (Equação 6)}$$

A Figura 20 mostra também a boa correlação linear (Pearson) entre a área de pico e a concentração de Pb^{+2} adicionada ($r = 0,99$), que pôde ser empregada para prever a concentração de Pb^{+2} nas amostras de revestido. Para a curva da Figura 20 obteve-se a seguinte equação de reta: Área de pico = $0,0026C(\mu\text{g L}^{-1}) + 0,0022$. Procedendo deste modo

para todas as amostras, foi possível quantificar o Pb^{+2} presente nas amostras de revestimento e os resultados estão descritos na Tabela 15 a seguir.

Tabela 15 - Resultados obtidos para o Pb^{+2} nas amostras de revestimento das quatro marcas de eletrodo revestido modelo E6013 empregando a VOQRA e como preparo de amostras a digestão ácida em chapa de aquecimento.

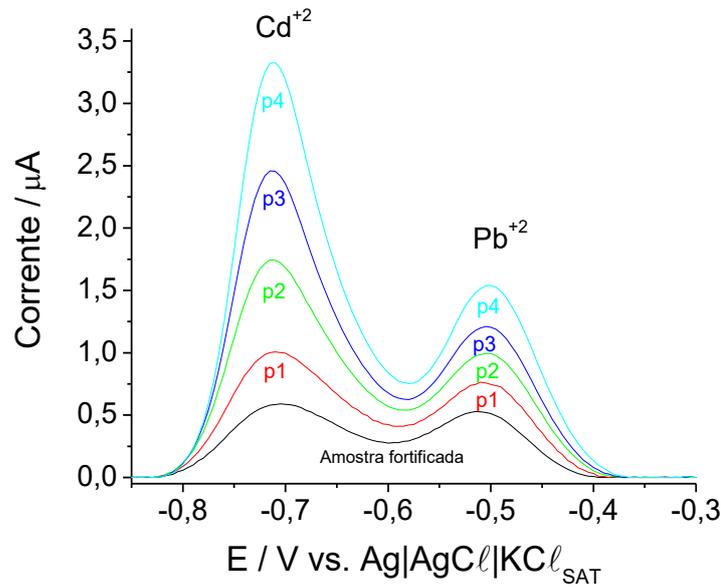
Amostras de revestimento eletrodo E6013	Concentração Pb^{+2} (% m/m)
R1	< L.Q.
R2	$(4,70 \pm 0,08) \times 10^{-3}$
R3	$(3,43 \pm 0,01) \times 10^{-3}$
R4	$(1,46 \pm 0,03) \times 10^{-3}$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Como pode ser visto na Tabela 15, os teores de Pb^{+2} variaram de <L.Q até $4,70 \times 10^{-3}$ m/m, sendo que o revestimento R2 foi o que apresentou os maiores teores de chumbo.

Foi realizado um estudo de adição e recuperação para as amostras de revestimento fortificado, empregando a VOQRA para avaliar a exatidão do método desenvolvido e das condições da digestão feita em chapa de aquecimento (Figura 21).

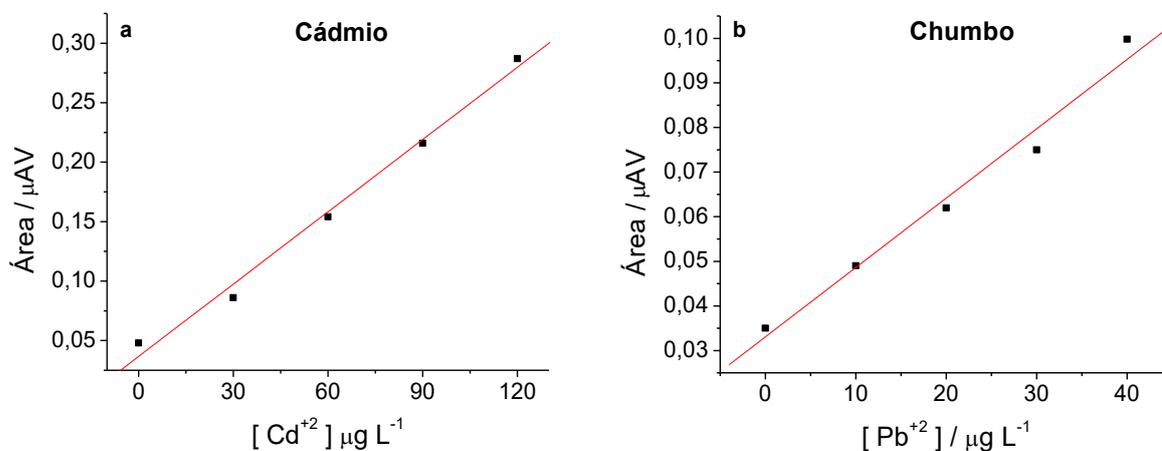
Figura 21 - Voltamogramas do Cd^{+2} e Pb^{+2} para uma das amostras de revestimento (R4) fortificado com $1,8 \text{ mg L}^{-1}$ dos padrões dos analitos. Foram adicionados $40 \mu\text{L}$ de amostra para um volume final de $2,2 \text{ mL}$. As adições de padrão de Cd^{+2} descritas como p1, p2, p3 e p4 equivalem respectivamente a $30, 60, 90$ e $120 \mu\text{g L}^{-1}$ e para o Pb^{+2} temos p1, p2, p3 e p4 equivalendo respectivamente a $10, 20, 30$ e $40 \mu\text{g L}^{-1}$. A concentração de Bi^{+3} foi igual a $2,0 \text{ mg L}^{-1}$, potencial de deposição igual a $-1,4 \text{ V}$ aplicado por 120s , potencial de amplitude igual a 40 mV , frequência igual a 40 Hz , potencial de incremento igual a 5 mV e tempo de equilíbrio igual a 15 s .



Fonte: Elaborado pelo autor.

As adições de padrões realizadas para a obtenção dos voltamogramas descritos na Figura 21 mostram novamente que o sinal analítico é proporcional a concentração dos padrões, sendo possível assim, construir as curvas de calibração para ambos analitos (Figuras 22a e 22b).

