

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

Bruno Luiz Mendes Fernandes

**Emprego da dissolução eletrolítica no monitoramento eletroquímico imediato de cromo,
níquel e manganês em aços inoxidáveis.**

**Juiz de Fora
2023.**

Bruno Luiz Mendes Fernandes

Emprego da dissolução eletrolítica no monitoramento eletroquímico imediato de cromo, níquel e manganês em aços inoxidáveis.

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

Orientadora: Prof. Dra. Denise Lowinsohn.

**Juiz de Fora
2023**

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.

Emprego da dissolução eletrolítica no monitoramento eletroquímico imediato de cromo, níquel e manganês em aços inoxidáveis. / Bruno Luiz Mendes Fernandes. -- 2023.

145 f.

Orientadora: Denise Lowinsohn

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2023.

1. Dissolução eletrolítica. 2. Aços inoxidáveis. 3. Voltametria. 4. Eletrodo de ouro. 5. Eletrodos impressos em 3D. I. Lowinsohn, Denise, orient. II. Título.

Bruno Luiz Mendes Fernandes

"Emprego da dissolução eletrolítica no monitoramento eletroquímico imediato de cromo, níquel e manganês em aços inoxidáveis."

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

Aprovada em 09 de novembro de 2023.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Denise Lowinsohn – **Orientadora**

Universidade Federal de Juiz de Fora

Prof. Dr. Tiago Almeida Silva

Universidade Federal de Viçosa

Prof. Dr. William Reis de Araujo

Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Eric Marsalha Garcia

Universidade Federal de São João del-Rei

Profa. Dra. Fabiana da Silva Felix

Universidade Federal de Lavras

juiz de Fora, 20/10/2023.



Documento assinado eletronicamente por **Eric Marsalha Garcia, Usuário Externo**, em 09/11/2023, às 18:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Denise Lowinsohn, Professor(a)**, em 09/11/2023, às 18:44, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **William Reis de Araujo, Usuário Externo**, em 09/11/2023, às 18:53, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Tiago Almeida Silva, Usuário Externo**, em 09/11/2023, às 19:07, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Fabiana da Silva Felix, Usuário Externo**, em 13/11/2023, às 06:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **1537086** e o código CRC **7BD5FAA0**.

Dedico este trabalho à minha esposa
Paloma e aos meus pais (em memória).

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela saúde e proteção, por ter guiado meus caminhos durante o curso e, mesmo diante de uma pandemia global, me deu forças para continuar estudando e crescendo.

Agradeço a minha esposa Paloma por toda força e ânimo que me concedeu durante esses anos. Seus cuidados em todos os detalhes foram sem sombras de dúvidas a energia de ativação que precisava para vencer os obstáculos.

Agradeço aos meus pais, de modo específico, pela educação e por me incentivarem a correr atrás de meus sonhos. Agradeço de modo geral às minhas irmãs que foram meus exemplos na ciência e a minha sogra Terezinha que me adotou como filho.

Agradeço a minha orientadora Denise Lowinsohn pelo auxílio e paciência ao longo desses anos. Agradeço também seu incentivo em outras áreas profissionais que me possibilitou experiências e resultados que vão além da pós-graduação.

Agradeço aos meus amigos de pós-graduação do laboratório NUPIS, em especial ao Guilherme, Thalles, Wallace, Cassiano, Raylla e as meninas da iniciação científica Gabriela e Esther. Agradeço também aos professores colaboradores Renato e Maria Auxiliadora. A presença e ajuda de vocês ao longo dessa jornada jamais será esquecida.

Agradeço a empresa Aperam South America por fornecer tão prontamente as amostras de aços inoxidáveis e os valores de referência que foram fundamentais na obtenção dos resultados relatados neste documento.

Agradeço os órgãos de fomento: CAPES, FAPEMIG, CNPq e UFJF pelo auxílio financeiro.

RESUMO

As análises químicas dos aços inoxidáveis são normalmente executadas por técnicas espectrométricas após preparo de amostras usando a digestão ácida. Essa abordagem além de possuir elevado custo operacional, não é considerada ambientalmente amigável, haja vista o excessivo uso de reagentes. Neste contexto, novas abordagens analíticas usando a dissolução eletrolítica com monitoramento eletroquímico imediato de cromo, níquel e manganês em amostras de aços inoxidáveis foram desenvolvidas e aplicadas com sucesso em sete amostras distintas fornecidas pela empresa Aperam. Primeiramente, um eletrodo de ouro não modificado e uma solução composta por HNO_3 $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2O_2 $180,0 \text{ mmol L}^{-1}$ foram usados na dissolução eletrolítica dos aços inoxidáveis e na quantificação de cromo por meio da Voltametria de Varredura Linear (VVL). As otimizações das condições experimentais retornaram um método sensível, com limites de detecção e quantificação (LD e LQ) iguais a $0,08$ e $0,25 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ respectivamente. Além disso, a aplicação de uma carga elétrica igual a 30 mC e densidade de corrente anódica igual a $0,8 \text{ mA cm}^{-2}$ foram as que forneceram maior eficiência de dissolução para as amostras de aço, resultando em um processo repetível, com desvio padrão relativo (DPR) igual a 3% executado em apenas 75 s . De modo análogo, a quantificação dos teores de níquel nos aços inoxidáveis usando a dissolução eletrolítica e a Voltametria de Onda Quadrada com Redissolução Adsorbtiva (VOQRA) foi realizada empregando um novo sensor baseado em um material compósito composto por grafite e dimetilglioxima (80:20% m/m) imobilizado em suportes impressos em 3D (3Ds-MC/DMG). O eletrodo foi devidamente caracterizado e todas as condições voltamétricas foram avaliadas, obtendo-se LD igual a $0,03$ e LQ igual a $0,09 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ em solução de tampão amônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 9$. Devido o caráter alcalino do eletrólito suporte, as dissoluções eletrolíticas dos aços inoxidáveis foram executadas em pequenos reatores descartáveis, onde uma solução de HCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, uma carga elétrica igual a $2,0 \text{ C}$ e densidade de corrente anódica $15,4 \text{ mA cm}^{-2}$ forneceram maiores eficiências e maior repetibilidade (DPR = $3,3\%$). Por fim, um sensor totalmente impresso em 3D usando o termoplástico acrilonitrila butadieno estireno (ABS) como suporte e um filamento condutivo à base de Ácido Polilático (PLA) e grafite (3Ds-PLA/GRA) foi usado na determinação dos teores de manganês nas amostras de aços inoxidáveis por meio da Voltametria de Pulso Diferencial com Redissolução catódica (VPDRC) em solução tampão Britton–Robinson (tampão BR) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$. O sensor foi devidamente caracterizado e as condições voltamétricas otimizadas, conferindo ao método LD e LQ iguais a $0,028$ e $0,084 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ respectivamente. A dissolução eletrolítica foi realizada diretamente na célula

voltamétrica, sendo as condições de maior eficiência iguais a 1,1 C de carga elétrica e 15,4 mA cm⁻² de densidade de corrente anódica, conferindo repetibilidade com DPR de apenas 3,3%. De modo geral, os teores de cromo, níquel e manganês obtidos para as sete amostras de aços inoxidáveis analisadas são estatisticamente iguais aos valores de referência (95% de confiabilidade), sendo um indicativo da adequada exatidão dos métodos desenvolvidos. Ademais, esses métodos apresentaram-se sustentáveis, podendo ser facilmente implementados nos laboratórios siderúrgicos.

Palavras-chave: Dissolução eletrolítica. Aços inoxidáveis. Voltametria. Eletrodo de Ouro. Eletrodos impressos em 3D.

ABSTRACT

Chemical analysis of the stainless steels is usually carried out using spectrometric techniques after sample preparation using acid digestion. This approach, in addition to having a high cost, is not considered eco-friendly, given the excessive use of reagents. In this context, new analytical approaches using electrolytic dissolution with immediate electrochemical monitoring of chromium, nickel and manganese in stainless steel samples were developed and successfully applied to seven different samples supplied by the Aperam company. Firstly, an unmodified gold electrode and a solution composed of HNO_3 0.6 mol L^{-1} and H_2O_2 $180.0 \text{ mmol L}^{-1}$ were used for the electrolytic dissolution of the stainless steels and the quantification of chromium using Linear Scanning Voltammetry (LSV). Optimizations of the experimental conditions returned a sensitive method, with detection and quantification limits (LoD and LoQ) equal to 0.08 and $0.25 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ respectively. In addition, the application of an electrical charge equal to 30 mC and an anodic current density equal to 0.8 mA cm^{-2} provided the highest dissolution efficiency for the steel samples, resulting in a repeatable process with relative standard deviation (RPD) equal to 3% performed in just 75 s . Similarly, the quantification of nickel content in stainless steels using the electrolytic dissolution and Square Wave Voltammetry with Adsorptive Redissolution (SWVAR) was carried out employing a new sensor based on a composite material made up of graphite and dimethylglyoxime ($80:20 \text{ } \%$ m/m) immobilized on 3D printed supports (3Ds-MC/DMG). The electrode was properly characterized and all the voltammetric conditions were evaluated, obtaining LoD equal to 0.03 and LoQ equal to $0.09 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ in a 0.1 mol L^{-1} ammonium buffer solution, $\text{pH} = 9$. Due to the alkaline nature of the electrolyte support, the electrolytic dissolutions of the stainless steels were carried out in small disposable reactors, where a 0.2 mol L^{-1} HCl solution, an electrical charge equal to 2.0 C and an anodic current density of 15.4 mA cm^{-2} provided higher efficiencies and greater repeatability ($\text{RSD} = 3.3\%$). Finally, a fully 3D-printed sensor using acrylonitrile butadiene styrene thermoplastic (ABS) as a support and a conductive filament based on polylactic acid (PLA) and graphite (3Ds-PLA/GRA) was used to determine the manganese content in stainless steel samples by Differential Pulse Voltammetry with Cathodic Redissolution (DPVCR) in 0.1 mol L^{-1} BR buffer solution, $\text{pH} = 4$. The sensor was properly characterized and the voltammetric conditions were optimized, giving the method LoD and LoQ equal to 0.028 and $0.084 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ respectively. Electrolytic dissolution was carried out directly in the voltammetric cell, with the most efficient conditions equal to 1.1 C of electrical charge and 15.4 mA cm^{-2} of anodic current density, giving repeatability with a RSD of just

3.3%. In general, the chromium, nickel and manganese contents obtained for the seven stainless steel samples analyzed are statistically equal to the reference values (95% reliability), indicating the adequate accuracy of the methods developed. Furthermore, these methods proved to be sustainable and could easily be implemented in steelmaking laboratories.

Keywords: Electrolytic dissolution. Stainless steels. Voltammetry. Gold electrode. 3D printed electrodes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Detalhes de um conversor Bessemer, usado na produção de aços.	29
Figura 2 - Principais reações envolvidas na obtenção do aço por meio da redução do minério de ferro com coque em alto-forno seguida da descarbonização a oxigênio.	30
Figura 3 - Mecanismos de oxidação para os aços inoxidáveis e aços carbono.	32
Figura 4 - Microestrutura típica de um aço duplex obtido por microscopia eletrônica de varredura.	35
Figura 5 - Esquema do processo empregado na dissolução eletrolítica.	40
Figura 6 - Representação de uma célula potenciométrica e a equação de Nernst.	44
Figura 7- Métodos eletroquímicos de análise em suas respectivas classes.	45
Figura 8 - Representação de uma célula voltamétrica.	46
Figura 9 - Varredura de potencial em função do tempo na voltametria cíclica (A) e detalhes de um voltamograma típico de um sistema reversível (B).	47
Figura 10 - Aplicação do potencial em função do tempo na voltametria de varredura linear (A) e detalhes de um voltamograma gerado por VVL (B).	48
Figura 11 - (A) Modo de varredura do potencial na VPD e decaimento da corrente capacitiva no tempo. (B) Voltamograma típico obtido por VPD.	49
Figura 12 - (A) Modo de varredura do potencial na VOQ. (B) Voltamograma típica obtida nessa técnica.	50
Figura 13 - Mecanismo de redução do Cr(VI) em um eletrodo de ouro em meio ácido.	51
Figura 14 - Etapas da produção de um objeto em 3D por manufatura aditiva.	56
Figura 15 - Arranjo eletroquímico utilizado no monitoramento imediato de cromo nas amostras de aços inoxidáveis. Neste sistema constituído por 4 eletrodos, temos: eletrodo de trabalho (1), eletrodo de referência (2), eletrodo auxiliar (3), além no anodo/amostra.	63
Figura 16 – (A) Construção do anodo/amostra e modo de seleção da área superficial ativa e (B) relação entre a corrente elétrica e a área ativa que fornece a densidade de corrente.	64
Figura 17 - Suportes de PLA impresso em 3D utilizados na produção dos sensores.	65
Figura 18 Etapas da fabricação do eletrodo 3Ds-MC/DMG para quantificação de Ni(II).	66
Figura 19 - Esquema do reator de baixo custo empregado na dissolução eletrolítica dos aços inoxidáveis visando o monitoramento eletroquímico imediato de Ni(II).	67

- Figura 20 - Etapas da produção do filamento condutivo usado na fabricação dos eletrodos 3Ds-PLA/GRA. 70
- Figura 21 - Etapas da fabricação do eletrodo 3Ds-PLA/GRA para quantificação de Mn(II). . 70
- Figura 22 - Voltamograma obtido por VVL para o eletrólito suporte de HNO₃ 0,3 mol L⁻¹ usando o eletrodo de carbono vítreo (a) e ouro (b), e para soluções contendo Cr(VI) 2,0 μmol L⁻¹ no eletrodo de carbono vítreo (c) e no eletrodo de ouro (d). A velocidade de varredura utilizada foi de 50 mV s⁻¹ e a direção de varredura foi de 1,0 V para 0,5 V..... 73
- Figura 23 - Voltamogramas do eletrólito composto por HNO₃ 0,3 mol L⁻¹ contendo 2,0 μmol L⁻¹ de Cr(VI) obtidos por VVL (a), por VOQ (b) e por VPD (c) empregando o eletrodo de ouro. Condições instrumentais: velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, degrau de potencial de 5 mV, potencial de amplitude de 20 mV, frequência de 25 Hz, tempo de modulação de 0,05 s e direção de varredura de +1,0 V para +0,5 V. 74
- Figura 24 - Voltamogramas obtidos por VVL para HNO₃ 0,3 mol L⁻¹ (a), H₂SO₄ 0,3 mol L⁻¹ (b) e HCl 0,3 mol L⁻¹ (c) e contendo 2,0 μmol L⁻¹ de Cr(VI) em HNO₃ 0,3 mol L⁻¹ (d) e H₂SO₄ 0,3 mol L⁻¹ (e). Em todas as medidas a velocidade de varredura foi de 50 mVs⁻¹ e a direção de varredura foi de +1,0 V para +0,5 V..... 75
- Figura 25 - (A) Voltamogramas obtidos por VVL para soluções contendo 2,0 μmol L⁻¹ de Cr(VI) em eletrólito de HNO₃ 0,1 mol L⁻¹ (a), 0,2 mol L⁻¹ (b), 0,3 mol L⁻¹ (c), 0,4 mol L⁻¹ (d), 0,5 mol L⁻¹ (e), 0,6 mol L⁻¹ (f), 0,7 mol L⁻¹ (g), 0,8 mol L⁻¹ (h) 0,9 mol L⁻¹ (i) e 1,0 mol L⁻¹ (j). (B) Relação entre corrente de pico e a concentração de HNO₃. A velocidade de varredura utilizada em todas as medidas foi de 50 mV s⁻¹ e a direção de varredura foi de +1,0 V para +0,5 V. 76
- Figura 26 - (A) Voltamogramas obtidos por VVL em diferentes velocidades de varredura, sendo: 10 mVs⁻¹ (a), 20 mVs⁻¹ (b), 30 mVs⁻¹ (c), 40 mVs⁻¹(d), 50 mVs⁻¹ (e), 60 mVs⁻¹(f), 70 mVs⁻¹ (g), 80 mVs⁻¹ (h), 90 mVs⁻¹ (i) e 100 mVs⁻¹ (j). (B) relação linear entre a intensidade de corrente de redução para Cr(VI) e a raiz quadrada da velocidade de varredura. A concentração de Cr(VI) em todos os experimentos foi de 2,0 μmol L⁻¹ em HNO₃ 0,6 mol L⁻¹ e a direção de varredura foi de +1,0 V para +0,5 V. 77

- Figura 27 - (A) Voltamogramas do estudo da carga elétrica na dissolução eletrolítica, sendo 5,0 mC (a), 10 mC (b), 15 mC (c), 20 mC (d), 25 mC (e), 30 mC (f), 35 mC (g), 40 mC (h), 45 mC (i) e 50 mC (j). (B) Relação entre a carga elétrica aplicada e a corrente de pico para íons Cr(VI) obtida por VVL usando a amostra de aço inoxidável AISI 420A. Condições: eletrólito suporte de HNO₃ 0,6 mol L⁻¹, velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ e direção de varredura de +1,0 V para +0,5 V. 78
- Figura 28 - Relação entre densidade de corrente de eletrólise e corrente de redução de Cr(VI) obtida por VVL usando a amostra de aço inoxidável AISI 420A. Condições: carga elétrica de 30 mC, eletrólito suporte de HNO₃ 0,6 mol L⁻¹ e velocidade de varredura de varredura de 50 mV s⁻¹. 79
- Figura 29 - (A) Voltamogramas obtidos por VVL usados na construção da curva de calibração externa para o Cr(VI) com concentrações variando de 0,3 a 2,1 μmol L⁻¹. (B) Relação linear entre a corrente de redução de Cr(VI) e os níveis de concentração de Cr(VI) com ajuste linear expresso por $I_p (\mu A) = (1,61 \pm 0,03)[Cr(VI)] (\mu mol L^{-1}) + (0,10 \pm 0,04)$. Condições: eletrólito suporte composto por HNO₃ 0,6 mol L⁻¹, velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ e direção de varredura de +1,0 V para +0,5 V. 80
- Figura 30 - Frações das espécies de Cr(VI) em função do pH para uma solução contendo 0,5 mmol L⁻¹ do analito. 81
- Figura 31 - Mecanismos de oxirredução envolvendo o Cr(VI), Fe(II) e H₂O₂. 81
- Figura 32 - (A) Voltamogramas obtidos por VVL para o eletrólito suporte composto por HNO₃ 0,6 mol L⁻¹ e H₂O₂ 180 mmol L⁻¹ (a), para a amostra de aço inoxidável AISI 420A após eletrólise, usando apenas HNO₃ 0,6 mol L⁻¹ (b) e para a amostra de aço inoxidável AISI 420A após eletrólise usando o eletrólito composto por HNO₃ 0,6 mol L⁻¹ e H₂O₂ 180 mmol L⁻¹ (c). Condições: carga elétrica igual a 30 mC, velocidade de varredura igual a 50 mV s⁻¹ e direção de varredura de +1,0 V para +0,5 V. (B) Relação entre a intensidade da corrente de redução de Cr(VI) e a concentração de H₂O₂ (mmol L⁻¹). 83
- Figura 33 - Voltamogramas do estudo de repetibilidade do método de dissolução eletrolítica do aço inoxidável AISI 420A com monitoramento eletroquímico imediato de Cr(VI) por VVL (réplicas autênticas, n=10). As condições experimentais e instrumentais estão descritas na Tabela 5, com direção de varredura de +1,0 V para +0,5 V. 84
- Figura 34 - Variações na intensidade da corrente de pico para uma solução de Cr(VI) 2,1 μmol L⁻¹ causadas pela presença de diversos íons metálicos nas concentrações de 21,0

$\mu\text{mol L}^{-1}$. As condições experimentais e instrumentais usadas são as detalhadas na Tabela 5. 85

Figura 35 - Voltamogramas das curvas de adição de padrão empregando o método de dissolução eletrolítica com monitoramento imediato de Cr(VI) por VVL para as sete amostras de aço inoxidável. Em todos gráficos, (A) representa os voltamogramas das amostras e (B), (C), (D) e (E) representam os voltamogramas das adições de $25 \mu\text{g L}^{-1}$, $50 \mu\text{g L}^{-1}$, $75 \mu\text{g L}^{-1}$ e $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr(VI) respectivamente. As condições instrumentais e experimentais utilizadas estão descritas na Tabela 4, com direção de varredura de +1,0 V para +0,5 V. 86

Figura 36 - Voltamogramas obtidos por VOQRA para solução tampão amônio pH = 9 usando eletrodo 3Ds-MC/DMG (10% m/m) (a), 3Ds-GRA (b) e no carbono vítreo comercial (c). Voltamogramas após adição de $2,50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Ni(II) usando eletrodo 3Ds-MC/DMG (10% m/m de DMG) (d), 3Ds-GRA (100% m/m de grafite) (e) e eletrodo de carbono vítreo comercial (f). Condições instrumentais: Potencial de acumulação = 0,0V, tempo de acumulação = 60 s, degrau de potencial = 5 mV, potencial de amplitude = 20 mV, frequência = 25 Hz e direção de varredura de -0,8 V para -1,4 V. 88

Figura 37 - Voltamograma obtido por VOQRA para uma solução de Ni(II) $2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão amônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 9 usando o eletrodo 3Ds-MC/DMG (A) e voltamograma de uma solução de Ni(II) $2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão amônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 9 contendo DMG em solução na concentração de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ usando o eletrodo 3Ds-GRA(B). Em ambos os casos, o potencial de acumulação = 0,0V, tempo de acumulação = 60 s, degrau de potencial = 5 mV, potencial de amplitude = 20 mV, frequência = 25 Hz e direção de varredura de -0,6 V para -1,4 V foram utilizados. 89

- Figura 38 - (A) Voltamogramas obtidos por VOQRA para uma solução de Ni(II) $2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão amônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 9) empregando o eletrodo 3Ds-GRA (a), e eletrodos 3Ds-MC/DMG com 5% m/m de DMG (b), 10% m/m de DMG (c), 20% m/m de DMG (d) e 25% m/m de DMG (e). Condições instrumentais: Potencial de acumulação = 0,0V, tempo de acumulação = 60 s, degrau de potencial = 5 mV, potencial de amplitude = 20 mV, frequência = 25 Hz e direção de varredura de -1,0 V para -1,3 V. (B) Curvas de sensibilidade construídas por calibração externa utilizando os eletrodos 3Ds-MC/DMG fabricados contendo DMG em 5% m/m (a), 10% m/m (b), 20% m/m (ciano) e 25% m/m (azul). 90
- Figura 39 - Resultados DRX para o grafite (A), DMG (B) e para a mistura grafite:DMG 80:20% m/m (C). 91
- Figura 40 - Espectro Raman obtido usando o laser 633 nm e potência de 10 mW, com 3 coadições de 20 s e resolução de $9-15 \text{ cm}^{-1}$ para o completo $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ (A), para a superfície do eletrodo 3Ds-GRA (B) e para a superfície do eletrodo 3Ds-MC/DMG após etapa amperométrica de adsorção do complexo (C). 92
- Figura 41 - Imagens obtidas por MEV com ampliação de 7000 vezes para o eletrodo 3Ds-GRA (A), 3Ds-MC/DMG limpo (B) e 3Ds-MC/DMG após etapa de adsorção amperométrica do complexo $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ (C). 94
- Figura 42 – (A) Medidas de EIE usando o sistema redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$ (10 mmol L^{-1} em meio KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$) para os eletrodos 3Ds-MC/DMG (a) e 3Ds-GRA (b). (B) Circuito elétrico equivalente para o sistema usando o eletrodo 3Ds-MC/DMG. 95
- Figura 43 – (A) Amperogramas (n=10) usados no cálculo da área do eletrodo 3Ds-GRA, aplicando um potencial igual a 100 mV e registrando a corrente no tempo de 10 s. (B) voltamogramas cíclicos utilizados no cálculo da área eletroativa dos eletrodos 3Ds-MC/DMG com velocidades de varredura variando de 25 a 300 mV s^{-1} (C). Curva das correntes de pico anódica em função da raiz quadrada das velocidades de varredura, com equação da reta expressa por $I_{\text{pico}} = (7.9 \pm 0.1) \times 10^{-5} v^{1/2} + (3.66 \pm 0.01) \times 10^{-5}$ (D). Curva das correntes de pico catódica em função da raiz quadrada das velocidades de varredura, com equação da reta expressa por $I_{\text{pico}} = - (1.00 \pm 0.01) \times 10^{-4} v^{1/2} - (3.57 \pm 0.01) \times 10^{-5}$. Nos dois casos, uma solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$ (10 mmol L^{-1} em KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$) foi utilizada. 96

- Figura 44 – (A) Avaliação do potencial de deposição do complexo Ni(DMG)₂ na superfície do eletrodo 3Ds-MC/DMG usando tempo de deposição de 60 s. (B) Estudo do tempo de aplicação do potencial de deposição para formação do complexo Ni(DMG)₂ nos eletrodos 3Ds-MC/DMG. (C) Mecanismos das reações envolvidas nas etapas amperométrica e voltamétrica que ocorrem na determinação de Ni(II). Em todas as medidas foram utilizadas uma solução de Ni(II) 2,5 μmol L⁻¹ em tampão amônio 0,1 mol L⁻¹ (pH = 9), degrau de potencial = 5 mV, potencial de amplitude = 20 mV, frequência = 25 Hz e direção de varredura de -0,8 V para -1,4 V..... 98
- Figura 45 - Estudo univariado dos parâmetros instrumentais da VOQRA usando os eletrodos 3Ds-MC/DMG e uma solução de Ni(II) 2,5 μmol L⁻¹ em tampão amônio 0,1 mol L⁻¹ (pH = 9) para determinação da melhor condição para o potencial de amplitude (A), degrau de potencial (B) e frequência (C). Nestes estudos o potencial de deposição e o tempo de deposição usados foram de -0,1V e 90 s respectivamente. 99
- Figura 46 - (A) Voltamogramas obtidos para construção da curva de calibração usando o eletrodo 3Ds-MC/DMG e VOQRA e concentrações de Ni(II) variando de 0,08 a 1,70 μmol L⁻¹ na célula eletroquímica usando os parâmetros descritos na Tabela 8 com direção de varredura de -0,9 V para -1,4 V. (B) Relação linear entre a corrente de pico e a concentração de Ni(II), com equações de reta para a primeira faixa em vermelho expressa por $I_p(\mu A) = (1,107 \pm 0,032) \times 10^{-5} [Ni^{2+}](\mu mol L^{-1}) + (2,050 \pm 0,971) \times 10^{-7}$ e para a segunda faixa em azul com expressão $I_p(\mu A) = (8,413 \pm 0,101) \times 10^{-6} [Ni^{2+}](\mu mol L^{-1}) + (1,313 \pm 0,104) \times 10^{-6}$ 100
- Figura 47 - Variações na intensidade da corrente de pico para uma solução de Ni(II) 0,85 μmol L⁻¹ causadas pela presença de diversos íons metálicos, nitrito, nitrato e ácido úrico nas concentrações de 8,50 μmol L⁻¹. Em todos os casos, as condições experimentais e instrumentais usadas são as detalhadas na Tabela 8. 102
- Figura 48 - Voltamogramas obtidos para o estudo do eletrólito usado no reator descartável para dissolução eletrolítica da amostra AISI 420A com área de 0,65 cm² e aplicação de uma carga elétrica de 2,5C em 1,00 mL de soluções 0,5 mol L⁻¹ de HCl (A), HNO₃ (B) e H₂SO₄ (C). Nestes estudos os parâmetros voltamétricos usados foram os mesmos descritos na Tabela 8, com direção de varredura de -0,9 V para -1,4 V. Nestes estudos, alíquotas de 100 μL foram retiradas do reator para execução das medidas. 104

- Figura 49 - (A) Voltamogramas obtidos para o estudo da concentração do eletrólito usado no reator descartável para dissolução eletrolítica da amostra AISI 420A com área de $0,65 \text{ cm}^2$ e aplicando uma carga elétrica de 2,5C em 1,00 mL de solução de HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (a), $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (b), $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (c), $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ (d), $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ (e), $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ (f) e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (g). (B) Relação entre a concentração de HCl no reator e a corrente de pico para Ni(II). Em todos os casos, os parâmetros voltamétricos usados foram os mesmos descritos na Tabela 8, com direção de varredura de -0,9 V para -1,4 V. Aliquotas de $100 \mu\text{L}$ foram retiradas do reator para execução das medidas. 105
- Figura 50 - (A) Voltamogramas obtidos para o estudo da carga elétrica usado no reator descartável para dissolução eletrolítica da amostra AISI 420A com área de $0,65 \text{ cm}^2$ e eletrólito composto por HCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, sendo a carga igual a 0,5 C (a), 1,0 C (b), 1,5 C (c), 2,0 C (d), 2,5 C (e) e 3,0 C (f). (B) Relação entre a carga elétrica no reator e a corrente de pico para Ni(II). Em todos os casos, os parâmetros voltamétricos usados foram os mesmos descritos na Tabela 8, com direção de varredura de -0,9 V para -1,4 V. Aliquotas de $100 \mu\text{L}$ foram retiradas do reator para execução das medidas. 106
- Figura 51 - (A) Voltamogramas obtidos para o estudo da densidade de corrente usada no reator descartável para dissolução eletrolítica da amostra AISI 420A aplicando uma carga de 2,0 C e usando eletrólito composto por HCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, sendo a densidade de corrente $4,1 \text{ mA cm}^{-2}$ (a), $5,4 \text{ mA cm}^{-2}$ (b), $8,0 \text{ mA cm}^{-2}$ (c), $15,4$ (d), $28,6 \text{ mA cm}^{-2}$ (e). (B) Relação entre a densidade de corrente e sinal analítico para Ni(II). Em todos os casos, os parâmetros voltamétricos usados foram os mesmos descritos na Tabela 8, com direção de varredura de -0,9 V para -1,4 V. Aliquotas de $100 \mu\text{L}$ foram retiradas do reator para execução das medidas. 107
- Figura 52 - Voltamogramas obtidos do estudo de repetibilidade ($n=10$) do processo de dissolução eletrolítica da amostra AISI 420A no reator descartável usando o HCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito, carga elétrica igual a 2,0 C e densidade de corrente igual a $15,4 \text{ mA cm}^{-2}$. Em todos os casos, os parâmetros voltamétricos usados foram os mesmos descritos na Tabela 8, com direção de varredura de -0,9 V para -1,4 V. Aliquotas de $100 \mu\text{L}$ foram retiradas do reator para execução das medidas. 108

- Figura 53 - Voltamogramas das curvas de calibração por adição de padrão obtidas usando o eletrodo 3Ds-MC/DMG e a dissolução eletrolítica com monitoramento eletroquímico imediato de Ni(II) por VOQRA para as sete amostras de aço inoxidável. Em todos gráficos, (A) representa os voltamogramas das amostras e (B), (C), e (D) representam os voltamogramas das adições de $50 \mu\text{g L}^{-1}$, $100 \mu\text{g L}^{-1}$ e $150 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente. Em todos os casos, um eletrólito composto por HCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, carga elétrica de $2,0 \text{ C}$ e densidade de corrente igual a $15,4 \text{ mA cm}^{-2}$ foram usados na dissolução eletrolítica e as demais condições instrumentais e experimentais voltamétricas usadas estão descritas na Tabela 7, sendo a direção de varredura de $-1,0 \text{ V}$ para $-1,4 \text{ V}$ 109
- Figura 54 - Voltamogramas cíclicos para o eletrólito suporte composto por tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 4,0$ (a) e para solução contendo $0,18 \text{ mmol L}^{-1}$ de Mn(II) no mesmo eletrólito (b) usando eletrodo de carbono vítreo (A), eletrodo 3Ds-GRA (B) e eletrodo 3Ds-PLA/GRA (C). Foram usadas nessas medidas uma velocidade de varredura igual a 50 mV s^{-1} e direção de varredura de $-0,5 \text{ V}$ para $+1,5 \text{ V}$ 112
- Figura 55 - Imagens obtidas por MEV com ampliação de 7000 vezes para o eletrodo 3Ds-GRA (A) e 3Ds-PLA/GRA (B). 113
- Figura 56 - (A) Espectro Raman obtido usando o laser 532 nm e potência de 20 mW , com 3 coadições de 20 s e resolução de $9\text{-}15 \text{ cm}^{-1}$ para o PLA. (B) Espectro Raman obtido usando o laser 633 nm e potência de 20 mW , com 3 coadições de 20 s e resolução de $9\text{-}15 \text{ cm}^{-1}$ para a superfície do eletrodo 3Ds-GRA (B) e para a superfície do eletrodo 3Ds-PLA/GRA (C). 114
- Figura 57 – (A) Medidas de EIE usando o sistema redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$ (10 mmol L^{-1} em meio KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$) para o eletrodo 3Ds-GRA (a) e 3Ds-PLA/GRA (b). (B) Circuito elétrico equivalente e parâmetros elétricos do eletrodo 3Ds-PLA/GRA. 115

- Figura 58 - Voltamogramas cíclicos utilizados no cálculo da área eletroativa dos eletrodos 3Ds-PLA/GRA usando uma solução $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$ ($1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$) e com velocidades de varredura na faixa de 10 a 110 mV s^{-1} (A). Curva das correntes de pico anódica em função da raiz quadrada das velocidades de varredura, com equação da reta expressa por $I_{\text{pico}} = (1,86 \pm 0,01) \times 10^{-5} v^{1/2} + (2,78 \pm 0,02) \times 10^{-5}$. (B). Curva das correntes de pico catódica em função da raiz quadrada das velocidades de varredura, com equação da reta expressa por $I_{\text{pico}} = - (1,79 \pm 0,01) \times 10^{-5} v^{1/2} - (1,89 \pm 0,07) \times 10^{-5}$ (C). 116
- Figura 59 - Voltamogramas obtidos por VVL (A), VOQ (B) e VPD (C) para uma solução $0,90 \mu\text{mol L}^{-1}$ de $\text{Mn}(\text{II})$ em eletrólito suporte composto por tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$. Uma velocidade de varredura igual a 50 mV s^{-1} foi usada na VVL. Potencial de amplitude igual a 25 mV (vs Ag/AgCl , $\text{KCl}(\text{sat})$), degrau de potencial igual a 5 mV (vs Ag/AgCl , $\text{KCl}(\text{sat})$), tempo de modulação igual $0,04 \text{ s}$ e frequência de 25 Hz foram usados na VPD e na VOQ. Em todos os casos, um potencial de acúmulo igual a $+1,4 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl , $\text{KCl}(\text{sat})$) foi aplicado por um período de 30 s , sendo o sentido de varredura de $+1,4 \text{ V}$ para $+0,6 \text{ V}$ 117
- Figura 60 - (A) Voltamogramas do estudo do potencial de acúmulo obtidos por VPDR usando o eletrodo 3Ds-PLA/GRA e uma solução de $\text{Mn}(\text{II})$ $0,90 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4$), sendo o potencial de $+1,2 \text{ V}$ representado por (a), $+1,3 \text{ V}$ (b), $+1,4 \text{ V}$ (c), $+1,5 \text{ V}$ (d), $+1,6 \text{ V}$ (e), $+1,7 \text{ V}$ (f) e $+1,8 \text{ V}$ (g). (B) Relação entre a corrente de pico para $\text{Mn}(\text{II})$ e o potencial de deposição. (C) Mecanismos de oxidação/redução propostos para o processo voltamétrico usando o eletrodo 3Ds-PLA/GRA. Em todos os casos, um tempo de acúmulo igual a 30 s foi utilizado, além do potencial de amplitude igual a 25 mV (vs Ag/AgCl , $\text{KCl}(\text{sat})$), degrau de potencial igual a 5 mV (vs Ag/AgCl , $\text{KCl}(\text{sat})$), tempo de modulação igual $0,04 \text{ s}$ e direção de varredura de $+1,4 \text{ V}$ para $+0,6 \text{ V}$ 118

Figura 61 - (A) Voltamogramas do estudo do tempo de acúmulo obtidos por VPDRC usando o eletrodo 3Ds-PLA/GRA e uma solução de Mn(II) $0,90 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 4), sendo $t = 0 \text{ s}$ em (a), $t = 15 \text{ s}$ em (b), $t = 30 \text{ s}$ em (c), $t = 45 \text{ s}$ em (d), $t = 60 \text{ s}$ em (e) e $t = 75 \text{ s}$ em (f). (B) Relação entre a corrente de pico para Mn(II) e o tempo de acúmulo. Em todos os casos, o potencial de acúmulo igual a $+1,6 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl, KCl(sat)) foi utilizado, além do potencial de amplitude igual a 25 mV (vs Ag/AgCl, KCl(sat)), degrau de potencial igual a 5 mV (vs Ag/AgCl, KCl(sat)), tempo de modulação igual $0,04 \text{ s}$ e direção de varredura de $+1,4 \text{ V}$ para $+0,6 \text{ V}$.
 119

Figura 62 - (A) Voltamogramas do estudo do efeito da variação do pH do eletrólito suporte na intensidade de corrente de redução, para tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 4 (a) e para solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo Mn(II) $0,90 \mu\text{mol L}^{-1}$ em pH = 2 (b), pH = 3 (c), pH = 4 (d), pH = 5 (e) e pH = 6 (f). Todas as medidas foram executadas usando os eletrodos 3Ds-PLA/GRA e a VPDRC, além de potencial de deposição igual a $+1,6 \text{ V}$ aplicado por 45 s , potencial de amplitude igual a 25 mV (vs Ag/AgCl, KCl(sat)), degrau de potencial igual a 5 mV (vs Ag/AgCl, KCl(sat)), tempo de modulação igual $0,04 \text{ s}$ e direção de varredura de $+1,4 \text{ V}$ para $+0,6 \text{ V}$. (B) Relação entre o pH e a corrente de pico. (C) Relação linear entre o potencial de redução e o pH do eletrólito. 120

Figura 63 – Relação entre a corrente de pico para uma solução de Mn(II) $0,90 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 4) e o potencial de amplitude (A), o degrau de potencial (B) e o tempo de modulação (C). Em todos os casos, o eletrodo 3Ds-PLA/GRA, a VPDRC, o potencial de deposição igual a $+1,6 \text{ V}$ aplicado por 45 s e direção de varredura de $+1,4 \text{ V}$ para $+0,8 \text{ V}$ foram usados. Enquanto um parâmetro era variado os demais permaneciam constantes. 121

Figura 64 - (A) Voltamogramas obtidos para construção da curva de calibração usando o eletrodo 3Ds-PLA/GRA e VPDR e concentrações de Mn(II) variando de 0,09 a 1,36 $\mu\text{mol L}^{-1}$ na célula eletroquímica. (B) Relação linear entre a corrente de pico e a concentração de Mn(II), com equações de reta para a primeira faixa em vermelho expressa por $I_p(\mu\text{A}) = (5,12 \pm 0,12) \times 10^{-6} [\text{Mn}^{2+}](\mu\text{mol L}^{-1}) + (4,20 \pm 0,43) \times 10^{-7}$ e para a segunda faixa em azul com expressão $I_p(\mu\text{A}) = (7,50 \pm 0,14) \times 10^{-6} [\text{Mn}^{2+}](\mu\text{mol L}^{-1}) + (6,80 \pm 0,83) \times 10^{-7}$. Neste estudo, um potencial de acúmulo igual a +1,6 V (vs Ag/AgCl, KCl(sat)) foi aplicado por 45s, usando um potencial de amplitude igual a 50 mV (vs Ag/AgCl, KCl(sat)), degrau de potencial igual a 7,0 mV (vs Ag/AgCl, KCl(sat)), tempo de modulação igual 0,02s e direção de varredura de +1,4 V para +0,8 V. 122

Figura 65 - Variações na intensidade da corrente de pico para uma solução de Mn(II) 0,90 $\mu\text{mol L}^{-1}$ causadas pela presença de diversos íons metálicos com concentrações iguais a 90,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Nestes estudos, o eletrodo 3Ds-PLA/GRA foi usado e um potencial de acúmulo igual a +1,6 V (vs Ag/AgCl, KCl(sat)) foi aplicado por 45s, usando um potencial de amplitude igual a 50 mV (vs Ag/AgCl, KCl(sat)), degrau de potencial igual a 7,0 mV (vs Ag/AgCl, KCl(sat)) e tempo de modulação igual 0,02s. 123

Figura 66 - Voltamogramas do estudo comparativo entre a dissolução eletrolítica da amostra de aço inoxidável AISI 420A executada no reator descartável contendo soluções 0,5 mol L^{-1} de HNO_3 (b), de HCl (c) e de H_2SO_4 (d) e a dissolução da mesma amostra diretamente na célula voltamétrica (e), além do respectivo branco do tampão BR 0,1 mol L^{-1} , pH = 4 (a). A carga elétrica utilizada em ambos modos de dissolução foi de 0,5 C. Além disso, o eletrodo 3Ds-PLA/GRA foi usado e um potencial de acúmulo igual a +1,6 V (vs Ag/AgCl, KCl(sat)) foi aplicado por 45s, usando um potencial de amplitude igual a 50 mV (vs Ag/AgCl, KCl(sat)), degrau de potencial igual a 7,0 mV (vs Ag/AgCl, KCl(sat)), tempo de modulação igual 0,02 s e direção de varredura de +1,4 V para +0,8 V. 126

- Figura 67 - (A) Voltamogramas do estudo da otimização da carga elétrica usada na dissolução eletrolítica da amostra de aço inoxidável AISI 420A visando o monitoramento eletroquímico de Mn(II) executada diretamente na célula voltamétrica, sendo a carga igual a 0,1 C em (a), 0,3 em (b), 0,5 em (c), 0,7 em (d), 0,9 em (e), 1,1 em (f) e 1,3 em (g). Em todos os casos, o eletrodo 3Ds-PLA/GRA foi usado e um potencial de acúmulo igual a +1,6 V (vs Ag/AgCl, KCl(sat)) foi aplicado por 45s, usando um potencial de amplitude igual a 50 mV (vs Ag/AgCl, KCl(sat)), degrau de potencial igual a 7,0 mV (vs Ag/AgCl, KCl(sat)), tempo de modulação igual 0,02 s e direção de varredura de +1,4 V para +0,8 V. 127
- Figura 68 - (A) Voltamogramas do estudo da otimização da densidade de corrente usada na dissolução eletrolítica da amostra de aço inoxidável AISI 420A visando o monitoramento eletroquímico de Mn(II) executada diretamente na célula voltamétrica, sendo a densidade igual a 4,1 mA cm⁻² em (a), 5,4 mA cm⁻² em (b), 8,0 mA cm⁻² em (c), 15,4 mA cm⁻² em (d) e 28,6 mA cm⁻² em (e). (B) Relação entre densidade de corrente e corrente de pico para Mn(II). Em todos os casos, o eletrodo 3Ds-PLA/GRA foi usado e um potencial de acúmulo igual a +1,6 V (vs Ag/AgCl, KCl(sat)) foi aplicado por 45s, usando um potencial de amplitude igual a 50 mV (vs Ag/AgCl, KCl(sat)), degrau de potencial igual a 7,0 mV (vs Ag/AgCl, KCl(sat)), tempo de modulação igual 0,02s e direção de varredura de +1,4 V para +0,8 V. 128
- Figura 69 - Estudo de repetibilidade (n=10) para o processo de dissolução eletrolítica com monitoramento eletroquímico imediato de Mn(II) na amostra de aço inoxidável AISI 420A. Neste estudo, todas as condições descritas na Tabela 11 foram empregadas, com direção de varredura de +1,4 V para +0,8 V. 129
- Figura 70 - Voltamogramas das curvas de calibração por adição de padrão obtidas usando o eletrodo 3Ds-PLA/GRA e a dissolução eletrolítica com monitoramento eletroquímico imediato de Mn(II) por VOQRC para as sete amostras de aço inoxidável. Em todos gráficos, (A) representa os voltamogramas das amostras e (B), (C), e (D) representam os voltamogramas das adições de 50 µg L⁻¹, 100 µg L⁻¹ e 150 µg L⁻¹ respectivamente. As condições experimentais e voltamétricas usadas foram àquelas detalhadas na Tabela 10, sendo a direção de varredura de +1,4 V para +0,6 V. 131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Diferentes grupos de aço com suas principais características.....	31
Tabela 2 - Teores de Cr, Ni, e Mn nos grupos de aços inoxidáveis, suas principais características e algumas aplicações.....	36
Tabela 3 - Diferentes modos de preparo de amostras utilizando a digestão ácida, reagentes usualmente empregados e tipos de matrizes.....	38
Tabela 4 - Características eletrolíticas e técnicas analíticas usadas na determinação de metais em ligas metálicas por dissolução eletrolítica.....	42
Tabela 5 - Condições otimizadas da dissolução eletrolítica e da VVL para quantificação de Cr(VI) em amostras de aço inoxidável.....	84
Tabela 6 - Teores de cromo nas sete amostras de aço inoxidável obtidos pela dissolução eletrolítica com monitoramento imediato de Cr(VI) por VVL e seus respectivos valores de referência (n = 3).....	87
Tabela 7 - Atribuições estruturais das principais bandas espectrais da DMG obtida por Espectroscopia Raman.....	93
Tabela 8 - Compilado dos resultados obtidos no desenvolvimento do eletrodo 3Ds-MC/DMG e do método voltamétrico para determinação de Ni(II) por VOQRA.....	99
Tabela 9 - Teores de níquel nas sete amostras de aço inoxidável obtidos pela dissolução eletrolítica com monitoramento imediato de Ni(II) por VOQRA usando o eletrodo 3Ds-MC/DMG e seus respectivos valores de referência (n = 3). Estudo de recuperação pela adição d - Teores de níquel nas sete amostras de aço inoxidável obtidos pela dissolução eletrolítica com monitoramento imediato de Ni(II) por VOQRA usando o eletrodo 3Ds-MC/DMG e seus respectivos valores de referência (n = 3). Estudo de recuperação pela adição de soluções padrão de Ni(II) nas concentrações de 900, 1800 e 2700 $\mu\text{g L}^{-1}$ no reator descartável antes de executar e eletrólise na amostras AISI 420A.....	110
Tabela 10 - Resultados obtidos para a determinação de Ni(II) por VOQRA usando o eletrodo 3Ds-MC/DMG e por F AAS em amostras de água de torneira e urina sintética e seus respectivos valores de recuperação (n = 3).....	111
Tabela 11 - Resultados das condições do sensor, dos parâmetros da VPDRC e da dissolução eletrolítica desenvolvidos visando o monitoramento eletroquímico imediato de manganês em amostras de aços inoxidáveis.....	129

Tabela 12 - Teores de manganês nas sete amostras de aço inoxidável obtidos pela dissolução eletrolítica com monitoramento imediato de Mn(II) por VOQRC usando o eletrodo 3Ds-PLA/GRA e seus respectivos valores de referência (n = 3). 132

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	28
1.1	OBTENÇÃO DOS AÇOS E SUA IMPORTÂNCIA ECONÔMICA.....	28
1.2	OS AÇOS INOXIDÁVEIS.....	31
1.2.1	Classificação dos aços inoxidáveis.....	33
1.3	METODOLOGIAS ANALÍTICAS USADAS NAS ANÁLISES DE LIGAS METÁLICAS.....	36
1.3.1	Preparo das amostras de aço por digestão ácida.....	37
1.3.2	Preparo de amostras de aços inoxidáveis empregando a dissolução eletrolítica.....	39
1.4	TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS DE ANÁLISE.....	43
1.4.1	Técnicas voltamétricas de análise.....	45
1.4.2	A Voltametria Cíclica e a Voltametria de Varredura Linear.....	46
1.4.3	Técnicas de pulso: A Voltametria de Pulso Diferencial e a Voltametria de Onda Quadrada.....	48
1.5	O CROMO NA TABELA PERIÓDICA E SUA DETERMINAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	50
1.6	O NÍQUEL NA TABELA PERIÓDICA E SUA DETERMINAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	52
1.7	O MANGANÊS NA TABELA PERIÓDICA E SUA DETERMINAÇÃO ELETROQUÍMICA.....	54
1.8	APLICAÇÃO DOS ELETRODOS IMPRESSOS EM 3D NAS MEDIDAS ELETROQUÍMICAS.....	56
2	OBJETIVOS.....	59
2.1	OBJETIVO PRINCIPAL.....	59
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	59
3	METODOLOGIA.....	60
3.1	AQUISIÇÃO DAS AMOSTRAS E REAGENTES.....	60
3.2	INSTRUMENTAÇÃO.....	61
3.3	METODOLOGIAS ANALÍTICAS UTILIZADAS NO MONITORAMENTO IMEDIATO DE CROMO EM AMOSTRAS DE AÇOS INOXIDÁVEIS.....	62
3.3.1	Avaliação dos parâmetros instrumentais para quantificação de Cr(VI).....	62
3.3.2	Avaliação das condições da dissolução eletrolítica.....	62

3.3.3	Estudo de interferência e análise das amostras visando o monitoramento eletroquímico imediato de cromo	64
3.4	METODOLOGIAS ANALÍTICAS UTILIZADAS NO MONITORAMENTO IMEDIATO DE NÍQUEL EM AMOSTRAS DE AÇOS INOXIDÁVEIS.....	64
3.4.1	Impressão 3D dos suportes e fabricação do sensor 3Ds-MC/DMG	64
3.4.2	Caracterização morfológica, e eletroquímica da superfície do eletrodo 3Ds-MC/DMG	66
3.4.3	Avaliação dos parâmetros instrumentais voltamétricos para quantificação de Ni(II) e cálculo das figuras de mérito	67
3.4.4	Avaliação das condições da dissolução eletrolítica	67
3.4.5	Estudo de interferência e análise das amostras visando o monitoramento eletroquímico imediato de níquel.	68
3.4.6	Aplicação do método desenvolvido em uma prova de conceito.	69
3.5	METODOLOGIAS ANALÍTICAS UTILIZADAS NO MONITORAMENTO IMEDIATO DE MANGANÊS EM AMOSTRAS DE AÇOS INOXIDÁVEIS.	69
3.5.1	Impressão 3D dos suportes e fabricação do sensor 3Ds-PLA/GRA.....	69
3.5.2	Caracterização morfológica, e eletroquímica da superfície do eletrodo 3Ds-PLA/GRA.....	71
3.5.3	Avaliação dos parâmetros instrumentais voltamétricos para quantificação de Mn(II).....	71
3.5.4	Avaliação das condições da dissolução eletrolítica	72
3.5.5	Estudo de interferência e análise das amostras visando o monitoramento eletroquímico imediato de manganês	72
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	73
4.1	RESULTADOS E DISCUSSÕES DA DISSOLUÇÃO ELETROLÍTICA E DO MONITORAMENTO ELETROQUÍMICO IMEDIATO DE CROMO EM AÇOS INOXIDÁVEIS.....	73
4.1.1	Escolha do eletrodo de trabalho	73
4.1.2	Escolha da técnica eletroquímica	74
4.1.3	Estudo do eletrólito suporte	74
4.1.4	Estudo da velocidade de varredura.....	76
4.1.5	Estudo dos parâmetros da dissolução eletrolítica	77
4.1.6	Avaliação das figuras de mérito: limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)	80

4.1.7	Efeito da adição de H₂O₂	81
4.1.8	Estudo de repetibilidade e interferências.....	83
4.1.9	Análise das amostras de aço inoxidável	85
4.2	RESULTADOS E DISCUSSÕES DA DISSOLUÇÃO ELETROLÍTICA E DO MONITORAMENTO ELETROQUÍMICO IMEDIATO DE NÍQUEL EM AÇOS INOXIDÁVEIS.....	87
4.2.1	Escolha da técnica voltamétrica e do eletrodo de trabalho.....	87
4.2.2	Efeito do aumento da %DMG na produção dos eletrodos 3Ds-MC/DMG	89
4.2.3	Caracterizações morfológicas, estruturais e eletroquímicas dos eletrodos 3Ds-MC/DMG	90
4.2.4	Estudo dos parâmetros de acúmulo do complexo Ni(DMG)₂ no eletrodo 3Ds-MC/DMG	97
4.2.5	Estudo dos parâmetros instrumentais voltamétricos usados na determinação de íons Ni(II).....	98
4.2.6	Avaliação das figuras de mérito: limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)	100
4.2.7	Estudo de interferência e repetibilidade do método desenvolvido	101
4.2.8	Estudo dos parâmetros da dissolução eletrolítica	102
4.2.9	Análise das amostras de aço inoxidável	108
4.2.10	Prova de conceito: Determinação de Ni(II) em amostras de água de torneira e urina sintética	111
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES DA DISSOLUÇÃO ELETROLÍTICA E DO MONITORAMENTO ELETROQUÍMICO IMEDIATO DE MANGANÊS EM AÇOS INOXIDÁVEIS	112
4.3.1	Escolha do eletrodo de trabalho	112
4.3.2	Caracterizações morfológicas, estruturais e eletroquímicas dos eletrodos 3Ds-PLA/GRA.....	113
4.3.3	Escolha da técnica voltamétrica	116
4.3.4	Estudo dos parâmetros de acúmulo de Mn(II) no eletrodo 3Ds-PLA/GRA... 	117
4.3.5	Estudo do efeito da variação do pH e dos parâmetros instrumentais voltamétricos usados na determinação de íons Mn(II).....	119
4.3.6	Avaliação das figuras de mérito: limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).	122
4.3.7	Estudo de interferência e repetibilidade do método desenvolvido	123

4.3.8	Estudo dos parâmetros da dissolução eletrolítica	124
4.3.9	Análise das amostras de aço inoxidável	130
5	CONCLUSÕES	133
5.1	CONCLUSÕES DA DISSOLUÇÃO ELETROLÍTICA E DO MONITORAMENTO ELETROQUÍMICO IMEDIATO DE CROMO EM AÇOS INOXIDÁVEIS	133
5.2	CONCLUSÕES DA DISSOLUÇÃO ELETROLÍTICA E DO MONITORAMENTO ELETROQUÍMICO IMEDIATO DE NÍQUEL EM AÇOS INOXIDÁVEIS	133
5.3	CONCLUSÕES DA DISSOLUÇÃO ELETROLÍTICA E DO MONITORAMENTO ELETROQUÍMICO IMEDIATO DE MANGANÊS EM AÇOS INOXIDÁVEIS	134
5.4	PERSPECTIVAS	135
5.5	CONTRIBUIÇÕES ACADÊMICAS	136
	REFERÊNCIAS	137

1 INTRODUÇÃO

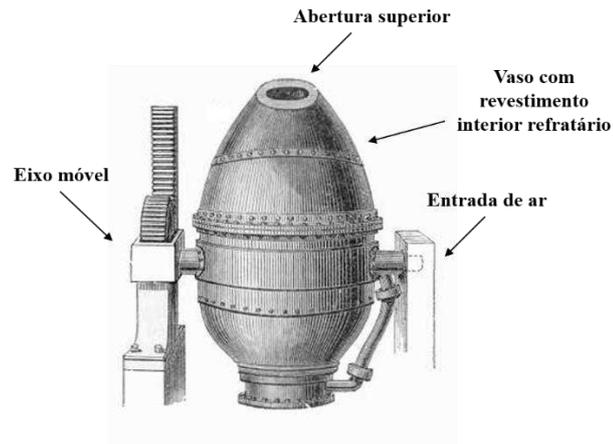
1.1 OBTENÇÃO DOS AÇOS E SUA IMPORTÂNCIA ECONÔMICA

O desenvolvimento de novos materiais e o modo como os humanos interagem com os mesmos datam de períodos primordiais e estão sempre associados à satisfação das necessidades básicas, importando sobrevivência, ou até mesmo extinção de um determinado grupo (NAVARRO, 2006). Neste contexto, a manipulação do ferro e o consequente desenvolvimento de novos materiais ferrosos, dentre eles o aço, surgem na história humana por volta dos anos 1.200 a.C, devido a necessidade de se produzir ferramentas e armas mais baratas e eficientes do que a atual liga de bronze (mistura de cobre e estanho) (MORENO, 2023).

Dentro deste universo, a matéria prima principal para produção do aço é o minério de ferro, que são rochas ricas em magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), dentre outros que são encontradas em abundância na crosta terrestre (BANDEIRA; BANDEIRA, 2023). São dois os principais modos de converter os minérios em aço, o primeiro ocorre em reatores denominados altos-fornos na presença de monóxido de carbono (agente redutor). O segundo processo se dá por meio da redução direta do minério com gases redutores. Dependendo do modo de redução utilizado, dois subprodutos similares podem ser formados, a saber: ferro gusa (primeiro modo) ou ferro esponja (segundo modo). Esses subprodutos são ligas de ferro com alto teor de carbono e de impurezas e que precisam ser refinados para obtenção dos diferentes tipos de aços (NOGUEIRA; MADUREIRA, 2022).

Embora a produção do aço seja conhecida há séculos, sua obtenção em larga escala só foi possível no século XIX, mais precisamente em 1856, graças ao método Bessemer, patenteado pelo engenheiro metalúrgico Henry Bessemer (1813-1898). Conhecido por ser um processo rápido e eficiente, no método Bessemer, o ferro líquido é transportado para um recipiente oval grande e revestido de material refratário, dotado de um orifício por onde ocorre a entrada controlada de ar, responsável pela oxidação do carbono e das outras impurezas (Figura 1). Uma das vantagens desse método, que o torna viável economicamente, é a dispensação do uso de carvão mineral para manter o ferro líquido, uma vez que a própria energia liberada no processo de oxidação é suficiente para manter a temperatura do sistema (GUTHRIE; ISAC, 2022).

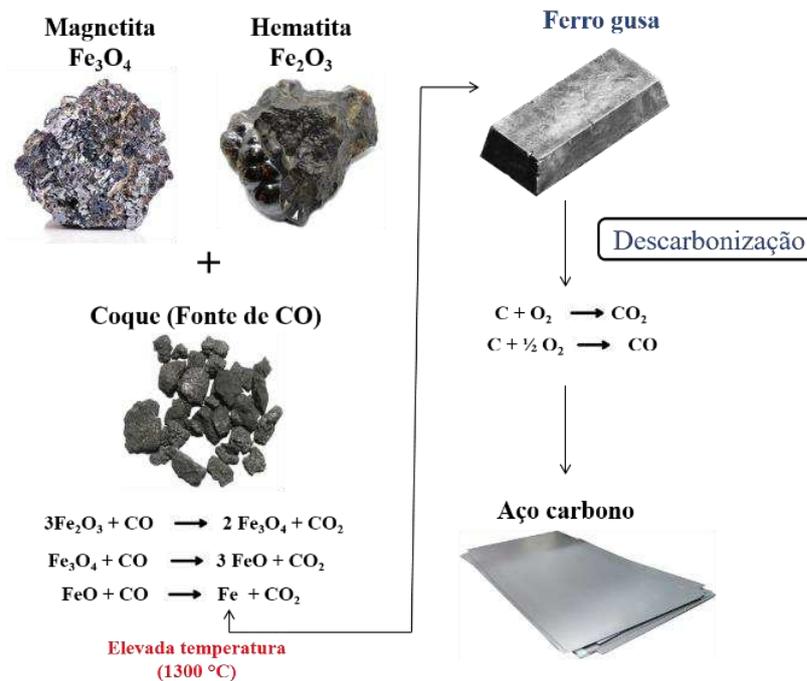
Figura 1 - Detalhes de um conversor Bessemer, usado na produção de aços.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Eventualmente, métodos mais sofisticados surgiram na siderurgia para sanar falhas do modelo anterior, como é o caso do Processo de Linz-Donawitz, atualmente o mais utilizado no Brasil, que ao invés de usar ar atmosférico como agente oxidante, que é uma mistura de diversos gases que podem interferir nas propriedades dos aços, é usado o oxigênio puro, num processo denominado descarbonização. Assim, um jato de O_2 em alta pressão é direcionado para o ferro gusa/esponja fundidos promovendo a oxidação controlada de uma parte do carbono e também das demais impurezas, obtendo-se diferentes ligas com teores variados de carbono (DUARTE, 2019). Um esquema indicando as reações químicas envolvidas na obtenção do aço é apresentado na Figura 2.

Figura 2 - Principais reações envolvidas na obtenção do aço por meio da redução do minério de ferro com coque em alto-forno seguida da descarbonização a oxigênio.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Por conta da relativa abundância de ferro na crosta terrestre, simplificada produção e excelentes propriedades mecânicas como maleabilidade, resistência e condutividade térmica, os aços possuem excelente custo-benefício, estando presentes em todos os ramos da sociedade, indo desde as pequenas lâminas dos bisturis até os grandes satélites artificiais que orbitam a terra. Por trás dessa versatilidade, encontra-se um mercado que gera renda e movimentada a economia em escala global, sendo a China a principal produtora e consumidora de aço, com produção de 150,4 milhões de toneladas do material em 2022. Dentre os maiores produtores mundiais, o Brasil ocupa a nona posição no ranking, produzindo 33,98 milhões de toneladas do material também em 2022 (VIANA, 2023).

Ademais, outra característica marcante dos aços é a possibilidade de inserção de diversos elementos na liga, o que proporciona materiais com diferentes propriedades mecânicas e estruturais que ajudarão a satisfazer as múltiplas aplicações que os mesmos possuem. Devido a vasta variedade de aços existentes, os mesmos foram classificados de acordo com a sua composição química, sendo divididos em seis grandes grupos que estão sintetizados na Tabela 1. As demais informações detalhadas sobre cada grupo dos aços e a nomenclatura usada para distinguir cada material no Brasil podem ser consultadas na norma ABNT NBR 6006.

Tabela 1 - Diferentes grupos de aço com suas principais características.

Grupos dos aços	Teores de aditivos	Propriedade mecânica	Aplicações
Alto carbono	0,50 a 2,11% m/m C	Alta resistência mecânica	Fabricação de maquinários pesados
Médio carbono	0,20 a 0,49% m/m C	Boa temperabilidade	Peças e engrenagens
Baixo carbono	0,05 a 0,20% m/m C	Elevada soldabilidade	Tubulações e parafusos
Baixa liga	Até 5% de elementos aditivos	Resistência e tenacidade	Peças automotivas e placas de engenharia
Média liga	Entre 5% e 12% de elementos aditivos	Moderada resistência a corrosão	Fabricação de moldes e ferramentas
Alta liga	Acima de 12% de elementos aditivos	Elevada resistência a corrosão	Condições ambientais severas

Fonte: Adaptado de SOUZA, 1989.

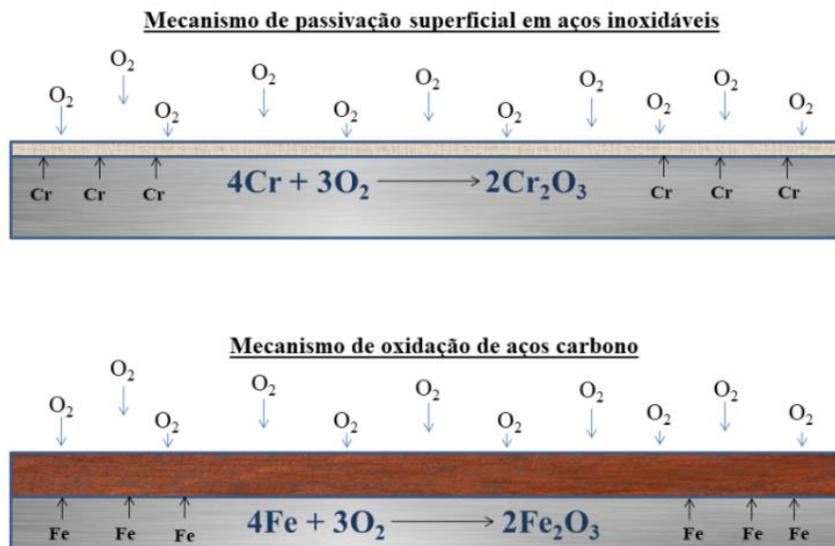
Dentro do grupo denominado alta liga, os mais comuns são os aços inoxidáveis, que possuem elevada resistência a corrosão e são empregados em situações de estresse oxidativo extremo, como por exemplo, em tubulações onde percorrem fluidos ácidos (LEI *et al.*, 2021). Por isso, o conhecimento da composição química desse tipo de material torna-se de elevado interesse econômico e científico.

1.2 OS AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis são oriundos dos estudos realizados na segunda década do século XX, tanto na Inglaterra como na Alemanha. O aço inglês era composto por uma mistura binária de ferro-cromo (Fe-Cr), com cerca de 13% de Cr. Na Alemanha, além de Fe e Cr, os aços inoxidáveis também continham níquel (Ni) (BRANT, 2008). De modo geral, os elementos majoritários que compõem essas ligas são o cromo, níquel, manganês, molibdênio e nitrogênio (ABHIJITH; KUMAR; KALYANSUNDARAM, 2022).

Dentre os elementos de liga presentes nos aços inoxidáveis, o cromo é o mais importante, pois é o principal responsável pela passivação superficial, que consiste na formação de uma finíssima camada de óxido de cromo, tendo espessura de apenas alguns angstroms, que encapa todo o material impedindo a degradação das camadas mais internas do aço pela ação oxidante do meio ambiente (Figura 3).

Figura 3 - Mecanismos de oxidação para os aços inoxidáveis e aços carbono.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Segundo o Instituto Americano de Ferro e Aço, do inglês, *American Iron and Steel Institute* (AISI), os aços resistentes à corrosão devem conter 10,5% ou mais de cromo em sua composição. Na classificação da Instituição de Normas Britânicas, denominada *British Standards Institution* (BSI), o percentual de cromo deve estar acima de 11,5% para ser considerado inoxidável. (PARISER *et al.*, 2018).

O níquel por sua vez, possui papel diferente nos aços inoxidáveis, sendo sua presença responsável pela formação e estabilização da austenita, também chamado de ferro gama (γ), que é uma fase não magnética dos aços e que contribui para uma maior ductibilidade, soldabilidade e resistência a altas temperaturas (LUIZ *et al.*, 2020b).

De modo semelhante ao Ni, o manganês (Mn) também é um elemento conhecido por ser estabilizador do ferro- γ . Sua aplicação em aços inoxidáveis ficou conhecido no período de escassez de níquel, durante a segunda guerra mundial. A presença desse elemento aumenta consideravelmente a solubilização de nitrogênio no ferro fundido, o que contribui significativamente no ganho de resistência mecânica. Esses aços com baixos teores de Ni e

maiores teores de Mn vêm ganhando espaço no mercado de aços devido ao melhor custo-benefício que os mesmos proporcionam (CALDERÓN-HERNÁNDEZ *et al.*, 2015).

Desde o seu surgimento, até hoje, este material vem ganhando cada vez mais destaque, possuindo uma gama de aplicações, tendo elevada importância dentro da indústria petroquímica, onde é empregado como dutos transportadores de derivados do petróleo (LOTO; LOTO, 2019; TAWANCY, 2019). É também usado em usinas nucleares nos diversos tubos de refrigeração (KAMAYA, 2020). Os aços inoxidáveis possuem também alta resistência mecânica, que os tornam adequados na fabricação de maquinários agrícolas, na estruturação de edifícios e também no desenvolvimento de tecnologias aeroespaciais (BIRYUKOV, 2021; PRADEEP *et al.*, 2020; YE *et al.*, 2020).

Sua produção é realizada em fornos elétricos à arco, a partir da fusão do ferro gusa com outras ligas. Em seguida, a mistura fundida é encaminhada para o refino, onde ocorre a descarbonização, que pode ser realizado pelo método de descarburização argônio-oxigênio, do inglês: argon-oxygen decarburization (AOD) ou descarburização vácuo-oxigênio, do inglês: vacuum-oxygen decarburization (VOD) dependendo do tipo de material que se deseja obter (DING, R. *et al.*, 2000).

1.2.1 Classificação dos aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são classificados em cinco grupos distintos cujas propriedades estão intimamente ligadas à composição química. São eles os austeníticos, martensíticos, ferríticos, duplex e endurecidos por precipitação (LO; SHEK; LAI, 2009).

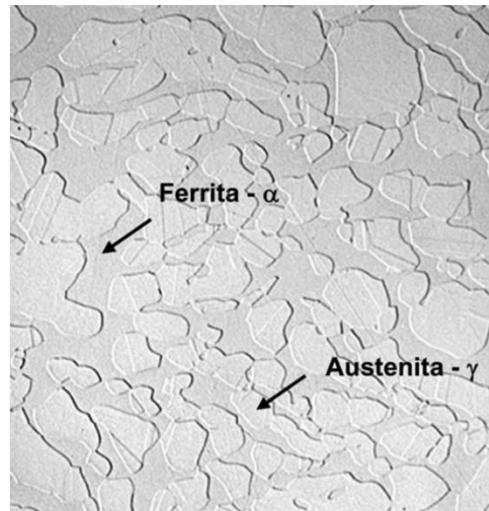
Os aços austeníticos possuem excelente relação entre resistência mecânica e resistência à corrosão, além de serem facilmente conformáveis (KOCH *et al.*, 2002). A principal característica microestrutural dessas ligas é a presença da austenita, que é uma solução de carbono em ferro gama (γ) que é estabilizada na presença de níquel. Possuem estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), não apresentando propriedades magnéticas e não sendo endurecíveis por tratamento térmico. Esses aços são conhecidos como série 300, sendo seus principais consumidores as indústrias química e petroquímica, de alimentos e bebidas, de máquinas e equipamentos. São amplamente usados na usinagem de implantes, instrumentos cirúrgicos, válvulas e hastes de registros, cutelaria, eixos, parafusos, porcas, etc. Outros elementos estabilizadores da austenita podem ser adicionados, como o manganês e o nitrogênio (LUIZ *et al.*, 2020a).

Os aços ferríticos apresentam baixo teor de carbono e alto teor de cromo (11% a 30% m/m), o que proporciona uma excelente resistência a oxidação. Possui em sua estrutura o ferro alfa (α) em arranjo cúbico de corpo centrado (CCC), similar ao ferro puro. São aços mais resistentes a corrosão sob tensão em meios contendo cloretos e atmosferas oxidantes quando comparados aos aços austeníticos (LUIZ *et al.*, 2020a; ZHAO *et al.*, 2022). Nestes aços, também é comum a adição de molibdênio (Mo), pois o mesmo favorece a estabilização dos filmes passivos e aumenta a resistência do material nos processos executados em altas temperaturas (GUIMARÃES *et al.*, 2010).

Os aços martensíticos são semelhantes aos aços carbono por conter teores deste elemento que podem chegar a 1,2% m/m. Possuem uma boa relação entre resistência mecânica e peso, além de moderada resistência à corrosão, uma vez que são encontradas com teores de cromo que podem chegar até a 18% m/m. Sua microestrutura cristalina é tetragonal de corpo centrado (TCC), que é obtida a partir do resfriamento da austenita (ferro- γ) sem adição de níquel. Além disso, esses aços não possuem propriedades magnéticas e podem ser endurecidos por tratamento térmico. As propriedades mecânicas desses aços podem ser melhoradas pela adição de outros elementos, tais como o molibdênio, manganês e o vanádio (ISFAHANY; SAGHAFIAN; BORHANI, 2011; MARIANO *et al.*, 2007; PINEDO, 2004).

Os aços inoxidáveis duplex possuem esse nome por apresentarem propriedades microestruturais bifásicas, possuindo em sua composição Fe-Cr-Ni com baixo teor de carbono. Enquanto o níquel favorece a estabilização do ferro- γ , o que fornece as características austeníticas como boa estampabilidade e ductibilidade, o alto teor de cromo eleva a resistência à corrosão. As características microestruturais bifásicas do aço duplex ficam mais evidentes por intermédio de imagens geradas por microscópio eletrônico de varredura (Figura 4) (FRANCIS; BYRNE, 2021; SENATORE; FINZETTO; PEREA, 2007).

Figura 4 - Microestrutura típica de um aço duplex obtido por microscopia eletrônica de varredura.



Fonte: Adaptado de SENATORE; FINZETTO; PEREA, 2007.

Por fim, os aços inoxidáveis endurecidos por precipitação, possuem como principal característica a elevada resistência mecânica, favorecida pela adição de elementos tais como manganês, cobre, níquel e titânio. O endurecimento por precipitação é um tipo de tratamento térmico que visa à formação por precipitação de uma segunda fase microestrutural que é capaz de conferir à liga diversas propriedades físicas desejadas (CASTELETTI *et al.*, 2010; MARIANO *et al.*, 2007). Um resumo contendo a composição química em termos de teores de Cr, Ni e Mn e também as principais características e aplicações dos cinco grupos dos aços inoxidáveis está disponível na Tabela 2 abaixo.

Tabela 2 - Teores de Cr, Ni, e Mn nos grupos de aços inoxidáveis, suas principais características e algumas aplicações.

Grupos	Composição (%m/m)	Principais características	Aplicações
Martensítico	Cr: 10,0 – 18,0 Ni: 0,0 Mn: 1,0 – 1,5	Moderada resistência à corrosão e alta resistência mecânica	Utensílios domésticos e instrumentos cirúrgicos, facas e serras.
Ferrítico	Cr: 10,5 – 30,0 Ni: 0,0 Mn: 1,0 – 1,5	Elevada resistência à corrosão e boa estampabilidade.	Sistema de exaustão automotiva, painéis e eletrodomésticos.
Austenítico	Cr: 16,0 – 28,0 Ni: 6,0 – 26,0 Mn: 0,0 – 2,0	Boa resistência à corrosão e mecânica. Boa soldabilidade	Tecnologia aeroespacial, implantes ortopédicos e cardiovasculares.
Duplex	Cr: 21,0 – 26,0 Ni: 2,0 – 7,0 Mn: 2,0 – 2,5	Combinação das propriedades ferríticas e austeníticas	Usados em gasodutos, indústrias de papéis e celulose.
Endurecido por precipitação	Cr: 12,0 – 17,0 Ni: 4,0 – 8,0 Mn: 0,0 – 1,0	Elevada resistência mecânica	Extração de gás e óleo, indústria de papéis e celulose.

Fonte: adaptado de MITTAL, 2008.

Uma observação importante que se pode inferir da Tabela 2 é que os teores dos metais variam não só entre os grupos, mas também intergrupo, evidenciando que ter o conhecimento exato dos teores dos metais nas ligas torna-se fundamental para um adequado controle de qualidade da produção dos aços inoxidáveis.

1.3 METODOLOGIAS ANALÍTICAS USADAS NAS ANÁLISES DE LIGAS METÁLICAS

O emprego da química analítica está além da escolha da técnica de análise. Etapas iniciais como amostragem e preparo das amostras são igualmente importantes no processo de obtenção de métodos exatos, precisos e ambientalmente amigáveis.

Embora desejáveis, medições que não requerem a destruição das amostras ainda não são possíveis na maioria dos casos, sendo necessário uma conversão prévia das mesmas para uma condição em que os analitos estejam disponíveis adequadamente para serem detectados e quantificados. Essa conversão apenas será bem-sucedida se houver um conhecimento detalhado acerca da matriz inicial, do analito e das condições químicas e físicas do meio reacional (STEEHLER, 2004).

A quantificação de metais em ligas é reportada majoritariamente empregando as técnicas espectrométricas, como a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP OES), Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS) e Espectrometria de Absorção Atômica (AAS) (BRAAS *et al.*, 2018; SUMITA; KOBAYASHI, 2019). Nessas técnicas, há a necessidade de uma conversão prévia da liga metálica para uma matriz aquosa, visto que a amostra é aspirada para dentro do equipamento para posterior nebulização e detecção (SKOOG *et al.*, 2005).

Outrossim, técnicas voltamétricas, tais como a Voltametria Cíclica (VC), Voltametria de Varredura Linear (VVL), Voltametria de Pulso diferencial (VPD) e Voltametria de Onda Quadrada (VOQ) também são empregadas nas análises elementares de ligas metálicas, incluindo os aços (DE ANDRADE *et al.*, 2001; FERREIRA; DE SOUSA; LOWINSOHN, 2016; LIV; NAKIBOĞLU, 2016). De modo semelhante, os teores dos analitos nas amostras só poderão ser quantificados se os mesmos estiverem disponíveis em meio aquoso. Esta conversão de matriz, normalmente chamada de dissolução, faz parte da etapa de preparo das amostras, e para ligas metálicas, o processo mais comum é por meio da digestão ácida (FERNANDES *et al.*, 2022)

1.3.1 Preparo das amostras de aço por digestão ácida

A digestão ácida é um procedimento de dissolução por via úmida onde ácidos minerais concentrados e outros agentes oxidantes são empregados individualmente ou em conjunto visando a degradação de materiais resistentes, como os aços inoxidáveis. Para potencializar o efeito, o sistema é aquecido, podendo ser realizado em frasco aberto ou fechado, onde haverá a contribuição da pressão. Os principais métodos de digestão ácida, bem como as usuais misturas de reagentes e principais aplicações são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Diferentes modos de preparo de amostras utilizando a digestão ácida, reagentes usualmente empregados e tipos de matrizes.

Técnica de digestão ácidas	Reagentes	Aplicações
Sistemas abertos		
Aquecida convencionalmente (chapa)	HNO ₃ , HCl, HF, H ₂ SO ₄ , HClO ₄	Amostras orgânicas e inorgânicas
Assistida por radiação micro-ondas	HNO ₃ , HCl, HF, H ₂ SO ₄ , HClO ₄ , H ₂ O ₂	Amostras orgânicas e inorgânicas
Sob luz ultravioleta (fotólise)	H ₂ O ₂ , K ₂ S ₂ O ₈ , HNO ₃	Águas e lodos
Assistida por ultrassom	H ₂ O ₂ , HNO ₃	Amostras inorgânicas
Sistemas fechados (pressurizados)		
Aquecida convencionalmente (chapa)	HNO ₃ , HCl, HF, H ₂ O ₂	Amostras orgânicas e inorgânicas
Assistida por radiação micro-ondas	HNO ₃ , HCl, HF, H ₂ O ₂	Amostras orgânicas e inorgânicas
Sistemas em fluxo		
Aquecida convencionalmente (chapa)	HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂ , HCl	Amostras orgânicas e inorgânicas
Assistida por radiação micro-ondas	HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂ , HCl	Amostras orgânicas e inorgânicas
Sob luz ultravioleta (fotólise)	H ₂ O ₂ , K ₂ S ₂ O ₈ , HNO ₃	Águas e lodos
Em fase de vapor		
Aquecida convencionalmente (chapa)	HNO ₃ , HCl, HF, H ₂ O ₂	Amostras orgânicas e inorgânicas
Assistida por radiação micro-ondas	HNO ₃ , HCl, HF, H ₂ O ₂	Amostras orgânicas e inorgânicas

Fonte: Adaptado de MATUSIEWICZ, 2016.

Como exemplos do emprego da digestão ácida na dissolução de aços inoxidáveis, NAKAYAMA & WAGATSUMA, 2020 reportou o uso de uma mistura quaternária contendo ácido nítrico (HNO₃), clorídrico (HCl), fluorídrico (HF) e fosfórico (H₃PO₄) na mesma proporção e em um sistema de digestão assistido por radiação micro-ondas para dissolução de

diversos tipos de aços inoxidáveis visando a quantificação de cromo, manganês, cobalto, níquel, molibdênio e tungstênio por ICP-OES.

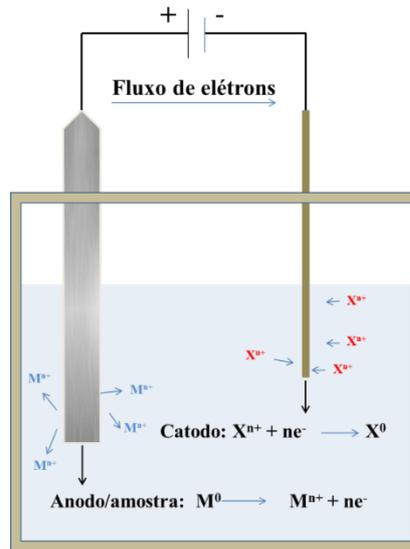
De modo semelhante, ZHANG e colaboradores em 2021 propuseram um modo para digestão de aços usando uma mistura contendo 20 mL de HCl concentrado, 5 mL de HNO₃ concentrado e 5 g de bifluoreto de amônio (NH₄HF₂) em um frasco de teflon em um sistema convencional em chapa de aquecimento, onde foi possível a determinação de neptúnio e plutônio usando ICP-MS. O processo era conduzido a uma temperatura controlada de 200 °C por cerca de 30 minutos.

Embora amplamente difundida na literatura, a dissolução de amostras por digestão ácida possui diversas desvantagens, dentre elas podem ser citadas o excessivo consumo de reagentes, uma vez que há a necessidade do emprego de um ou mais ácidos concentrados para oxidação agressiva, a demanda de um tempo maior para as análises das amostras, visto que esta etapa é responsável por aproximadamente 60% do tempo total, além de ser altamente insalubre para quem o manipula (DE OLIVEIRA, 2003; FERNANDES *et al.*, 2022).

1.3.2 Preparo de amostras de aços inoxidáveis empregando a dissolução eletrolítica

Uma eficiente alternativa que contorna todas as desvantagens presentes na digestão ácida é a dissolução eletrolítica. Fundamentado nas leis da eletrólise, este processo consiste na aplicação de uma corrente elétrica contínua (CC) em uma célula onde a amostra é o ânodo e um eletrodo inerte é o cátodo, imersos em uma solução eletrolítica (GERVASIO *et al.*, 2000). A diferença de potencial gerada entre os eletrodos é suficiente para promover metais da superfície do ânodo para a solução na forma de íons (Figura 5). A dissolução eletrolítica é um processo ecologicamente amigável, pois utiliza elétrons como reagente, pode ser considerado minimamente destrutivo e é tecnicamente simples, pois requer pouco manuseio de soluções e aparatos.

Figura 5 - Esquema do processo empregado na dissolução eletrolítica.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Por se tratar de um processo que dissolve apenas uma pequena quantidade de matéria presente na superfície da amostra, é necessário empregar um modelo baseado nas leis de Faraday para o cálculo da massa dissolvida na eletrólise. Este modelo foi proposto por (DA SILVA, JOSÉ BENTO BORBA; DE SOUZA; GERVASIO, 2000) conforme apresentado na Equação 1.

$$M_S = \frac{1}{100} \frac{[\sum(X_i \times E_{q_i})] \times Q}{F} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde M_S é a massa da amostra de aço inoxidável dissolvida (g); X_i é a porcentagem de metal "i" no aço; E_{q_i} é o peso equivalente do aço (g), que é tomado como uma razão entre o peso atômico dos principais metais da liga e suas respectivas valências; Q é a carga elétrica (C), que é o produto da corrente elétrica (A) pelo tempo (s) e F é a constante de Faraday (96487 C mol^{-1}).