Figura 22 - Curvas de adição de padrão da amostra de revestimento R4 fortificado, empregando a VOQRA para a) Cd^{+2} e b) Pb^{+2} .



Fonte: Elaborado pelo autor.

Verifica-se nas Figuras 22a e 22b uma boa correlação linear de Pearson entre a área de pico dos analitos e a concentração dos padrões adicionados ($r = 0,99$). A equação da reta para o Cd^{+2} é descrita como: Área de pico = $0,0020C(\mu\text{g L}^{-1}) + 0,037$ e para o Pb^{+2} temos: Área de pico = $0,0016C(\mu\text{g L}^{-1}) + 0,033$.

Procedendo de modo semelhante para todas as amostras pôde-se obter os valores de recuperação para o Cd^{+2} e Pb^{+2} presentes nas amostras de revestimento digeridas em chapa de aquecimento empregando a VOQRA. Os valores estão descritos na Tabela 16 abaixo.

Tabela 16 - Estudo de adição e recuperação para as amostras de revestimento empregando a VOQRA

Amostras de revestimento eletrodo E6013	Recuperação (%)	
	Cd^{+2}	Pb^{+2}
R1	45,0	50,7
R2	42,7	49,5
R3	55,3	60,6
R4	57,6	65,7

Fonte: Elaborado pelo autor.

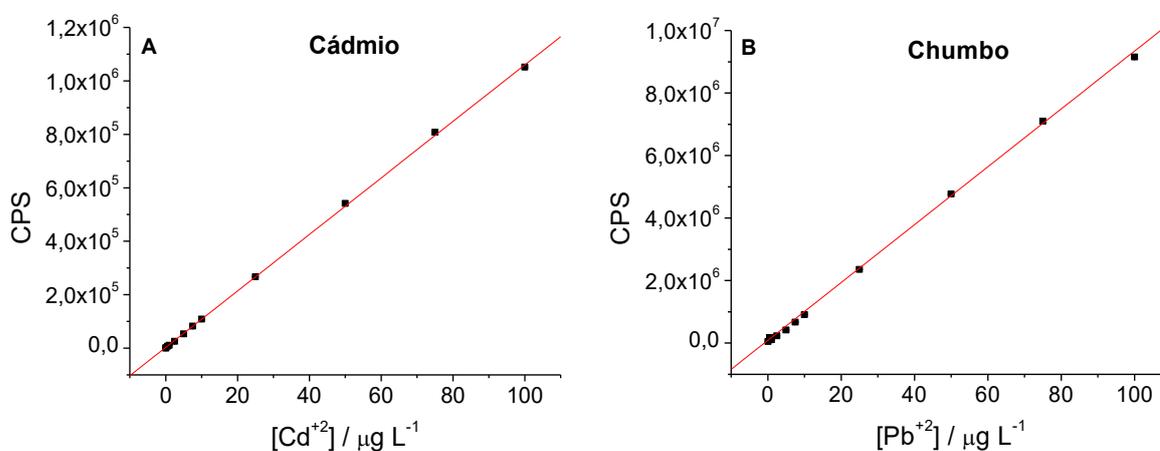
Nota-se pela Tabela 16 valores de recuperação não satisfatórios que variaram de 42,7% a 57,6% para o Cd^{+2} e de 49,5% a 65,7% para o Pb^{+2} . Estes baixos valores de recuperação podem estar associados ao preparo de amostras que foi empregado. A digestão ácida em chapa de aquecimento é conhecida por ser realizado em frascos abertos, tornando susceptível a perdas por volatilidade, além disso, o fato de que é difícil ter o controle da temperatura em todos os pontos da chapa tornam este processo ainda mais heterogêneo. Para evitar estes problemas mencionados, o uso de sistemas de digestão em frascos fechados tais como a digestão assistida por microondas torna-se indispensável.

4.5 ANÁLISE DAS AMOSTRAS METÁLICAS E DOS REVESTIMENTOS POR ICP-MS

As amostras metálicas e de revestimento dos eletrodos revestidos E6013 foram analisadas empregando ICP-MS cujo objetivo é a validação dos resultados obtidos por VOQRA através de uma comparação entre as duas técnicas. Para execução deste procedimento, as mesmas amostras tratadas para as determinações voltamétricas foram utilizadas neste estudo.

Na Figura 23 abaixo são apresentados as curvas externas para (A) cádmio e (B) chumbo com concentrações variando de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ a $100 \mu\text{g L}^{-1}$ preparadas em solução de HNO_3 2% multielementar.

Figura 23 - Curvas de calibração externa para o cádmio (A) e chumbo (B) obtidos por ICP-MS para determinação destes analitos nas amostras metálicas e de revestimento dos eletrodos revestidos modelo E6013.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se pelas curvas das Figuras 23A e 23B uma boa correlação linear entre a resposta analítica e a concentração dos padrões para ambos analitos ($R=0,999$). Deste modo, através das equações das retas, $CPS = 10568,7C(\mu\text{g L}^{-1}) + 2660,1$ para o Cd^{+2} e $CPS = 92578,04C(\mu\text{g L}^{-1}) + 85120,7$ para o Pb^{+2} , é possível quantificar os analitos nas amostras investigadas.

As estimativas de L.D e L.Q instrumentais foram fornecidas pelo próprio software. Algumas figuras de mérito dos métodos, que levam em conta a etapa de preparo das amostras foram calculadas empregando as Equação 5 e 6, tomando como base os valores de L.D e L.Q instrumentais (Tabela 17).

Tabela 17 - Limites de detecção e quantificação instrumentais e dos dois métodos de preparo de amostras para determinação de Cd^{+2} e Pb^{+2} empregando ICP-MS.