O cálculo exato da massa teórica é baseado em uma eficiência de corrente de 100%. Dentre os fatores que reduzem essa eficiência, destaca-se a evolução de gases nos eletrodos, que, por serem reações secundárias, consomem carga elétrica (DA SILVA, JOSÉ BENTO BORBA; DE SOUZA; GERVASIO, 2000). No entanto, a formação de gases pode ser minimizada com o uso de baixas densidades de corrente e condições controladas de área superficial anódica e composição eletrolítica (ZENG; ZHANG, 2010).

Diversos trabalhos relatam a viabilidade do uso da dissolução eletrolítica, dentre eles, o realizado por Charleton *et al.*, 2007, cujo trabalho visou à determinação dos metais majoritários em amostras de latão, aço inoxidável e ligas de alumínio. Como eletrólito foi utilizado uma solução mista de nitrato de amônio (NH_4NO_3) e cloreto de potássio (KCl) e uma diferença de potencial (DDP) de 9 a 18 V foi aplicada fazendo com que os íons metálicos migrassem para o eletrólito em um tempo inferior a 2 minutos. Os resultados evidenciaram uma relação linear entre a corrente elétrica aplicada, tempo de dissolução e área da amostra com a quantidade de material eletrodissolvido. Além disso, os autores destacaram que a dissolução eletrolítica não favorece a migração de um metal frente a outros presentes nas amostras de aço.

PACKER e colaboradores, 2003 também usaram a dissolução eletrolítica como modo de preparo de amostras de ligas de cobre de alta pureza objetivando a determinação de chumbo. Uma solução $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 foi usado com eletrólito e o tempo de dissolução foi de apenas 4 segundos. Para realizar um estudo comparativo, os autores também dissolveram as amostras pelo método convencional em chapa de aquecimento, onde foi empregada uma solução $7,0 \text{ mols L}^{-1}$ de HNO_3 submetida a uma temperatura de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 5 minutos. Neste contexto, os autores mencionam que não foram observadas diferenças significativas nos teores de chumbo pelos dois métodos de preparo das amostras e destacam as vantagens da dissolução eletrolítica frente a convencional.

BRAAS *et al.*, (2018) descreveram a determinação de alumínio em ligas de aço com alto teor de silício usando a dissolução eletrolítica acoplada com a análise por injeção em fluxo e determinação por ICP OES. Neste estudo foi usado uma mistura de H_2SO_4 : HNO_3 : H_2O (2:5:23) como eletrólito e foram aplicadas faixas de corrente na ordem de 150 a 400 mA. Os autores deram ênfase no ganho de frequência analítica ao empregarem a dissolução eletrolítica cujo tempo passou de 15 para 4 minutos por análise. A seguir, é apresentado um resumo dos resultados e características da dissolução eletrolítica usados em alguns trabalhos que empregam essa abordagem analítica (Tabela 4).

Tabela 4 - Características eletrolíticas e técnicas analíticas usadas na determinação de metais em ligas metálicas por dissolução eletrolítica.

Amostras	Latão, aços e ligas de alumínio	
Eletrólito	NH ₄ NO ₃ e KCl	
Propriedade elétrica	DDP de 9 a 18 V	Charleton <i>et al.</i> , 2007
Tempo de dissolução	2 minutos	
Técnica analítica	AAS	
Amostras	Cobre com alta pureza	
Eletrólito	HNO ₃ (1,5 mol L ⁻¹)	
Propriedade elétrica	Corrente: 2,5 A	Packer <i>et al.</i> , 2003
Tempo de dissolução	4 segundos	
Técnica analítica	ICP-MS	
Amostras	Aços de alto silício	
Eletrólito	H ₂ SO ₄ : HNO ₃ : H ₂ O (2:5:23)	
Propriedade elétrica	Corrente: 150 a 400 mA	Braas <i>et al.</i> , 2018
Tempo de dissolução	4 minutos	
Técnica analítica	ICP OES	
Amostras	Aços carbono	
Eletrólito	HNO ₃ (1,0 mol L ⁻¹) e HCl (0,1 mol L ⁻¹)	Fernandes <i>et al.</i> , 2021
Propriedade elétrica	Corrente: 3A	
Tempo de dissolução	5 minutos	
Técnica analítica	ICP-MS	
Amostras	Aços ferramenta	
Eletrólito	HNO ₃ (1,5 mol L ⁻¹)	
Propriedade elétrica	Corrente: 2,5 A	Gervásio <i>et al.</i> , 2000
Tempo de dissolução	4 segundos	
Técnica analítica	ICP-OES	

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Em suma, a dissolução eletrolítica vem sendo utilizada exclusivamente com detecção por métodos espectrométricos, combinado com análise por injeção em fluxo (FIA). Uma das grandes desvantagens dessas combinações é que técnicas como ICP OES, ICP-MS e AAS possuem alto custo operacional e de manutenção, o que limita sua implementação em

laboratórios de rotina (DE FREITAS *et al.*, 2015). Um segundo caminho, menos custoso, pode ser alcançado pela combinação da dissolução eletrolítica com as técnicas eletroquímicas de análise.

1.4 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS DE ANÁLISE

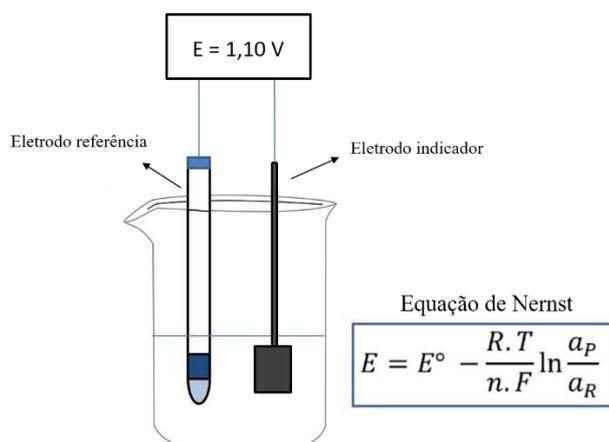
A eletroquímica é o ramo da ciência que investiga as relações entre as reações químicas e a geração ou o consumo de energia elétrica. Por meio destas técnicas, é possível estabelecer diversas relações entre as propriedades elétricas como corrente, potencial, condutividade, resistência e carga elétrica com a concentração de um analito. Uma vez que a aquisição de dados dessas propriedades é relativamente simples, essas técnicas se tornam uma poderosa ferramenta para investigação qualitativa e quantitativa de diferentes espécies de interesse (SOUZA, DJENAINE DE; MACHADO; AVACA, 2003).

As técnicas eletroquímicas são divididas em dois grupos, denominados de métodos interfaciados e métodos não-interfaciados. Enquanto o primeiro trata de processos que ocorrem na superfície do eletrodo, o segundo aborda aqueles que ocorrem no seio da solução (MONTEIRO; DOS SANTOS JÚNIOR; SUSSUCHI, 2020).

Os métodos não-interfaciados abrigam um campo bem menor, sendo a condutometria e a titulação condutométrica seus integrantes. Nestes métodos, a principal informação é a condução da eletricidade que ocorre em soluções iônicas devido à migração dos íons pela aplicação de um campo eletrostático. Observa-se que a condutância de uma solução depende da carga elétrica dos íons bem como de sua mobilidade molar, sendo a condutividade total da solução o somatório das condutâncias de todos os íons presentes no meio. De modo análogo, a titulação condutométrica registra as variações da condutância das soluções ao longo de uma reação química, por meio de uma sequência de medidas realizadas antes e depois do ponto de equivalência, o que permite assinalar o ponto final da titulação ao traçar o perfil condutométrico do sistema (BRETT; BRETT, 1996).

Os métodos interfaciados, por sua vez, englobam a maioria das técnicas eletroquímicas, dividindo-se em dois grupos denominados estáticos e dinâmicos. Nestes grupos, é possível encontrar técnicas como a potenciometria e a titulação potenciométrica (estáticas), que avaliam a diferença de potencial gerada entre dois eletrodos (referência e indicador) em função das concentrações das espécies, por meio da expressão conhecida como equação de Nernst (Figura 6) (MONTEIRO; DOS SANTOS JÚNIOR; SUSSUCHI, 2020).

Figura 6 - Representação de uma célula potenciométrica e a equação de Nernst.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

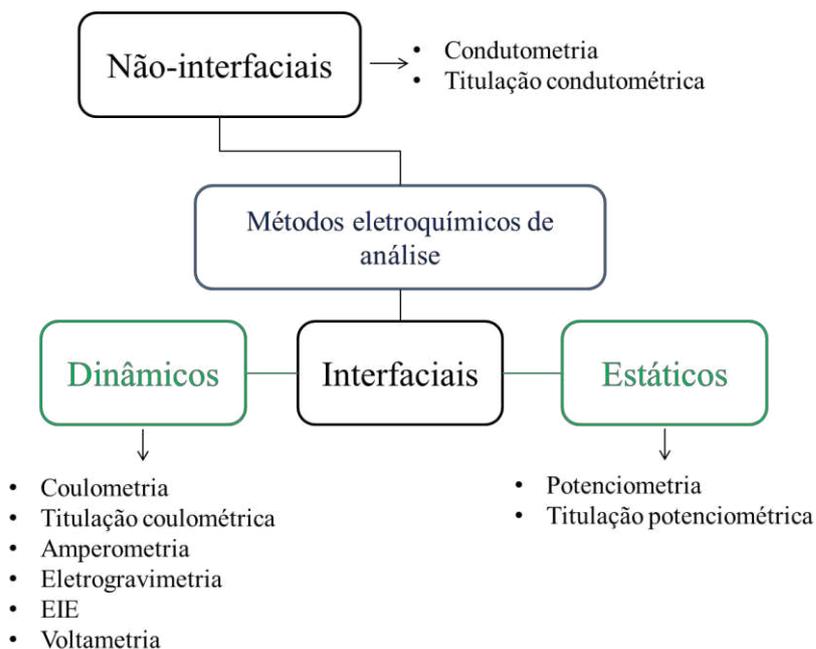
Sendo E o potencial da célula eletroquímica (V), E° o potencial padrão (V), R a constante universal dos gases (8,31 J/mol K), T a temperatura absoluta do sistema (K), n o número de elétrons envolvido no processo, F a constante de Faraday (96487 C mol⁻¹) e a_P e a_R as atividades químicas dos produtos e reagentes respectivamente.

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), considerada uma técnica interfacial de caracterização, é amplamente usada na obtenção de diversas informações elétricas em sistemas eletroquímicos. O método envolve a aplicação de sinais de corrente alternada de pequena amplitude, onde se obtém as medidas de impedância (Z) em função da frequência. Essas medidas podem ser ajustadas a um circuito elétrico equivalente, podendo conter resistores (associados à resistência da solução e a resistência à transferência de carga), capacitores (que representa a capacitância da dupla camada elétrica na interface eletrodo/solução) e indutores (associados às reações de adsorção e dessorção) (RIBEIRO, 2020).

Dentro do grupo de métodos interfaciados dinâmicos, encontra-se ainda a coulometria, que se baseia na medida da quantidade de energia consumida na conversão quantitativa de um analito em outra espécie por meio de reações de oxirredução. Ainda neste grupo, temos a amperometria, que é a medida da intensidade de corrente elétrica em função do tempo, obtida em potencial constante, de reações de transferência de elétrons gerados na superfície do eletrodo. Pode-se citar também a eletrogravimetria, que é a quantificação de um analito por meio da geração de um produto sólido obtido por reações eletródicas, ou seja, anódicas ou catódicas, uma vez que é possível estabelecer uma relação entre a massa do produto e a carga elétrica fornecida através das equações de Faraday (FINAZZI *et al.*, 2016; GONZÁLEZ DE BUITRAGO, 2010; SOBRAL *et al.*, 2009).

Por fim, ainda dentro dos métodos interfaciados dinâmicos, as técnicas denominadas voltamétricas ganham maior destaque devido as suas características de elevada sensibilidade e seletividade, fazendo dessas um caso à parte dentro do campo das eletroanálises. Para uma melhor compreensão do que foi relatado, é apresentado na Figura 7 abaixo um esquema que ilustra as diversas técnicas eletroquímicas e seus respectivos grupos.

Figura 7- Métodos eletroquímicos de análise em suas respectivas classes.

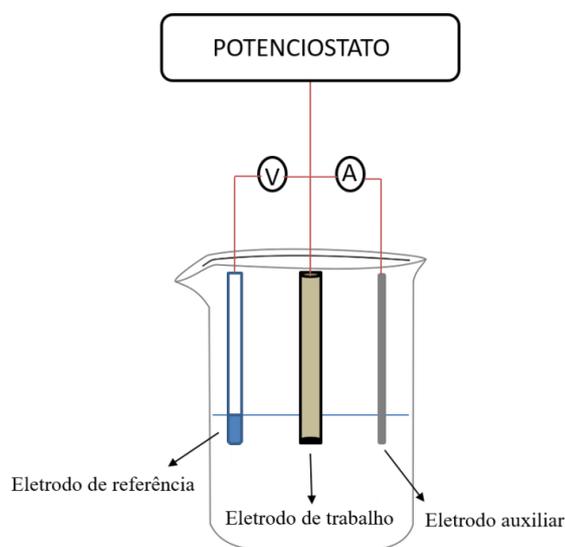


Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

1.4.1 Técnicas voltamétricas de análise

A voltametria é uma técnica eletroquímica em que informações qualitativas e quantitativas de espécies eletroativas são obtidas durante reações de transferência de elétrons em uma célula eletrolítica. O potencial é aplicado entre dois eletrodos (trabalho e referência) em forma de varredura, ou seja, com velocidade constante no tempo. Um terceiro eletrodo (auxiliar) é utilizado para evitar a polarização do eletrodo de referência (Figura 8). Assim, o potencial varrido e a corrente resultante são registrados simultaneamente nas curvas chamadas de voltamogramas (ALEIXO, 2018; JIN; YAN, 2015).

Figura 8 - Representação de uma célula voltamétrica.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Por intermédio dessas técnicas, diversas informações podem ser obtidas, como o potencial de redução ou oxidação de uma espécie, constantes de equilíbrio, constantes de formação de complexos, reversibilidade, transferência de massa, mecanismos de reação, concentração, etc. Esse conjunto de informações torna possível a previsão do comportamento de diversos analitos nas mais diversas matrizes (SOUZA, DJENAINE DE; MACHADO; AVACA, 2003). Existem diversas técnicas voltamétricas, sendo que a Voltametria Cíclica, a Voltametria de Varredura Linear, a Voltametria de Pulso diferencial e a Voltametria de Onda Quadrada ganham destaque na determinação de metais em matrizes semelhantes aos aços inoxidáveis e outras ligas metálicas.

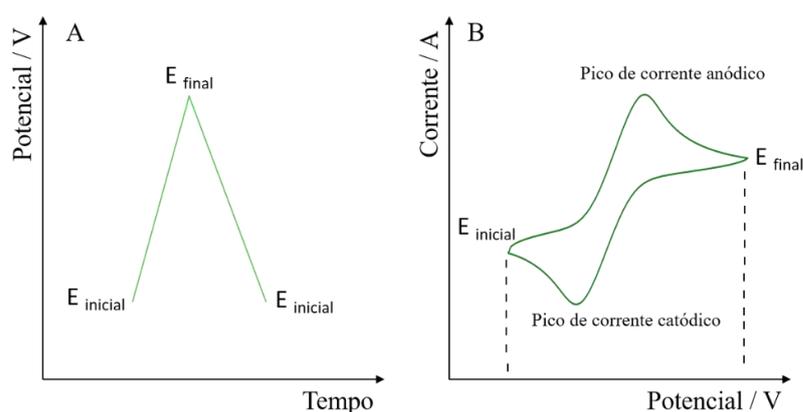
1.4.2 A Voltametria Cíclica e a Voltametria de Varredura Linear

A voltametria cíclica (VC) é a técnica eletroquímica mais empregada no intuito de se obter informações qualitativas sobre um sistema redox. Por meio desta técnica é possível inferir sobre a reversibilidade de um processo, a cinética, o potencial de trabalho, estabilidade das espécies, adsorvidade, além de informações do próprio eletrodo, como a área superficial (PACHECO *et al.*, 2013).

Nessa técnica, a medida inicia-se pela aplicação de um potencial inicial com valor pré-determinado e, em seguida, o potencial é variado gradualmente a uma velocidade constante até um potencial final também pré-definido. Em seguida, o sentido da varredura é invertido e o

potencial retorna ao seu valor inicial (Figura 9A). Durante essa varredura podem ocorrer diferentes processos, sendo o mais importante deles a oxidação ou a redução de espécies eletroativas, que geram picos de corrente catódica ou anódica respectivamente (Figura 9B) (ALEIXO, 2018).

Figura 9 - Varredura de potencial em função do tempo na voltametria cíclica (A) e detalhes de um voltamograma típico de um sistema reversível (B).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A corrente elétrica registrada na VC é influenciada por diversos fatores, como a concentração da espécie eletroativa, a taxa de transferência de elétrons, a área do eletrodo, as características da camada de difusão e velocidade de varredura. Existem diversas expressões que equalizam esses aspectos, sendo a mais comuns delas a equação de Randles-Sevcik (Equação 2) (DE ROOIJ, 2003).

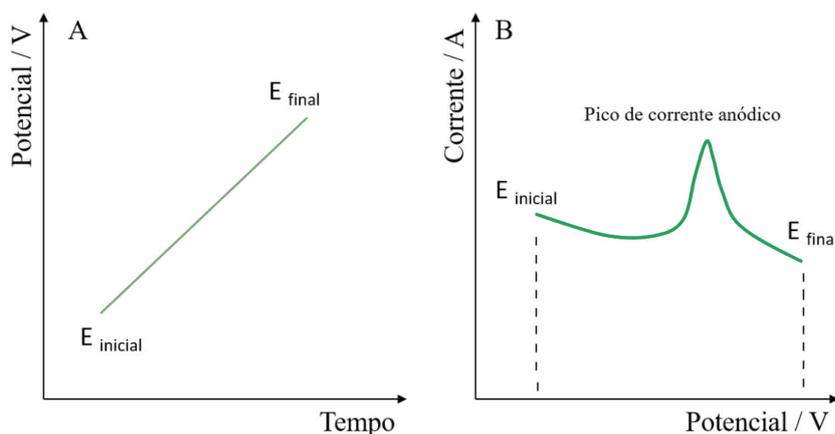
$$I_p = 2,69 \times 10^5 \times n^{\frac{3}{2}} \times A \times D^{\frac{1}{2}} \times V^{\frac{1}{2}} \times C \text{ (Equação 2)}$$

Sendo I_p a corrente de pico, n o número de elétrons envolvidos no sistema redox, A a área superficial eletroativa do eletrodo de trabalho, D o coeficiente de difusão da espécie investigada, V a velocidade de varredura e C a concentração da referida espécie.

De modo semelhante à VC, a Voltametria de Varredura Linear (VVL) é considerada também como uma técnica clássica, onde o potencial é varrido linearmente com o tempo a partir de um potencial inicial pré-definido até um potencial final. A principal diferença entre as duas técnicas se dá pelo fato de que na VVL não há a etapa de retorno, ocorrendo apenas o caminho anódico ou o catódico (Figura 10A), gerando um voltamograma similar a apenas uma etapa

correspondente na VC (Figura 10B) (PACHECO *et al.*, 2013). Portanto, a VVL é comumente aplicada nos casos chamados de não reversíveis, onde ou o processo anódico ou o processo catódico não traria nenhuma informação adicional que justifique o uso da VC.

Figura 10 - Aplicação do potencial em função do tempo na voltametria de varredura linear (A) e detalhes de um voltamograma gerado por VVL (B).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

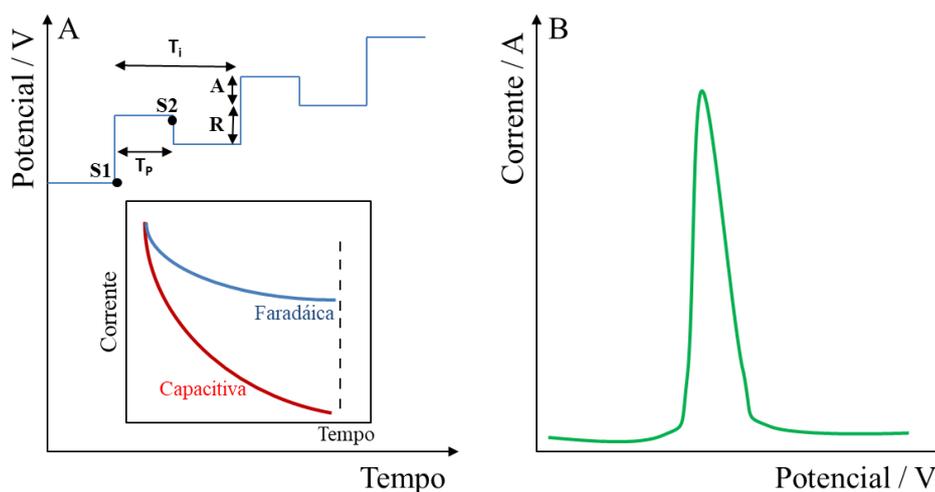
Tanto na VC como na VVL, a corrente é registrada diretamente, de modo que a corrente total medida é um somatório das contribuições da corrente faradáica (gerada no processo redox) quanto da corrente capacitiva, que é uma corrente transiente que ocorre durante a carga e descarga da dupla camada elétrica (indesejável). Esse efeito é responsável por tornar essas técnicas pouco sensíveis, uma vez que a corrente capacitiva pode se sobrepor à faradáica, o que prejudica sua aplicação nos casos em que a concentração do analito está abaixo da ordem de 10^{-6} mol L⁻¹ (ALEIXO, 2018; PACHECO *et al.*, 2013). Em condições como a descrita, é necessário o uso de técnicas voltamétricas mais sofisticadas, denominadas técnicas de pulso.

1.4.3 Técnicas de pulso: A Voltametria de Pulso Diferencial e a Voltametria de Onda Quadrada

O avanço tecnológico e o conseqüente desenvolvimento das técnicas de pulso trouxeram melhorias significativas no modo com as medidas voltamétricas são executadas. Por intermédio dessas melhorias, foi possível discriminar as correntes faradáica e capacitiva e eliminar essa segunda por meio da aplicação de pulsos de potencial. (ALEIXO, 2018).

Na Voltametria de Pulso Diferencial (VPD), a varredura de potencial ocorre por meio de uma rampa de potencial crescente (R) sobreposta a pulsos de potencial com amplitude (A) e tempo (T_p) prefixados que se repetem em intervalos constantes (T_i), conforme demonstrado na Figura 11A. Nesta técnica, a corrente é amostrada duas vezes, uma antes do pulso (S1) e a outra no final do pulso (S2). Esse modo de coleta de dados minimiza a contribuição da corrente capacitiva, visto que a mesma decai mais rapidamente no tempo quando comparada a corrente faradáica (modelo inserido na Figura 11A). Deste modo, a corrente S1 é subtraída da corrente S2, e a diferença obtida é usada para construção do voltamograma cujos picos de corrente possuem formato gaussiano (Figura 11B) (DE ROOIJ, 2003; PACHECO *et al.*, 2013; SOUZA, DJENAINE DE; MACHADO; AVACA, 2003).

Figura 11 - (A) Modo de varredura do potencial na VPD e decaimento da corrente capacitiva no tempo. (B) Voltamograma típico obtido por VPD.

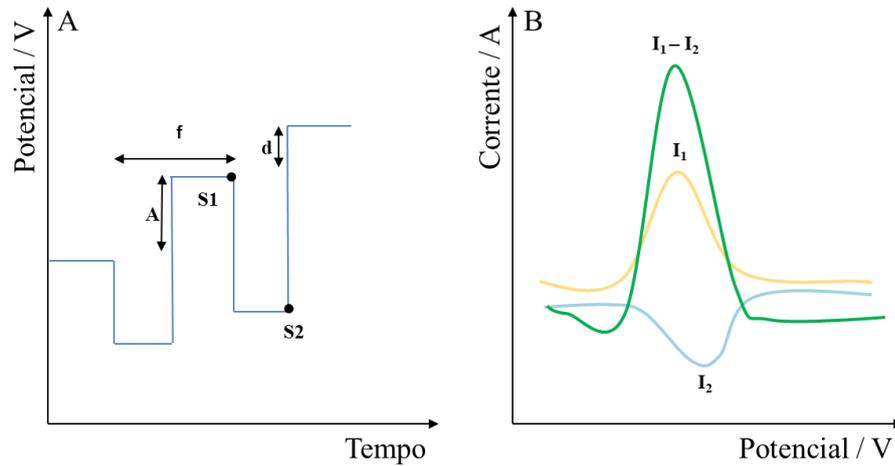


Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A Voltametria de Onda Quadrada (VOQ), similarmente a VPD, também é regida por intermédio da aplicação de pulsos de potencial, entretanto, nesse caso, uma rampa de potencial crescente é sobreposta a uma onda quadrada simétrica de potencial (Figura 12A). Esse arranjo gera pulsos nos sentidos direto e inverso, com amplitude (A) e degrau (d) em frequências (f) pré-definidos. De modo semelhante à VPD, as correntes são amostras duas vezes em cada período de onda, sendo feitas nos finais dos pulsos direto, coincidente ao sentido da varredura (S1) e inverso (S2) que minimizam a contribuição da corrente capacitiva. Assim, a corrente resultante é obtida pela subtração entre a corrente coletada no sentido direto (I_1) pela corrente do sentido inverso (I_2), que em situações de reversibilidade, resultará em maior intensidade de

corrente ($I_1 - I_2$) e maior sensibilidade (Figura 12B) (DE ROOIJ, 2003; PACHECO *et al.*, 2013; SOUZA, DJENAIN DE; MACHADO; AVACA, 2003).

Figura 12 - (A) Modo de varredura do potencial na VOQ. (B) Voltamograma típico obtida nessa técnica.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Tanto na VPD quanto na VOQ, a intensidade da corrente ou a área embaixo da curva são proporcionais a concentração do analito em solução, tornando-as poderosas ferramentas analíticas para quantificação de metais em aços inoxidáveis, tais como o cromo, níquel e manganês, com sensibilidade comparáveis às técnicas espectrométricas (SOUZA, DJENAIN DE; MACHADO; AVACA, 2003).

1.5 O CROMO NA TABELA PERIÓDICA E SUA DETERMINAÇÃO ELETROQUÍMICA.

Considerado o 21º elemento mais abundante crosta terrestre, o cromo (Cr) possui número atômico 24, massa atômica 52 u e está localizado no grupo 6B da tabela periódica, sendo classificado então como um metal de transição. É sólido a temperatura ambiente, possuindo maior empregabilidade na área metalúrgica. Alguns de seus derivados óxidos e cromatos são utilizados como corantes (BARROS, 1991).

O Cr tem vários estados de oxidação possíveis, que vai de 0 a +6. No estado metálico, é inerte em materiais biológicos, não sendo encontrado naturalmente nos solos. O Cr(I) e o Cr(II) são raros e instáveis, sendo facilmente oxidados a Cr(III). O estado tetravalente e o

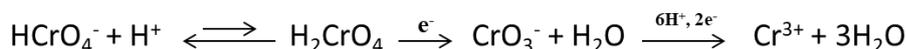
pentavalente não ocorrem naturalmente e representam um importante intermediário redox entre Cr(III) e Cr(VI) que são os estados mais estáveis (LIANG *et al.*, 2021).

O Cr(III) é considerado um micronutriente essencial para organismos vivos, sendo recomendado uma ingestão de aproximadamente 25 mg por dia para adultos. Em contrapartida, o Cr(VI) é altamente tóxico, possuindo atividade carcinogênica. Estudos evidenciam que o mesmo penetra nas paredes celulares, formando espécies reativas de oxigênio com elevado potencial oxidativo, levando à inibição do sistema metaloenzimático. Devido a elevada toxicidade do Cr(VI) para a saúde, a maioria dos trabalhos presentes na literatura é voltada para a quantificação dessa espécie. (GARCIA-MIRANDA FERRARI *et al.*, 2022).

A determinação voltamétrica de cromo é reportada empregando diversos sensores, dentre eles, eletrodos a base de mercúrio, eletrodos a base de bismuto, eletrodos a base de carbono (pasta de grafite, nanotubos de carbono, eletrodos impressos) e eletrodos a base de ouro (JIN; YAN, 2015). Entretanto, as amostras investigadas são, majoritariamente ambientais, como por exemplo, águas de rio ou do mar enriquecidas com o analito. Deste modo, percebe-se que a análises voltamétricas em matrizes mais complexas, como os aços e demais ligas metálicas visando a quantificação desse íon são escassas.

Para a quantificação de Cr(VI) em meio ácido, que é condição fundamental para a realização da dissolução eletrolítica, os eletrodos a base de ouro ganham destaque, pois possibilitam a determinação sensível direta do analito sem a necessidade de modificação superficial do eletrodo e com mecanismo de redução conhecido (Figura 13).

Figura 13 - Mecanismo de redução do Cr(VI) em um eletrodo de ouro em meio ácido.



Fonte: Adaptado de (KACHOOSANGI; COMPTON, 2013).

Há diversos exemplos reportados do uso do eletrodo de ouro na determinação de Cr(VI) em meio ácido. Dentre eles destaca-se o trabalho realizado por KACHOOSANGI e COMPTON, 2013 que desenvolveram um método para quantificação de Cr(VI) em amostras de água de rio utilizando a VVL e um eletrodo de carbono banhado à ouro, sem a necessidade de adicionar agentes complexantes na célula eletrolítica. Neste trabalho, uma solução ácida de HNO₃ (0,3 mol L⁻¹) foi utilizado, obtendo limite de detecção (LD) igual a 84,6 mmol L⁻¹.

Similarmente, BUTTER e colaboradores, 2021 examinaram a conversão de Cr(VI) em Cr(III) em um eletrodo de ouro, visando o desenvolvimento de um processo de remoção de

Cr(III) de meios aquosos pela técnica de ultrafiltração aprimorada por polímero. Como eletrólito suporte foi utilizado o HNO_3 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ contendo alginato de sódio ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$). A técnica empregada foi a VVL, onde obtiveram um LD de $0,020 \text{ mmol L}^{-1}$.

DING, ZHANG-JUN *et al.*, 2023 propuseram um novo sensor baseado na modificação do eletrodo de carbono vítreo com um material nanocompósito à base de ouro e um composto organometálico (UIO-66) para determinação rápida e seletiva de Cr(VI) em amostras de águas naturais. Neste trabalho também foi empregado a VVL e uma solução de HNO_3 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, que resultou em um método com ampla faixa linear de trabalho ($1,92$ a $23,1 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$) e com um LD de $0,22 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$.

Por fim, CHÁVEZ-LARA *et al.*, 2023 discutiram o desenvolvimento de um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de ouro e nanotubos de carbono estabilizados por quitosana para determinação altamente sensível e seletiva de íons Cr(VI) em soluções aquosas. Nesse trabalho, a VPD foi usada como técnica analítica e uma solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi empregado como eletrólito suporte. Convém mencionar que o potencial de redução neste método foi em $+0,33 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl , KCl saturado), livre de interferência do íon cloreto (Cl^-). No mais, o LD obtido para o método foi de $0,13 \text{ nmol L}^{-1}$.

Devido aos exemplos expostos, fica evidente a relação entre a quantificação de Cr(VI) por métodos voltamétricos em eletrólitos ácidos, em especial a VVL usando soluções diluídas de HNO_3 , com o emprego de eletrodos baseados em ouro. Esse arranjo tem potencial aplicabilidade no desenvolvimento de métodos para determinação desse íon em aços inoxidáveis.

1.6 O NÍQUEL NA TABELA PERIÓDICA E SUA DETERMINAÇÃO ELETROQUÍMICA.

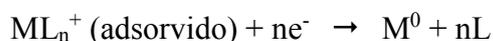
Na posição de número 24 em termos de abundância na crosta terrestre, o níquel (Ni) é um metal de transição localizado no grupo 10B da tabela periódica, possui número atômico igual a 28 e massa atômica igual a $58,7 \text{ u}$. Na forma metálica é branco prateado, dúctil e maleável, possui elevada resistência oxidação pelo ar, água e agentes alcalinos. Os principais compostos de Ni são o óxido de níquel (NiO), hidróxido de níquel (NiOH), sulfato de níquel (Ni_3S_2) e cloreto de níquel (NiCl_2). A sua maior aplicação também é metalúrgica, onde é empregada na fabricação de aços inoxidáveis e diversas outras ligas metálicas (GONZALEZ, 2016).

Os possíveis estados de oxidação para o Ni variam de 0 a +4, sendo o Ni(II) o estado mais comum. Nesta forma, é considerado um nutriente essencial para alguns microrganismos, plantas e espécies animais, atuando como cofator enzimático em vários processos relacionados ao crescimento e desenvolvimento vegetal e desempenha um papel importante nas funções morfológicas e fisiológicas (GENCHI *et al.*, 2020; SONG *et al.*, 2017). No entanto, para os seres humanos, não há reconhecimento de que o níquel tenha alguma função essencial, pelo contrário, em níveis elevados, o níquel pode alterar as atividades metabólicas das plantas, inibindo a atividade enzimática, o transporte fotossintético e a biossíntese da clorofila. Para os seres humanos, o acúmulo pode causar toxicidade aguda, carcinogenicidade e outras doenças (PRUEITT *et al.*, 2020; SREEKANTH *et al.*, 2013).

A determinação voltamétrica de Ni(II) é comumente executada por Voltametria de Redissolução Adsorviva. Neste processo, uma etapa de pré-concentração é feita por amperometria, onde ocorre a adsorção da espécie eletroativa na superfície do eletrodo. No caso de íons iguais ao níquel, essa adsorção é feita através da adição de um agente complexante (L), de acordo com as representações a seguir para um metal arbitrário M^{n+} (ALEIXO, 2018):



A segunda etapa se processa com uma redissolução, através da varredura do potencial para regiões mais catódicas, usando a VOQ ou a VPD, obtendo um voltamograma com sinal característico da corrente de redução do metal complexado, conforme apresentado abaixo:



O agente complexante amplamente usado com o Ni(II) é a dimetilglioxima (DMG), que pode ser adicionado à célula eletrolítica contendo os metais de interesse ou por meio da incorporação do complexante no substrato do eletrodo no processo de fabricação, como o realizado por BALDWIN; CHRISTENSEN; KRYGER, 1986, que fabricou um eletrodo de pasta de grafite contendo 50% em massa de DMG, obtendo um sensor capaz de determinar Ni(II) em concentrações abaixo de $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ e livres de diversos interferentes metálicos.

Semelhantemente, FENDRYCH; PORADA; BAŚ, 2023 reportaram a fabricação e aplicação analítica de um novo sensor baseado em um eletrodo de carbono vítreo modificado

com zeólita, grafite e DMG usado na determinação voltamétrica altamente seletiva de Ni(II) em níveis ultratraços. Como eletrólito suporte, uma solução de tampão amônio (pH = 9) foi utilizada e um LD de 3,1 nmol L⁻¹ foi observado. O método desenvolvido foi validado pela análise de materiais de referência certificados para águas residuais. Sua aplicação prática foi confirmada pela determinação de Ni(II) lixiviado de joias metálicas submersas em suor sintético e em água fervida em panela de aço inoxidável.

SELVOLINI; MARRAZZA (2023) discutiram em seu trabalho o desenvolvimento e a aplicação de uma nova plataforma eletroquímica sustentável baseada na fabricação de eletrodos impressos descartáveis visando a determinação simultânea de níquel e cobalto por Voltametria de Redissolução Adsorbtiva. Neste trabalho, o eletrodo impresso de grafite foi primeiramente modificado *in situ* com solução 10 mg L⁻¹ de bismuto (Bi(III)) e posteriormente *modificado in situ* com DMG. Como eletrólito suporte, o tampão amônio pH = 9 foi utilizado e obteve-se LD iguais a 42,6 e 40,7 nmol L⁻¹ para Ni(II) e Co(II) respectivamente. A aplicabilidade da plataforma desenvolvida foi avaliada através da determinação dos analitos em amostras provenientes de um processo industrial de reciclagem de baterias esgotadas e em amostras de solo.

Pode-se notar por meio destes exemplos, que a determinação de Ni(II) ocorre, de modo geral, em meio alcalino usando solução tampão amônio. Essa condição é desfavorável para a dissolução eletrolítica dos aços inoxidáveis, uma vez que requer o emprego de soluções ácidas. Entretanto, esse contratempo pode ser vencido pelo uso de reatores eletrolíticos, executando essa etapa em meio adequado antes da medida voltamétrica.

1.7 O MANGANÊS NA TABELA PERIÓDICA E SUA DETERMINAÇÃO ELETROQUÍMICA.

Localizado no grupo 7B da tabela periódica, o manganês (Mn), cujo número atômico é 25 e massa atômica é 54,9 u, também é um membro dos metais de transição, sendo o 12º elemento mais abundante na crosta terrestre e o segundo micronutriente mais abundante nos solos tropicais, perdendo apenas para o ferro (SILVA, LUCIANA MARIA DA; BERTI, 2022). Esse elemento possui coloração cinza claro em seu estado fundamental, não sendo encontrado naturalmente deste modo, mas associado a outros elementos, como oxigênio, enxofre e cloro.

Os estados de oxidação observados para o manganês vão de 0 a +7, fazendo com que este elemento possua diversas aplicações, entre elas a fabricação de baterias, vidros, fósforos, fogos de artifício, revestimento de eletrodos, entre outros. Embora versátil, a indústria

siderúrgica continua sendo a principal consumidora de manganês, isso porque suas ligas são utilizadas na fabricação de praticamente todos os tipos de aços e ferros fundidos, graças a sua capacidade de remoção de enxofre (AFONSO, 2019; FARINA *et al.*, 2013; TORRES *et al.*, 2018).

A determinação voltamétrica de Mn(II) pode ser executada de diferentes modos, sendo as principais delas pela utilização de sensores baseados em mercúrio, bismuto, prata, óxido de grafeno, nanotubos de carbono, diamante dopado com boro e pasta de grafite. Dentre as técnicas voltamétricas, as mais usadas são as voltametrias de redissolução adsortiva e as voltametrias de redissolução anódica e catódica (CRAPNELL; BANKS, 2022). Similarmente ao observado com o cromo e o níquel, as principais amostras analisadas são de matrizes aquosas, como águas naturais e chás, mostrando uma clara carência de trabalhos executados em matrizes mais complexas como os aços inoxidáveis.

A título de exemplos da determinação voltamétrica de Mn(II), pode-se citar o trabalho realizado por JOCA; FELIX; ANGNES, 2020 que desenvolveram um método para extração de manganês em amostras de cimentos por digestão ácida assistida por ultrassom seguida da determinação por voltametria de onda quadrada com redissolução catódica (VOQRC). Como sensor e eletrólito suporte, o ouro e uma solução 0,20 mol L⁻¹ de ácido bórico (H₃BO₃) em KCl 0,1 mol L⁻¹ (pH = 6,5) foram utilizados respectivamente. O LD para o método desenvolvido foi de 31 µmol L⁻¹ e os resultados foram estatisticamente semelhantes aos obtidos por espectrometria de absorção atômica em chama.

PEI *et al.*, 2021 propuseram um estudo comparativo entre métodos eletroquímicos para quantificação de Mn(II) em águas de sistema de abastecimento. Foram investigadas a voltametria cíclica, a VOQRC e a EIE. O eletrólito suporte usado foi uma solução de KCl 0,1 mol L⁻¹ e o sensor escolhido foi o de carbono vítreo por ser atóxico e de fácil aquisição. Dentre as técnicas comparadas, a voltametria de redissolução apresentou o menor LD (0,43 µmol L⁻¹) estando abaixo do valor máximo permitido pela legislação (2,18 µmol L⁻¹).

Neste mesmo contexto, KANG e colaboradores, 2017 usaram em seus estudos a voltametria de redissolução catódica e um microeletrodo de platina com filme de estanho para determinação de Mn(II) em amostras de águas superficiais. Neste trabalho foi utilizado solução de tampão acetato 0,2 mol L⁻¹ (pH = 5,5), obtendo LD de 16,3 nmol L⁻¹, tornando o método desenvolvido apto para quantificação desse analito em concentrações ultratraços. As amostras foram analisadas por ICP-MS onde observou-se uma adequada exatidão para o método, sendo que este possui as vantagens de ser econômico, além da possibilidade de portabilidade para análise em campo.