Analitos	Cd^{+2}	Pb^{+2}
L.D instrumental ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,011	0,02
L.D Eletrodissolução (% m/m)	$3,67 \times 10^{-7}$	$6,67 \times 10^{-7}$
L.D Chapa de aquecimento (% m/m)	$2,75 \times 10^{-7}$	$5,0 \times 10^{-7}$
L.Q instrumental ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,033	0,07
L.Q Eletrodissolução (% m/m)	$1,1 \times 10^{-6}$	$2,33 \times 10^{-6}$
L.Q Chapa de aquecimento (% m/m)	$8,2 \times 10^{-7}$	$1,7 \times 10^{-6}$

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 17 mostra que a técnica ICP-MS possui baixos valores de L.D. instrumental, sendo da ordem de 10 a 20 ng L^{-1} . Levando em consideração o método desenvolvido, observam-se valores de limite de detecção que foram da ordem de $5,0 \times 10^{-7}$ %m/m para a chapa de aquecimento e de $6,67 \times 10^{-7}$ % m/m para a eletrodissolução. A diferença existente no L.D para chapa e eletrodissolução está associada às massas e os volumes finais das amostras tratadas empregando cada método. Uma vez que a massa das amostras empregando a digestão em chapa de aquecimento é maior do que pela eletrodissolução, seu L.D. associado se torna menor (Equação 5).

4.5.1 Determinação de cádmio e chumbo nas amostras metálicas do eletrodo E6013 por ICP-MS

A Tabela 18 traz os resultados da determinação de Cd^{+2} e Pb^{+2} nas amostras metálicas do eletrodo E6013 preparadas por eletrodissolução e também por digestão em chapa de aquecimento.

Tabela 18 - Resultados obtidos para as amostras metálicas preparadas por eletrodissolução e por digestão ácida em chapa de aquecimento empregando o ICP-MS.

Amostras metálicas eletrodo E6013	Eletrodissolução		Chapa de aquecimento	
	Cd^{+2} (%m/m)	Pb^{+2} (%m/m)	Cd^{+2} (%m/m)	Pb^{+2} (%m/m)
E1	< L.D	$(1,20 \pm 0,01) \times 10^{-4}$	< L.D	< L.D
E2	< L.D	$(5,70 \pm 0,03) \times 10^{-5}$	< L.D	$(1,10 \pm 0,07) \times 10^{-5}$
E3	< L.D	$(2,20 \pm 0,04) \times 10^{-5}$	< L.D	< L.D
E4	< L.D	$(8,2 \pm 0,1) \times 10^{-5}$	< L.D	$(5,3 \pm 0,1) \times 10^{-5}$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Conclui-se pelos resultados descritos na Tabela 18 que a concentração de cádmio está novamente abaixo do L.D do método tanto para a eletrodissolução, quanto para chapa de aquecimento. Entretanto, foi possível quantificar o chumbo nas amostras metálicas, que variou de $2,2 \times 10^{-5}$ % m/m a $1,2 \times 10^{-4}$ % m/m empregando a eletrodissolução e de < L.D a $5,3 \times 10^{-5}$ % m/m empregando a digestão ácida em chapa de aquecimento. Estes resultados mostram que as concentrações obtidas por eletrodissolução foram maiores em todos os casos se comparado com a chapa de aquecimento e este fenômeno pode estar associado a perdas por volatilização que ocorrem no caso da chapa de aquecimento, fazendo da eletrodissolução uma alternativa viável para tratamento de amostras metálicas visando a determinação de traços tais como o chumbo e o cádmio.

Um estudo de adição e recuperação foi realizado para as amostras metálicas dos eletrodos E6013 pela adição de $1,8 \text{ mg L}^{-1}$ dos analitos no momento do preparo das amostras por eletrodissolução e por digestão ácida em chapa de aquecimento e analisadas por ICP-MS. As porcentagens de recuperação dos analitos em cada um dos métodos de preparo podem ser vistos na Tabela 19.

Tabela 19 - Estudo de adição e recuperação para as amostras metálicas analisadas por ICP-MS.

Amostras metálicas eletrodo E6013	Eletrodissolução (% recuperação)		Chapa de aquecimento (% recuperação)	
	Cd ⁺²	Pb ⁺²	Cd ⁺²	Pb ⁺²
E1	100,5	96,7	82,1	80,2
E2	102,8	97,9	81,8	79,1
E3	103,6	97,9	71,5	69,7
E4	102,2	92,1	55,4	55,0

Fonte: Elaborado pelo autor.

Dos resultados obtidos, observa-se que as recuperações empregando a eletrodissolução mostraram-se mais exatas para determinação de ambos analitos, sendo que para o cádmio as recuperações variaram de 100,5% a 103,6% empregando a eletrodissolução, enquanto que na chapa, as mesmas recuperaram de 55,4% a 82,1%. De modo semelhante, as melhores recuperações para o chumbo foram obtidas empregando a eletrodissolução, que neste método recuperou de 92,1% a 97,9%, enquanto que pra chapa de aquecimento a recuperação foi de 55% a 80,2%.

Estes resultados mostram novamente a viabilidade do emprego da eletrodissolução como alternativa mais exata para o preparo das amostras metálicas em sistemas abertos.

4.5.2 Determinação de cádmio e chumbo nas amostras de revestimento do eletrodo E6013 por ICP-MS

De modo semelhante, foi possível determinar os teores de Cd⁺² e Pb⁺² nas amostras de revestimento empregando o ICP-MS. Na Tabela 20 estão contidos os valores de %m/m dos analitos para as quatro amostras investigadas.

Tabela 20 - Resultados obtidos para as amostras de revestimento preparadas por digestão ácida em chapa de aquecimento (sistema aberto) e análise por ICP-MS.

Amostras de revestimento eletrodo E6013	Concentração (% m/m)	
	Cd ⁺²	Pb ⁺²
R1	< L.D	(2,00 ± 0,03)x10 ⁻⁴
R2	< L.D	(4,70 ± 0,05)x10 ⁻³
R3	< L.D	(3,02 ± 0,02)x10 ⁻³
R4	< L.D	(1,45 ± 0,01)x10 ⁻³

Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se pela Tabela 20 que a concentração de Cd⁺² em todas as amostras de revestimento ficaram abaixo do L.D e as concentrações de Pb⁺² variaram de 2,0x10⁻⁴ % m/m a 4,70x10⁻³ % m/m.

Foi realizado um estudo de adição e recuperação, pela adição de 1,8 mg L⁻¹ dos padrões de Cd⁺² e Pb⁺² sobre as amostras de revestimento no momento do preparo das amostras e analisadas por ICP-MS. Este estudo visou avaliar a exatidão das condições da digestão feita em chapa de aquecimento (Tabela 21).

Tabela 21 - Estudo de recuperação para as amostras e revestimento empregando ICP-MS e digestão ácida em chapa de aquecimento.

Amostras de revestimento eletrodo E6013	Recuperação (%)	
	Cd ⁺²	Pb ⁺²
R1	51,5	45,2
R2	51,5	55,5
R3	58,4	58,5
R4	66,1	56,5

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os resultados contidos na Tabela 21 mostram uma baixa taxa de recuperação para ambos analitos, de 51,5% a 66,1% para o Cd⁺² e 45,2% a 58,5% para o Pb⁺². Esta baixa recuperação, que foi observado também empregando a VOQRA (Tabela 16), pode novamente estar ligada ao fato de que há muitas perdas na digestão em chapa de aquecimento devido ao

carreamento dos metais pelos vapores formados (mesmo em refluxo) e também pelo aquecimento heterogêneo na superfície da chapa, que torna difícil o controle da temperatura de cada amostra.

4.6 ESTUDO COMPARATIVO ENTRE VOQRA E ICP-MS

Uma vez realizada as análises empregando os dois métodos, pode-se realizar uma comparação instrumental e avaliar se o método desenvolvido empregando VOQRA foi adequada para realizar determinações de Cd^{+2} e Pb^{+2} em amostras de eletrodos revestidos E6013.

Como a presença do interferente presente nos voltamogramas das amostras de ligas metálicas do eletrodo E6013 tornou inviável a determinação dos analitos no mesmo por VOQRA, não há como realizar uma comparação de resultados para estas. Entretanto, as duas técnicas foram apropriadas para a determinação de Cd^{+2} e Pb^{+2} nas amostras de revestimento presentes no eletrodo E6013. Vale ressaltar que o mesmo preparo de amostras foi empregado na determinação dos analitos pelas duas técnicas referidas. A Tabela 22 abaixo mostra a comparação para os resultados da determinação dos analitos nas amostras em questão.

Tabela 22 - Comparação entre os resultados obtidos por VOQRA e ICP-MS para as amostras de revestimento dos eletrodos E6013 obtidas empregando a digestão ácida em chapa de aquecimento.

Revestimentos	VOQRA (%m/m)		ICP-MS (%m/m)	
	Cd^{+2}	Pb^{+2}	Cd^{+2}	Pb^{+2}
R1	< L.D	< L.Q	< L.D	$(2,00 \pm 0,03) \times 10^{-4}$
R2	< L.D	$(4,70 \pm 0,08) \times 10^{-3}$	< L.D	$(4,70 \pm 0,05) \times 10^{-3}$
R3	< L.D	$(3,43 \pm 0,01) \times 10^{-3}$	< L.D	$(3,02 \pm 0,02) \times 10^{-3}$
R4	< L.D	$(1,46 \pm 0,03) \times 10^{-3}$	< L.D	$(1,45 \pm 0,01) \times 10^{-3}$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que as concentrações de Cd^{+2} nas amostras de revestimento estão < L.D para as duas técnicas. Para avaliar se as médias encontradas para %m/m de Pb^{+2} nas amostras R2, R3 e R4 concordam pelas duas técnicas, foi realizado um teste t pareado com 95% de confiabilidade, obtendo um valor de t calculado = 1,04 que é menor que o t crítico bilateral (4,30). Deste modo, observa-se que embora o estudo de adição e recuperação para as amostras

de revestimento mostraram-se não exatas empregando ambas as técnicas, possivelmente devido ao preparo de amostras por chapa de aquecimento (Tabela 23), é possível concluir pelo teste t que os valores obtidos para o Pb^{+2} por VOQRA que é uma técnica de baixo custo instrumental, estão concordantes com o encontrado por ICP-MS, mostrando que o método voltamétrico desenvolvido é confiável para realizar determinações de Cd^{+2} e Pb^{+2} em amostras de revestimento presentes nos eletrodo revestidos E6013.

Tabela 23 - Resultados obtidos para o estudo de recuperação das amostras de revestimento fortificado, digeridos em chapa de aquecimento empregando a VOQRA e ICP-MS.

	Cd⁺² (% recuperação)		Pb⁺² (% recuperação)	
	VOQRA	ICP-MS	VOQRA	ICP-MS
R1	45,0	51,5	50,7	45,2
R2	42,7	51,5	49,5	55,5
R3	55,3	58,4	60,6	58,5
R4	57,6	66,1	65,7	56,5

Fonte: Elaborado pelo autor.

Não é possível realizar uma comparação dos valores obtidos para os analitos com os valores máximos de limite de exposição descritos na Tabela 3, uma vez que se trata da exposição destes metais na forma de fumos de solda dispersos no local de trabalho. No entanto, as regulamentadoras que avaliam a higiene ocupacional no ambiente de soldagem devem dar mais atenção aos eletrodos revestidos (como é o caso do eletrodo revestido E6013) a fim de evitar quaisquer riscos de contaminação por chumbo, uma vez que estes estão presentes nas amostras analisadas.

5 CONCLUSÕES

Foram realizados estudos de otimização univariada dos parâmetros instrumentais e da célula eletroquímica, que resultou em ganho de sensibilidade considerável para determinação simultânea de Cd^{+2} e Pb^{+2} nas amostras de eletrodo revestido E6013 por VOQRA.

Foi desenvolvido um método de preparo de amostras por eletrodissolução, para isso, empregou-se uma seringa de plástico de 5 mL como cuba eletrolítica e a melhor condição de eletrólito foi a composição 5 constituída de soluções de HNO_3 1,0 mol L^{-1} e HCl 0,1 mol L^{-1} . Um estudo de relação entre a carga e massa eletrodissolvida mostrou que é possível ter controle da quantidade de massa dissolvida dependendo da carga fornecida ao sistema (Leis de Faraday).

A presença do interferente de natureza desconhecida foi um empecilho na determinação voltamétrica de Cd^{+2} e Pb^{+2} por VOQRA. Entretanto, o emprego de H_2O_2 mostrou-se eficiente para remoção da interferência, contudo, fazem-se necessários estudos posteriores para obtenção de melhores resultados de exatidão para as amostras metálicas.