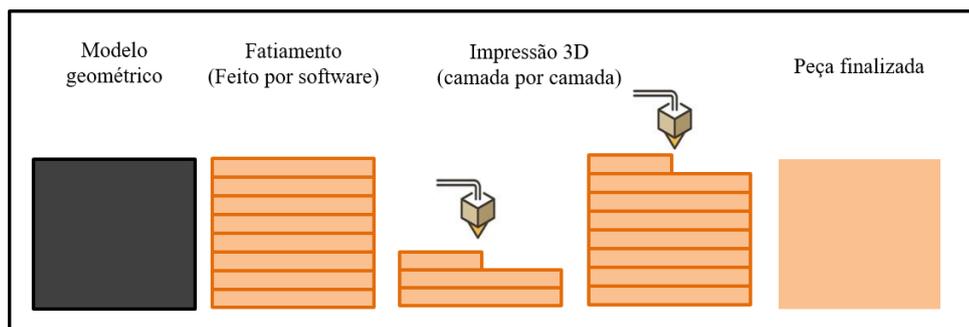
Dentro do contexto das medidas eletroquímicas, uma interessante possibilidade é a de se produzir o próprio sensor, podendo ser feito por diversas plataformas, como por exemplo em papel, em tela, em suportes acrílicos, em tecidos, além dos suportes impressos em 3D. Essas alternativas conduzem ao desenvolvimento de eletrodos descartáveis de baixo custo que vêm ganhando interesse cada vez maior no campo das eletroanálises (LISBOA *et al.*, 2022).

1.8 APLICAÇÃO DOS ELETRODOS IMPRESSOS EM 3D NAS MEDIDAS ELETROQUÍMICAS.

A impressão 3D, considerada como uma das tecnologias mais importantes nessa nova era industrial, vem ganhando destaque cada vez maior nos mais variados campos da ciência. Isso porquê, em seu conjunto, permite imaginar, projetar e fabricar peças de modo rápido e com menores custos (HOSSAIN *et al.*, 2021). De modo geral, a impressão 3D trabalha por meio da manufatura aditiva, que é um processo de deposição de materiais camada por camada até formar o objeto de interesse (CUNICO, 2015). Um esquema da produção de objetos por manufatura aditiva é demonstrado na

Figura 14 abaixo.

Figura 14 - Etapas da produção de um objeto em 3D por manufatura aditiva.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Dos mais diversos materiais utilizados na confecção de peças em impressoras 3D, destacam-se o PLA e o ABS, que são os polímeros termoplásticos mais populares, pois são de fácil aquisição, possuem significativa resistência mecânica e estão disponíveis em diversas cores (MARTINEZ *et al.*, 2019; SANTANA *et al.*, 2018). Esses materiais podem ser utilizados na fabricação e desenvolvimento de novos sensores eletroquímicos descartáveis e de baixo

custo, visto que essa abordagem tem sido o foco atual dos pesquisadores que atuam nessa área. De fato, diversos trabalhos que empregam a manufatura de eletrodos 3D vêm sendo reportados com aplicações cada vez mais relevantes nas áreas ambientais, industriais, farmacêuticas e afins (CUNICO, 2015; LISBOA *et al.*, 2022).

A título de exemplo, SILVA-NETO; DIAS; COLTRO, 2022 descreveram a fabricação usando a impressora 3D de um sistema completo e portátil, composto por uma célula para análise de injeção em batelada e uma plataforma eletroquímica com 8 eletrodos obtidos com diferentes filamentos condutivos à base de carbono. A impressão do sistema completo era realizada em aproximadamente 3,4 horas com um custo de apenas U\$ 1,2 dólares. O sistema totalmente impresso em 3D apresentou desempenho analítico adequado em termos de repetibilidade e reprodutibilidade para quantificação de adrenalina em amostras de urina sintética, além de fornecer elevada frequência analítica (494 ± 13 medidas por hora).

JOÃO e colaboradores, 2022 desenvolveram um sensor impresso em 3D usando um filamento condutivo composto por PLA e negro de carbono (carbon black), usado na determinação eletroquímica de naproxeno (anti-inflamatório). Dois projetos para produção dos eletrodos foram usados, o primeiro usando a manufatura aditiva e o segundo usando uma caneta 3D, sendo que em ambos os casos era necessário apenas um pré tratamento químico dos eletrodos antes do uso. Os autores ressaltam que os sensores impressores apresentaram desempenho semelhante aos convencionais, mostrando que o mesmo é uma alternativa confiável e de baixo custo para aplicações farmacêuticas.

Ademais, SILVA, MARTIN K.L. *et al.*, 2022 propuseram a fabricação de um eletrodo de papel usando moldes de PLA impressos em 3D para a determinação voltamétrica de cloroquina e escitalopram. Neste trabalho, uma tinta condutiva à base de carbono sintetizada pelo próprio grupo de pesquisa era usada como substrato, sendo produzidos 8 eletrodos por lote. Os sensores apresentaram comportamento semelhante aos comerciais e por meio dessa plataforma simples foi possível a determinação dos analitos com LD abaixo de $5,0 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Mediante ao exposto, observa-se que o uso da impressora 3D para a produção de sensores eletroquímicos de baixo custo é uma alternativa interessante que pode ser utilizada na quantificação de metais ligados que são comumente adicionados aos aços inoxidáveis, tais como o cromo, o níquel e o manganês. Além disso, a dedicação de esforços para desenvolver métodos alternativos de preparo de amostras que sejam ambientalmente amigáveis, como é o caso da dissolução eletrolítica, pode resultar em redução de custos no controle de qualidade desses materiais tão essenciais para a economia nacional. Por fim, vale ressaltar que, após minuciosa procura, não foram encontrados trabalhos que associem a dissolução eletrolítica de

aços inoxidáveis com o desenvolvimento de sensores eletroquímicos e as medidas voltamétricas, fazendo deste trabalho um possível pioneiro nesse ramo.

2 OBJETIVOS

Neste trabalho, os objetivos foram divididos em principal e específicos, sendo que o primeiro apresenta uma descrição mais sucinta da meta proposta, ao passo que o segundo é uma enumeração detalhada da mesma.

2.1 OBJETIVO PRINCIPAL

O objetivo principal deste trabalho é o desenvolvimento de métodos de preparo de amostras por dissolução eletrolítica com monitoramento eletroquímico imediato de cromo, níquel e manganês em aços inoxidáveis.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Avaliar os parâmetros instrumentais voltamétricos e da dissolução eletrolítica dos aços inoxidáveis para o monitoramento eletroquímico imediato de Cr(VI) empregando a voltametria de varredura linear (VVL) em um eletrodo de ouro comercial;
- b) Desenvolver e caracterizar um sensor de baixo custo com suporte impresso em 3D e preenchido com um material compósito à base de grafite modificado com dimetilglioxima (DMG) para monitoramento de íons Ni(II) por VOQ com redissolução adsortiva (VOQRA);
- c) Aplicar o sensor desenvolvido e a VOQRA em uma prova de conceito, a saber: determinação do teor de Ni(II) em amostras de água de torneira e de urina sintética;
- d) Desenvolver um reator eletrolítico de baixo custo para execução dos estudos da dissolução eletrolítica das amostras de aço inoxidável e proceder com o monitoramento imediato de Ni(II) nas referidas amostras empregando o sensor e o método voltamétrico;
- e) Desenvolver e caracterizar um sensor de baixo custo com suporte impresso em 3D preenchido com um filamento condutivo de PLA modificado com grafite para monitoramento de íons Mn(II) por VPD com redissolução catódica (VPDRC);
- f) Otimizar as condições da dissolução eletrolítica para o monitoramento imediato de Mn(II) nas amostras de aços inoxidáveis empregando o sensor e o método voltamétrico.

3 METODOLOGIA

Nesta seção, são detalhadas as informações sobre as amostras e reagentes usados, bem como os parâmetros instrumentais de todos os equipamentos utilizados. Além disso, também são discutidas as metodologias analíticas usadas no monitoramento imediato de cromo, níquel e manganês em aços inoxidáveis.

3.1 AQUISIÇÃO DAS AMOSTRAS E REAGENTES

As amostras de aços inoxidáveis AISI 420A, 441C, 398A, 399B, 304C, 304N e 316 foram fornecidas pela empresa Aperam South America com dimensões de 210 x 297 mm e 0,6 mm de espessura. As amostras foram reduzidas para as dimensões de 5 x 30 mm e 0,6 mm de espessura com o auxílio de uma tesoura industrial para recorte de chapa.

A amostra de água de torneira foi coletada nas dependências do Departamento de Química e posteriormente acidificada com solução ultrapura de HNO_3 (1% v/v). A amostra de urina foi preparada de acordo com o protocolo proposto por LAUBE e colaboradores, 2001 usando $1,1 \text{ g L}^{-1}$ de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $2,9 \text{ g L}^{-1}$ de NaCl , $2,2 \text{ g L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , $1,4 \text{ g L}^{-1}$ de KH_2PO_4 , $1,6 \text{ g L}^{-1}$ de KCl , $1,0 \text{ g L}^{-1}$ de NH_4Cl e 25 g L^{-1} de ureia, com valor de pH ajustado para 6,0.

As soluções padrões de Cr(VI), Cr(III), Ni(II), Mn(II), Fe(III), Cd(II), Pb(II), Zn(II), Cu(II), Hg(II) e Bi(III) foram preparadas por diluição dos estoques de 1000 mg L^{-1} adquiridos da SpecSol (São José dos Campos, Brasil). Ácido clorídrico (HCl), ácido nítrico (HNO_3), ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido acético (H_3CCOOH), acetato de sódio (H_3CCOONa), ácido fosfórico (H_3PO_4), hidróxido de amônio (NH_4OH), acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), perclorato de sódio (NaClO_4), ferricianeto de potássio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foram adquiridos da Vetec (Rio de Janeiro, Brasil). Ácido bórico (H_3BO_3), ácido úrico ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$), Cloreto de amônio (NH_4Cl), dimetilglioxima (DMG), nitrato de sódio (NaNO_3) e nitrito de sódio (NaNO_2) foram adquiridos da Synth (São Paulo, Brasil).

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada (Milli-Q Quantum EX), com resistividade igual a $18,0 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ em temperatura ambiente. Todas as vidrarias e materiais utilizados foram descontaminadas em banho de ácido nítrico (10% m/v) por pelo menos 24 horas. Após descontaminação, os mesmos foram secos a temperatura ambiente e armazenados até o momento do uso.

3.2 INSTRUMENTAÇÃO

As verificações de circuito fechado nos eletrodos fabricados foram avaliadas com um multímetro digital ET-1609 (Minipa electronics, Texas, USA). Os suportes utilizados como “corpo” para os eletrodos na determinação de Ni(II) e Mn(II) foram fabricados em uma impressora 3D Core A2VW (GT Max 3D, São Paulo, Brasil). Lixas d’água grão 400 e grão 2000 (Norton, São Paulo, Brasil) foram utilizadas para polimento da superfície dos eletrodos preenchidos com os materiais compósitos.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas usando um microscópio Hitachi modelo TM 3000 com voltagem de aceleração de 15 kV (Tóquio, Japão). Os espectros Raman foram obtidos usando um Microscópio Confocal Raman Horiba, modelo LabRAM HR Evolution (Kyoto, Japão) usando um laser Ar de 633 nm com potência de 10 mW, usando uma resolução de 9 - 15 cm^{-1} . As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Bruker modelo D8 Advance Da Vinci com geometria Bragg-Brentano, tubo de cobre, filtro de Ni e detecção linear LynxEye.

Resultados da prova de conceito do método desenvolvido para o Ni(II) foram obtidos por espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS) Thermo Scientific (modelo Solaar series M5, EUA), com atomizador a ar/acetileno e lâmpada de catodo oco (Photron Lamps, EUA).

A dissolução eletrolítica, as medidas voltamétricas e a impedância eletroquímica foram realizadas em um potenciostato/galvanostato PGSTAT-128N (Metrohm, Herisau, Suíça) conectado a um microcomputador utilizando o software NOVA, versão 2.1.4.

Para execução das medidas voltamétricas, um arranjo de três eletrodos foi utilizado. Eletrodos de ouro, de carbono vítreo, de tinta condutiva de grafite, de material compósito de grafite com DMG ou de filamento condutivo de PLA modificado com grafite fixados em suportes impressos em 3D foram usados como eletrodos de trabalho. Eletrodos de Ag/AgCl, KCl(sat) e de platina foram empregados como referência e auxiliar respectivamente.

Células eletroquímicas com diâmetro de 25 mm e volume de 10 mL foram utilizadas para a eletrólise e para as medidas voltamétricas no monitoramento imediato de Cr(VI) e Mn(II) nas amostras de aços inoxidáveis. Para o monitoramento imediato de Ni(II), ponteiras de plástico com capacidade volumétrica de 100 a 1000 μL foram usadas como reatores eletrolíticos e células com diâmetro de 25 mm e volume de 10 mL foram empregadas nas medidas voltamétricas.

3.3 METODOLOGIAS ANALÍTICAS UTILIZADAS NO MONITORAMENTO IMEDIATO DE CROMO EM AMOSTRAS DE AÇOS INOXIDÁVEIS.

3.3.1 Avaliação dos parâmetros instrumentais para quantificação de Cr(VI)

Diferentes estratégias eletroanalíticas foram avaliadas visando a determinação sensível e seletiva de Cr(VI). Neste sentido, o sinal de redução de Cr(VI) foi investigado no eletrodo de ouro e comparado com o carbono vítreo. A voltametria de varredura linear (VVL), voltametria de pulso diferencial (VPD) e a voltametria de onda quadrada (VOQ) foram comparadas para definir qual dessas técnicas fornece maior intensidade de corrente para a redução do Cr(VI). Em todos os casos, a faixa de potencial avaliada foi de 0,5 V a +1,0 V (versus Ag/AgCl, KCl(sat)).

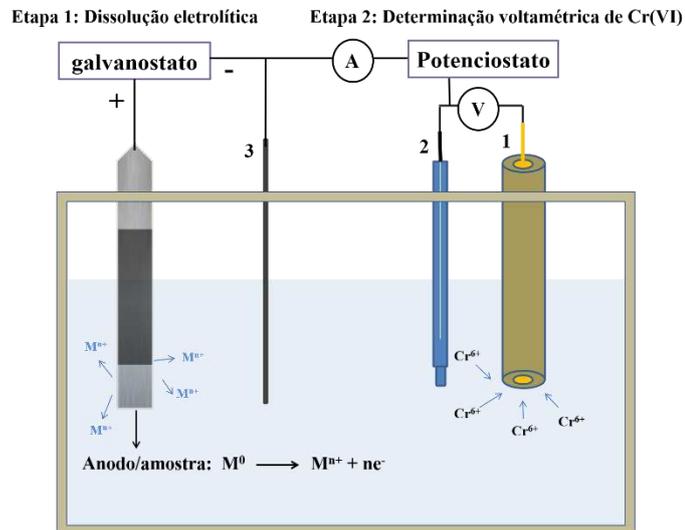
A composição do eletrólito suporte foi investigada utilizando soluções 0,3 mol L⁻¹ de HNO₃, H₂SO₄ e HCl para avaliação do ganho de corrente de redução para Cr(VI) e do processo de eletrólise dos aços inoxidáveis. Em seguida, avaliou-se a intensidade de sinal de redução do Cr(VI) em função da concentração do eletrólito suporte de 0,1 a 1,0 mol L⁻¹. Nestes estudos, a concentração de Cr(VI) nas células eletroquímicas foi constante e igual a 2,0 μmol L⁻¹.

O efeito que a variação da velocidade de varredura da VVL ocasiona na intensidade de sinal de redução do Cr(VI) foi investigada de 10 a 100 mV s⁻¹. Além disso, foi investigado o efeito da adição de soluções de H₂O₂ ao eletrólito suporte antes da etapa de eletrólise. Foram utilizadas soluções aquosas de H₂O₂ com concentrações finais na célula de 44,0, 90,0, 135,0, 180,0, 225,0 e 270,0 mmol L⁻¹. Em todos os estudos, a concentração de Cr(VI) na célula eletroquímica foi de 2,0 μmol L⁻¹.

3.3.2 Avaliação das condições da dissolução eletrolítica

A dissolução eletrolítica das amostras de aço inoxidável foi realizada diretamente em 5,00 ml do eletrólito suporte, utilizando o Potenciostato PGSTAT no modo de carga galvanostática. No arranjo eletroquímico, as amostras foram usadas como ânodo e uma haste de platina como cátodo, semelhante ao apresentado na Figura 15 abaixo. A condição de carga elétrica que foi fornecida para execução da eletrólise foi avaliada de 5,0 a 50,0 mC, para isso, a corrente elétrica foi mantida constante (0,5 mA) e o tempo de eletrólise variou de 10 a 100 s.

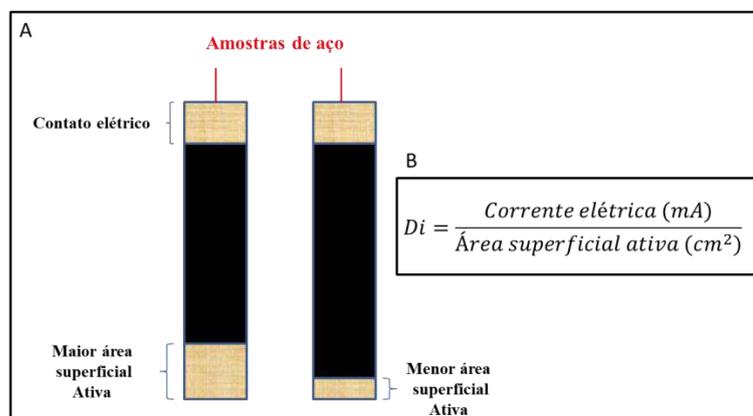
Figura 15 - Arranjo eletroquímico utilizado no monitoramento imediato de cromo nas amostras de aços inoxidáveis. Neste sistema constituído por 4 eletrodos, temos: eletrodo de trabalho (1), eletrodo de referência (2), eletrodo auxiliar (3), além no anodo/amostra.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A eficiência do processo de dissolução eletrolítica foi investigada também pelo monitoramento das densidades de corrente (D_i). Valores de 0,2, 0,3, 0,4, 0,8 e 1,4 $mA\ cm^{-2}$ de D_i foram avaliadas aplicando uma corrente elétrica constante igual a 0,5 mA e variando a área superficial ativa da amostra que está sob a ação da dissolução eletrolítica (Figura 16A), de modo que, quanto menor a área ânodo/amostra, maior a densidade de corrente na eletrólise (Figura 16B). Imediatamente após a eletrólise, foi realizado o monitoramento por VVL para quantificar o nível de Cr(VI) dissolvido no processo.

Figura 16 – (A) Construção do anodo/amostra e modo de seleção da área superficial ativa e (B) relação entre a corrente elétrica e a área ativa que fornece a densidade de corrente.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

3.3.3 Estudo de interferência e análise das amostras visando o monitoramento eletroquímico imediato de cromo

O efeito interferente que a presença de cátions metálicos pode causar no sinal voltamétrico para Cr(VI) foi investigado pela adição dos íons metálicos Cd(II), Pb(II), Fe(III), Zn(II), Cu(II), Ni(II), Bi(II), Co(II), Mn(II) e Mo(VI), todos em concentrações 10 vezes maiores que o de Cr(VI) na célula eletroquímica.

Após a eletrólise, as análises foram realizadas em uma célula eletroquímica contendo 5,00 mL de eletrólito suporte (HNO_3 0,6 mol L⁻¹ + H_2O_2 180 mmol L⁻¹). Sob as condições ótimas instrumentais da VVL, uma curva analítica externa com concentrações na faixa de 0,3 a 2,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Cr(VI) foi construída para avaliação das figuras de mérito do método desenvolvido.

3.4 METODOLOGIAS ANALÍTICAS UTILIZADAS NO MONITORAMENTO IMEDIATO DE NÍQUEL EM AMOSTRAS DE AÇOS INOXIDÁVEIS.

3.4.1 Impressão 3D dos suportes e fabricação do sensor 3Ds-MC/DMG

O material compósito (MC) de grafite com a DMG foi preparado pela mistura dos pós de grafite e do agente complexante, mantendo a massa final da mistura igual a 200 mg. Para formar uma dispersão homogênea, era adicionado a essa mistura 1 mL de acetona P.A. O

solvente adicionado foi seco em estufa, em uma temperatura de 60 °C por aproximadamente 24 horas. Após secagem, adicionou-se à mistura um esmalte comercial (proporção 1:1) para formação da tinta condutiva de grafite.

A fabricação do suporte foi realizada em uma impressora 3D, utilizando o PLA como polímero, nas seguintes dimensões: 35 mm de comprimento com 6 mm de diâmetro, além disso, a cavidade onde o material compósito era imobilizado apresentava 4 mm de profundidade com 3 mm de diâmetro. É apresentado na Figura 17 abaixo o modelo de suporte já impresso e pronto para a etapa de produção.

Figura 17 - Suportes de PLA impresso em 3D utilizados na produção dos sensores.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Com o suporte impresso, a fabricação dos eletrodos 3Ds-MC/DMG se dá conforme a Figura 18. Primeiramente um fio de cobre é inserido no suporte de modo a manter uma continuidade elétrica entre as extremidades do fio, em seguida o material foi imobilizado no suporte de modo a não deixar nenhuma parte sem preenchimento. Após secagem por pelo menos 24 horas em temperatura de 60 °C, uma verificação de circuito fechado foi avaliada com o emprego de um multímetro digital. Uma vez executadas todas essas etapas, as superfícies dos eletrodos foram polidas com lixas d'água grão 400 e 2000 para dar acabamento "vítreo" a superfície.

Figura 18 Etapas da fabricação do eletrodo 3Ds-MC/DMG para quantificação de Ni(II).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

3.4.2 Caracterização morfológica, e eletroquímica da superfície do eletrodo 3Ds-MC/DMG

A fim de obter informações mais detalhadas e um melhor conhecimento acerca do eletrodo 3Ds-MC/DMG proposto, uma série de caracterizações foram executadas. Primeiramente, o mesmo foi avaliado por microscopia eletrônica de varredura, onde foi investigado a morfologia do eletrodo nas condições de ausência e presença de DMG no material composto e após a etapa de acúmulo amperométrico dos complexos no sensor. Neste mesmo sentido, as mesmas condições foram também avaliadas por Espectroscopia Raman e por Difração de raios X dos pós do material composto.

Dentro das caracterizações eletroquímicas, a área superficial eletroativa dos eletrodos foram determinadas utilizando a Voltametria Cíclica e uma solução de ferricianeto de potássio ($K_3[Fe(CN)_6]$) $10,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução de KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Neste contexto, um estudo de resistência a transferência de carga no eletrodo 3Ds-MC/DMG foi investigado por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) usando a mesma solução de ferricianeto de potássio no potencial aplicado de $+0,2 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl, KCl(sat)), com uma faixa de frequência de 100 kHz a 0,1 Hz e amplitude de sinal de 10 mV e 10 pontos de dados por frequência.

3.4.3 Avaliação dos parâmetros instrumentais voltamétricos para quantificação de Ni(II) e cálculo das figuras de mérito

O sinal característico da redução do Ni(II) no eletrodo fabricado foi comparado com o eletrodo comercial de carbono vítreo utilizando a VOQRA. Diversas proporções de grafite em pó + DMG foram investigadas para fornecer a melhor condição de sensibilidade. Neste sentido, as massas de grafite e DMG foram variadas para se ter 0, 5, 10, 15, 20 e 25% em massa de DMG na pasta de grafite. O estudo foi realizado pela construção de curvas de calibração externa de Ni(II) na faixa de 0,8 a 4,3 $\mu\text{mol L}^{-1}$. As condições instrumentais empregadas nestes estudos foram: potencial de acumulação = 0,0V, tempo de acumulação = 60 s, degrau de potencial = 5 mV, potencial de amplitude = 20 mV e frequência = 25 Hz.

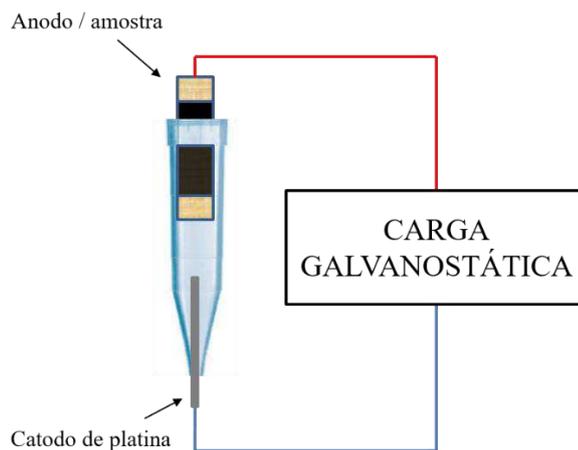
Posteriormente, todos os parâmetros da VOQRA foram avaliados para proporcionar um método voltamétrico mais sensível para quantificação de Ni(II). Neste sentido, foram investigados o potencial de deposição de -0,1 a 0,2 V (vs Ag/AgCl KCl(sat)), o tempo de deposição de 0 a 150 s, o potencial de amplitude de 10 a 60 mV (vs Ag/AgCl KCl(sat)), o degrau de potencial de 1 a 7 mV (vs Ag/AgCl, KCl(sat)) e a frequência de 10 a 30 Hz. Em todos esses estudos, o eletrólito suporte (tampão amônio, 0,1 mol L^{-1} , pH = 9) e a concentração de Ni(II) igual a 1,70 $\mu\text{mol L}^{-1}$ foram usadas.

Após execução de todas as otimizações, uma curva analítica externa com duas faixas lineares com concentrações na faixa de 0,08 a 0,43 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e de 0,43 a 1,70 $\mu\text{mol L}^{-1}$ foram construídas para estimar os limites de detecção e quantificação do método desenvolvido.

3.4.4 Avaliação das condições da dissolução eletrolítica

A dissolução eletrolítica das amostras de aços inoxidáveis, no caso do monitoramento imediato de Ni(II), foram executadas em pequenos reatores eletrolíticos descartáveis adaptados em ponteiras de plástico para micropipetas volumétricas com capacidade para 1000 μL , conforme Figura 19 abaixo. Para proceder com a dissolução eletrolítica, o potenciostato foi usado no modo de carga galvanostática. Após a dissolução, uma alíquota de 100 μL era retirada do reator com o auxílio de uma micropipeta e levada para análise voltamétrica em uma célula eletroquímica contendo 3 mL do eletrólito suporte.

Figura 19 - Esquema do reator de baixo custo empregado na dissolução eletrolítica dos aços inoxidáveis visando o monitoramento eletroquímico imediato de Ni(II).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Por meio desse sistema, as condições da dissolução eletrolítica foram avaliadas, tais como a determinação da composição do eletrólito, onde foram comparadas soluções de HCl, HNO₃ e H₂SO₄, todos na concentração de 0,5 mol L⁻¹. Em seguida, a concentração do eletrólito na faixa de 0,05 a 1,0 mol L⁻¹, a carga elétrica na faixa de 0,5 a 3,0 C e a densidade de corrente da eletrólise na faixa de 4,1 a 28,6 mA cm⁻² foram investigadas. Por fim, um estudo de repetibilidade (n = 10) da dissolução eletrolítica foi executada usando as condições otimizadas para avaliar a precisão do preparo das amostras.

3.4.5 Estudo de interferência e análise das amostras visando o monitoramento eletroquímico imediato de níquel.

A investigação de potenciais interferentes na determinação voltamétrica de Ni(II) foi executada pela adição dos íons metálicos Cr(VI), Cr(III), Mn(II), Fe(III), Cd(II), Pb(II), Zn(II), Cu(II), Hg(II), Bi(III), além de nitrito e nitrato de sódio e ácido úrico. Todos em concentrações 10 vezes maiores que o de Ni(II) na célula eletroquímica.

Após a dissolução no reator, as análises foram realizadas em uma célula eletroquímica contendo 3,00 mL de eletrólito suporte (tampão amônio 0,1 mol L⁻¹, pH = 9). Sob as condições ótimas instrumentais da VOQRA, curvas de adição de padrão foram usadas na quantificação de Ni(II).

3.4.6 Aplicação do método desenvolvido em uma prova de conceito.

O eletrodo 3Ds-MC/DMG e o método voltamétrico otimizado foram usados na quantificação de Ni(II) em amostras de água de torneira e de urina sintética e também em amostras fortificadas com padrões de Ni(II) nos níveis de 1,50, 2,25 e 3,00 mg L⁻¹. Antes das medidas voltamétricas as amostras foram diluídas 100 vezes em célula eletroquímica utilizando solução de tampão amônio 0,1 mol L⁻¹ pH = 9,0. Nenhuma etapa de filtração foi necessária. Posteriormente, as amostras foram analisadas por F AAS, usando a mistura ar/acetileno e uma curva de calibração externa para Ni(II) de 1,00 a 5,00 mg L⁻¹.

3.5 METODOLOGIAS ANALÍTICAS UTILIZADAS NO MONITORAMENTO IMEDIATO DE MANGANÊS EM AMOSTRAS DE AÇOS INOXIDÁVEIS.

3.5.1 Impressão 3D dos suportes e fabricação do sensor 3Ds-PLA/GRA

O sensor utilizado para quantificação de Mn(II) tem como substrato um fio condutivo obtido pela mistura de PLA com grafite na proporção 1:1. A produção do filamento foi realizada seguindo o modelo proposto por LISBOA *et al.*, 2023 onde a massa de PLA e grafite foram dissolvidos com acetona na proporção de 1:4 m/m e clorofórmio na proporção 3:4 m/m em um balão de fundo redondo, mantido a 60° C sob refluxo por aproximadamente 30 minutos (Figura 20A). Em seguida, a mistura foi vertida em etanol 98% na qual observou-se a precipitação do material compósito (Figura 20B). Após essa etapa, o mesmo foi lavado com água corrente e etanol e levado para a extrusora (Figura 20C), onde obteve-se o filamento condutivo que foi utilizado na fabricação dos eletrodos 3Ds-PLA/GRA (Figura 20D).

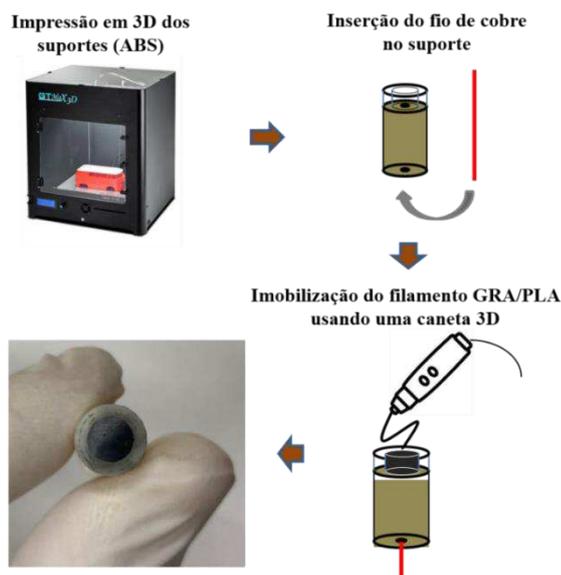
Figura 20 - Etapas da produção do filamento condutivo usado na fabricação dos eletrodos 3Ds-PLA/GRA.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A imobilização do filamento condutivo nos suportes de ABS impressos em 3D foi realizada por meio de fusão e deposição do material com auxílio de uma caneta 3D. O processo era executado de modo a não ficar nenhuma cavidade sem preenchimento. Vale destacar que as dimensões do suporte impressos em ABS são idênticas às usadas na impressão com o PLA (vide Figura 17). Um esquema detalhado de fabricação dos eletrodos 3Ds-PLA/GRA, bem como a imagem de um eletrodo obtido ao fim do processo é apresentado na Figura 21.

Figura 21 - Etapas da fabricação do eletrodo 3Ds-PLA/GRA para quantificação de Mn(II).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

3.5.2 Caracterização morfológica, e eletroquímica da superfície do eletrodo 3Ds-PLA/GRA

As informações acerca da morfologia e das propriedades físicas do eletrodo 3Ds-PLA/GRA foram obtidas por meio de estudo por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman usando laser Ar de 633 nm com potência de 10 mW, fazendo 3 coadições de 20 segundos.

Por eletroquímica, a área superficial eletroativa dos eletrodos foram determinadas utilizando a Voltametria Cíclica e uma solução de ferricianeto de potássio ($K_3[Fe(CN)_6]$) 1,0 mmol L⁻¹ em solução de KCl 1,0 mol L⁻¹. De modo análogo, o estudo da resistência a transferência de carga no eletrodo 3Ds-PLA/GRA foi investigado por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica usando solução $K_3[Fe(CN)_6]$ 10,0 mmol L⁻¹ em solução de KCl 1,0 mol L⁻¹. no potencial aplicado de +0,2 V (vs Ag/AgCl, KCl(sat)), com uma faixa de frequência de 100 kHz a 0,1 Hz e amplitude de sinal de 10 mV e 10 pontos de dados por frequência.

3.5.3 Avaliação dos parâmetros instrumentais voltamétricos para quantificação de Mn(II)

O sinal de redução para uma solução 5 mg L⁻¹ de Mn(II) em solução tampão Britton-Robinson (tampão BR, pH = 4) foi investigado no eletrodo 3Ds-PLA/GRA e comparado com o carbono vítreo e com o eletrodo 100% grafite (3Ds-GRA) usando a voltametria cíclica numa faixa de potencial de +1,5 a -0,5 V (vs Ag/AgCl, KCl(sat)). Em seguida, foi realizado o estudo da escolha da técnica voltamétrica, onde foram comparados a VVL, VPD e a VOQ. Em todos os casos, a faixa de potencial avaliada foi de +1,4 V a +0,7 V (versus Ag/AgCl, KCl(sat)), usando neste caso o tampão BR, pH = 4 contendo Mn(II) na concentração de 0,90 μmol L⁻¹.

Para intensificar o sinal analítico para Mn(II), um estudo do potencial de deposição foi executado, sendo avaliado a faixa de +1,2 a +1,8 V (vs Ag/AgCl, KCl(sat)). Depois, avaliou-se a melhor condição de pH do eletrólito suporte e o efeito que este causa na intensidade de corrente para Mn(II), onde foram examinados os pH's na faixa de 2 a 6 no mesmo sistema tampão BR. Em seguida, o tempo de deposição foi investigado na faixa de 0 a 75s, o potencial de amplitude foi estudado de 10 a 70 mV(vs Ag/AgCl, KCl(sat)), o potencial de degrau de 3 a 11 V (vs Ag/AgCl, KCl(sat)) e por fim, o tempo de modulação, na qual foi investigada a faixa de 0,02 a 0,08 s.

Empregando as condições instrumentais otimizadas da VPDRC, uma curva analítica externa com concentrações na faixa de 0,09 a 1,36 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de Mn(II) foi construída para obtenção das figuras de mérito do método desenvolvido.

3.5.4 Avaliação das condições da dissolução eletrolítica

O monitoramento de Mn(II) nas amostras de aço inoxidável pode ser executada diretamente no eletrólito suporte usado nas medições voltamétricas, em um sistema semelhante ao apresentado na Figura 15, só que desta vez usando o eletrodo 3Ds-PLA/GRA. Para fins de comparação, a dissolução também foi realizada no reator eletrolítico descartável. Foram investigados o efeito do uso do HNO_3 , HCl , H_2SO_4 e também o tampão BR pH = 4 no reator. Em seguida, a quantidade de carga elétrica fornecida ao sistema na faixa de 0,1 a 1,3 C e a densidade de corrente de 4,1 a 28,6 mA cm^{-2} foram investigadas. Após avaliação das condições da eletrólise, um estudo de repetibilidade (n=10) foi realizado como modo de mensurar a precisão do preparo da amostra.

3.5.5 Estudo de interferência e análise das amostras visando o monitoramento eletroquímico imediato de manganês

Estudo da adição de íons capazes de ocasionar interferência nas medidas voltamétricas de Mn(II) foi realizada pela adição de Cr(VI), Cr(III), Ni(II), Fe(III), Cd(II), Pb(II), Zn(II), Cu(II), Hg(II) e Bi(III). Todos em concentrações 100 vezes maiores que o de Mn(II) na célula eletroquímica.

Após execução da dissolução eletrolítica em 5 mL de eletrólito suporte diretamente na célula voltamétrica, a determinação de Mn(II) foi realizada pela construção de curvas de adição de padrão.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

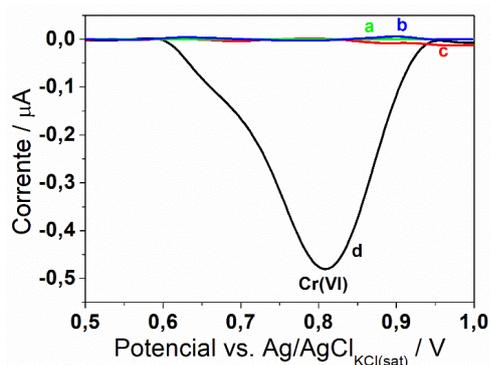
Visando uma adequada apresentação dos resultados e discussões, esta seção foi dividida em três partes, sendo o cromo apresentado primeiro, seguido do níquel e manganês.

4.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES DA DISSOLUÇÃO ELETROLÍTICA E DO MONITORAMENTO ELETROQUÍMICO IMEDIATO DE CROMO EM AÇOS INOXIDÁVEIS.

4.1.1 Escolha do eletrodo de trabalho

A eletroatividade do Cr(VI) frente aos eletrodos de trabalho de ouro e carbono vítreo foi investigado para avaliar qual sensor apresentaria maior intensidade de corrente. É possível observar na Figura 22 que o eletrodo de carbono vítreo não retornou sinal voltamétrico para o analito, diferentemente do eletrodo de ouro que apresentou sinal de redução bem resolvido para Cr(VI) em um potencial de +0,8V (vs Ag/AgCl, KCl(sat)). Essa eficiência que o eletrodo de ouro possui frente a outros substratos é amplamente difundida, pois, além de sensível, é possível fazer a determinação direta de Cr(VI) no eletrodo sem modificação e livre de interferentes normalmente presentes nas matrizes dos aços inoxidáveis, tais como o Ni(II), Fe(III), Cu(II) e Cr(III) (JIN; YAN, 2015). Por isso, o eletrodo de ouro foi empregado na medida voltamétrica do Cr(VI).

Figura 22 - Voltamograma obtido por VVL para o eletrólito suporte de HNO₃ 0,3 mol L⁻¹ usando o eletrodo de carbono vítreo (a) e ouro (b), e para soluções contendo Cr(VI) 2,0 μmol L⁻¹ no eletrodo de carbono vítreo (c) e no eletrodo de ouro (d). A velocidade de varredura utilizada foi de 50 mV s⁻¹ e a direção de varredura foi de 1,0 V para 0,5 V.

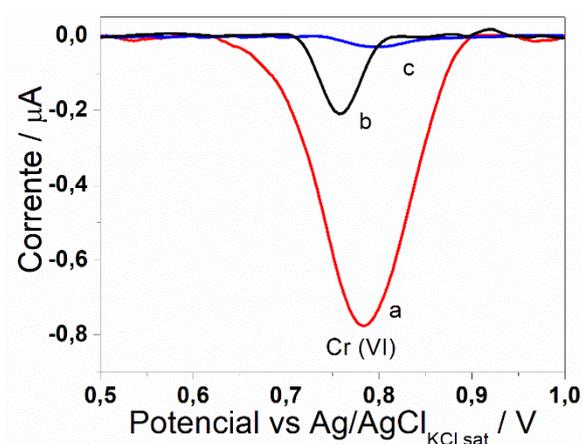


Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

4.1.2 Escolha da técnica eletroquímica

Visando o ganho de sensibilidade para o método em desenvolvimento, os sinais de redução para o Cr(VI) foram comparados por VVL, VPD e VOQ. Os voltamogramas deste estudo estão apresentados na Figura 23, na qual fica evidenciada a maior intensidade de corrente para o analito na VVL frente às demais, fazendo desta técnica a mais adequada para a quantificação do analito.

Figura 23 - Voltamogramas do eletrólito composto por HNO₃ 0,3 mol L⁻¹ contendo 2,0 μmol L⁻¹ de Cr(VI) obtidos por VVL (a), por VOQ (b) e por VPD (c) empregando o eletrodo de ouro. Condições instrumentais: velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, degrau de potencial de 5 mV, potencial de amplitude de 20 mV, frequência de 25 Hz, tempo de modulação de 0,05 s e direção de varredura de +1,0 V para +0,5 V.

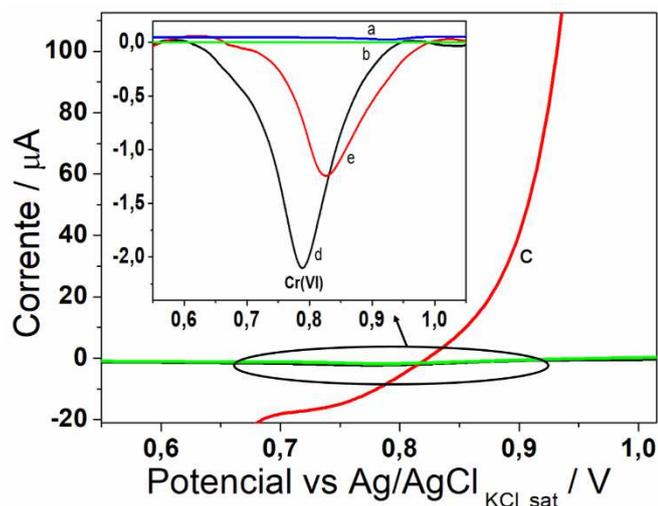


Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

4.1.3 Estudo do eletrólito suporte

A escolha do eletrólito suporte, bem como sua concentração, é uma etapa crucial no desenvolvimento do método, uma vez que este será utilizado tanto na fase da dissolução eletrolítica quanto na quantificação do Cr(VI). Pensando nisto, foram avaliados o perfil voltamétrico de 3 sistemas diferentes, usando soluções de HNO₃, H₂SO₄ e HCl, conforme mostrado na Figura 24.

Figura 24 - Voltamogramas obtidos por VVL para HNO_3 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ (a), H_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ (b) e HCl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ (c) e contendo $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Cr(VI) em HNO_3 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ (d) e H_2SO_4 $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ (e). Em todas as medidas a velocidade de varredura foi de 50 mVs^{-1} e a direção de varredura foi de $+1,0 \text{ V}$ para $+0,5 \text{ V}$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

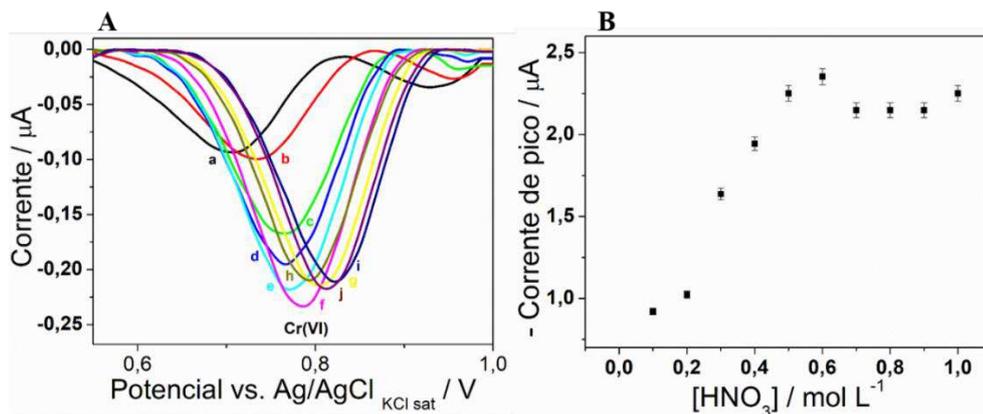
O uso de soluções de HNO_3 promoveu correntes de redução para Cr(VI) com maior intensidade quando comparado ao eletrólito composto por H_2SO_4 . Além disso, o HNO_3 é conhecido por formar nitratos solúveis com todos os cátions metálicos (FERNANDES *et al.*, 2022).

Em geral, o eletrólito suporte contendo solução de HCl (Figura 24, voltamograma c) se mostrou inadequado, pois apresentou alta corrente de fundo, provavelmente, devido à oxidação de Cl^- a Cl_2 em potenciais em torno de $+0,8 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl , KCl(sat)), conforme relatado por (KACHOOSANGI; COMPTON, 2013).

O efeito que a variação da concentração de HNO_3 ocasiona na intensidade de corrente para o Cr(VI) foi investigado na faixa de $0,1$ a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e os resultados estão sintetizados na Figura 25. Neste estudo, foi observado um deslocamento no potencial causado possivelmente pelo aumento da concentração de H^+ no meio (Figura 25A) (HOČEVAR *et al.*, 2002). Entretanto, esse deslocamento não afetou negativamente o ganho de corrente até a concentração de $0,6 \text{ mol L}^{-1}$, como pode ser confirmado na Figura 25B. Porém, após essa concentração, não houve evidências de melhora na resposta analítica e por conta disso, a concentração de HNO_3 igual a $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ foi selecionada como eletrólito suporte.

Figura 25 - (A) Voltamogramas obtidos por VVL para soluções contendo $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Cr(VI) em eletrólito de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (a), $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (b), $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ (c), $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ (d), $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (e), $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ (f), $0,7 \text{ mol L}^{-1}$ (g), $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ (h) $0,9 \text{ mol L}^{-1}$ (i) e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (j).

(B) Relação entre corrente de pico e a concentração de HNO_3 . A velocidade de varredura utilizada em todas as medidas foi de 50 mV s^{-1} e a direção de varredura foi de $+1,0 \text{ V}$ para $+0,5 \text{ V}$.

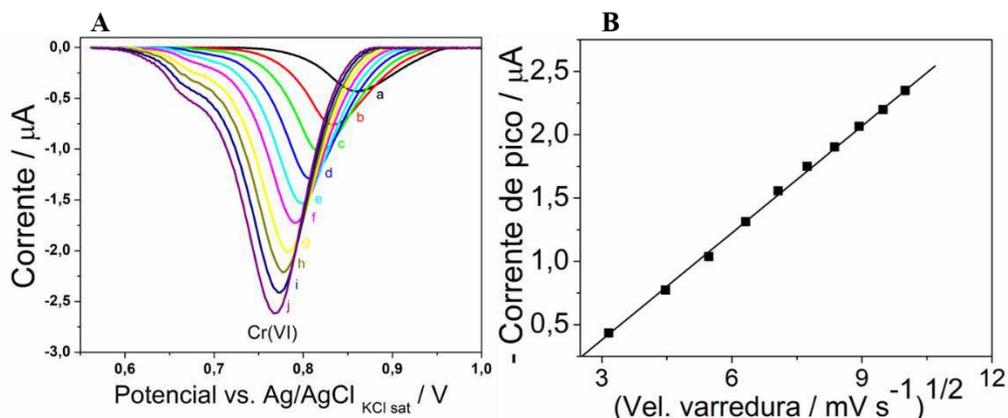


Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

4.1.4 Estudo da velocidade de varredura

O efeito que a variação da velocidade de varredura provoca na intensidade de corrente de redução de uma solução contendo $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ Cr(VI) em meio HNO_3 $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ pode ser visto na Figura 26A.

Figura 26 - (A) Voltamogramas obtidos por VVL em diferentes velocidades de varredura, sendo: 10 mVs^{-1} (a), 20 mVs^{-1} (b), 30 mVs^{-1} (c), 40 mVs^{-1} (d), 50 mVs^{-1} (e), 60 mVs^{-1} (f), 70 mVs^{-1} (g), 80 mVs^{-1} (h), 90 mVs^{-1} (i) e 100 mVs^{-1} (j). (B) relação linear entre a intensidade de corrente de redução para Cr(VI) e a raiz quadrada da velocidade de varredura. A concentração de Cr(VI) em todos os experimentos foi de $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ em HNO_3 $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ e a direção de varredura foi de $+1,0 \text{ V}$ para $+0,5 \text{ V}$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A relação linear ($R^2 = 0,999$) entre a corrente de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura observada é uma evidência de que o transporte de massa neste processo é exclusivamente difusional (DE FARIAS *et al.*, 2020) (Figura 26B). Além disso, os voltamogramas indicam haver um decréscimo de corrente com a diminuição da velocidade de varredura e um alargamento dos picos com o aumento da velocidade. Deste modo, para evitar esse efeito de alargamento, a condição de velocidade de varredura adequada para ser empregada na quantificação de Cr(VI) é a de valor intermediário, que neste caso foi de 50 mVs^{-1} (voltamograma e).

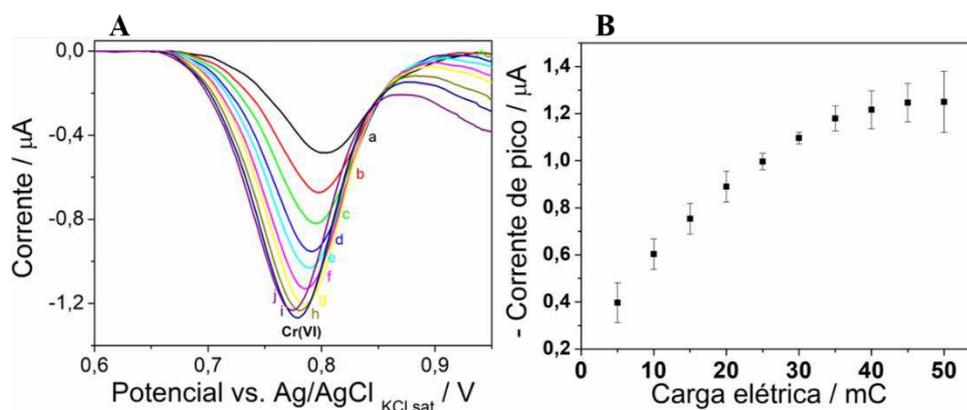
4.1.5 Estudo dos parâmetros da dissolução eletrolítica

Com os parâmetros instrumentais da técnica voltamétrica empregada na determinação do Cr(VI) otimizados, a próxima etapa foi definir as melhores condições para o preparo das amostras de aço inoxidável por dissolução eletrolítica. Uma vez que o método em desenvolvimento visa o monitoramento do analito imediatamente após a eletrólise, foi empregado na dissolução eletrolítica o mesmo eletrólito suporte, composto por solução aquosa de HNO_3 $0,6 \text{ mol L}^{-1}$.

A eletrólise das amostras de aço inoxidável foi realizada no próprio potenciostato PGSTAT, só que desta vez no modo de carga galvanostática. Neste modo, uma carga elétrica oriunda de uma fonte de corrente contínua é fornecida à célula eletrolítica em um tempo pré-determinado instrumentalmente.

A relação de proporcionalidade entre a massa dissolvida e a carga elétrica apresentada na Equação 1 foi investigada de 0,5 a 50,0 mC mantendo a corrente constante em 0,5 mA e variando o tempo de eletrólise da amostra do aço inoxidável AISI 420A. Foi observada uma linearidade adequada entre a carga elétrica e a corrente de redução de Cr(VI) até um valor de 30 mC, conforme mostrado na Figura 27A. Além disso, um menor desvio padrão relativo (DPR) de apenas 2,5% foi obtido para esta medida quando comparada com as outras condições de carga elétrica testadas (Figura 27B). Portanto, 30 mC foi a condição escolhida para a carga elétrica utilizada na quantificação de Cr(VI) em amostras de aço inoxidável. Para valores de carga elétrica acima de 30 mC foi observada uma expressiva perda de linearidade, possivelmente devido à longa exposição do anodo no eletrólito ácido que provoca passivação superficial na amostra (NOH *et al.*, 2000; ZHANG, CHUNYU *et al.*, 2020).

Figura 27 - (A) Voltamogramas do estudo da carga elétrica na dissolução eletrolítica, sendo 5,0 mC (a), 10 mC (b), 15 mC (c), 20 mC (d), 25 mC (e), 30 mC (f), 35 mC (g), 40 mC (h), 45 mC (i) e 50 mC (j). (B) Relação entre a carga elétrica aplicada e a corrente de pico para íons Cr(VI) obtida por VVL usando a amostra de aço inoxidável AISI 420A. Condições: eletrólito suporte de HNO_3 $0,6 \text{ mol L}^{-1}$, velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e direção de varredura de $+1,0 \text{ V}$ para $+0,5 \text{ V}$.

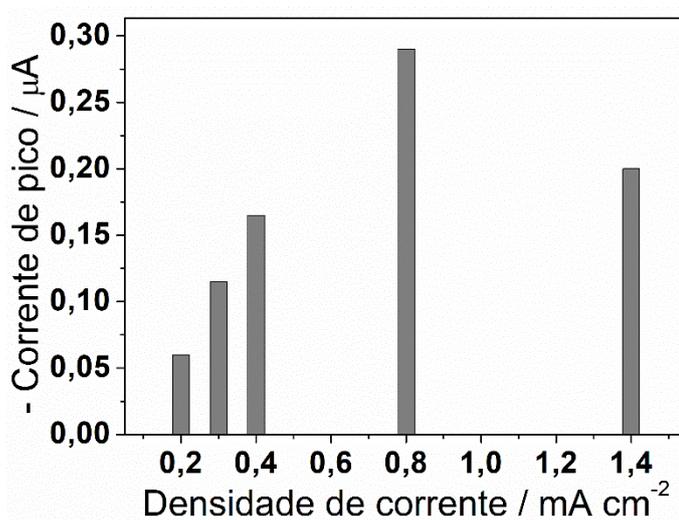


Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A influência que a densidade de corrente possui sobre o sinal de redução de Cr(VI) foi avaliada através da eletrólise do aço inoxidável AISI 420A, aplicando 30 mC de carga elétrica.

Uma relação diretamente proporcional entre densidade de corrente e a resposta analítica é apresentado na Figura 28 até um valor de $0,8 \text{ mA cm}^{-2}$. Após esta medida, foi observado um decréscimo de sinal, causado possivelmente pela passivação da superfície da amostra. Para evitar esse efeito, uma densidade de corrente de $0,8 \text{ mA cm}^{-2}$ foi escolhida para o processo de eletrólise das amostras de aço inoxidável.

Figura 28 - Relação entre densidade de corrente de eletrólise e corrente de redução de Cr(VI) obtida por VVL usando a amostra de aço inoxidável AISI 420A. Condições: carga elétrica de 30 mC, eletrólito suporte de HNO_3 $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ e velocidade de varredura de varredura de 50 mV s^{-1} .



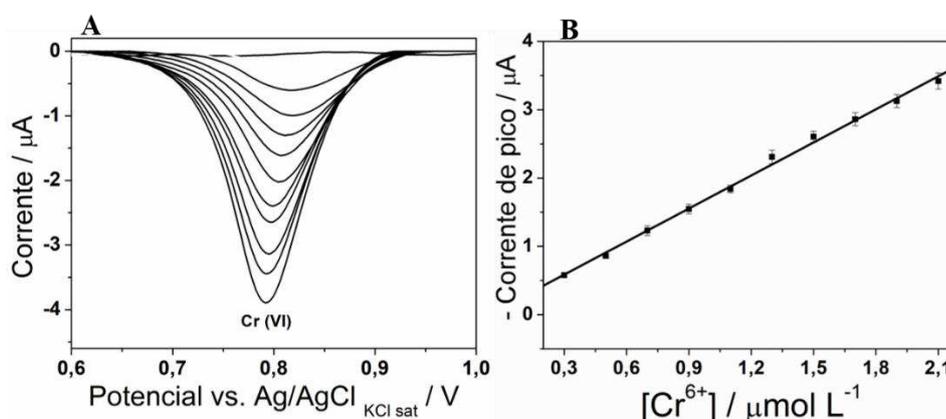
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Em síntese, a carga elétrica necessária para a eletrólise foi fornecida pela aplicação de uma corrente contínua igual a $0,5 \text{ mA}$ por 60 s . Este reduzido tempo é uma das principais vantagens deste método de preparo de amostras de aço inoxidável frente aos métodos clássicos, por exemplo, a dissolução ácida em chapa de aquecimento ou digestão ácida assistida por radiação de micro-ondas (BADER, 2011; FERREIRA; DE SOUSA; LOWINSOHN, 2016; NAKAYAMA; WAGATSUMA, 2020). Outras características promissoras da dissolução eletrolítica são o fato dela usar elétrons e soluções diluídas como reagentes, tornando-a ambientalmente amigável e também possibilitar a dissolução e quantificação do analito na mesma célula eletrolítica, o que resultou em ganho de frequência analítica, pois ambos os processos são executados em apenas 75 s .

4.1.6 Avaliação das figuras de mérito: limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

Uma curva analítica externa foi construída por VVL com concentrações de Cr(VI) na célula eletrolítica variando de 0,3 a 2,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$, conforme mostrado na Figura 29A. As intensidades de corrente de pico foram medidas subtraindo o sinal de cada nível do sinal do branco (eletrólito de suporte). Foi observada uma adequada linearidade ($R^2 = 0,998$) entre a intensidade das correntes de redução e as concentrações de Cr(VI) (Figura 29B), com equação expressa por $I_p (\mu\text{A}) = (1,61 \pm 0,03)[\text{Cr(VI)}] (\mu\text{mol L}^{-1}) + (0,10 \pm 0,04)$.

Figura 29 - (A) Voltamogramas obtidos por VVL usados na construção da curva de calibração externa para o Cr(VI) com concentrações variando de 0,3 a 2,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$. (B) Relação linear entre a corrente de redução de Cr(VI) e os níveis de concentração de Cr(VI) com ajuste linear expresso por $I_p (\mu\text{A}) = (1,61 \pm 0,03)[\text{Cr(VI)}] (\mu\text{mol L}^{-1}) + (0,10 \pm 0,04)$. Condições: eletrólito suporte composto por HNO_3 0,6 mol L^{-1} , velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} e direção de varredura de +1,0 V para +0,5 V.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Os valores de LD e LQ foram obtidos de acordo com a recomendação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) (MOCÁK *et al.*, 1997), utilizando as expressões descritas nas equações 3 e 4 respectivamente.

$$LD = \frac{3,3 \times Sb}{a} \text{ (Equação 3)} \quad LQ = \frac{10 \times Sb}{a} \text{ (Equação 4)}$$

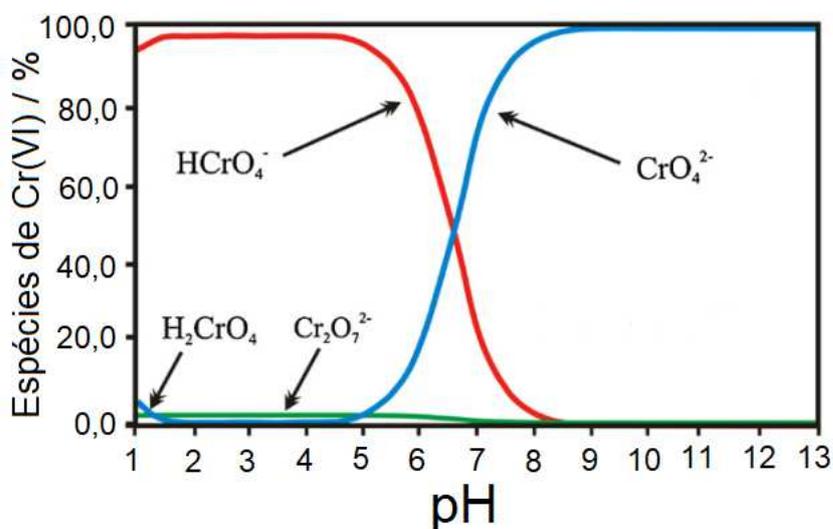
Onde “Sb” é a incerteza associada ao coeficiente linear e “a” é o coeficiente angular da curva analítica.

Os valores de LD e LQ obtidos foram 0,08 e 0,25 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Esses valores mostram que o método desenvolvido possui alta sensibilidade para quantificação de Cr(VI). Além disso, os mesmos são comparáveis ou superiores a outros métodos desenvolvidos que também empregam eletrodos à base de ouro, como por exemplo, (BUTTER *et al.*, 2021) que desenvolveram um método voltamétrico para quantificação de Cr(VI) em amostras de água purificada, obtendo-se LD igual a 20,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e LQ igual a 68,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

4.1.7 Efeito da adição de H_2O_2

Durante o processo de dissolução eletrolítica das amostras de aço inoxidável, diversas espécies de cromo com diferentes estados de oxidação podem ser geradas. No entanto, sob condições fortemente ácidas ($\text{pH} < 2,0$), o íon cromato de hidrogênio (HCrO_4^-) é predominante, como pode ser observado na Figura 30.

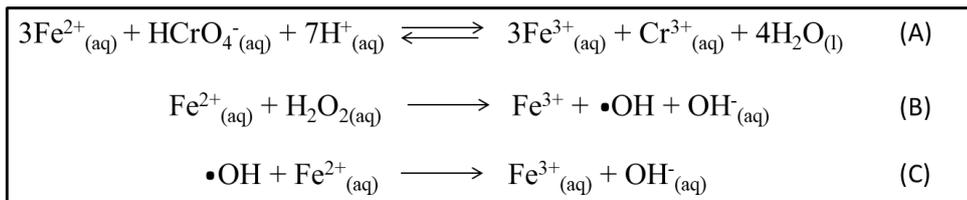
Figura 30 - Frações das espécies de Cr(VI) em função do pH para uma solução contendo 0,5 mmol L^{-1} do analito.



Fonte: Adaptado de (KACHOOSANGI; COMPTON, 2013).

Esta espécie é vulnerável a reações de óxido-redução paralelas com espécies de Fe(II), que neste processo são abundantes e se originam na eletrólise do aço inoxidável de acordo com o mecanismo A, mostrado na Figura 31 (MARONEZI *et al.*, 2019).

Figura 31 - Mecanismos de oxirredução envolvendo o Cr(VI), Fe(II) e H_2O_2 .

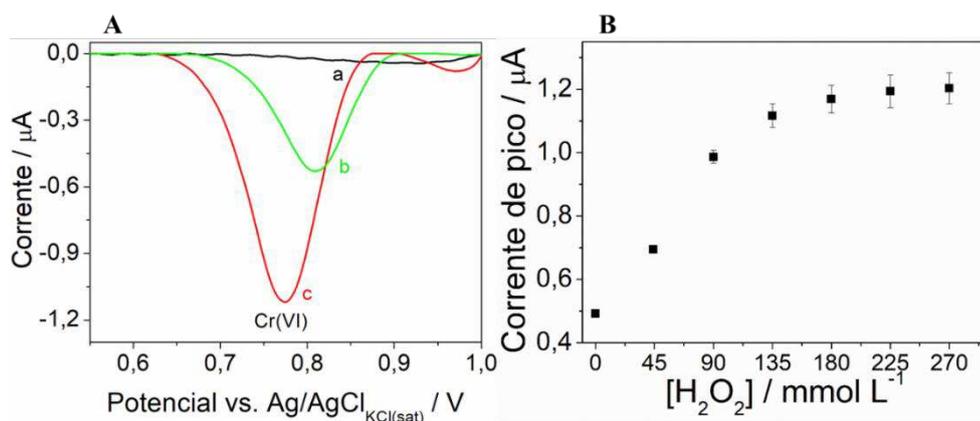


Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Para evitar a redução indesejável de Cr(VI) a Cr(III) e para garantir que todas as espécies de cromo em solução estejam presentes na forma de HCrO_4^{-} , um estudo de adição de um agente oxidante para consumir o Fe(II) gerado durante a eletrólise foi realizado. Dentre os oxidantes, destaca-se o H_2O_2 , pois é capaz de reagir com o íon Fe(II) interferente. Os mecanismos B e C representados na Figura 31 evidenciam a ocorrência da oxidação do Fe(II) pelo H_2O_2 com consequente formação de Fe(III) que não interfere no HCrO_4^{-} presente em solução. (PEREIRA; OLIVEIRA; MURAD, 2012; SHI; AI; ZHANG, 2014).

A adição de H_2O_2 ao eletrólito suporte foi estudada na faixa de concentração de 44 a 270 mmol L^{-1} . Foi observada que a adição desse oxidante antes da eletrólise leva a uma maior intensidade de corrente de redução de Cr(VI). Um aumento de sinal de aproximadamente 47% foi observado ao adicionar 180 mmol L^{-1} de solução de H_2O_2 em relação ao eletrólito sem o agente oxidante (Figura 32A). Também foi observado um desvio de potencial de 36 mV, evidenciando que a adição de H_2O_2 produziu um efeito eletrocatalítico, que favorece a redução de Cr(VI) no eletrodo de ouro. Além disso, o estudo mostrou que um excesso de H_2O_2 acima da concentração de 180 mmol L^{-1} não interfere significativamente na resposta analítica (Figura 32B). Deste modo, para evitar interferência devido a formação do Fe(II) durante a eletrólise, as medidas voltamétricas passaram a ser executadas em HNO_3 0,6 mol L^{-1} na presença de H_2O_2 com concentração igual a 180 mmol L^{-1} .

Figura 32 - (A) Voltamogramas obtidos por VVL para o eletrólito suporte composto por HNO_3 $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2O_2 180 mmol L^{-1} (a), para a amostra de aço inoxidável AISI 420A após eletrólise, usando apenas HNO_3 $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ (b) e para a amostra de aço inoxidável AISI 420A após eletrólise usando o eletrólito composto por HNO_3 $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2O_2 180 mmol L^{-1} (c). Condições: carga elétrica igual a 30 mC , velocidade de varredura igual a 50 mV s^{-1} e direção de varredura de $+1,0 \text{ V}$ para $+0,5 \text{ V}$. (B) Relação entre a intensidade da corrente de redução de Cr(VI) e a concentração de H_2O_2 (mmol L^{-1}).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

4.1.8 Estudo de repetibilidade e interferências

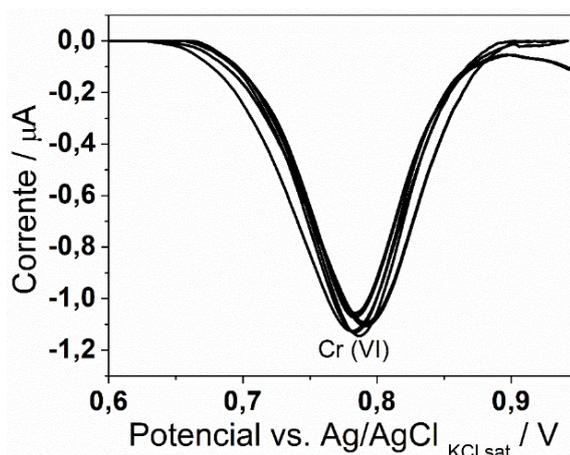
Usando as condições otimizadas apresentadas na Tabela 5 abaixo, um estudo de repetibilidade ($n = 10$) usando o processo completo (dissolução eletrolítica e a medida voltamétrica) foi realizado para a amostra AISI 420A, onde se obteve um desvio padrão relativo (DPR) de 3% para a corrente de redução de Cr(VI) oriundo da amostra, sendo um indicativo de que o método desenvolvido possui boa precisão (Figura 33). Os pequenos deslocamentos no potencial de redução ($0,01 \text{ V}$) e o alargamento dos picos observados entre as réplicas da Figura 33 podem ser justificadas por variações instrumentais aleatórias, como por exemplo, diferenças no polimento do eletrodo de ouro entre as réplicas, que feito de formas distintas, podem influenciar no processo eletrocatalítico da redução do analito.

Tabela 5 - Condições otimizadas da dissolução eletrolítica e da VVL para quantificação de Cr(VI) em amostras de aço inoxidável.

Parâmetros	Condições
Eletrodo de trabalho	Ouro
Eletrólito suporte	HNO ₃ 0,6 mol L ⁻¹ + H ₂ O ₂ 180 mmol L ⁻¹
Velocidade de varredura	50 mV s ⁻¹
Densidade de corrente	0,8 mA cm ⁻²
Carga elétrica	30 mC

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

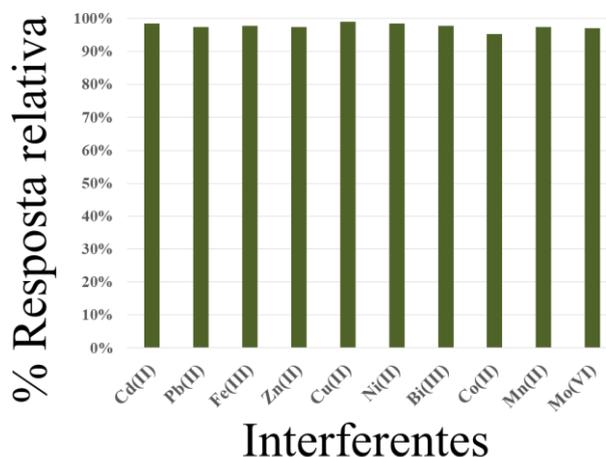
Figura 33 - Voltamogramas do estudo de repetibilidade do método de dissolução eletrolítica do aço inoxidável AISI 420A com monitoramento eletroquímico imediato de Cr(VI) por VVL (réplicas autênticas, n=10). As condições experimentais e instrumentais estão descritas na Tabela 5, com direção de varredura de +1,0 V para +0,5 V.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Visando avaliar possíveis efeitos de interferência na corrente de redução para o Cr(VI), os íons metálicos Cd(II), Pb(II), Fe(III), Zn(II), Cu(II), Ni(II), Bi(II), Co(II), Mn(II) e Mo(VI) foram adicionados em concentrações 10 vezes maiores que o do analito na célula eletroquímica. As diferenças na intensidade de corrente observadas ficaram entre 1,5 e 3,4%, mostrando que os potenciais metais interferentes, normalmente encontrados nos aços inoxidáveis, não causam variação significativa no sinal analítico. Portanto, pode-se inferir que o método voltamétrico desenvolvido é altamente seletivo a íons Cr(VI). As respostas relativas para cada interferente são apresentadas na Figura 34.

Figura 34 - Variações na intensidade da corrente de pico para uma solução de Cr(VI) $2,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ causadas pela presença de diversos íons metálicos nas concentrações de $21,0 \mu\text{mol L}^{-1}$. As condições experimentais e instrumentais usadas são as detalhadas na Tabela 5.

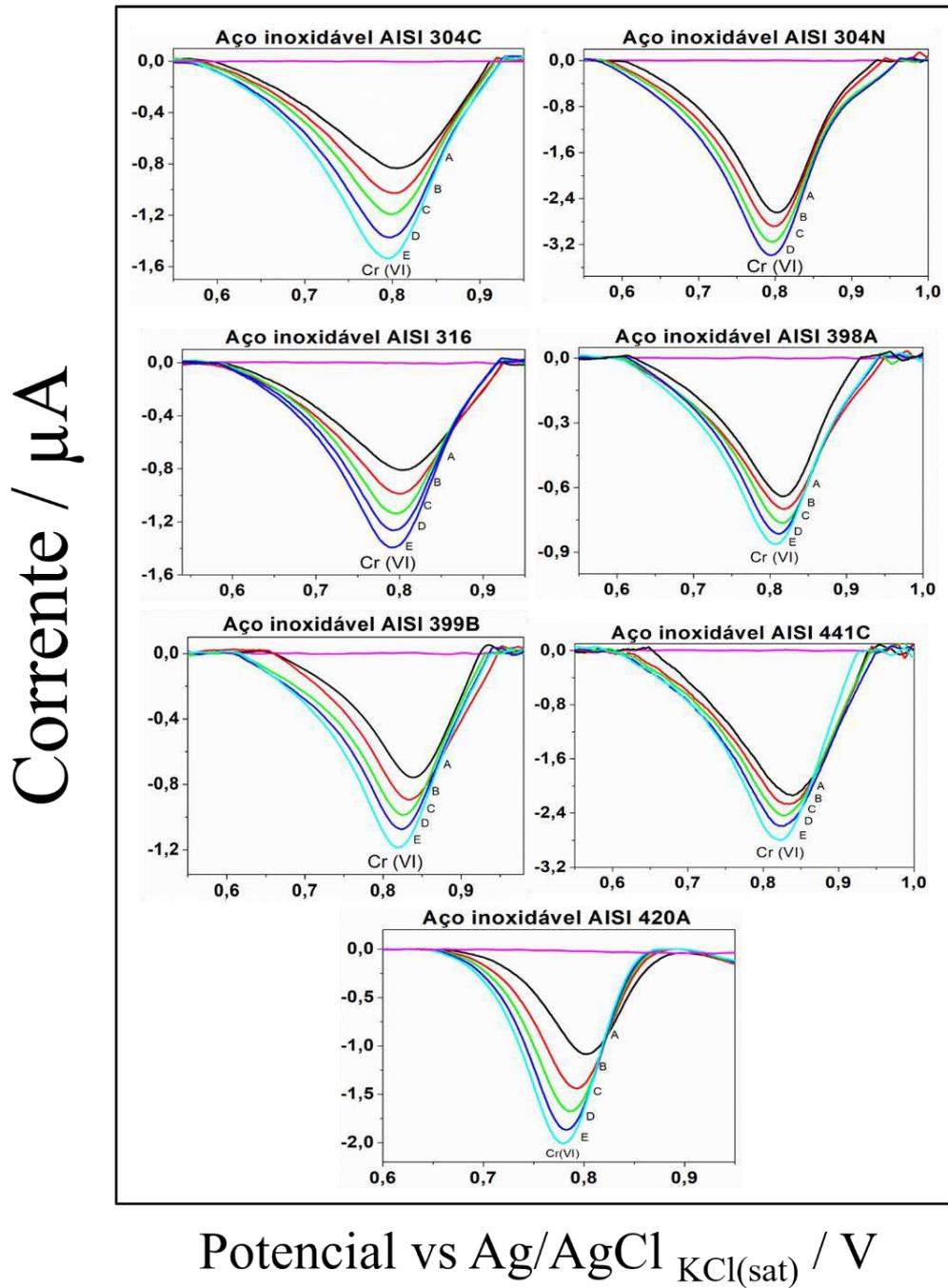


Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

4.1.9 Análise das amostras de aço inoxidável

Sete amostras de aço inoxidável foram analisadas empregando a dissolução eletrolítica com monitoramento imediato de Cr(VI) por VVL. Os voltamogramas das curvas de adição de padrão estão apresentados na Figura 35 e os teores de Cr(VI) encontrados estão descritos na Tabela 6.

Figura 35 - Voltamogramas das curvas de adição de padrão empregando o método de dissolução eletrolítica com monitoramento imediato de Cr(VI) por VVL para as sete amostras de aço inoxidável. Em todos gráficos, (A) representa os voltamogramas das amostras e (B), (C), (D) e (E) representam os voltamogramas das adições de $25 \mu\text{g L}^{-1}$, $50 \mu\text{g L}^{-1}$, $75 \mu\text{g L}^{-1}$ e $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr(VI) respectivamente. As condições instrumentais e experimentais utilizadas estão descritas na Tabela 4, com direção de varredura de $+1,0 \text{ V}$ para $+0,5 \text{ V}$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Tabela 6 - Teores de cromo nas sete amostras de aço inoxidável obtidos pela dissolução eletrolítica com monitoramento imediato de Cr(VI) por VVL e seus respectivos valores de referência (n = 3).

Aço inoxidável	VVL (%m/m)	Valores de referência (%m/m)
AISI 420A	12.7 ± 2.3	12.6
AISI 304C	18.0 ± 1.2	18.2
AISI 316	16.0 ± 0.9	16.6
AISI 441C	18.3 ± 0.7	17.7
AISI 304N	18.2 ± 2.1	18.2
AISI 399B	22.1 ± 0.8	22.5
AISI 398A	22.4 ± 2.9	22.5

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Os valores obtidos pelo método proposto foram comparados com os valores de referência fornecidos pela empresa Aperam por meio do teste t estatístico com nível de confiança de 95%. Como o valor do t calculado foi de 0,59 e o t-crítico foi de 2,45, considera-se que as médias são estatisticamente comparáveis, demonstrando que o método possui exatidão aceitável para o nível de confiança utilizado.

4.2 RESULTADOS E DISCUSSÕES DA DISSOLUÇÃO ELETROLÍTICA E DO MONITORAMENTO ELETROQUÍMICO IMEDIATO DE NÍQUEL EM AÇOS INOXIDÁVEIS.

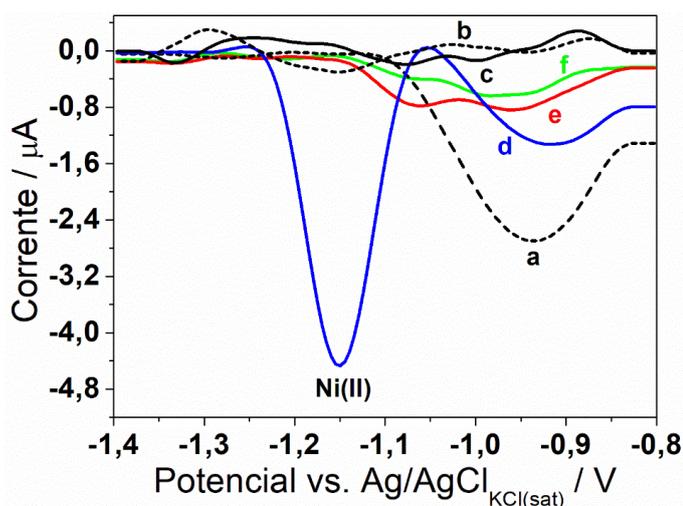
4.2.1 Escolha da técnica voltamétrica e do eletrodo de trabalho

A técnica voltamétrica escolhida para a determinação de Ni(II) foi a VOQRA, visto que o processo de redissolução, na maioria das vezes, está associada às técnicas de pulso, e para este analito, a VOQ é comumente utilizada, uma vez que fornece menores estimativas de LD quando comparada à VPD (FENDRYCH; PORADA; BAŚ, 2023).

Para definir qual o melhor sistema para detecção de Ni(II), a eletroatividade desse analito foi investigada em três eletrodos de trabalho distintos, sendo eles o de carbono vítreo comercial, o produzido no laboratório contendo apenas grafite (3Ds-GRA) e o produzido no laboratório contendo 10% em massa de DMG no material compósito à base de grafite (3Ds-

MC/DMG). Deste modo, uma solução contendo Ni(II) com concentração igual a $2,50 \mu\text{mol L}^{-1}$ foi investigada por VOQRA na faixa de potencial de $-0,8 \text{ V}$ a $-1,4 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl, KCl(sat)) (Figura 36). Pode-se observar que o eletrodo 3Ds-MC/DMG foi o único que apresentou sinal de redução para o Ni(II) nesta janela, em um potencial igual a $-1,15 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl, KCl(sat)) (voltamograma d). Ademais, não foram observados sinais para o analito nos demais sensores, evidenciando a necessária presença da DMG no material.

Figura 36 - Voltamogramas obtidos por VOQRA para solução tampão amônio pH = 9 usando eletrodo 3Ds-MC/DMG (10% m/m) (a), 3Ds-GRA (b) e no carbono vítreo comercial (c). Voltamogramas após adição de $2,50 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Ni(II) usando eletrodo 3Ds-MC/DMG (10% m/m de DMG) (d), 3Ds-GRA (100% m/m de grafite) (e) e eletrodo de carbono vítreo comercial (f). Condições instrumentais: Potencial de acumulação = $0,0 \text{ V}$, tempo de acumulação = 60 s , degrau de potencial = 5 mV , potencial de amplitude = 20 mV , frequência = 25 Hz e direção de varredura de $-0,8 \text{ V}$ para $-1,4 \text{ V}$.

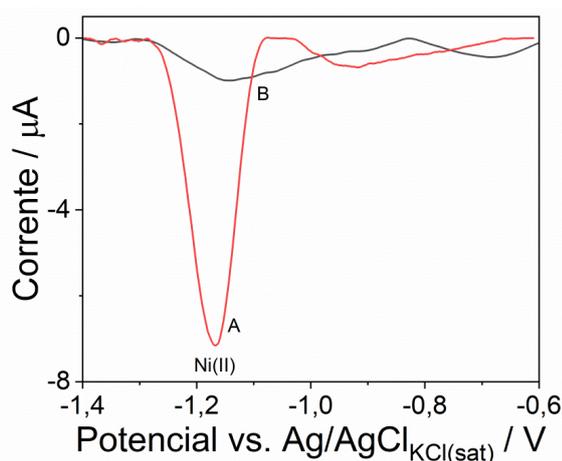


Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Uma importante observação é que a presença de DMG em solução não é condição suficiente para obter sinal voltamétrico para o Ni(II) por isso nesse caso a mesma é adicionada ao material compósito. Isso porquê, nesse caso, seria necessária uma prévia modificação do eletrodo a base de carbono com algum substrato metálico (normalmente mercúrio ou bismuto), uma vez que estes possuem sobrepotencial para formação de hidrogênio, permitindo a aplicação de potenciais catódicos mais elevados (ECONOMOU; FIELDEN, 1997). Para os eletrodos 3Ds-MC/DMG essa modificação é dispensável, visto que não é necessário a etapa de acúmulo da DMG, que é justamente a etapa onde ocorre a competição entre o agente complexante e o

hidrogênio pelos sítios ativos da superfície do eletrodo. Abaixo, na Figura 37, são apresentados voltamogramas para solução de Ni(II) para dois sistemas, primeiro usando o eletrodo 3Ds-MC/DMG (voltamograma A) e o segundo usando 3Ds-GRA com DMG disponível em solução (voltamograma B). Pode-se observar sinal analítico apenas para o primeiro sistema, corroborando com a necessidade de se ter DMG imobilizado na superfície do sensor.

Figura 37 - Voltamograma obtido por VOQRA para uma solução de Ni(II) $2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão amônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 9 usando o eletrodo 3Ds-MC/DMG (A) e voltamograma de uma solução de Ni(II) $2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão amônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 9 contendo DMG em solução na concentração de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ usando o eletrodo 3Ds-GRA(B). Em ambos os casos, o potencial de acumulação = $0,0\text{V}$, tempo de acumulação = 60 s , degrau de potencial = 5 mV , potencial de amplitude = 20 mV , frequência = 25 Hz e direção de varredura de $-0,6 \text{ V}$ para $-1,4 \text{ V}$ foram utilizados.