Foi realizado a determinação de Cd^{+2} e Pb^{+2} nas amostras de revestimento por VOQRA, empregando a digestão ácida em chapa de aquecimento. Os estudos de exatidão mostraram que há perdas de analitos empregando este preparo de amostras em frascos abertos, sendo mais indicado o uso de sistemas fechados.

Foi realizado a determinação dos teores de Cd^{+2} e Pb^{+2} presentes nas amostras de eletrodo revestido E6013 por ICP-MS. Este método, além de não apresentar interferência para quantificação dos analitos nas amostras metálicas, apresentou boas estimativas de limites de detecção.

Os resultados obtidos para as amostras de revestimento por VOQRA foram concordantes (95% de confiança) com os obtidos por ICP-MS, mostrando assim que o método voltamétrico desenvolvido pode ser utilizado para determinações de Cd^{+2} e Pb^{+2} em amostras de revestimento dos eletrodos E6013.

O preparo de amostras por eletrodissolução mostrou ser um método alternativo adequado para preparo de amostras metálicas do eletrodo E6013 em comparação com a chapa de aquecimento, visto que as perdas de analito por volatilidade foram minimizadas (estudo de adição e recuperação).

A presença de chumbo nos revestimentos mostra que há a necessidade de uma maior atenção dos órgãos de fiscalização com relação aos eletrodos revestidos E6013, pois a

presença deste metal tóxico é um prejuízo para a saúde dos trabalhadores expostos cotidianamente a este agente químico.

PERSPECTIVAS

Um estudo de identidade do interferente presente nas medidas voltamétricas das amostras metálicas do eletrodo E6013 tornará sua remoção mais seletiva, podendo fazer a eliminação por precipitação ou complexação. Entretanto, estudos adicionais da adição de H_2O_2 na célula eletroquímica podem ser desenvolvidos.

A eletrodissolução mostrou ser uma poderosa ferramenta no preparo de amostras de ligas metálicas, podendo ser aplicada em diferentes amostras metálicas para determinação de diversos metais de interesse, tais como descritos no apêndice A, onde foi determinado os teores de Ni, Co, Cr e Cu em amostras de eletrodo revestido E6013 empregando a ICP-MS. Novos estudos eletroquímicos podem ser realizados para determinação voltamétrica desses metais.

É possível o desenvolvimento de acoplamento entre a eletrodissolução e os métodos voltamétricos, que reduziriam ainda mais o tempo do preparo das amostras metálicas e das medidas eletroquímicas.

REFERÊNCIAS

- AGOSTINHO, S. M. et al. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Química nova**, p. 813-817, 2004. ISSN 0100-4042.
- ALEIXO, L. M. Voltametria: conceitos e técnicas. **Revista Chemkeys**, n. 3, p. 1-21, 2003. ISSN 2595-7430.
- ALGRANTI, E.; VIEIRA, A. V.; MENDES, D. J. P. **Programa de proteção respiratória: recomendações, seleção e uso de respiradores**. 1994. p. sp-sp.
- ARISTOV, N.; HABEKOST, A. Cyclic voltammetry-A versatile electrochemical method investigating electron transfer processes. **World J. Chem. Educ**, v. 3, n. 5, p. 115-119, 2015.
- BARBOUR, R. **Determinação de impurezas em cobre eletrolítico por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado**. 2011. Tese doutorado em Química. Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.
- BAŚ, B.; WEĞIEL, K.; JEDLIŃSKA, K. The renewable bismuth bulk annular band working electrode: fabrication and application in the adsorptive stripping voltammetric determination of nickel (II) and cobalt (II). **Analytica chimica acta**, v. 881, p. 44-53, 2015. ISSN 0003-2670.
- BERISHA, V.; VELIU, A.; SHALA, M. Determination Method of High Content of Nickel in Ferronickel and Various Alloys Using Atomic Absorption Spectrometry. **Journal of International Environmental Application and Science**, v. 13, n. 3, p. 174-179, 2018. ISSN 1307-0428.
- BRAAS, S. et al. On-line electrolytic dissolution for soluble aluminium determination in high-silicon steel/electrical sheet by ED-FIA-ICP-OES. **Talanta**, v. 189, p. 489-493, 2018. ISSN 0039-9140.
- CAPITANI, E. M.; PAOLIELLO, M. M.; ALMEIDA, G. R. C. Fontes de exposição humana ao chumbo no Brasil. **Medicina (Ribeirao Preto. Online)**, v. 42, n. 3, p. 311-318, 2009. ISSN 2176-7262.
- CHARLETON, K.; BUFFIE, T.; GOLTZ, D. M. Low power electrocorrosion for sample preparation: Identification of metals in alloys. **Talanta**, v. 74, n. 1, p. 7-13, 2007. ISSN 0039-9140.
- COL, J. A. D. Avaliação rápida, direta e sem geração de resíduos de amostras da vida cotidiana por fluorescência de raios X por dispersão em energia. 2013.
- DE SOUZA, D. et al. Voltametria de onda quadrada. Segunda parte: aplicações. **Química Nova**, v. 27, p. 790-797, 2003. ISSN 0100-4042.
- ECONOMOU, A. Bismuth-film electrodes: recent developments and potentialities for electroanalysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 24, n. 4, p. 334-340, 2005. ISSN 0165-9936.

FARGHALY, O. A.; GHANDOUR, M. Square-wave stripping voltammetry for direct determination of eight heavy metals in soil and indoor-airborne particulate matter. **Environmental research**, v. 97, n. 3, p. 229-235, 2005. ISSN 0013-9351.

FELIX, F. S. et al. Determination of Cd, Pb and Ni by square wave stripping voltammetry in particulate matter collected in workplace atmosphere of some Brazilian industrial foundries. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 16, n. 4, p. 801-807, 2005. ISSN 0103-5053.

FERNANDES, L. H.; MAINIER, F. B. Os riscos da exposição ocupacional ao cádmio. **Sistemas & Gestão**, v. 9, n. 2, p. 194-199, 2014. ISSN 1980-5160.

FREITAS, P. C. D. et al. Extração assistida por ultrassom para determinação colorimétrica de ferro em solo: uma comparação com espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado. **Química Nova**, v. 38, n. 4, p. 570-574, 2015. ISSN 0100-4042.