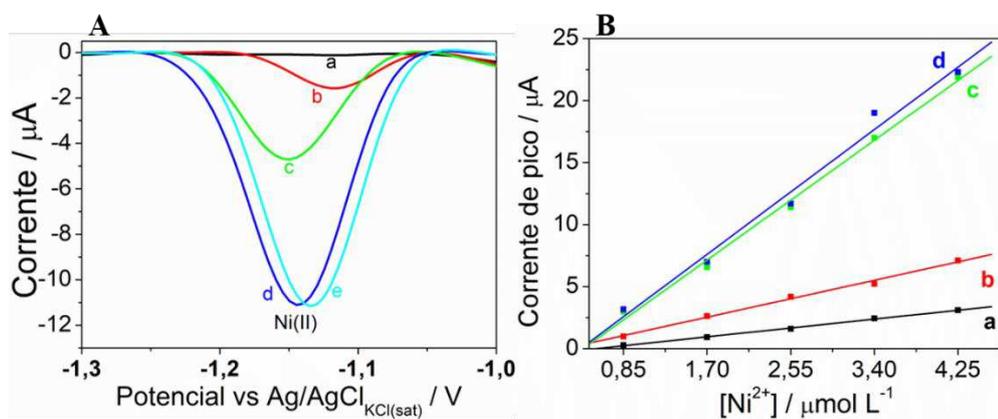
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

4.2.2 Efeito do aumento da %DMG na produção dos eletrodos 3Ds-MC/DMG

Uma vez constatado que a DMG possui papel fundamental na determinação de Ni(II) por VOQRA, o efeito do aumento do teor de DMG disperso no material compósito à base de grafite foi investigado. Pode-se notar na Figura 38A que o aumento da porcentagem em massa de DMG no material compósito provoca um aumento na intensidade de corrente de redução até um teor de 20%. Além disso, um estudo de sensibilidade apresentado na Figura 38B evidencia que o aumento da porcentagem de DMG acima de 20% não provoca um ganho significativo de sensibilidade, além de que a redução da quantidade de grafite pode provocar perda de sítios

condutivos na superfície do eletrodo. Por isso, a porcentagem de DMG na fabricação dos eletrodos 3Ds-MC/DMG foi fixada em 20%.

Figura 38 - (A) Voltamogramas obtidos por VOQRA para uma solução de Ni(II) $2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão amônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 9) empregando o eletrodo 3Ds-GRA (a), e eletrodos 3Ds-MC/DMG com 5% m/m de DMG (b), 10% m/m de DMG (c), 20% m/m de DMG (d) e 25% m/m de DMG (e). Condições instrumentais: Potencial de acumulação = $0,0\text{V}$, tempo de acumulação = 60 s , degrau de potencial = 5 mV , potencial de amplitude = 20 mV , frequência = 25 Hz e direção de varredura de $-1,0 \text{ V}$ para $-1,3 \text{ V}$. (B) Curvas de sensibilidade construídas por calibração externa utilizando os eletrodos 3Ds-MC/DMG fabricados contendo DMG em 5% m/m (a), 10% m/m (b), 20% m/m (ciano) e 25% m/m (azul).



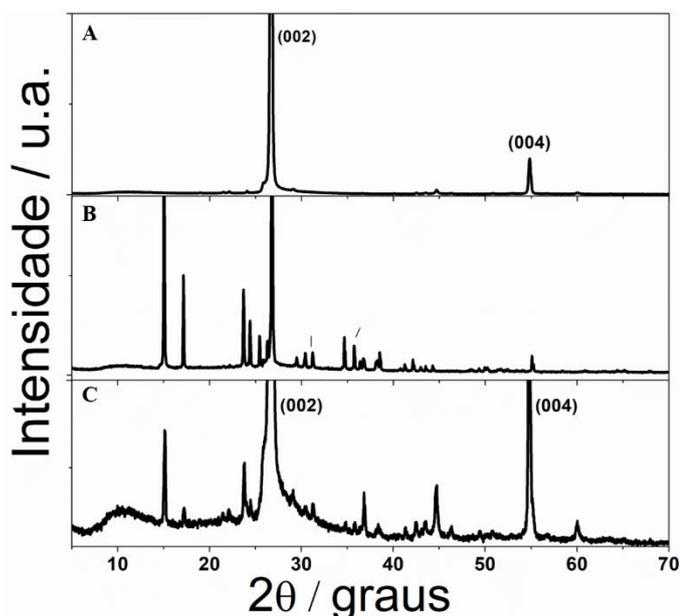
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

4.2.3 Caracterizações morfológicas, estruturais e eletroquímicas dos eletrodos 3Ds-MC/DMG

Um estudo para avaliar a etapa de homogeneização da mistura entre grafite em pó e a DMG presentes no material compósito após a secagem do solvente foi realizado por Difração de raios X (DRX). Neste sentido, o grafite em pó, a DMG e a mistura contendo o grafite e a DMG na proporção 80:20 (% m/m) foram caracterizados por DRX em uma faixa de 5° a 70° usando um passo de $0,5^\circ \text{ s}^{-1}$, conforme mostrado na Figura 39. Dois picos de difração característicos foram observados para o grafite em $26,6^\circ$ e $54,8^\circ$ que também podem ser vistos na mistura. Além disso, picos de difração de DMG em 15° , $17,1^\circ$, $23,8^\circ$, $24,5^\circ$, $30,4^\circ$ e $31,2^\circ$ também foram observados na mistura, o que mostra que o processo de dispersão da DMG no

grafite foi realizado com sucesso (ABIDI *et al.*, 2017; AIN *et al.*, 2019; DAKHEL; ALI-MOHAMED AHMED; HENARI, 2006).

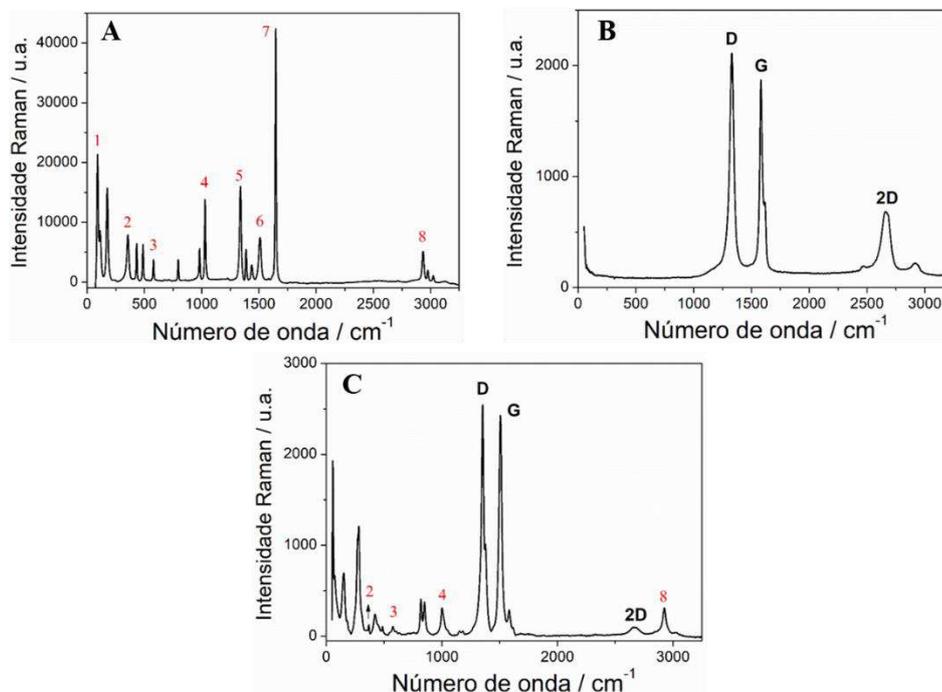
Figura 39 - Resultados DRX para o grafite (A), DMG (B) e para a mistura grafite:DMG 80:20% m/m (C).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A Espectroscopia Raman foi utilizada com o propósito de obter informações estruturais das espécies presentes na superfície do sensor. Mediante isso, três sistemas distintos foram analisados por Espectroscopia Raman, a saber: o complexo $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ puro (Figura 40A), o eletrodo 3Ds-GRA limpo (Figura 40B) e o eletrodo 3Ds-MC/DMG após a etapa amperométrica de adsorção do complexo, usando uma solução $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de $\text{Ni}(\text{II})$ em tampão amônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 9,0$, aplicando um potencial de $-0,1 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl , $\text{KCl}(\text{sat})$) por 240 s (Figura 40C).

Figura 40 - Espectro Raman obtido usando o laser 633 nm e potência de 10 mW, com 3 condições de 20 s e resolução de 9-15 cm^{-1} para o completo $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ (A), para a superfície do eletrodo 3Ds-GRA (B) e para a superfície do eletrodo 3Ds-MC/DMG após etapa amperométrica de adsorção do complexo (C).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Por meio do espectro da Figura 40A é possível atribuir 8 bandas que são características da DMG e que também estão presentes na superfície do eletrodo 3Ds-MC/DMG, como por exemplo, as bandas denominadas como 2, 3, 4 e 8 associadas respectivamente as energias de torção do radical metila (CH_3), deformação angular do grupo CNO, deformação de balanço e alongamento simétrico do grupo CH_3 (SZABÓ; KOVÁCS, 2003). Essas observações são evidências de que a DMG está disponível na superfície do eletrodo 3Ds-MC/DMG, o que o torna adequado para o monitoramento de $\text{Ni}(\text{II})$. As informações estruturais detalhadas sobre as bandas características enumeradas na Figura 40 são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Atribuições estruturais das principais bandas espectrais da DMG obtida por Espectroscopia Raman.

Picos	Valores experimentais (Número de onda/ cm^{-1})	Valores da literatura (Número de onda/ cm^{-1})	Atribuições*
1	88	88	τCH_3
2	355	354	τCH_3
3	577	577	$\beta\text{CNO}(\text{A}_g)$
4	1028	1028	$\delta_e\text{CH}_3$
5	1338	1338	νCC
6	1508	1508	βNOH
7	1645	1645	νCN
8	2934	2933	$\nu_s\text{CH}_3$

* τ : Torsão. β : Flexão/deformação angular. δ_e : Deformação de balanço. ν : alongamento e ν_s : alongamento simétrico

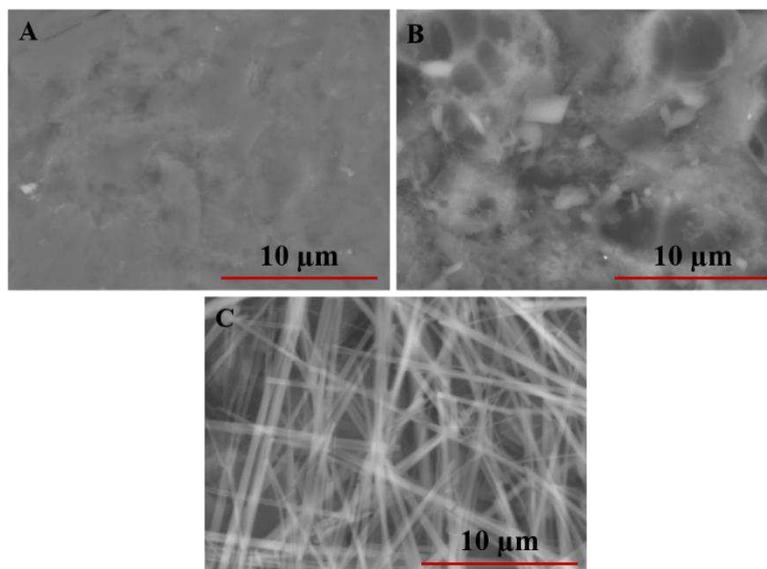
Fonte: Adaptado de SZABÓ; KOVÁCS, 2003

Além disso, é possível observar no espectro do eletrodo 3Ds-MC/DMG as bandas D, G e 2D que também estão presentes no eletrodo 3Ds-GRA (Figura 40B e 40C). Essas bandas são típicas do grafite e estão associadas a presença de ligações do tipo sp^2 entre carbonos na configuração planar (banda G, 1580 cm^{-1}), a defeitos estruturais que podem representar ligações sp^3 tetragonal (banda D, 1330 cm^{-1}) e a presença de grafeno (banda 2D, 2700 cm^{-1}) (REICH; THOMSEN, 2004). Logo, percebe-se que há a presença de material condutivo na superfície do eletrodo proposto, fazendo do mesmo apto como portador de carga para reações que envolvem transferência de elétrons.

A morfologia superficial dos eletrodos também foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), por meio da obtenção de imagens com ampliação de 7000 vezes para os eletrodos 3Ds-GRA, 3Ds-MC/DMG e para o eletrodo 3Ds-MC/DMG após a etapa de adsorção amperométrica do complexo $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ a partir de uma solução de $\text{Ni}(\text{II})$ $100 \mu\text{g L}^{-1}$ em tampão amônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 9,0$), aplicando um potencial de $-0,1 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl , $\text{KCl}(\text{sat})$) por um período de 240 s (Figura 41). Para o eletrodo 3Ds-GRA, mostrado na Figura

41A, é possível verificar a presença de uma superfície homogênea característica do sensor composto apenas por grafite. No entanto, para o eletrodo 3Ds-MC/DMG (Figura 41B), é possível observar a presença de outros sítios (pontos escuros), associados à presença de DMG imobilizado no material compósito. Por outro lado, após uma etapa de complexação amperométrica de Ni(II) na superfície do eletrodo, é possível verificar a presença do complexo adsorvido na superfície 3Ds-MC/DMG na forma de microagulhas cristalinas (Figura 41C), o que evidencia a ocorrência da reação de complexação na superfície do sensor, sendo mais um indicativo de que o processo eletroquímico de redissolução adsortiva ocorrerá efetivamente.

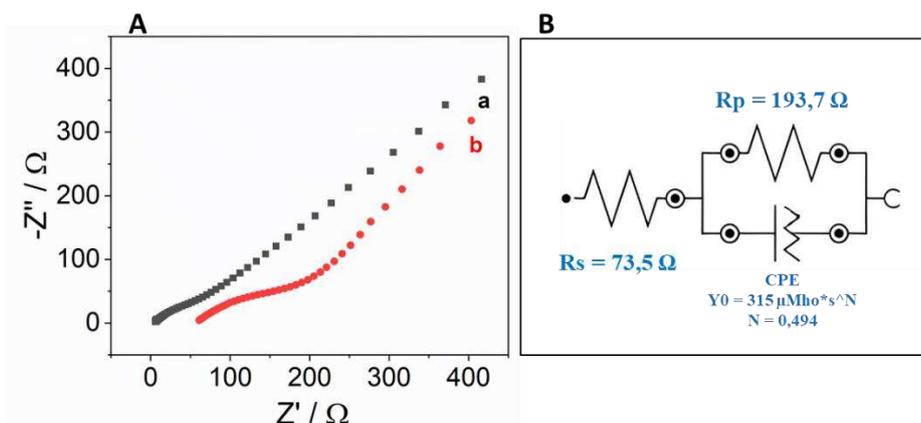
Figura 41 - Imagens obtidas por MEV com ampliação de 7000 vezes para o eletrodo 3Ds-GRA (A), 3Ds-MC/DMG limpo (B) e 3Ds-MC/DMG após etapa de adsorção amperométrica do complexo Ni(DMG)₂ (C).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Finalmente, as superfícies dos eletrodos foram caracterizadas por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) usando o sistema redox composto pela solução de ferricianeto de potássio $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$ na concentração 10 mmol L^{-1} em meio $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 42A). Conforme circuito equivalente da Figura 42B, o eletrodo 3Ds-MC/DMG apresentou uma resistência à transferência de carga de $193,7 \Omega$, valor aproximadamente 20% menor que o obtido para o eletrodo somente de grafite ($250,7 \Omega$).

Figura 42 – (A) Medidas de EIE usando o sistema redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$ (10 mmol L^{-1} em meio $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$) para os eletrodos 3Ds-MC/DMG (a) e 3Ds-GRA (b). (B) Circuito elétrico equivalente para o sistema usando o eletrodo 3Ds-MC/DMG.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

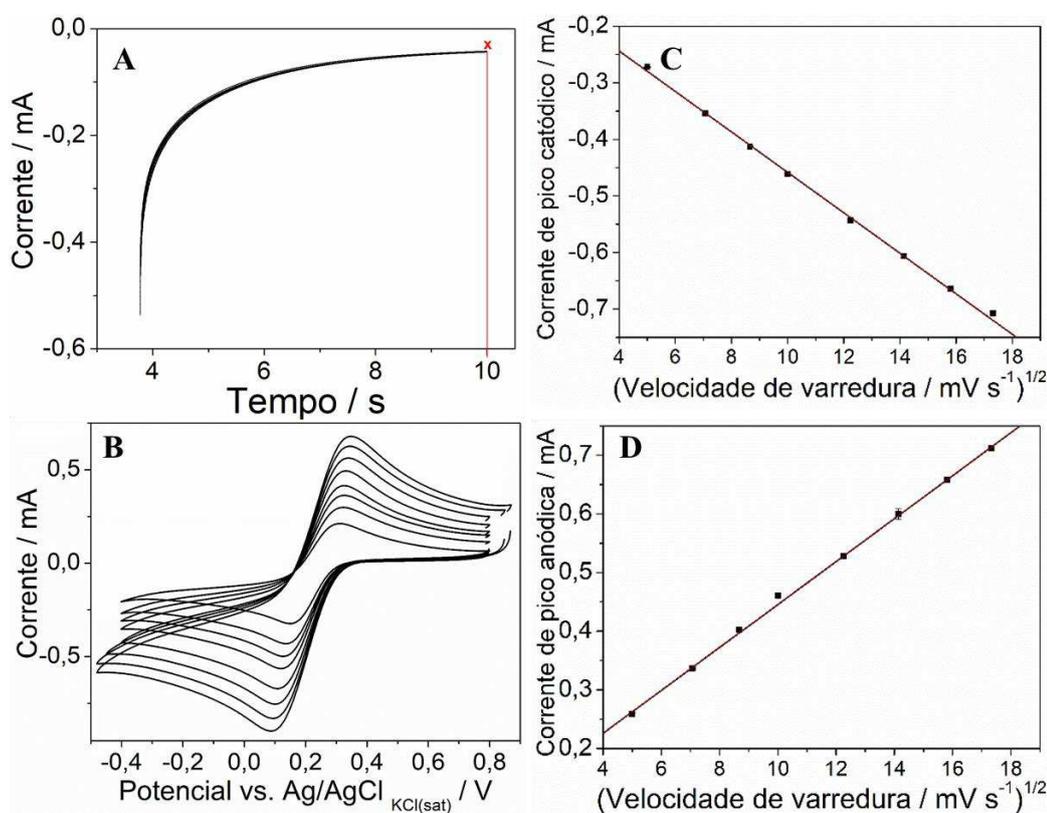
Neste aspecto, uma diminuição em proporção semelhante (aproximadamente 20%) foi observada na área eletroativa dos eletrodos 3Ds-MC/DMG, obtendo-se para este um valor de $16,86 \pm 0,31 \text{ mm}^2$, ao passo que para o eletrodo 3Ds-GRA, uma área de $22,49 \pm 0,57 \text{ mm}^2$ foi determinada. Neste estudo, as áreas foram calculadas por dois métodos distintos usando o mesmo sistema redox composto por $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$ (10 mmol L^{-1} em $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$). Para o eletrodo 3Ds-GRA, a amperometria e a equação de Cottrell foram usadas (Equação 5). No caso dos eletrodos 3Ds-MC/DMG, foram empregadas a VC e a equação de Randles-Sevcik (vide Equação 2).

$$It = \frac{nFACD^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{Equação 5})$$

Sendo It a corrente em um determinado tempo t , n o número de elétrons, F a constante de Faraday, A a área do eletrodo, C a concentração e D o coeficiente de difusão da espécie investigada.

Deste modo, os amperogramas e os voltamogramas obtidos para a determinação da área eletroativa para os eletrodos 3Ds-GRA e 3Ds-MC/DMG, bem como as relações lineares existentes entre as correntes de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura são apresentados na Figura 43.

Figura 43 – (A) Amperogramas ($n=10$) usados no cálculo da área do eletrodo 3Ds-GRA, aplicando um potencial igual a 100 mV e registrando a corrente no tempo de 10 s. (B) voltamogramas cíclicos utilizados no cálculo da área eletroativa dos eletrodos 3Ds-MC/DMG com velocidades de varredura variando de 25 a 300 mV s^{-1} (C). Curva das correntes de pico anódica em função da raiz quadrada das velocidades de varredura, com equação da reta expressa por $I_{\text{pico}} = (7.9 \pm 0.1) \times 10^{-5} v^{1/2} + (3.66 \pm 0.01) \times 10^{-5}$ (D). Curva das correntes de pico catódica em função da raiz quadrada das velocidades de varredura, com equação da reta expressa por $I_{\text{pico}} = - (1.00 \pm 0.01) \times 10^{-4} v^{1/2} - (3.57 \pm 0.01) \times 10^{-5}$. Nos dois casos, uma solução de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$ (10 mmol L^{-1} em $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$) foi utilizada.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

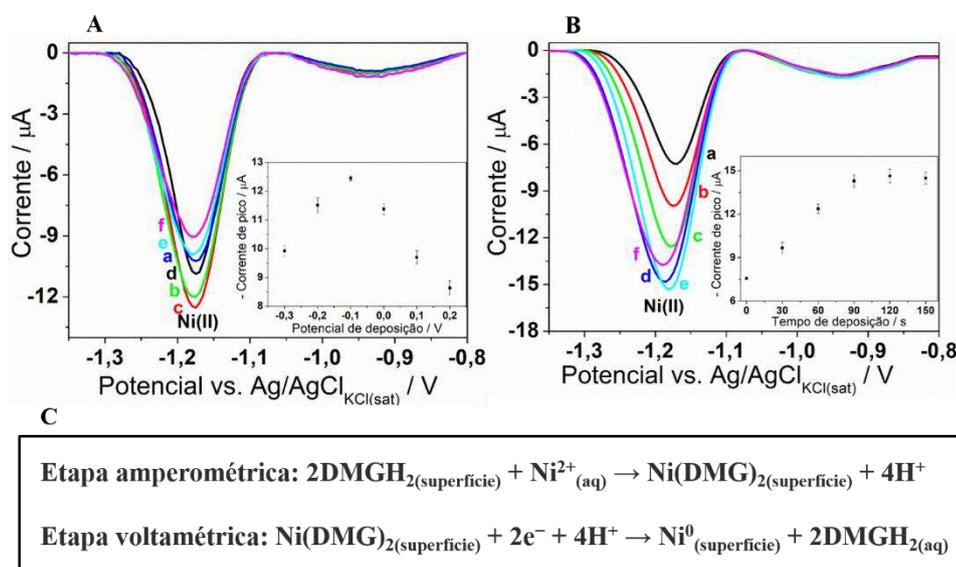
Uma vez caracterizados, os eletrodos 3Ds-MC/DMG podem ser utilizados nos estudos de otimização dos parâmetros da VOQRA.

4.2.4 Estudo dos parâmetros de acúmulo do complexo Ni(DMG)₂ no eletrodo 3Ds-MC/DMG

O acúmulo de Ni(II) e a formação do complexo na superfície do eletrodo ocorrem por meio de um processo amperométrico, ou seja, aplicando um potencial constante por um período de tempo. Para conferir maior sensibilidade ao método, essas duas condições foram otimizadas, sendo o potencial de deposição investigado na faixa de -0,3 a +0,2 V (vs Ag/AgCl, KCl(sat)) e tempos de deposição variando de 0 a 150 s.

Para o eletrodo 3Ds-MC/DMG, o potencial de acúmulo que resultou em maior intensidade de corrente foi de -0,1 V (vs Ag/AgCl, KCl(sat)) (Figura 44A). Este potencial é semelhante aos potenciais de acúmulo usados em diversos outros estudos semelhantes (KOROLCZUK, 2000; ROSAL *et al.*, 2019). Com base nessa observação, foi possível propor os mecanismos dos dois processos envolvidos no sistema (Figura 44C), onde o primeiro descreve como ocorre a complexação do Ni(DMG)₂ na superfície do eletrodo (etapa amperométrica) e o segundo descreve o fenômeno da transferência de elétrons (etapa voltamétrica) (ALEIXO, 2018; BALDWIN; CHRISTENSEN; KRYGER, 1986). Ademais, observou-se também que o aumento do tempo de deposição causa uma melhora na intensidade da corrente de pico para os íons Ni(II) até um tempo de 90 s, conforme mostrado na Figura 44B. Após este valor não são observadas maiores correntes de redução para Ni(II), possivelmente devido a uma saturação do complexo Ni(DMG)₂ na superfície do eletrodo. Portanto, um tempo de deposição de 90 s foi selecionado.

Figura 44 – (A) Avaliação do potencial de deposição do complexo $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ na superfície do eletrodo 3Ds-MC/DMG usando tempo de deposição de 60 s. (B) Estudo do tempo de aplicação do potencial de deposição para formação do complexo $\text{Ni}(\text{DMG})_2$ nos eletrodos 3Ds-MC/DMG. (C) Mecanismos das reações envolvidas nas etapas amperométrica e voltamétrica que ocorrem na determinação de $\text{Ni}(\text{II})$. Em todas as medidas foram utilizadas uma solução de $\text{Ni}(\text{II})$ $2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão amônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 9$), degrau de potencial = 5 mV , potencial de amplitude = 20 mV , frequência = 25 Hz e direção de varredura de $-0,8 \text{ V}$ para $-1,4 \text{ V}$.



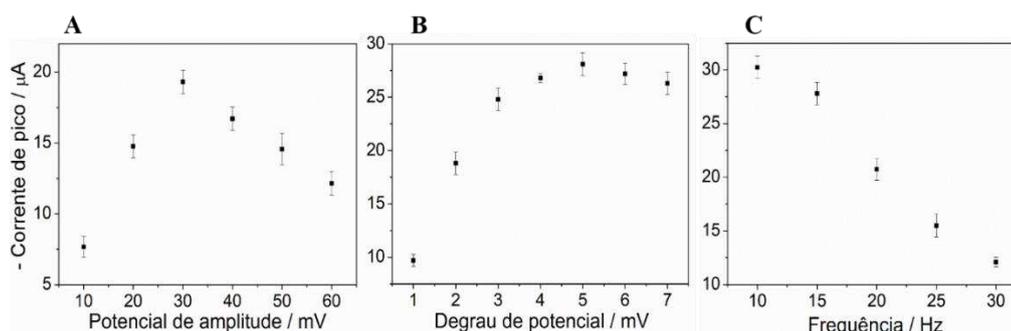
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

4.2.5 Estudo dos parâmetros instrumentais voltamétricos usados na determinação de íons $\text{Ni}(\text{II})$

A fim de proporcionar melhor sensibilidade para o método em desenvolvimento usando o eletrodo 3Ds-MC/DMG, os parâmetros instrumentais da VOQRA foram investigados. O potencial de amplitude foi avaliado de 10 a 60 mV (vs Ag/AgCl, KCl(sat)) onde observou-se um ganho de corrente até o valor de 30 mV (Figura 45A). Potenciais de amplitude acima de 30 mV provocaram redução no sinal analítico, visto que ocasionaram alargamento nos picos de corrente. De modo similar, o degrau de potencial foi investigado de 1 a 7 mV, onde foi observado um aumento quase linear do sinal analítico até 5 mV (Figura 45B) e após este valor, observou-se uma tendência de estabilização da corrente. Por fim, a frequência foi estudada na faixa de 10 a 30 Hz (Figura 45C) e, neste caso, observou-se que o sinal analítico diminuiu com o aumento da frequência. Considerando a intensidade de corrente, o perfil voltamétrico e a

precisão das medidas, os valores de 30 mV para o potencial de amplitude, 5 mV para o degrau de potencial e a frequência de 10 Hz foram escolhidos como parâmetros instrumentais.

Figura 45 - Estudo univariado dos parâmetros instrumentais da VOQRA usando os eletrodos 3Ds-MC/DMG e uma solução de Ni(II) $2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão amônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 9) para determinação da melhor condição para o potencial de amplitude (A), degrau de potencial (B) e frequência (C). Nestes estudos o potencial de deposição e o tempo de deposição usados forma de $-0,1 \text{ V}$ e 90 s respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Para fins de consulta, os resultados do desenvolvimento do método para determinação de Ni(II) usando os eletrodos 3Ds-MC/DMG e a VOQRA estão compilados na Tabela 8 abaixo.

Tabela 8 - Compilado dos resultados obtidos no desenvolvimento do eletrodo 3Ds-MC/DMG e do método voltamétrico para determinação de Ni(II) por VOQRA.

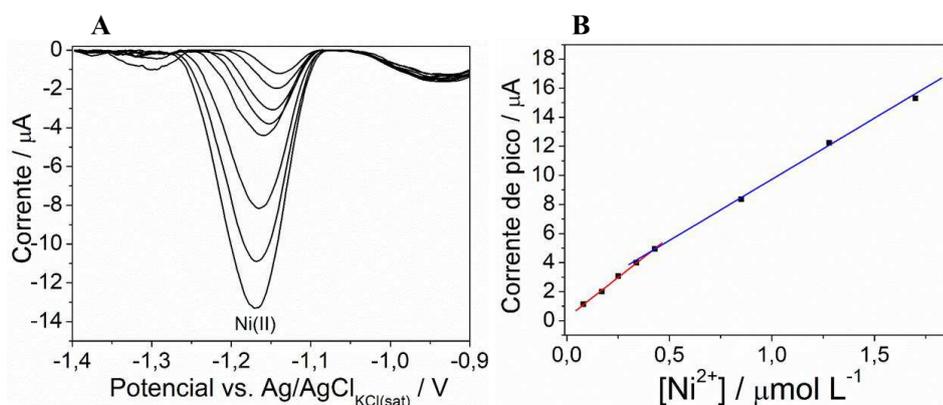
Parâmetros	Condições
Polímero de impressão	Ácido polilático (PLA)
Material compósito	% Grafite:DMG (80:20)
Eletrólito suporte	Tampão amônio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 9
Potencial de deposição	$-0,1 \text{ V}$
Tempo de deposição	90 s
Potencial de amplitude	30 mV
Degrau de potencial	5,0 mV
Frequência	10 Hz

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

4.2.6 Avaliação das figuras de mérito: limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

Uma curva analítica externa foi construída usando o eletrodo 3Ds-MC/DMG e a VOQRA com concentrações de Ni(II) na célula eletrolítica variando de 0,08 a 1,70 $\mu\text{mol L}^{-1}$, conforme voltamogramas mostrados na Figura 46A. Duas faixas lineares de trabalho foram observadas, sendo a primeira faixa com concentrações variando de 0,08 a 0,43 $\mu\text{mol L}^{-1}$, enquanto a segunda faixa variou de 0,43 a 1,70 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 46B). Em todos os casos, as intensidades de corrente de pico foram medidas subtraindo o sinal de cada nível do sinal do branco (eletrólito de suporte). Na primeira faixa, observou-se uma linearidade adequada ($R^2 = 0,999$) entre as concentrações das soluções padrão e suas respectivas correntes de pico de redução, obtendo uma equação linear expressa por $I_p(\mu\text{A}) = (1,107 \pm 0,032) \times 10^{-5} [\text{Ni}^{2+}] (\mu\text{mol L}^{-1}) + (2,050 \pm 0,971) \times 10^{-7}$. A segunda faixa linear de trabalho também apresentou excelente linearidade ($R^2 = 0,999$) com equação de reta expressa por $I_p(\mu\text{A}) = (8,413 \pm 0,101) \times 10^{-6} [\text{Ni}^{2+}] (\mu\text{mol L}^{-1}) + (1,313 \pm 0,104) \times 10^{-6}$.

Figura 46 - (A) Voltamogramas obtidos para construção da curva de calibração usando o eletrodo 3Ds-MC/DMG e VOQRA e concentrações de Ni(II) variando de 0,08 a 1,70 $\mu\text{mol L}^{-1}$ na célula eletroquímica usando os parâmetros descritos na Tabela 8 com direção de varredura de -0,9 V para -1,4 V. (B) Relação linear entre a corrente de pico e a concentração de Ni(II), com equações de reta para a primeira faixa em vermelho expressa por $I_p(\mu\text{A}) = (1,107 \pm 0,032) \times 10^{-5} [\text{Ni}^{2+}] (\mu\text{mol L}^{-1}) + (2,050 \pm 0,971) \times 10^{-7}$ e para a segunda faixa em azul com expressão $I_p(\mu\text{A}) = (8,413 \pm 0,101) \times 10^{-6} [\text{Ni}^{2+}] (\mu\text{mol L}^{-1}) + (1,313 \pm 0,104) \times 10^{-6}$.



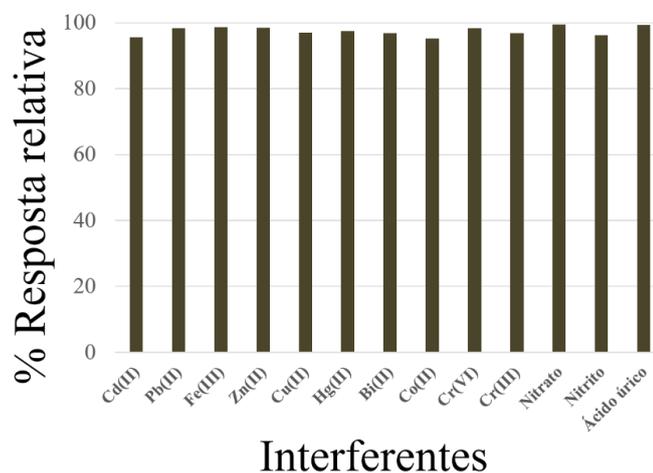
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Por meio das equações 3 e 4 expressas anteriormente foi possível estimar os valores de LD e LQ para o método em questão, calculados usando a primeira faixa linear de trabalho. Deste modo, o LD e o LQ obtidos foram iguais a 0,03 e 0,09 $\mu\text{mol L}^{-1}$ respectivamente. Com base nessas informações pode-se concluir que o método desenvolvido usando o eletrodo 3Ds-MC/DMG descartável e de baixo custo atingiu limites na ordem nanomolar, sendo comparáveis a diversos outros sensores descritos na literatura, como por exemplo, PILEVAR *et al.*, 2022 que desenvolveram um eletrodo de carbono vítreo revestido com material nanocompósito de bismuto/quitosana para determinação de Ni(II) em amostras de água natural, onde os mesmos obtiveram LD igual a 0,061 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

4.2.7 Estudo de interferência e repetibilidade do método desenvolvido

Os cátions metálicos Cd(II), Pb(II), Fe(III), Zn(II), Cu(II), Hg(II), Bi(III), Co(II), Cr(VI), Cr(III), íons nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-) e ácido úrico em concentrações 10 vezes maiores que a de Ni(II) foram adicionados à célula eletroquímica para avaliar possíveis efeitos de interferência na corrente de redução de Ni(II) usando o eletrodo 3Ds-CM /DMG e as condições voltamétricas otimizadas descritas na Tabela 8. As variações da corrente de redução para o Ni(II) na presença dos íons investigados são mostradas na Figura 47. As diferenças observadas ficaram na faixa de 0,52 a 4,80% evidenciando que os potenciais agentes interferentes, normalmente presentes nas matrizes dos aços inoxidáveis, não causam perda significativa de resposta. Assim, é possível inferir que o sensor proposto apresenta alta seletividade para detecção de Ni(II) na presença de diversos cátions metálicos.

Figura 47 - Variações na intensidade da corrente de pico para uma solução de Ni(II) 0,85 $\mu\text{mol L}^{-1}$ causadas pela presença de diversos íons metálicos, nitrito, nitrato e ácido úrico nas concentrações de 8,50 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Em todos os casos, as condições experimentais e instrumentais usadas são as detalhadas na Tabela 8.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Outro importante parâmetro a ser avaliado no desenvolvimento de um método é a precisão das medidas, uma vez que atesta as variações do sinal analítico para uma mesma medida. Neste contexto, um estudo de repetibilidade também foi realizado utilizando os eletrodos 3Ds-CM /DMG e os parâmetros descritos na Tabela 8 para uma solução de Ni(II) com concentração igual a 0,42 $\mu\text{mol L}^{-1}$. O desvio padrão relativo (DPR) das intensidades de corrente de redução para seis medidas foi de 2,9%. O que sugere que o eletrodo proposto apresenta excelente precisão para uma mesma medida quando empregado em condições de análise otimizadas.

Por fim, foi observado que os eletrodos 3Ds-MC/DMG podem ter sua superfície renovada por um simples processo de polimento, podendo ser reutilizado diversas vezes desde que ainda possua material compósito disponível. Vale mencionar ainda que o comportamento de um mesmo sensor permaneceu constante mesmo após um dia de uso exaustivo.

4.2.8 Estudo dos parâmetros da dissolução eletrolítica

Uma vez otimizados todos os parâmetros instrumentais da técnica voltamétrica e com os eletrodos 3Ds-MC/DMG devidamente produzidos, a próxima etapa é definir as melhores condições para a dissolução eletrolítica das amostras de aço inoxidável. De modo distinto ao

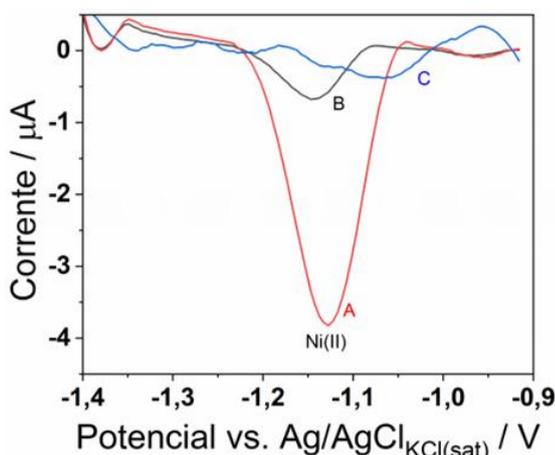
executado para o monitoramento do cromo, a eletrólise desta vez não pode ser realizada diretamente na célula voltamétrica, visto que o eletrólito suporte utilizado para Ni(II) é um tampão com caráter básico (tampão amônio, pH = 9).

Entretanto, há uma alternativa de contorno para este problema, que é realizar a eletrólise em um reator químico. Assim, os estudos dos parâmetros da dissolução eletrolítica foram realizados em pequenos reatores descartáveis construídos em ponteiros de micropipeta, segundo o modelo que foi apresentado na Figura 19. Essa estratégia apresentou-se como uma solução eficiente, visto que o corpo da ponteira é fabricado em plástico e com isso se torna livre de interferências elétricas, além da possibilidade de execução da dissolução em pequenos volumes (até 1000 μL).

A eletrólise das amostras de aço inoxidável usando os reatores descartáveis foi realizada novamente no potenciostato PGSTAT, usando o modo de carga galvanostática. Sendo assim, uma carga elétrica oriunda de uma fonte de corrente contínua é fornecida ao reator em um tempo pré-determinado instrumentalmente. Ademais, a amostra AISI 420A foi utilizada como corpo de prova nos estudos de otimização dos parâmetros da dissolução eletrolítica. Convém mencionar ainda que o mesmo modelo baseado nas leis de Faraday foi utilizado para a determinação das massas eletrodissolvidas no processo (consultar a Equação 1).

Deste modo, três soluções distintas de HCl, HNO₃ e H₂SO₄, todas com concentrações iguais a 0,5 mol L⁻¹ foram investigadas a fim de se determinar qual o melhor eletrólito para ser utilizado na dissolução eletrolítica no reator descartável. Neste caso, o eletrólito composto por HCl apresentou a melhor eficiência, visto que o sinal analítico obtido para o Ni(II) foi superior em mais de 8 vezes aos obtidos pela dissolução da amostra em HNO₃ e H₂SO₄ (Figura 48). Uma justificativa para essa observação é o fato de que os íons cloreto apresentam maior condutividade iônica molar (76,3 S cm² mol⁻¹) frente aos íons NO₃⁻ e HSO₄⁻, cujas condutividades iônicas são 71,4 e 50,0 S cm² mol⁻¹ respectivamente.

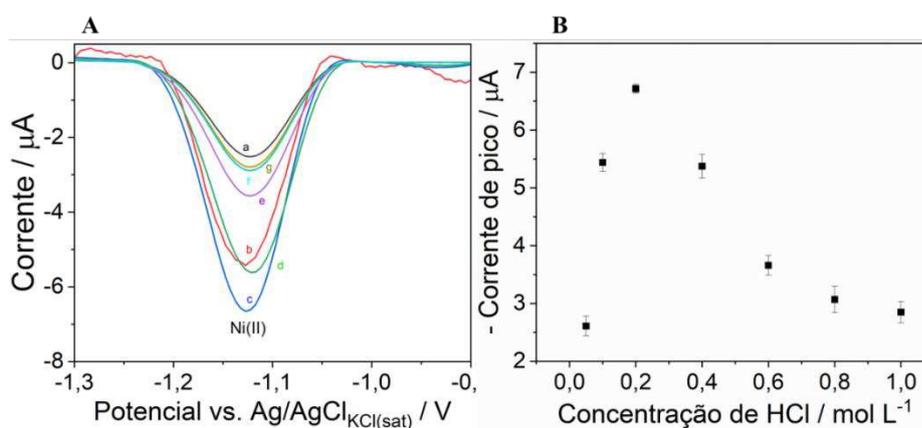
Figura 48 - Voltamogramas obtidos para o estudo do eletrólito usado no reator descartável para dissolução eletrolítica da amostra AISI 420A com área de $0,65 \text{ cm}^2$ e aplicação de uma carga elétrica de $2,5\text{C}$ em $1,00 \text{ mL}$ de soluções $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl (A), HNO_3 (B) e H_2SO_4 (C). Nestes estudos os parâmetros voltamétricos usados foram os mesmos descritos na Tabela 8, com direção de varredura de $-0,9 \text{ V}$ para $-1,4 \text{ V}$. Nestes estudos, alíquotas de $100 \mu\text{L}$ foram retiradas do reator para execução das medidas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Visto que a composição do eletrólito foi definida, um estudo do efeito que a alteração da concentração da mesma causa na eficiência da dissolução foi proposta de $0,05$ a $1,00 \text{ mol L}^{-1}$. Pode-se observar que o perfil voltamétrico independe da concentração do eletrólito (Figura 49A), porém a eficiência da dissolução aumenta até o valor de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ e depois decai acentuadamente (Figura 49B). Esse efeito inversamente proporcional entre a concentração do HCl e a eficiência da dissolução pode ser atribuído ao favorecimento da formação do filme passivo na superfície do aço devido ao aumento do caráter ácido, o que diminui a velocidade de corrosão da peça (BEZERRA *et al.*, 2017). Mediante ao observado, verificou-se que a melhor condição de concentração para o eletrólito composto por HCl usado no reator descartável foi o de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$.