GAO, X. et al. Simultaneous determination of lead, copper, and mercury free from macromolecule contaminants by square wave stripping voltammetry. **Analytical letters**, v. 38, n. 14, p. 2327-2343, 2005. ISSN 0003-2719.

GOMORI, G. [16] Preparation of buffers for use in enzyme studies. 1955. ISSN 0076-6879.

HOČEVAR, S. B. et al. A study on operational parameters for advanced use of bismuth film electrode in anodic stripping voltammetry. **Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis**, v. 14, n. 24, p. 1707-1712, 2002. ISSN 1040-0397.

HU, J.-Y.; WANG, H.-Z. Determination of trace elements in copper-zinc alloy by ICP-MS [J]. **Metallurgical Analysis**, v. 6, 2004.

HUA-MING, W. Measuring the Contents of Components of 200 Series Stainless Steel with XRF Spectrometry [J]. **Gansu Metallurgy**, v. 5, 2009.

HYGIENISTS, A. C. O. G. I. Threshold limit values for chemical substances and physical agents and biological exposure indices. 1995, American Conference of Governmental Industrial Hygienists.

JORGE, M. S. et al. Lead exposure as a risk factor for alterations in language development. **Revista da Sociedade Brasileira de Fonoaudiologia**, v. 13, n. 2, p. 161-165, 2008. ISSN 1516-8034.

KEBBEKUS, B. Sample preparation techniques in analytical chemistry. **A series of monographs on analytical chemistry and its applications**, 2003.

KRISHNARAJ, J. et al. Exposure to welding fumes activates DNA damage response and redox-sensitive transcription factor signalling in Sprague-Dawley rats. **Toxicology letters**, v. 274, p. 8-19, 2017. ISSN 0378-4274.

KRÓLICKA, A.; BOBROWSKI, A.; KOWAL, A. Effects of electroplating variables on the voltammetric properties of bismuth deposits plated potentiostatically. **Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis**, v. 18, n. 17, p. 1649-1657, 2006. ISSN 1040-0397.

MEERMANN, B.; NISCHWITZ, V. ICP-MS for the analysis at the nanoscale—a tutorial review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 33, n. 9, p. 1432-1468, 2018.

MODENESI, P. J.; MARQUES, P. V. Soldagem I Introdução aos Processos de Soldagem. **Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Engenharia Metalúrgica. Belo Horizonte**, p. 13, 2000.

MODENESI, P. J.; MARQUES, P. V.; SANTOS, D. B. Introdução à metalurgia da soldagem. **Belo Horizonte: UFMG**, 2012.

MONTEIRO, S. P. et al. Determinação de chumbo em águas de abastecimento utilizando filmes de bismuto crescidos in situ sobre eletrodos de pasta de carbono. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, v. 6, n. 1, p. 29-38, 2014. ISSN 1984-6428.

MORFOBOS, M.; ECONOMOU, A.; VOULGAROPOULOS, A. Simultaneous determination of nickel (II) and cobalt (II) by square wave adsorptive stripping voltammetry on a rotating-disc bismuth-film electrode. **Analytica chimica acta**, v. 519, n. 1, p. 57-64, 2004. ISSN 0003-2670.

MÜHLE, R. B. **Quantificação do manganês presente nos fumos gerados em processo de soldagem a arco-elétrico**. 1: 29 p. 2008.

NAGAR, B.; SAXENA, M.; TOMAR, B. Development of analytical method for quantification of trace metallic impurities in U-Mo alloy employing time-of-flight-based ICP-MS. **Atom. Spectrosc**, v. 38, n. 5, p. 117, 2017.

NASCIMENTO FILHO, V. F. Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF). **Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz**, 1999.

NORO, J.; KORENAGA, T.; KOZAKI, M. Development of lead-free solder alloy certified reference materials (JSAC 0131-0134) for x-ray fluorescence analysis. **Bunseki Kagaku (Japan Analyst)**, v. 59, n. 2, p. 107-116, 2010.

OLIVEIRA, E. D. Sample preparation for atomic spectroscopy: evolution and future trends. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 174-182, 2003. ISSN 0103-5053.

PACHECO, W. F. et al. Use of hydrogen peroxide to achieve interference-free stripping voltammetric determination of copper at the bismuth-film electrode. **Analytica chimica acta**, v. 625, n. 1, p. 22-27, 2008. ISSN 0003-2670.

PACKER, A. P. et al. On-line electrolytic dissolution for lead determination in high-purity copper by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytica chimica acta**, v. 485, n. 2, p. 145-153, 2003. ISSN 0003-2670.

QUITES, A. M.; DUTRA, J. C. **Tecnologia da soldagem a arco voltaico**. Edeme, 1979.

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química nova**, 2004. ISSN 0100-4042.

SILVA, J. B. B. D.; SOUZA, I. G. D.; GERVASIO, A. P. G. Anodic electrodisolution in flow injection system: a fast and efficient alternative for alloys dissolution. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 244-250, 2000. ISSN 0100-4042.

STANISLAWSKA, M. et al. Coarse, fine and ultrafine particles arising during welding-Analysis of occupational exposure. **Microchemical Journal**, v. 135, p. 1-9, 2017. ISSN 0026-265X.

SUMITA, T.; KOBAYASHI, Y. Quantitative Analysis Method for Determination of Boron Concentration in Stainless Steel-B4C Alloy by ICP-OES. **Journal of the Japanese Society for Experimental Mechanics**, v. 18, n. 4, p. 247-249, 2019. ISSN 1346-4930.

SUN, Y. et al. Determination of trace gallium in iron-bearing nickel-base alloys by ascorbic acid assisted-graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Chinese Journal of Analysis Laboratory**, n. 8, p. 17, 2018.

TESFAW, B.; MEHRETIE, S.; ADMASSIE, S. Quantification of lead in cooking utensils and vegetables using square wave anodic stripping voltammetry. **Heliyon**, v. 4, n. 1, p. e00523, 2018. ISSN 2405-8440.

THANH, N. M. et al. Simultaneous Determination of Zn (II), Cd (II), Pb (II), and Cu (II) Using Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry at a Bismuth Film-Modified Electrode. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2019, 2019. ISSN 1687-8434.

TU, J. et al. A miniaturized electrochemical system for high sensitive determination of chromium (VI) by screen-printed carbon electrode with gold nanoparticles modification. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 272, p. 582-588, 2018. ISSN 0925-4005.

WANG, J. et al. Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry. **Analytical chemistry**, v. 72, n. 14, p. 3218-3222, 2000. ISSN 0003-2700.

WANG, J.; THONGNGAMDEE, S.; LU, D. Adsorptive stripping voltammetric measurements of trace molybdenum at the bismuth film electrode. **Electroanalysis: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis**, v. 18, n. 1, p. 59-63, 2006. ISSN 1040-0397.

ZARE-SHAHABADI, V. et al. Determination of traces of Ni, Cu, and Zn in wastewater and alloy samples by flame-AAS after ionic liquid-based dispersive liquid phase microextraction. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 28, n. 5, p. 887-894, 2017. ISSN 0103-5053.

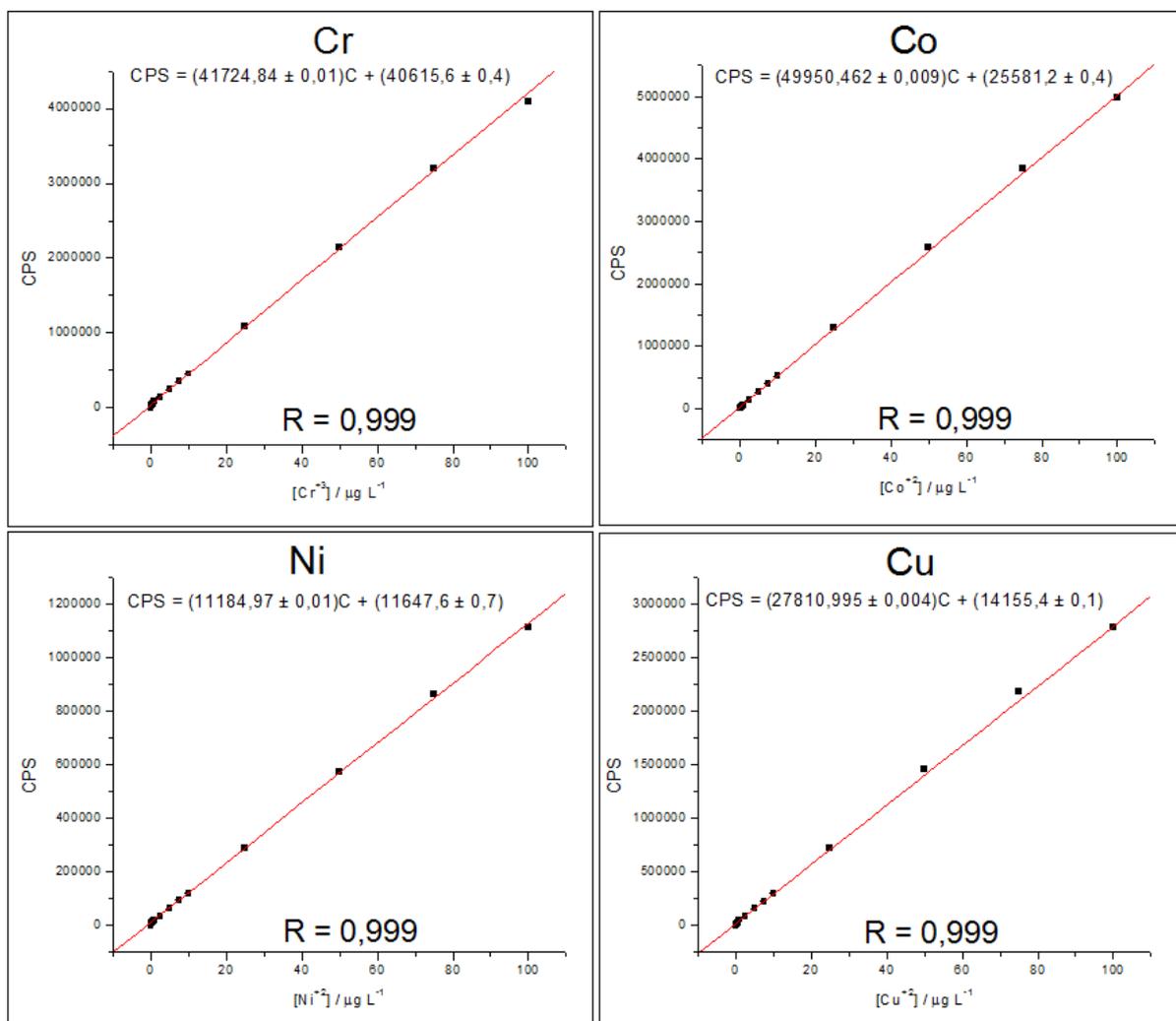
APÊNDICE A - DETERMINAÇÃO DE CROMO (CR), COBALTO (CO), NÍQUEL (NI) E COBRE (CU) EM AMOSTRAS DE ELETRODO REVESTIDO E6013 EMPREGANDO O PREPARO DE AMOSTRAS POR ELETRODISSOLUÇÃO E ICP-MS

Para avaliar a possibilidade do emprego do método desenvolvido para preparo de amostras metálicas por eletrodissolução foi realizado um estudo complementar da determinação de Cr, Co, Ni e Cu nas amostras de eletrodo revestido E6013 utilizando o ICP-MS. Estes metais também são reportados como presentes nos fumos de solda, por isso possuem limites de exposição ocupacional (exceto para o Cr), como mencionado na Tabela 3.

As análises foram realizadas empregando as mesmas condições de preparo de amostras, descritas no item 4.3 utilizando as mesmas amostras empregadas nas determinações de cádmio e chumbo. Logo, as massas utilizadas neste estudo estão descritas na Tabela 12 para a eletrodissolução e Tabela 13 para a chapa de aquecimento.