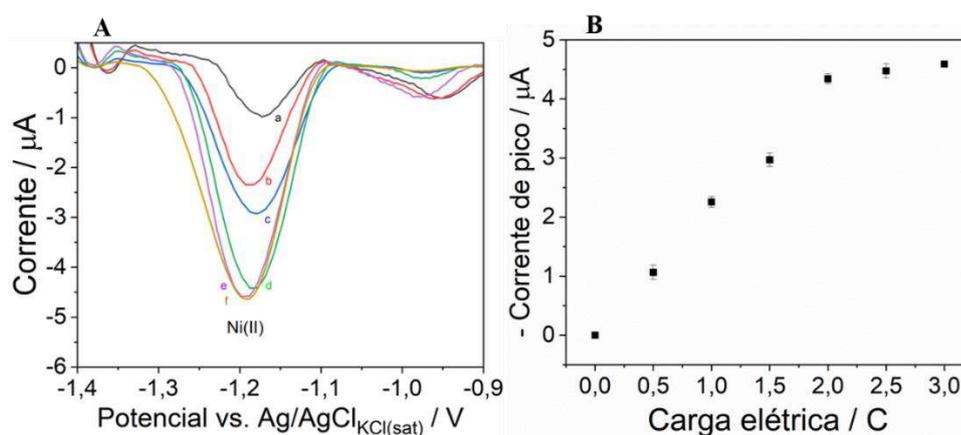
Figura 49 - (A) Voltamogramas obtidos para o estudo da concentração do eletrólito usado no reator descartável para dissolução eletrolítica da amostra AISI 420A com área de $0,65 \text{ cm}^2$ e aplicando uma carga elétrica de $2,5\text{C}$ em $1,00 \text{ mL}$ de solução de HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ (a), $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (b), $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (c), $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ (d), $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ (e), $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ (f) e $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (g). (B) Relação entre a concentração de HCl no reator e a corrente de pico para Ni(II). Em todos os casos, os parâmetros voltamétricos usados foram os mesmos descritos na Tabela 8, com direção de varredura de $-0,9 \text{ V}$ para $-1,4 \text{ V}$. Aliquotas de $100 \mu\text{L}$ foram retiradas do reator para execução das medidas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

O efeito que a variação da carga elétrica causa na intensidade de corrente de redução para os íons Ni(II) foi investigado de $0,5\text{C}$ a $3,0 \text{ C}$, empregando uma corrente constante igual a $0,01 \text{ A}$ e variando o tempo de eletrólise (Figura 50A). Neste estudo, observou-se novamente uma relação de linearidade entre a carga elétrica aplicada e a corrente de pico para Ni(II) até a carga de $2,0 \text{ C}$ (Figura 50B). Após essa condição, a tendência verificada foi de estabilização do sinal analítico, possivelmente associada a saturação de íons no eletrólito no reator e também ao efeito de passivação superficial, visto que as amostras permanecem por mais tempo em contato com a solução ácida à medida que se aumenta a carga elétrica (NOH *et al.*, 2000; ZHANG, CHUNYU *et al.*, 2020). Por conta disso, definiu-se a carga elétrica de $2,0 \text{ C}$ como a melhor condição para dissolução das amostras no reator descartável.

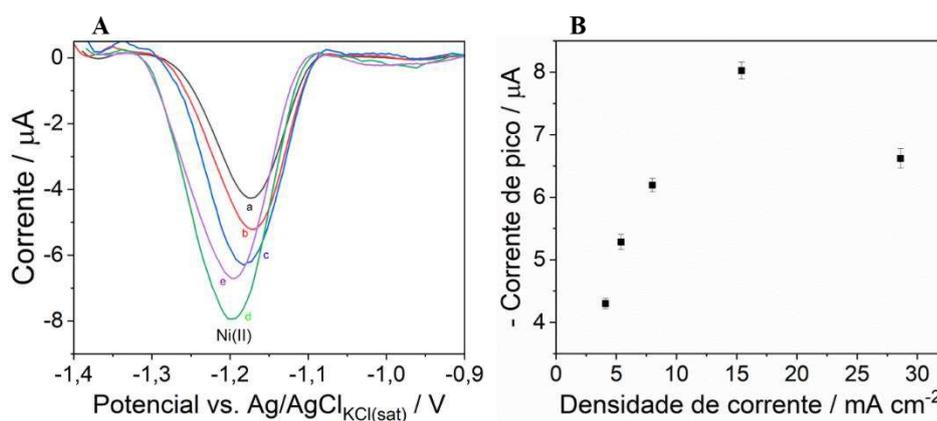
Figura 50 - (A) Voltamogramas obtidos para o estudo da carga elétrica usado no reator descartável para dissolução eletrolítica da amostra AISI 420A com área de $0,65 \text{ cm}^2$ e eletrólito composto por $\text{HCl } 0,2 \text{ mol L}^{-1}$, sendo a carga igual a 0,5 C (a), 1,0 C (b), 1,5 C (c), 2,0 C (d), 2,5 C (e) e 3,0 C (f). (B) Relação entre a carga elétrica no reator e a corrente de pico para Ni(II). Em todos os casos, os parâmetros voltamétricos usados foram os mesmos descritos na Tabela 8, com direção de varredura de $-0,9 \text{ V}$ para $-1,4 \text{ V}$. Aliquotas de $100 \text{ }\mu\text{L}$ foram retiradas do reator para execução das medidas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Por fim, a influência que a densidade de corrente tem sobre a eficiência da dissolução eletrolítica dos aços inoxidáveis no reator descartável para monitoramento eletroquímico imediato de Ni(II) foi avaliada aplicando 2,0 C de carga elétrica com corrente elétrica igual a 0,01 A e variando a área superficial do anodo/amostra (Figura 51A). Uma relação diretamente proporcional entre densidade de corrente e sinal analítico foi observada até um valor de $15,4 \text{ mA cm}^{-2}$ (Figura 51B). Entretanto, após esta densidade, verificou-se um decréscimo de sinal, causado possivelmente pelo efeito apassivador da superfície da amostra. Portanto, a densidade de corrente igual a $15,4 \text{ mA cm}^{-2}$ foi escolhida para proceder a dissolução das amostras de aço inoxidável.

Figura 51 - (A) Voltamogramas obtidos para o estudo da densidade de corrente usada no reator descartável para dissolução eletrolítica da amostra AISI 420A aplicando uma carga de 2,0 C e usando eletrólito composto por HCl 0,2 mol L⁻¹, sendo a densidade de corrente 4,1 mA cm⁻² (a), 5,4 mA cm⁻² (b), 8,0 mA cm⁻² (c), 15,4 (d), 28,6 mA cm⁻² (e). (B) Relação entre a densidade de corrente e sinal analítico para Ni(II). Em todos os casos, os parâmetros voltamétricos usados foram os mesmos descritos na Tabela 8, com direção de varredura de -0,9 V para -1,4 V. Aliquotas de 100 µL foram retiradas do reator para execução das medidas.

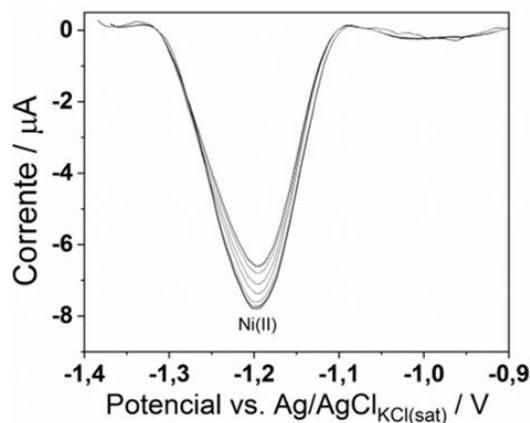


Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Deste modo, as condições ótimas observadas para a dissolução das amostras de aço inoxidável no reator descartável visando o monitoramento imediato de níquel são HCl 0,2 mol L⁻¹ como eletrólito, carga elétrica igual a 2,0 C e densidade de corrente igual a 15,4 mA cm⁻². Essas condições demonstram novamente às vantagens do uso da dissolução eletrolítica frente a digestão ácida convencional, pois pode ser considerada como relativamente simples e pouco insalubre, uma vez que requereu o uso de solução diluída, apresentando também excelente desempenho analítico, visto que o tempo preparo de apenas 200 s foi suficiente.

Usando esses parâmetros, um estudo de repetibilidade (n=10) da dissolução foi realizado para a amostra AISI 420A, sendo que cada réplica foi executada em um reator distinto, lixando a amostra entre uma eletrólise e outra. Neste estudo, um mesmo eletrodo 3Ds-MC/DMG foi utilizado, sendo polido entre as medidas para remoção dos materiais adsorvidos na superfície. Obteve-se nesse estudo uma corrente de redução igual a $7,26 \pm 0,48$ µA e desvio padrão relativo de 6,60% (Figura 52). Esse resultado é um indicativo de que a dissolução é um processo repetível e o desvio observado pode ser atribuído a diferença nos polimentos das superfícies dos eletrodos 3Ds-MC/DMG usados.

Figura 52 - Voltamogramas obtidos do estudo de repetibilidade (n=10) do processo de dissolução eletrolítica da amostra AISI 420A no reator descartável usando o HCl 0,2 mol L⁻¹ como eletrólito, carga elétrica igual a 2,0 C e densidade de corrente igual a 15,4 mA cm⁻². Em todos os casos, os parâmetros voltamétricos usados foram os mesmos descritos na Tabela 8, com direção de varredura de -0,9 V para -1,4 V. Alíquotas de 100 μL foram retiradas do reator para execução das medidas.



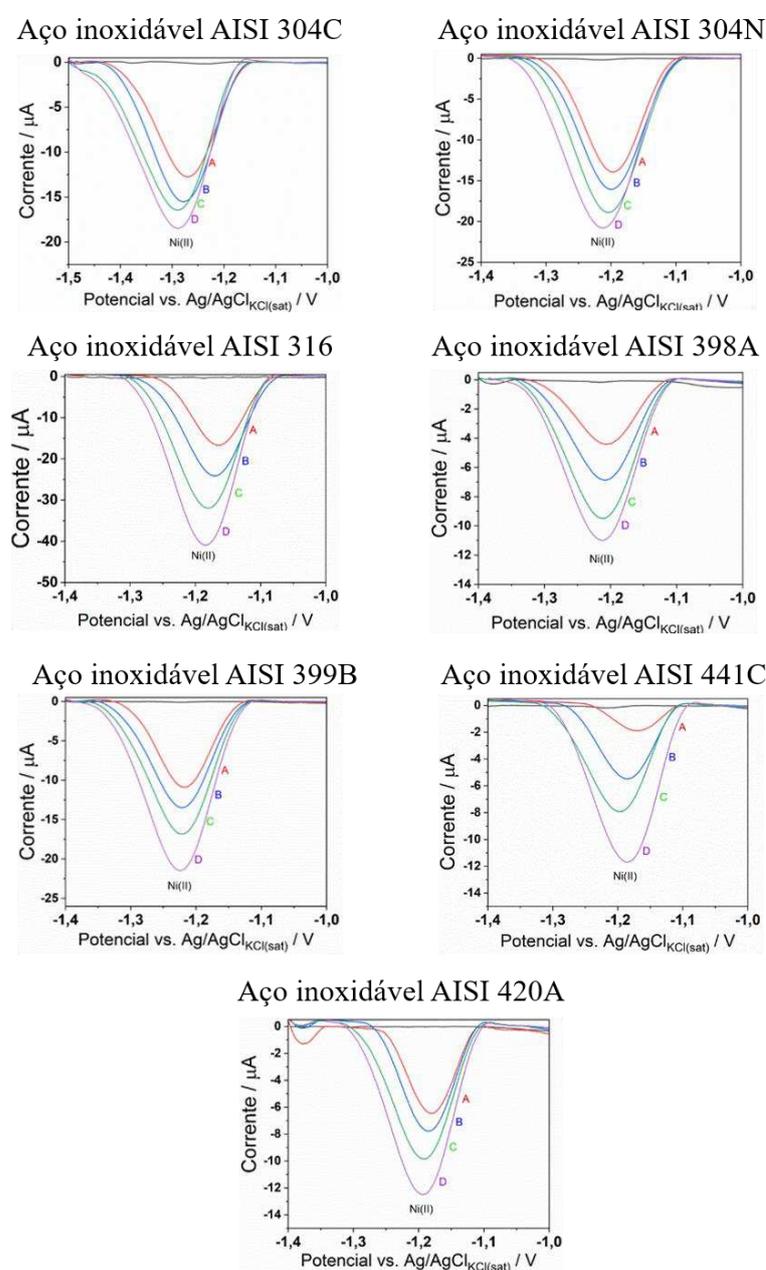
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

4.2.9 Análise das amostras de aço inoxidável

Após o desenvolvimento do eletrodo 3Ds-MC/DMG, do método voltamétrico e dos parâmetros da eletrólise no reator eletroquímico, as sete amostras de aços inoxidáveis foram analisadas pela dissolução eletrolítica com monitoramento eletroquímico imediato de níquel usando a VOQRA.

Como forma de avaliar a exatidão do preparo das amostras no reator descartável, um estudo de fortificação e recuperação foi realizado pela adição de padrões de Ni(II) em três níveis: 900, 1800 e 2700 μg L⁻¹ no reator antes da dissolução eletrolítica do aço AISI 420A, obtendo-se recuperações que variaram de 94,5 a 102,0%. Esses resultados evidenciam não haver fontes de erros significativos no transporte do analito do reator para a célula voltamétrica usando a micropipeta volumétrica. Concluindo, os voltamogramas das curvas de adição de padrão para as sete amostras estão apresentados na Figura 53 e os teores de Ni(II) encontrados são explicitados na Tabela 9.

Figura 53 - Voltamogramas das curvas de calibração por adição de padrão obtidas usando o eletrodo 3Ds-MC/DMG e a dissolução eletrolítica com monitoramento eletroquímico imediato de Ni(II) por VOQRA para as sete amostras de aço inoxidável. Em todos gráficos, (A) representa os voltamogramas das amostras e (B), (C), e (D) representam os voltamogramas das adições de $50 \mu\text{g L}^{-1}$, $100 \mu\text{g L}^{-1}$ e $150 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente. Em todos os casos, um eletrólito composto por HCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, carga elétrica de $2,0 \text{ C}$ e densidade de corrente igual a $15,4 \text{ mA cm}^{-2}$ foram usados na dissolução eletrolítica e as demais condições instrumentais e experimentais voltamétricas usadas estão descritas na Tabela 7, sendo a direção de varredura de $-1,0 \text{ V}$ para $-1,4 \text{ V}$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Tabela 9 - Teores de níquel nas sete amostras de aço inoxidável obtidos pela dissolução eletrolítica com monitoramento imediato de Ni(II) por VOQRA usando o eletrodo 3Ds-MC/DMG e seus respectivos valores de referência (n = 3). Estudo de recuperação pela adição d - Teores de níquel nas sete amostras de aço inoxidável obtidos pela dissolução eletrolítica com monitoramento imediato de Ni(II) por VOQRA usando o eletrodo 3Ds-MC/DMG e seus respectivos valores de referência (n = 3). Estudo de recuperação pela adição de soluções padrão de Ni(II) nas concentrações de 900, 1800 e 2700 $\mu\text{g L}^{-1}$ no reator descartável antes de executar e eletrólise na amostras AISI 420A.

Aço inoxidável	VOQRA (%m/m)	Valores de referência (%m/m)
AISI 420A	0,14 \pm 0,01	0,16
AISI 304C	8,50 \pm 0,20	8,03
AISI 316	9,75 \pm 0,50	10,04
AISI 441C	0,24 \pm 0,02	0,20
AISI 304N	8,10 \pm 0,30	8,05
AISI 399B	5,43 \pm 0,02	5,38
AISI 398A	3,87 \pm 0,06	3,57
Estudo de recuperação	VOQRA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	% Recuperação
AISI 420A (900 $\mu\text{g L}^{-1}$)	918,3 \pm 12,6	102,0%
AISI 420A (1800 $\mu\text{g L}^{-1}$)	1726,2 \pm 33,7	95,9%
AISI 420A (2700 $\mu\text{g L}^{-1}$)	2551,5 \pm 54,4	94,5%

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Os teores encontrados para níquel nos aços analisados usando o método proposto foram comparados com os valores de referência fornecidos pela empresa Aperam por meio do teste t estatístico com nível de confiança de 95%. Neste caso, o valor do t calculado foi de 0,94 ao passo que o t crítico foi de 2,45, logo, considera-se que os valores encontrados pelo método desenvolvido são estatisticamente iguais aos valores de referência fornecidos dentro do nível de confiança utilizado.

4.2.10 Prova de conceito: Determinação de Ni(II) em amostras de água de torneira e urina sintética

A fim de atestar a aplicabilidade do eletrodo 3Ds-MC/DMG e do método voltamétrico desenvolvido em amostras com diferentes matrizes, os mesmos foram empregados na determinação de Ni(II) em amostras de água de torneira e de urina sintética e também em amostras fortificadas com 3 níveis de concentração de Ni(II), a saber: 1,50, 2,25 e 3,00 mg L⁻¹. Os resultados voltamétricos, bem como os obtidos por F AAS estão detalhados na Tabela 10.

Tabela 10 - Resultados obtidos para a determinação de Ni(II) por VOQRA usando o eletrodo 3Ds-MC/DMG e por F AAS em amostras de água de torneira e urina sintética e seus respectivos valores de recuperação (n = 3).

amostras	Fortificação (mg L⁻¹)	VOQ (mg L⁻¹)	Recuperação (%)	F AAS (mg L⁻¹)	Recuperação (%)
	0	< LD	-	< LD	-
Água de torneira	1,50	1,52 ± 0,08	101,33	1,56 ± 0,02	104,00
	2,25	2,32 ± 0,04	103,11	2,36 ± 0,02	104,88
	3,00	3,02 ± 0,09	100,66	3,19 ± 0,03	106,33
	0	< LD	-	< LD	-
Urina sintética	1,50	1,45 ± 0,05	96,66	1,59 ± 0,02	106,00
	2,25	2,11 ± 0,03	93,77	2,20 ± 0,01	97,77
	3,00	3,08 ± 0,05	102,66	2,96 ± 0,03	98,66

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

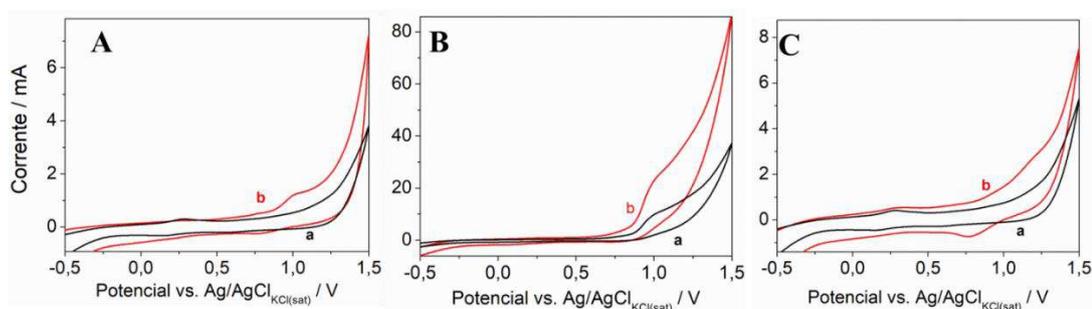
Os resultados analíticos obtidos por ambas as técnicas foram comparados estatisticamente com nível de confiança de 95%. Inicialmente, foi realizado um teste F para comparação das variâncias, onde foi observado que o valor F calculado (1,06) foi menor que o valor F crítico (5,05). Deste modo, dentro do nível de confiança utilizado, não há evidência significativa de que as variâncias são discrepantes. De modo semelhante, as médias foram comparadas por meio de um teste t de Student pareado. Neste caso, o valor de t calculado (1,45) também foi inferior ao valor de t crítico (2,57), indicando que as médias dos resultados obtidos por ambas as técnicas estão de acordo, o que atesta os resultados obtidos com o eletrodo 3Ds-MC/DMG e demonstra seu promissor desempenho eletroanalítico.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES DA DISSOLUÇÃO ELETROLÍTICA E DO MONITORAMENTO ELETROQUÍMICO IMEDIATO DE MANGANÊS EM AÇOS INOXIDÁVEIS

4.3.1 Escolha do eletrodo de trabalho

A eletroatividade de uma solução contendo íons Mn(II) foi avaliada por voltametria cíclica em três sensores baseados em carbono distintos, sendo eles o de carbono vítreo comercial (Figura 54A), o fabricado contendo apenas grafite, denominado de eletrodo 3Ds-GRA (Figura 54B) e o fabricado usando um filamento condutivo de PLA modificado com grafite, chamado de 3Ds-PLA/GRA (Figura 54C). Pode-se observar que dos três sensores em questão, o que apresentou melhor desempenho foi o eletrodo 3Ds-PLA/GRA, com sinal de redução para Mn(II) bem definido em um potencial próximo de + 0,8 V (vs. Ag/AgCl, KCl(sat)). Para este, a intensidade de corrente foi cerca de quatro vezes maior que no carbono vítreo comercial. No caso do eletrodo 3Ds-GRA, não foi possível definir de modo preciso o potencial de redução para Mn(II), visto que foi observada uma alta corrente de fundo após +1,0 V (vs. Ag/AgCl, KCl(sat)). Com base nessas informações, o eletrodo descartável 3Ds-PLA/GRA foi selecionado para execução do monitoramento eletroquímico de manganês nas amostras de aço inoxidável.

Figura 54 - Voltamogramas cíclicos para o eletrólito suporte composto por tampão BR 0,1 mol L⁻¹, pH = 4,0 (a) e para solução contendo 0,18 mmol L⁻¹ de Mn(II) no mesmo eletrólito (b) usando eletrodo de carbono vítreo (A), eletrodo 3Ds-GRA (B) e eletrodo 3Ds-PLA/GRA (C). Foram usadas nessas medidas uma velocidade de varredura igual a 50 mV s⁻¹ e direção de varredura de -0,5 V para +1,5 V.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

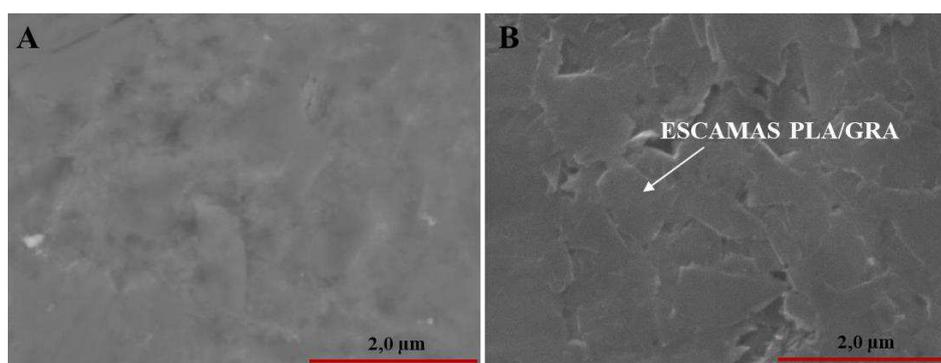
4.3.2 Caracterizações morfológicas, estruturais e eletroquímicas dos eletrodos 3Ds-PLA/GRA

Visando obter um conhecimento aprofundado das características dos eletrodos 3Ds-PLA/GRA, uma série de caracterizações da superfície dos mesmos foi executada. Primeiramente, a morfologia superficial foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), onde se obteve imagens com ampliação de até 7000 vezes para os eletrodos 3Ds-GRA e 3Ds-PLA/GRA. Verificou-se novamente para o eletrodo 3Ds-GRA uma superfície homogênea oriunda da adequada dispersão do grafite (

Figura 55A). De modo distinto, a imagem obtida para o eletrodo 3Ds-PLA/GRA (

Figura 55B) indica que a superfície dos mesmos é composta por escamas de tamanhos variados, formadas possivelmente na etapa de produção do filamento. Essas escamas são responsáveis pelo aumento da superfície de contato no eletrodo, resultando em aumento da área eletroativa no sensor, influenciando diretamente no ganho de sensibilidade eletroquímica (ALEIXO, 2018; DE ROOIJ, 2003).

Figura 55 - Imagens obtidas por MEV com ampliação de 7000 vezes para o eletrodo 3Ds-GRA (A) e 3Ds-PLA/GRA (B).

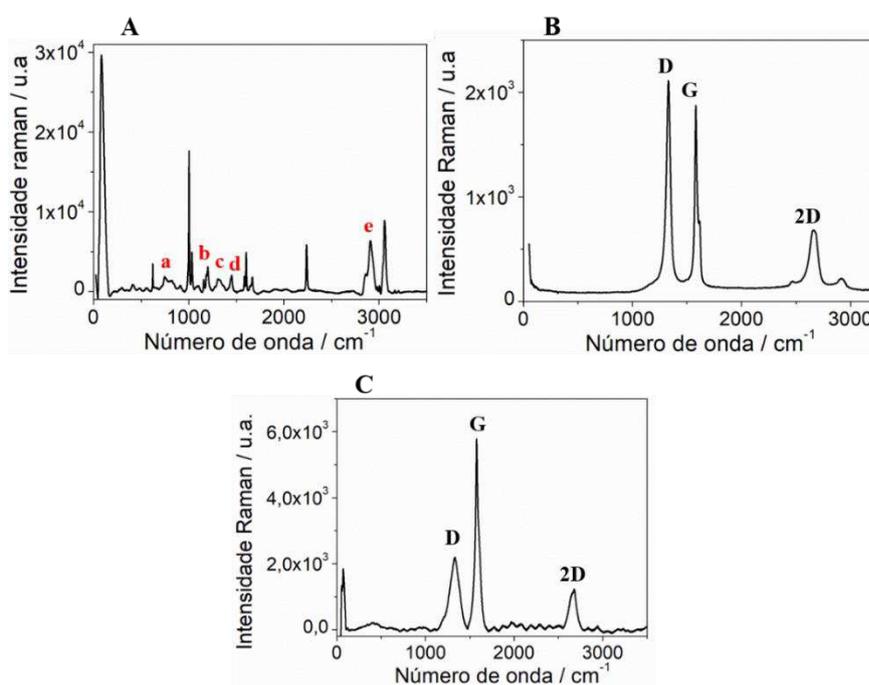


Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Uma investigação estrutural foi realizada por intermédio da Espectroscopia Raman para três sistemas distintos: primeiro para um filamento de PLA, segundo para a superfície do sensor 3Ds-GRA e por fim para a superfície do sensor 3Ds-PLA/GRA. No primeiro caso, foi possível observar no espectro Raman (Figura 56A) cinco bandas características das ligações presentes nesse polímero, sendo elas em 870 cm^{-1} , associada a energia de alongamento da ligação C-COO

(a). Em 1115 cm^{-1} , relacionado com a energia de balanço presente no grupo CH_3 (b). Em 1374 cm^{-1} associada à energia de flexão da ligação C-H (c). Em 1449 cm^{-1} devido à flexão do grupo CH_3 (d) e em 2888 cm^{-1} atribuído ao alongamento simétrico da ligação C-H (e) (PETOUSIS *et al.*, 2022).

Figura 56 - (A) Espectro Raman obtido usando o laser 532 nm e potência de 20 mW, com 3 coadições de 20 s e resolução de $9\text{-}15\text{ cm}^{-1}$ para o PLA. (B) Espectro Raman obtido usando o laser 633 nm e potência de 20 mW, com 3 coadições de 20 s e resolução de $9\text{-}15\text{ cm}^{-1}$ para a superfície do eletrodo 3Ds-GRA (B) e para a superfície do eletrodo 3Ds-PLA/GRA (C).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

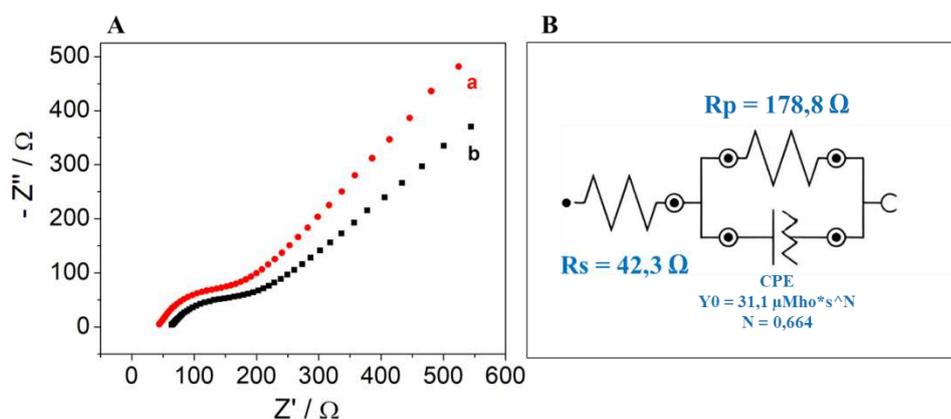
Nesse mesmo sentido, o espectro Raman obtido para a superfície do eletrodo 3Ds-GRA apresentou novamente as bandas D, G e 2D que são características do grafite (Figura 56B) e estão associadas a presença de ligações do tipo sp^2 entre carbonos na configuração planar (banda G, 1580 cm^{-1}), a defeitos estruturais que podem estar presentes nas ligações sp^3 tetragonal (banda D, 1330 cm^{-1}) e a presença de grafeno (banda 2D, 2700 cm^{-1}) (REICH; THOMSEN, 2004).

Por fim, o espectro Raman da superfície do eletrodo 3Ds-PLA/GRA destacado na Figura 56C não apresentou as bandas para o PLA como era previsto, sendo observadas tão somente as bandas associadas ao grafite. Todavia, observou-se um significativo aumento na intensidade da banda G, alterando a razão existente entre as bandas D e G (I_D/I_G) que no eletrodo 3Ds-GRA

encontra-se próximo de 1 e no eletrodo 3Ds-PLA/GRA possui valor 0,333. Esse parâmetro avalia o grau de defeito da estrutura, de modo que, quando a razão é menor que 1, há indícios da presença de redes gráficas com menos imperfeições, o que resulta em um material com características elétricas desejáveis, como maior condutividade e baixa resistência (FERREIRA OLIVEIRA *et al.*, 2019).

Mediante ao exposto acima, as propriedades elétricas desejáveis que o eletrodo 3Ds-PLA/GRA obtém por possuir uma rede gráfica menos defeituosa pode ser corroborada por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), usando o sistema redox composto pela solução de ferricianeto de potássio $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$ na concentração 10 mmol L^{-1} em meio KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 57A). Neste estudo, foi observado no circuito elétrico equivalente, que o eletrodo 3Ds-PLA/GRA apresenta resistência à transferência de carga igual a $178,8 \Omega$ (Figura 57B), sendo substancialmente menor que o obtido para o eletrodo 3Ds-GRA ($250,7 \Omega$) usando o mesmo sistema redox discutido na Figura 42.

Figura 57 – (A) Medidas de EIE usando o sistema redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$ (10 mmol L^{-1} em meio KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$) para o eletrodo 3Ds-GRA (a) e 3Ds-PLA/GRA (b). (B) Circuito elétrico equivalente e parâmetros elétricos do eletrodo 3Ds-PLA/GRA.

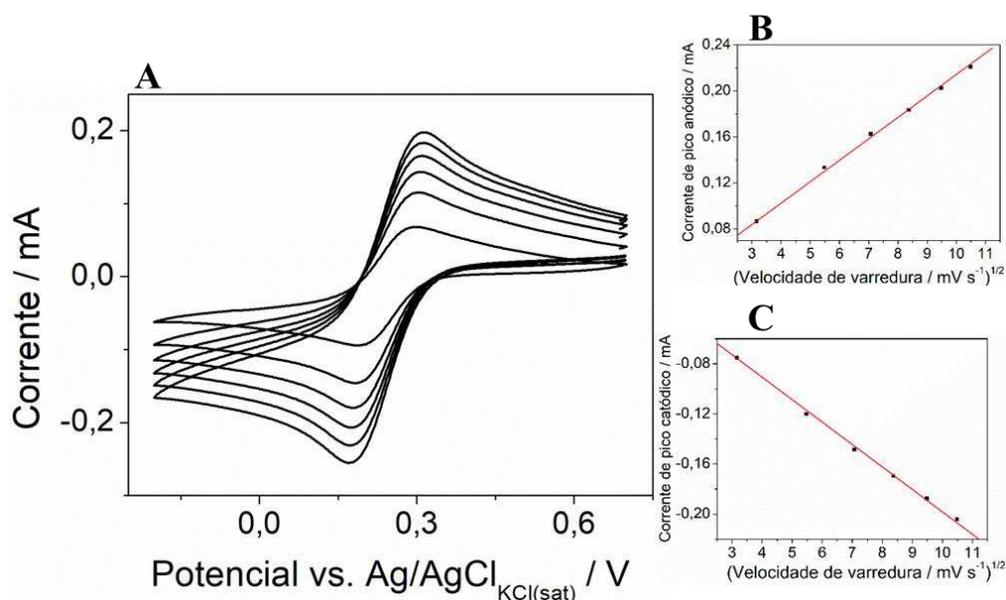


Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Por fim, a voltametria cíclica e a equação de Randles-Sevcik (Equação 2) foram novamente empregadas na determinação da área eletroativa dos eletrodos 3Ds-PLA/GRA usando o sistema redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$ ($1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$). Deste modo, uma área eletroativa de $26,5 \pm 0,5 \text{ cm}^2$ foi obtida, correspondendo a um aumento de 17% frente ao eletrodo 3Ds-GRA cuja área calculada foi igual a $22,49 \pm 0,57 \text{ cm}^2$ (consultar Figura 43). Esse ganho de área pode ser justificado pelas presenças das escamas de PLA encobertas com grafite que aumentam a superfície de contato. Os voltamogramas obtidos no estudo de determinação

da área eletroativa para o eletrodo 3Ds-PLA/GRA, bem como a relação linear existente entre as correntes de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura são apresentados na Figura 58.

Figura 58 - Voltamogramas cíclicos utilizados no cálculo da área eletroativa dos eletrodos 3Ds-PLA/GRA usando uma solução $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4}$ ($1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em $\text{KCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$) e com velocidades de varredura na faixa de 10 a 110 mV s^{-1} (A). Curva das correntes de pico anódica em função da raiz quadrada das velocidades de varredura, com equação da reta expressa por $I_{\text{pico}} = (1,86 \pm 0,01) \times 10^{-5} v^{1/2} + (2,78 \pm 0,02) \times 10^{-5}$. (B). Curva das correntes de pico catódica em função da raiz quadrada das velocidades de varredura, com equação da reta expressa por $I_{\text{pico}} = - (1,79 \pm 0,01) \times 10^{-5} v^{1/2} - (1,89 \pm 0,07) \times 10^{-5}$ (C).

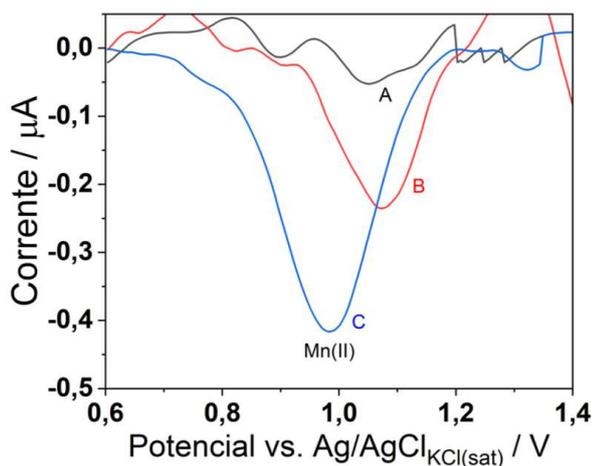


Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

4.3.3 Escolha da técnica voltamétrica

Com o intuito de desenvolver um método sensível e atingir menores limites de detecção e quantificação, além de minimizar a interferência da corrente da capacitiva, as técnicas VVL, VOQ e VPD foram comparadas usando o eletrodo 3Ds-PLA/GRA (Figura 59). Neste estudo, observou-se que a VPD apresentou melhor desempenho, uma vez que seu sinal analítico foi cerca de duas vezes maior que o obtido por VOQ. A VVL, por sua vez, não apresentou sinal analítico significativo, constatando que as técnicas de pulso apresentam melhor desempenho voltamétrico em processos envolvendo baixas concentrações de íons Mn(II) .

Figura 59 - Voltamogramas obtidos por VVL (A), VOQ (B) e VPD (C) para uma solução $0,90 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Mn(II) em eletrólito suporte composto por tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$. Uma velocidade de varredura igual a 50 mV s^{-1} foi usada na VVL. Potencial de amplitude igual a 25 mV (vs Ag/AgCl, KCl(sat)), degrau de potencial igual a 5 mV (vs Ag/AgCl, KCl(sat)), tempo de modulação igual $0,04 \text{ s}$ e frequência de 25 Hz foram usados na VPD e na VOQ. Em todos os casos, um potencial de acúmulo igual a $+1,4 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl, KCl(sat)) foi aplicado por um período de 30 s , sendo o sentido de varredura de $+1,4 \text{ V}$ para $+0,6 \text{ V}$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

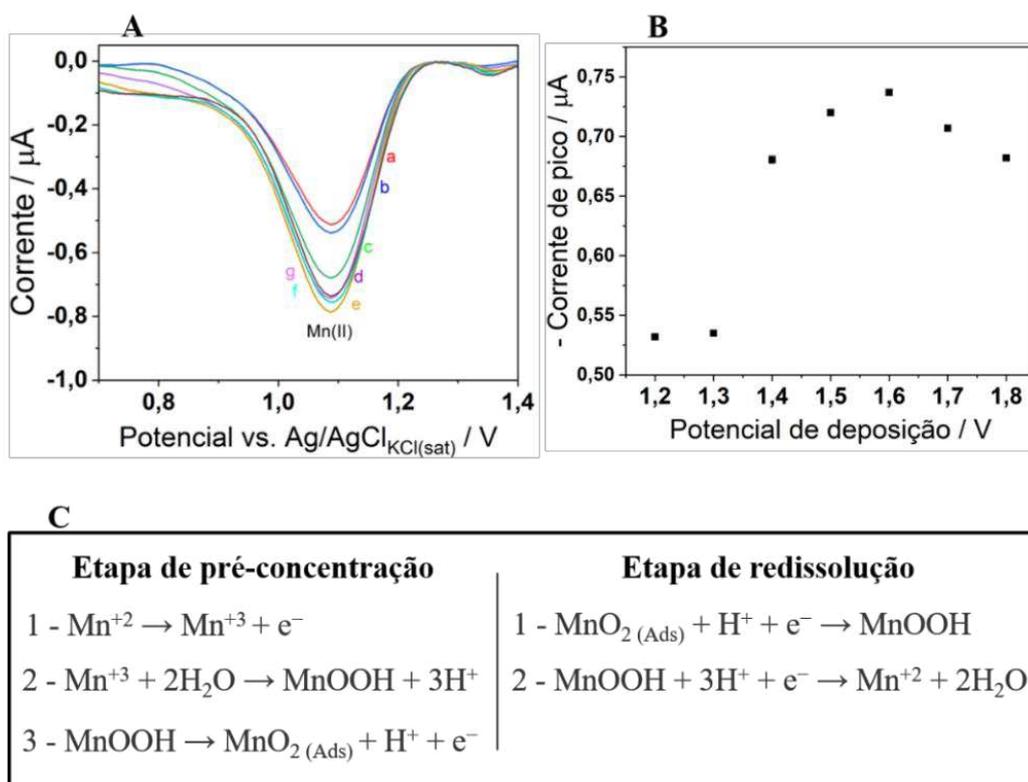
4.3.4 Estudo dos parâmetros de acúmulo de Mn(II) no eletrodo 3Ds-PLA/GRA

A redissolução catódica só é possível se primeiramente houver uma etapa de pré-concentração das espécies de manganês na superfície do sensor. Neste caso, um processo amperométrico semelhante ao discutido para o níquel é realizado, porém, desta vez, não é necessário a adição de um agente complexante, pois o potencial amperométrico aplicado será suficiente para a adsorção de algum composto oxidado de manganês no eletrodo. Pode-se observar na Figura 54 (voltamograma C), que há um sinal de oxidação para o Mn(II) acima de $+1,0 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl, KCl(sat)) no eletrodo 3Ds-PLA/GRA. Deste modo, essa região será utilizada como parâmetro para encontrar a melhor condição do potencial de acúmulo.