As curvas analíticas dos metais foram preparadas na faixa de 0,1 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ em meio HNO_3 (2% v/v) e as curvas de calibração externa para os 4 metais podem ser vistos na Figura 24 a seguir:

Figura 24 - Curvas de calibração externa empregando o ICP-MS para determinação de Cr, Co, Ni e Cu em amostras de eletrodo revestido E6013.



Fonte: Elaborado pelo autor.

As estimativas de L.D e L.Q instrumentais para os quatro metais foram fornecidas pelo próprio software do equipamento. As figuras de mérito dos métodos, que levam em conta a etapa de preparo das amostras foram calculadas tomando como base os valores de L.D e L.Q instrumentais (Tabela 24).

Tabela 24 - Limites de detecção instrumentais e dos métodos de preparo de amostras para determinação de Cr, Co, Ni e Cu empregando ICP-MS.

Analitos	Cr	Co	Ni	Cu
L.D instrumental / $\mu\text{g L}^{-1}$	0,070	0,014	0,015	0,086
L.D Eletrodissolução / % m/m	$2,33 \times 10^{-6}$	$4,67 \times 10^{-7}$	$5,0 \times 10^{-7}$	$2,87 \times 10^{-6}$
L.D Chapa de aquecimento / % m/m	$1,75 \times 10^{-6}$	$3,5 \times 10^{-7}$	$3,75 \times 10^{-7}$	$2,15 \times 10^{-6}$

Fonte: Elaborado pelo autor.

Foi realizado então a determinação dos teores de Cr, Co, Ni e Cu nas quatro amostras de eletrodos revestidos E6013 empregando a eletrodissolução e a chapa de aquecimento. Os resultados estão dispostos na Tabela 25 para o Cr, Tabela 26 para o Co, Tabela 27 para o Ni e Tabela 28 para o Cu.

Tabela 25 - Resultados encontrados para análise de cromo empregando ICP-MS e comparação entre a eletrodissolução e a digestão em chapa de aquecimento.

Cr	Eletrodissolução (% m/m)	Recuperação(%)	Chapa de aquecimento (% m/m)	Recuperação (%)
E1	$0,029 \pm 0,001$	91,0	$0,023 \pm 0,001$	93,0
R1	-	-	$0,025 \pm 0,001$	69
E2	$0,025 \pm 0,001$	84,1	$0,026 \pm 0,001$	91,3
R2	-	-	$0,058 \pm 0,008$	73
E3	$0,016 \pm 0,001$	92,0	$0,0015 \pm 0,0002$	95,5
R3	-	-	$0,051 \pm 0,006$	77
E4	$0,0067 \pm 0,0001$	92,0	$0,0072 \pm 0,0001$	100,4
R4	-	-	$0,0014 \pm 0,003$	67

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 26 - Resultados encontrados para análise de cobalto empregando ICP-MS e comparação entre a eletrodissolução e a digestão em chapa de aquecimento

Co	Eletrodissolução (% m/m)	Recuperação(%)	Chapa de aquecimento (% m/m)	Recuperação (%)
E1	0,0021 ± 0,0001	100,8	0,0019 ± 0,0001	84,5
R1	-	-	0,0103 ± 0,0006	107
E2	0,0071 ± 0,0001	91,0	0,0074 ± 0,0001	92,3
R2	-	-	0,0133 ± 0,0006	101,3
E3	0,0024 ± 0,0001	89,7	0,0024 ± 0,0001	96,9
R3	-	-	0,016 ± 0,002	103,8
E4	0,0027 ± 0,0001	93,1	0,0029 ± 0,0002	91,7
R4	-	-	0,012 ± 0,002	101,2

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 27 - Resultados encontrados para análise de níquel empregando ICP-MS e comparação entre a eletrodissolução e a digestão em chapa de aquecimento.

Ni	Eletrodissolução (% m/m)	Recuperação(%)	Chapa de aquecimento (% m/m)	Recuperação (%)
E1	0,0103 ± 0,0006	108,9	0,0089 ± 0,0003	77,8
R1	-	-	0,0177 ± 0,0006	98,2
E2	0,0187 ± 0,0006	79,2	0,0207 ± 0,0006	62,6
R2	-	-	0,0098 ± 0,0003	107,9
E3	0,0066 ± 0,0002	81,8	0,0065 ± 0,0001	92,3
R3	-	-	0,0032 ± 0,003	114,0
E4	0,0051 ± 0,0001	88,6	0,0051 ± 0,0001	92,4
R4	-	-	0,014 ± 0,003	103,2

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 28 - Resultados encontrados para análise de cobre empregando ICP-MS e comparação entre a eletrodissolução e a digestão em chapa de aquecimento.

Cu	Eletrodissolução (% m/m)	Recuperação(%)	Chapa de aquecimento (% m/m)	Recuperação (%)
E1	0,0084 ± 0,0001	100,3	0,0154 ± 0,0001	85,9
R1	-	-	0,021 ± 0,001	93,9
E2	0,0047 ± 0,0004	95,0	0,0124 ± 0,0001	87,6
R2	-	-	0,0074 ± 0,0006	94,8
E3	0,0027 ± 0,0001	91,6	0,0043 ± 0,0001	92,3
R3	-	-	0,17 ± 0,02	100,8
E4	0,0027 ± 0,0001	98,4	0,0043 ± 0,0001	89,3
R4	-	-	0,010 ± 0,002	99,9

Fonte: Elaborado pelo autor.

Aplicando o teste t com intervalo de confiança de 95% para comparar os resultados obtidos por eletrodissolução e por chapa de aquecimento para os 4 analitos deste estudo, observa-se que em todos os casos, o t calculado foi menor que o t crítico bilateral (Tabela 28), deste modo, a eletrodissolução pode ser empregada como um tratamento de amostras metálicas alternativo e de baixo custo instrumental para determinação destes 4 analitos em amostras de eletrodo revestido E6013.

Tabela 29 - Dados do teste t para a comparação dos valores de % m/m obtidos por ICP-MS empregando os tratamentos de amostra por eletrodissolução e chapa de aquecimento para o Cr, Co, Ni e Cu.

Teste t - 95% de confiança	
t crítico bilateral = 3,18	t calculado
Cr	1,31
Co	0,68
Ni	0,18
Cu	2,69

Fonte: Elaborado pelo autor.