Portanto, investigou-se o efeito que a variação do potencial de acúmulo na faixa de $+1,2 \text{ V}$ até $+1,8 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl, KCl(sat)) causa no sinal de redução (Figura 60A), sendo que o potencial que resultou em maior intensidade de corrente após a redissolução catódica foi de $+1,6 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl, KCl(sat)) (Figura 60B). Partindo dessa observação é possível propor os mecanismos de pré-concentração e de redissolução que ocorrem na superfície dos eletrodos 3Ds-PLA/GRA (Figura 60C). Sendo assim, primeiramente é proposto uma etapa de oxidação do Mn(II) para MnO_2 (adsorvido) passando por um intermediário de MnOOH (etapa de pré-

concentração). Após essa etapa, a redissolução do MnO_2 ocorre por um processo inverso, passando pelo intermediário MnOOH e gerando novamente íons Mn(II) em solução (etapa de redissolução) (KANG *et al.*, 2017; PEI *et al.*, 2021).

Figura 60 - (A) Voltamogramas do estudo do potencial de acúmulo obtidos por VPDRC usando o eletrodo 3Ds-PLA/GRA e uma solução de Mn(II) $0,90 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4$), sendo o potencial de $+1,2 \text{ V}$ representado por (a), $+1,3 \text{ V}$ (b), $+1,4 \text{ V}$ (c), $+1,5 \text{ V}$ (d), $+1,6 \text{ V}$ (e), $+1,7 \text{ V}$ (f) e $+1,8 \text{ V}$ (g). (B) Relação entre a corrente de pico para Mn(II) e o potencial de deposição. (C) Mecanismos de oxidação/redução propostos para o processo voltamétrico usando o eletrodo 3Ds-PLA/GRA. Em todos os casos, um tempo de acúmulo igual a 30 s foi utilizado, além do potencial de amplitude igual a 25 mV (vs Ag/AgCl, KCl(sat)), degrau de potencial igual a 5 mV (vs Ag/AgCl, KCl(sat)), tempo de modulação igual $0,04 \text{ s}$ e direção de varredura de $+1,4 \text{ V}$ para $+0,6 \text{ V}$.

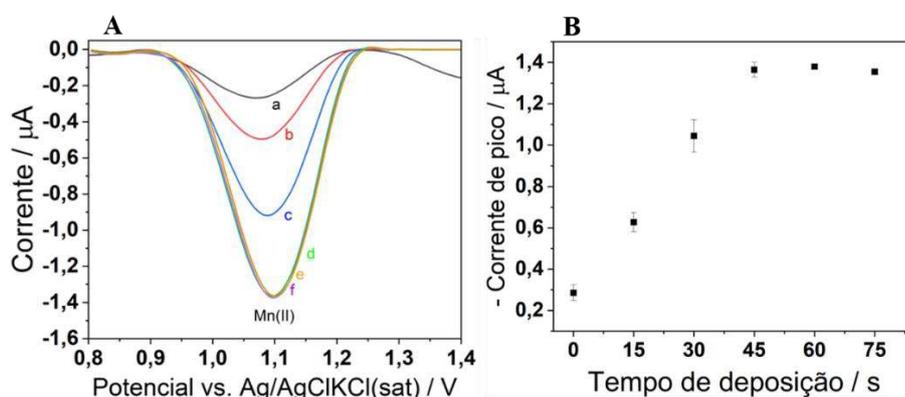


Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

De modo similar, observou-se também que o aumento do tempo de acúmulo ocasiona uma melhora na intensidade da corrente de redução para Mn(II) até um tempo de 45 s , conforme demonstrado na Figura 61A. Após este valor não é observada melhora na resposta analítica,

estando relacionado a uma saturação de MnO_2 na superfície do eletrodo 3Ds-PLA/GRA (Figura 61B). Por isso, o tempo de acúmulo igual a 45 s foi selecionado.

Figura 61 - (A) Voltamogramas do estudo do tempo de acúmulo obtidos por VPDRC usando o eletrodo 3Ds-PLA/GRA e uma solução de Mn(II) $0,90 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4$), sendo $t = 0 \text{ s}$ em (a), $t = 15 \text{ s}$ em (b), $t = 30 \text{ s}$ em (c), $t = 45 \text{ s}$ em (d), $t = 60 \text{ s}$ em (e) e $t = 75 \text{ s}$ em (f). (B) Relação entre a corrente de pico para Mn(II) e o tempo de acúmulo. Em todos os casos, o potencial de acúmulo igual a $+1,6 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl , KCl(sat)) foi utilizado, além do potencial de amplitude igual a 25 mV (vs Ag/AgCl , KCl(sat)), degrau de potencial igual a 5 mV (vs Ag/AgCl , KCl(sat)), tempo de modulação igual $0,04 \text{ s}$ e direção de varredura de $+1,4 \text{ V}$ para $+0,6 \text{ V}$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

4.3.5 Estudo do efeito da variação do pH e dos parâmetros instrumentais voltamétricos usados na determinação de íons Mn(II) .

Por meio dos mecanismos propostos para o processo redox do manganês (Figura 60C) pode-se concluir que os mesmos são fortemente dependentes do pH. Nota-se que a redução de MnO_2 a Mn^{2+} é favorecida pela presença de íons H^+ , o que afeta diretamente o sinal voltamétrico. Entretanto, a redução de MnO_2 em soluções muito ácidas é desfavorecida, uma vez que pouco material é depositado no sensor. Por outro lado, em soluções alcalinas o manganês pode precipitar na forma de Mn(OH)_2 ou Mn(OH)_3 , ficando indisponível para análise (PEI *et al.*, 2021). Portanto, o estudo do pH do eletrólito de suporte torna-se uma das etapas fundamentais no desenvolvimento do método voltamétrico para quantificação de Mn(II) .

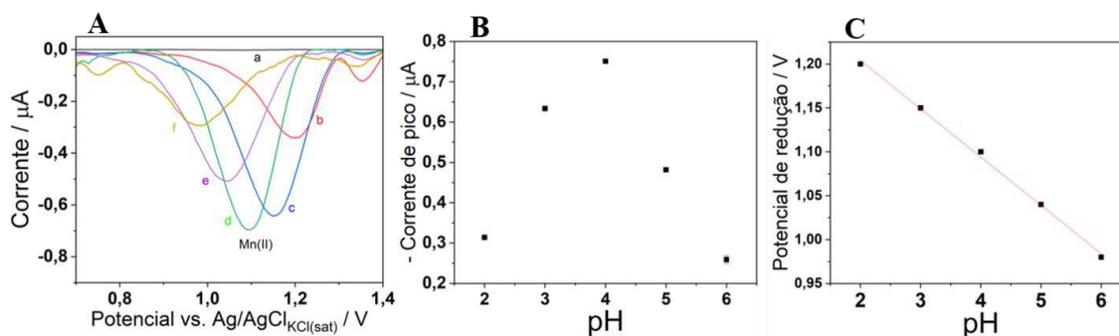
Neste contexto, o efeito que a mudança no pH do eletrólito suporte causa na intensidade de corrente de redução para o analito foi investigado usando tampão BR 0,1 mol L⁻¹ com pH variando de 2 a 6 (

Figura 62A). Desta investigação, observou-se que a corrente de pico aumentou até a condição de pH igual a 4, havendo um decréscimo acentuado nos pH's iguais a 5 e 6, possivelmente devido a formação dos hidróxidos insolúveis de manganês (

Figura 62B). Por fim, a elevação do pH do eletrólito suporte provocou um deslocamento linear ($R^2 = 0,997$) no potencial de redução para valores mais próximos de 0,0V, o que é um indicativo de que o processo voltamétrico é pH-dependente (

Figura 62C). Desta relação linear, obteve-se a seguinte equação de reta: $E(V) = -(0,055 \pm 0,001) \text{ mV pH}^{-1} + (1,314 \pm 0,006)$. O valor encontrado para o coeficiente angular (-55 mV pH^{-1}) sugere que os processos redox envolvidos são muito próximos de um sistema nernstiano ideal (-59 mV pH^{-1}), ou seja, ocorrem por mecanismos eficientes de transferência de elétrons, possibilitando a relação entre a corrente de pico e a concentração de Mn(II) em solução (DE ROOIJ, 2003).

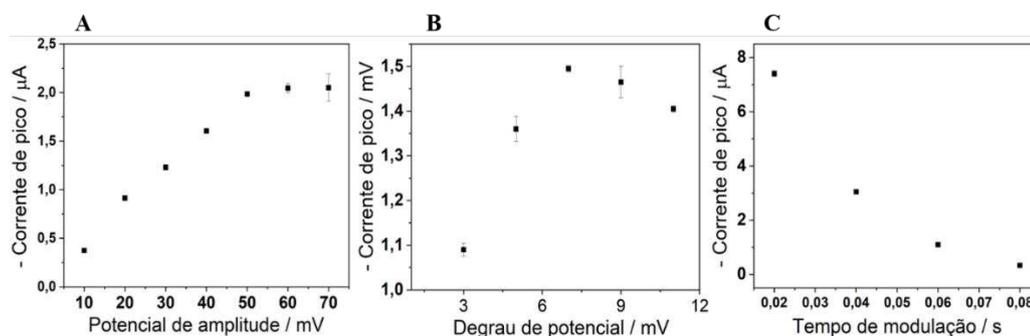
Figura 62 - (A) Voltamogramas do estudo do efeito da variação do pH do eletrólito suporte na intensidade de corrente de redução, para tampão BR 0,1 mol L⁻¹, pH =4 (a) e para solução tampão BR 0,1 mol L⁻¹ contendo Mn(II) 0,90 μmol L⁻¹ em pH = 2 (b), pH = 3 (c), pH = 4 (d), pH = 5 (e) e pH = 6 (f). Todas as medidas foram executadas usando os eletrodos 3Ds-PLA/GRA e a VPDRC, além de potencial de deposição igual a +1,6 V aplicado por 45 s, potencial de amplitude igual a 25 mV (vs Ag/AgCl, KCl(sat)), degrau de potencial igual a 5 mV (vs Ag/AgCl, KCl(sat)), tempo de modulação igual 0,04 s e direção de varredura de +1,4 V para +0,6 V. (B) Relação entre o pH e a corrente de pico. (C) Relação linear entre o potencial de redução e o pH do eletrólito.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A fim de proporcionar maior sensibilidade para o método, os parâmetros instrumentais voltamétricos também foram otimizados, como o potencial de amplitude que foi investigado de 10 a 70 mV (vs Ag/AgCl, KCl(sat)), sendo que a condição que apresentou maior sinal analítico foi de 50 mV (Figura 63A). De modo semelhante, o degrau de potencial foi investigado de 3 a 11 mV (vs Ag/AgCl, KCl(sat)), obtendo-se melhor condição em 7,0 mV (Figura 63B). Por fim, o tempo de modulação apresentou comportamento inversamente proporcional, obtendo-se maiores intensidades de corrente para menores tempos, sendo que de 0,02 s a 0,08 s a melhor condição foi a primeira (Figura 63C).

Figura 63 – Relação entre a corrente de pico para uma solução de Mn(II) $0,90 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 4) e o potencial de amplitude (A), o degrau de potencial (B) e o tempo de modulação (C). Em todos os casos, o eletrodo 3Ds-PLA/GRA, a VPDRC, o potencial de deposição igual a +1,6 V aplicado por 45 s e direção de varredura de +1,4 V para +0,8 V foram usados. Enquanto um parâmetro era variado os demais permaneciam constantes.

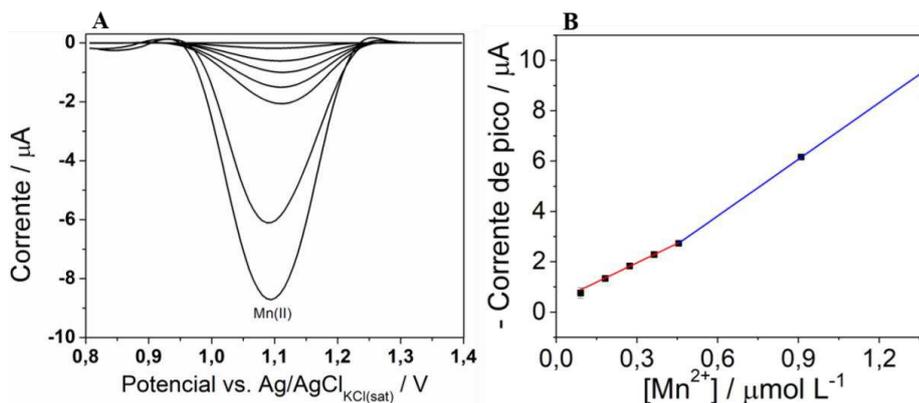


Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

4.3.6 Avaliação das figuras de mérito: limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ).

Utilizando as condições experimentais e voltamétricas otimizadas, uma curva analítica externa foi construída usando o eletrodo 3Ds-PLA/GRA com níveis de concentrações de Mn(II) na célula eletrolítica variando de 0,09 a 1,36 $\mu\text{mol L}^{-1}$, conforme voltamogramas mostrados na Figura 64A. Neste estudo, duas faixas lineares de trabalho foram observadas, sendo a primeira faixa com concentrações variando de 0,09 a 0,45 $\mu\text{mol L}^{-1}$, enquanto a segunda faixa variou de 0,45 a 1,36 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura 64B). Vale ressaltar que as intensidades de corrente de pico foram medidas subtraindo o sinal de cada nível do sinal do branco (eletrólito de suporte). Verificou-se na primeira faixa uma excelente relação linear ($R^2 = 0,998$) entre as concentrações das soluções padrão e suas respectivas correntes de pico de redução, obtendo desta relação uma equação linear expressa por $I_p(\mu\text{A}) = (5,12 \pm 0,12) \times 10^{-6} [\text{Mn}^{2+}](\mu\text{mol L}^{-1}) + (4,20 \pm 0,43) \times 10^{-7}$. A segunda faixa linear de trabalho também apresentou boa relação entre as variáveis ($R^2 = 0,999$) com equação de reta expressa por $I_p(\mu\text{A}) = (7,50 \pm 0,14) \times 10^{-6} [\text{Mn}^{2+}](\mu\text{mol L}^{-1}) + (6,80 \pm 0,83) \times 10^{-7}$.

Figura 64 - (A) Voltamogramas obtidos para construção da curva de calibração usando o eletrodo 3Ds-PLA/GRA e VPDRC e concentrações de Mn(II) variando de 0,09 a 1,36 $\mu\text{mol L}^{-1}$ na célula eletroquímica. (B) Relação linear entre a corrente de pico e a concentração de Mn(II), com equações de reta para a primeira faixa em vermelho expressa por $I_p(\mu\text{A}) = (5,12 \pm 0,12) \times 10^{-6} [\text{Mn}^{2+}](\mu\text{mol L}^{-1}) + (4,20 \pm 0,43) \times 10^{-7}$ e para a segunda faixa em azul com expressão $I_p(\mu\text{A}) = (7,50 \pm 0,14) \times 10^{-6} [\text{Mn}^{2+}](\mu\text{mol L}^{-1}) + (6,80 \pm 0,83) \times 10^{-7}$. Neste estudo, um potencial de acúmulo igual a +1,6 V (vs Ag/AgCl, KCl(sat)) foi aplicado por 45s, usando um potencial de amplitude igual a 50 mV (vs Ag/AgCl, KCl(sat)), degrau de potencial igual a 7,0 mV (vs Ag/AgCl, KCl(sat)), tempo de modulação igual 0,02s e direção de varredura de +1,4 V para +0,8 V.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

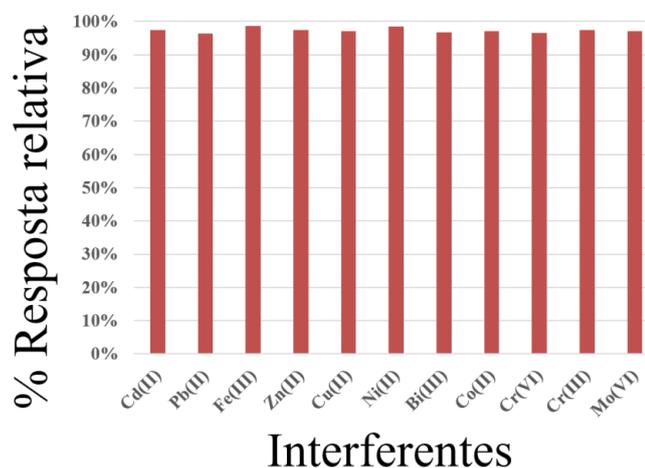
Usando novamente as equações 3 e 4 apresentadas anteriormente, pôde-se estimar os valores de LD e LQ para o método voltamétrico desenvolvido. Assim sendo, o LD e o LQ obtidos usando os resultados encontrados para a primeira faixa linear de trabalho foram de 0,028 e 0,084 $\mu\text{mol L}^{-1}$ respectivamente. Essas estimativas são evidências da excelente performance dos eletrodos descartáveis 3Ds-PLA/GRA, que mostrou-se adequado para quantificação de Mn(II) em concentrações nanomolares, possuindo desempenho comparável ou superior à diversos outros sensores reportados na literatura, como por exemplo, (MACDONALD *et al.*, 2023) que propôs um sensor baseado em grafeno revestido com nanopartículas de ouro para detecção e quantificação de Mn(II) em amostras de água potável, obtendo neste método um LD igual a 0,75 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

4.3.7 Estudo de interferência e repetibilidade do método desenvolvido

Os íons metálicos Cd(II), Pb(II), Fe(III), Zn(II), Cu(II), Hg(II), Bi(III), Co(II), Cr(VI), Cr(III) e Mo(VI) em concentrações 100 vezes maiores que a de Mn(II) foram adicionados à célula eletroquímica para investigar possíveis interferências dos mesmos na corrente de redução de Mn(II) usando o eletrodo 3Ds-PLA/GRA e as condições voltamétricas otimizadas. Os resultados deste estudo são apresentados na Figura 65, onde se observou variações de corrente na faixa de 1,30 a 3,65%, mostrando que esses cátions, normalmente presentes nas matrizes dos aços inoxidáveis, não causam perda significativa de sinal analítico mesmo em concentrações 100 vezes superiores ao Mn(II). Deste modo, fica evidente que o sensor proposto possui alta seletividade para detecção de Mn(II) na presença de diversos cátions metálicos.

Figura 65 - Variações na intensidade da corrente de pico para uma solução de Mn(II) 0,90 $\mu\text{mol L}^{-1}$ causadas pela presença de diversos íons metálicos com concentrações iguais a 90,0

$\mu\text{mol L}^{-1}$. Nestes estudos, o eletrodo 3Ds-PLA/GRA foi usado e um potencial de acúmulo igual a +1,6 V (vs Ag/AgCl, KCl(sat)) foi aplicado por 45s, usando um potencial de amplitude igual a 50 mV (vs Ag/AgCl, KCl(sat)), degrau de potencial igual a 7,0 mV (vs Ag/AgCl, KCl(sat)) e tempo de modulação igual 0,02s.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Além disso, a precisão entre as medidas foi atestada pelo estudo de repetibilidade ($n=10$), usando os eletrodos 3Ds-PLA/GRA e os parâmetros voltamétricos otimizados para uma solução contendo Mn(II) igual a $0,90 \mu\text{mol L}^{-1}$, onde obteve-se DPR para as dez medidas de apenas 3,7%. Assim, pode-se observar que o método também é dotado de boa precisão.

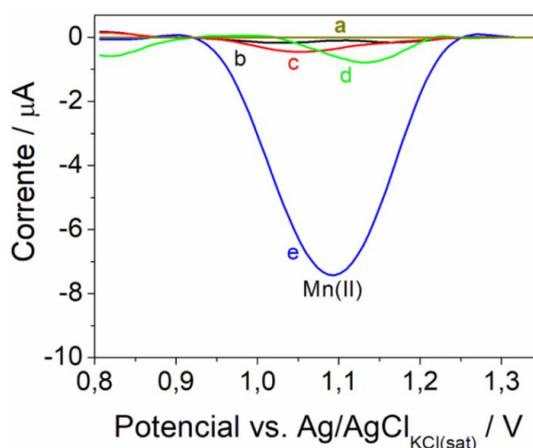
De modo semelhante ao observado para o eletrodo 3Ds-MC/DMG desenvolvido para o Ni(II), os eletrodos 3Ds-PLA/GRA podem ter sua superfície renovada por meio de polimento, podendo ser reutilizado enquanto houver material disponível em sua superfície. Essa observação é evidência de que, embora sejam descartáveis, o uso desses sensores pode se prolongar durante um dia de trabalho.

4.3.8 Estudo dos parâmetros da dissolução eletrolítica

Uma vez que o eletrodo 3Ds-PLA/GRA encontra-se devidamente caracterizado e o seu emprego juntamente com método voltamétrico desenvolvido mostrou ser capaz de quantificar Mn(II) em baixas concentrações ($LD = 0,028 \mu\text{mol L}^{-1}$), na presença de diversos cátions metálicos e com precisão elevada (3,7%), o próximo passo foi o desenvolvimento do método de preparo de amostras por dissolução eletrolítica.

Neste contexto, dois modos distintos para dissolução foram investigados, a saber: diretamente na célula voltamétrica (usando uma abordagem semelhante à empregada no preparo das amostras de aço para quantificação de Cr(VI)) e por intermédio de um reator eletrolítico descartável (similar à dissolução usada no preparo das amostras de aço para quantificação de Ni(II)). Deste modo, é apresentado na Figura 66 os resultados do estudo comparativo das dissoluções da amostra AISI 420A usando soluções ácidas de HNO₃, HCl e H₂SO₄, todos 0,50 mol L⁻¹ no reator descartável (voltamogramas b, c e d respectivamente) e também executando a dissolução eletrolítica diretamente na célula voltamétrica contendo tampão BR 0,1 mol L⁻¹, pH = 4 (voltamograma e). Nota-se que o sinal analítico obtido no processo realizado diretamente na célula voltamétrica apresentou melhor desempenho, isso porque dispensa a etapa de diluição, que no caso do reator foi de 10 vezes (300 µL da alíquota da amostra no reator para 3000 µL na célula voltamétrica). Assim, optou-se a trabalhar com a dissolução diretamente na célula voltamétrica, evitando a realização de uma etapa adicional dentro do processo global.

Figura 66 - Voltamogramas do estudo comparativo entre a dissolução eletrolítica da amostra de aço inoxidável AISI 420A executada no reator descartável contendo soluções $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 (b), de HCl (c) e de H_2SO_4 (d) e a dissolução da mesma amostra diretamente na célula voltamétrica (e), além do respectivo branco do tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$ (a). A carga elétrica utilizada em ambos modos de dissolução foi de $0,5 \text{ C}$. Além disso, o eletrodo 3Ds-PLA/GRA foi usado e um potencial de acúmulo igual a $+1,6 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl , $\text{KCl}(\text{sat})$) foi aplicado por 45s , usando um potencial de amplitude igual a 50 mV (vs Ag/AgCl , $\text{KCl}(\text{sat})$), degrau de potencial igual a $7,0 \text{ mV}$ (vs Ag/AgCl , $\text{KCl}(\text{sat})$), tempo de modulação igual $0,02 \text{ s}$ e direção de varredura de $+1,4 \text{ V}$ para $+0,8 \text{ V}$.

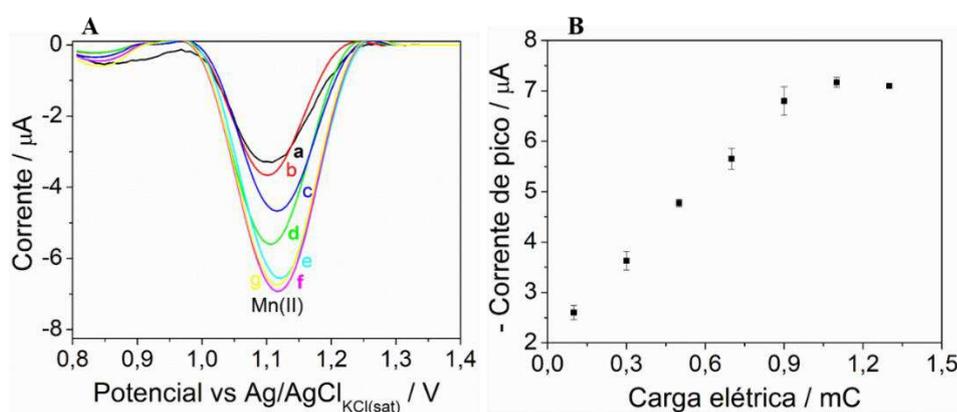


Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Uma vez definido que o processo será executado diretamente na célula voltamétrica, as condições de concentração do tampão e o respectivo valor de pH usados para a dissolução eletrolítica fica atrelado às condições ideais que foram otimizadas para determinação voltamétrica de $\text{Mn}(\text{II})$, a saber: tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 4$. Com base nessa informação, a próxima etapa é a otimização da carga elétrica que será fornecida para o processo de dissolução eletrolítica das amostras de aço inoxidável. Os voltamogramas desse estudo estão apresentados na Figura 67A, sendo que cargas elétricas de $0,1$ a $1,3 \text{ C}$ foram usadas no processo. Deste estudo, verificou-se novamente uma relação proporcional entre a carga elétrica a corrente de pico para os íons $\text{Mn}(\text{II})$ até o valor de $1,1 \text{ C}$ (Figura 67B). Essa relação de linearidade entre as duas variáveis está fundamentada nas leis de eletrólise de Faraday (Consultar a Equação 1), sendo que após essa condição foi observada estabilização do sinal analítico. Esse fato tem relação com o efeito de passivação superficial, visto que é necessário um tempo maior de contato da amostra com o eletrólito à medida que se aumenta a carga elétrica (NOH *et al.*, 2000;

ZHANG, CHUNYU *et al.*, 2020). Portanto, a carga elétrica igual a 1,1 C foi definida como a melhor condição para dissolução das amostras visando o monitoramento eletroquímico imediato de manganês nas amostras de aço inoxidável.

Figura 67 - (A) Voltamogramas do estudo da otimização da carga elétrica usada na dissolução eletrolítica da amostra de aço inoxidável AISI 420A visando o monitoramento eletroquímico de Mn(II) executada diretamente na célula voltamétrica, sendo a carga igual a 0,1 C em (a), 0,3 em, (b), 0,5 em (c), 0,7 em (d), 0,9 em (e), 1,1 em (f) e 1,3 em (g). Em todos os casos, o eletrodo 3Ds-PLA/GRA foi usado e um potencial de acúmulo igual a +1,6 V (vs Ag/AgCl, KCl(sat)) foi aplicado por 45s, usando um potencial de amplitude igual a 50 mV (vs Ag/AgCl, KCl(sat)), degrau de potencial igual a 7,0 mV (vs Ag/AgCl, KCl(sat)), tempo de modulação igual 0,02 s e direção de varredura de +1,4 V para +0,8 V.

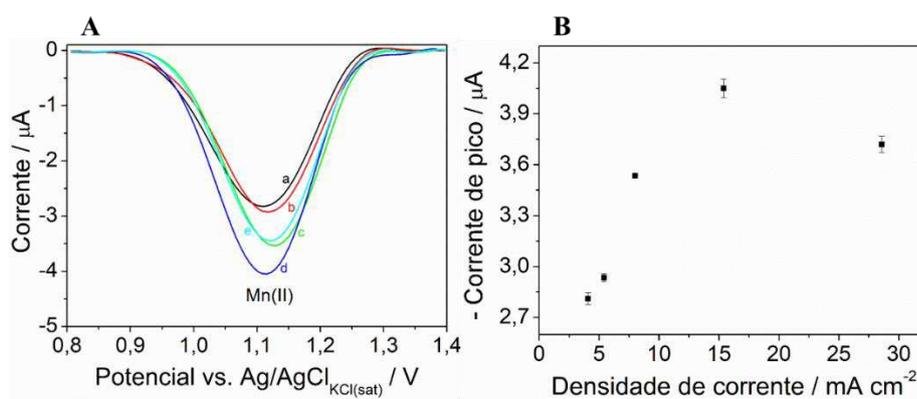


Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Ademais, a influência que a densidade de corrente tem sobre a eficiência da dissolução eletrolítica dos aços inoxidáveis para monitoramento eletroquímico imediato de Mn(II) foi investigada pela aplicação de 1,1 C de carga elétrica com corrente igual a 0,01 A e variando a área superficial do anodo/amostra (Figura 68A). Deste estudo, uma relação crescente entre densidade de corrente e o sinal analítico foi observada até um valor de 15,4 mA cm⁻², análogo ao observado no monitoramento de níquel. Porém, após esta densidade, observou-se uma redução de sinal, causada possivelmente pelo efeito apassivador e pela evolução de gases na superfície da amostra, que reduz a eficiência do consumo de carga (Figura 68B). Mediante ao exposto, a densidade de corrente igual a 15,4 mA cm⁻² foi escolhida para execução da dissolução das amostras de aço inoxidável.

Figura 68 - (A) Voltamogramas do estudo da otimização da densidade de corrente usada na dissolução eletrolítica da amostra de aço inoxidável AISI 420A visando o monitoramento eletroquímico de Mn(II) executada diretamente na célula voltamétrica, sendo a densidade igual a $4,1 \text{ mA cm}^{-2}$ em (a), $5,4 \text{ mA cm}^{-2}$ em (b), $8,0 \text{ mA cm}^{-2}$ em (c), $15,4 \text{ mA cm}^{-2}$ em (d) e $28,6 \text{ mA cm}^{-2}$ em (e). (B) Relação entre densidade de corrente e corrente de pico para Mn(II).

Em todos os casos, o eletrodo 3Ds-PLA/GRA foi usado e um potencial de acúmulo igual a $+1,6 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl, KCl(sat)) foi aplicado por 45s, usando um potencial de amplitude igual a 50 mV (vs Ag/AgCl, KCl(sat)), degrau de potencial igual a $7,0 \text{ mV}$ (vs Ag/AgCl, KCl(sat)), tempo de modulação igual $0,02 \text{ s}$ e direção de varredura de $+1,4 \text{ V}$ para $+0,8 \text{ V}$.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

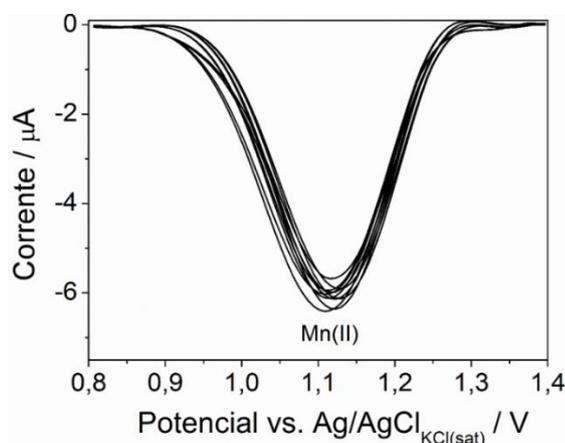
Os resultados das otimizações da dissolução eletrolítica, do desenvolvimento do sensor e dos parâmetros voltamétricos estão compilados na Tabela 11 abaixo. Em posse dessas informações, um estudo de repetibilidade para o processo completo (dissolução eletrolítica e a medida voltamétrica) foi realizado para a amostra AISI 420A, onde se obteve um DPR de 3,3% para a corrente de redução de Mn(II), indicando que o método desenvolvido possui boa precisão (Figura 69). Esses resultados são evidências de que a dissolução eletrolítica e a medida voltamétrica são altamente repetíveis desde que se tenha adequado controle dos processos.

Tabela 11 - Resultados das condições do sensor, dos parâmetros da VPDRC e da dissolução eletrolítica desenvolvidos visando o monitoramento eletroquímico imediato de manganês em amostras de aços inoxidáveis.

Parâmetros do sensor	Condições
Polímero de impressão	Ácido polilático (PLA)
Material compósito	PLA:GRAFITE (1:1)
Parâmetros voltamétricos	Condições
Eletrólito suporte	Tampão BR 0,1 mol L ⁻¹ , pH = 4
Potencial de deposição	+1,6 V
Tempo de deposição	45 s
Potencial de amplitude	50 mV
Degrau de potencial	7,0 mV
Tempo de modulação	0,02 s
Parâmetros da dissolução eletrolítica	Condições
Eletrólito	Tampão BR 0,1 mol L ⁻¹ , pH = 4
Carga elétrica	1,1 C
Densidade de corrente	15,4 mA cm ⁻²

Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura 69 - Estudo de repetibilidade (n=10) para o processo de dissolução eletrolítica com monitoramento eletroquímico imediato de Mn(II) na amostra de aço inoxidável AISI 420A. Neste estudo, todas as condições descritas na Tabela 11 foram empregadas, com direção de varredura de +1,4 V para +0,8 V.



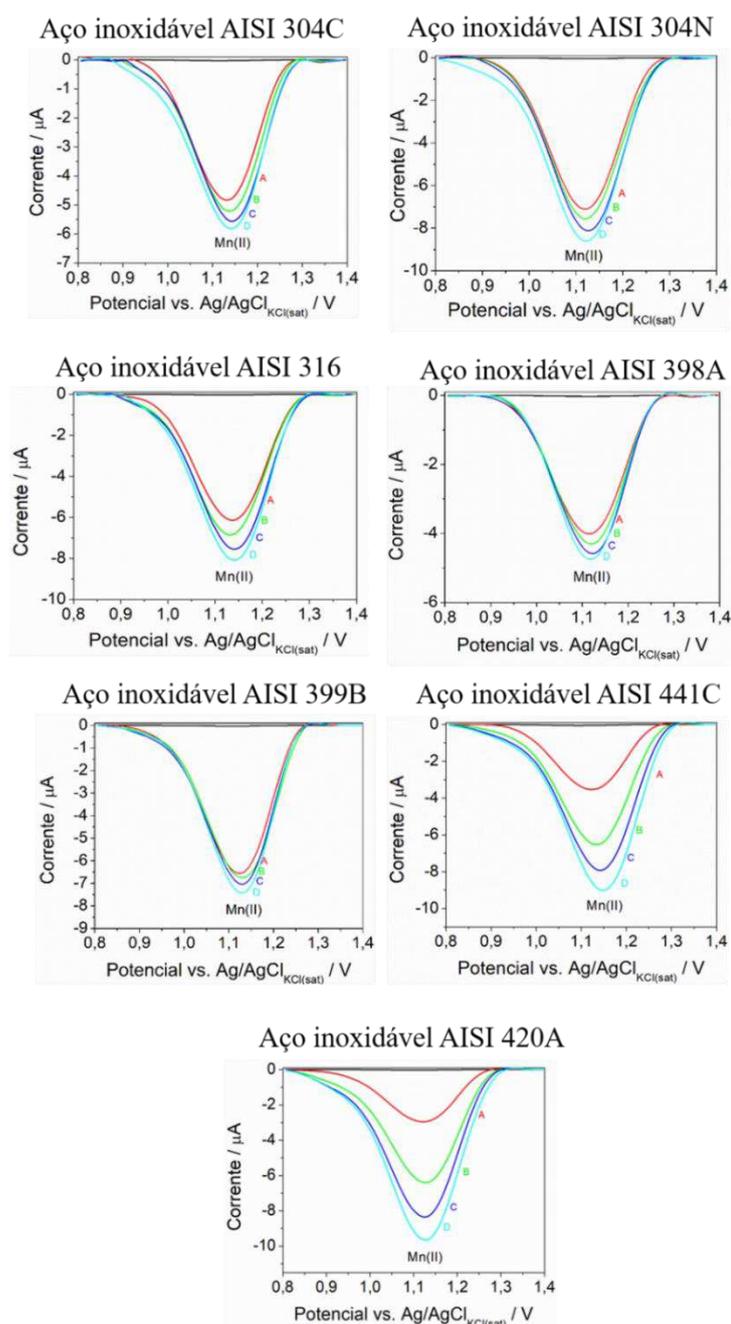
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Convém mencionar mais uma vez sobre as vantagens da dissolução eletrolítica frente ao método convencional por digestão ácida, que neste caso, semelhante ao discutido para o monitoramento de cromo nos aços inoxidáveis, se processa na mesma célula onde é realizada a medida voltamétrica, dispensando assim o uso de qualquer reagente no preparo das amostras. Essa observação é fundamental dentro do contexto de sustentabilidade, visto que a geração de resíduos é minimizada ao máximo. Além disso, o método também é vantajoso no que diz respeito a velocidade de processamento, cujo tempo de preparo requerido foi de apenas 110 s.

4.3.9 Análise das amostras de aço inoxidável

Por fim, as sete amostras de aço inoxidável foram analisadas usando os eletrodos 3Ds-PLA/GRA, a dissolução eletrolítica e a VPDRC empregando as condições detalhadas na Tabela 11. Os voltamogramas obtidos nestas análises estão destacados na Figura 70 abaixo e os resultados quantitativos estão descritos na Tabela 12 subsequente.

Figura 70 - Voltamogramas das curvas de calibração por adição de padrão obtidas usando o eletrodo 3Ds-PLA/GRA e a dissolução eletrolítica com monitoramento eletroquímico imediato de Mn(II) por VOQRC para as sete amostras de aço inoxidável. Em todos gráficos, (A) representa os voltamogramas das amostras e (B), (C), e (D) representam os voltamogramas das adições de $50 \mu\text{g L}^{-1}$, $100 \mu\text{g L}^{-1}$ e $150 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente. As condições experimentais e voltamétricas usadas foram àquelas detalhadas na Tabela 10, sendo a direção de varredura de +1,4 V para +0,6 V.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Tabela 12 - Teores de manganês nas sete amostras de aço inoxidável obtidos pela dissolução eletrolítica com monitoramento imediato de Mn(II) por VOQRC usando o eletrodo 3Ds-PLA/GRA e seus respectivos valores de referência (n = 3).

Aço inoxidável	VOQRA (%m/m)	Valores de referência (%m/m)
AISI 420A	0,29 ± 0,05	0,28
AISI 304C	1,01 ± 0,04	1,28
AISI 316	1,12 ± 0,01	1,32
AISI 441C	0,15 ± 0,03	0,12
AISI 304N	1,01 ± 0,05	1,07
AISI 399B	1,48 ± 0,02	1,74
AISI 398A	1,28 ± 0,03	1,32

Elaborado pelo autor (2023).

Os teores encontrados para manganês nos aços usando o método desenvolvido foram comparados com os valores de referência fornecidos pela empresa Aperam por meio do teste t estatístico com nível de confiança de 95%. Nestas circunstâncias, pode-se afirmar que as médias comparadas são estatisticamente iguais, visto que o valor do t calculado foi de 2,34, sendo este menor que o t crítico (2,45). Portanto, o uso da dissolução eletrolítica com monitoramento eletroquímico imediato de manganês em amostras de aços inoxidáveis torna-se viável também do ponto de vista estatístico.

5 CONCLUSÕES

De modo semelhante aos resultados, as conclusões também foram divididas em três partes, sendo apresentado primeiro para o cromo, seguido do níquel e manganês. Além disso, algumas perspectivas e as demais contribuições acadêmicas realizadas ao longo do curso são apresentadas.

5.1 CONCLUSÕES DA DISSOLUÇÃO ELETROLÍTICA E DO MONITORAMENTO ELETROQUÍMICO IMEDIATO DE CROMO EM AÇOS INOXIDÁVEIS

Um método para a quantificação de cromo em amostras de aço inoxidável utilizando a dissolução eletrolítica e a VVL foi desenvolvido. O eletrodo comercial de ouro sem qualquer tipo de modificação provou ser um sensor eficiente para monitorar a corrente de redução de Cr(VI) com alta seletividade em meio HNO_3 0,6 mol L^{-1} . Os estudos de otimização dos parâmetros instrumentais resultaram em alta sensibilidade, obtendo-se LD de 0,08 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

A avaliação das condições da dissolução eletrolítica possibilitou a eletrólise das amostras com repetibilidade adequada (DPR = 3%) e a adição de um agente oxidante (H_2O_2) ao eletrólito suporte favoreceu a presença de Cr(VI) na solução na forma de íons cromato (HCrO_4^-). Convém destacar que a dissolução eletrolítica com monitoramento eletroquímico imediato de Cr(VI) foi realizada em duas etapas que juntas duraram apenas 75 s, o que demonstra excelente desempenho. Assim, sete amostras distintas de aço inoxidável foram analisadas empregando o método desenvolvido, sendo que os teores de cromo encontrados estão de acordo (95% de confiabilidade) com os valores de referência fornecidos pela empresa Aperam.

5.2 CONCLUSÕES DA DISSOLUÇÃO ELETROLÍTICA E DO MONITORAMENTO ELETROQUÍMICO IMEDIATO DE NÍQUEL EM AÇOS INOXIDÁVEIS

Um novo eletrodo compósito, baseado na mistura entre o grafite e a DMG imobilizado em suportes de PLA impressos em 3D (3Ds-MC/DMG) foi desenvolvido para determinação de Ni(II) por VOQRA. A condição de 20% m/m de DMG disperso no grafite apresentou excelente desempenho na redução eletroquímica de Ni(II) em solução tampão amônio 0,1 mol L^{-1} (pH =

9). O sensor foi totalmente caracterizado, onde obteve-se informações relevantes sobre a estrutura, a morfologia, área eletroativa e resistividade elétrica.

As condições instrumentais da VOQRA foram otimizadas usando o sensor proposto, que resultou em um método altamente sensível, com L.D estimado em $0,03 \mu\text{mol L}^{-1}$. O método foi então aplicado em amostras de água de torneira e urina sintética como prova de conceito para o sensor, sendo os resultados comparáveis com os obtidos por F AAS, provando que o mesmo é adequado para a determinação sensível e seletiva de Ni(II).

Por conta da limitação experimental que o método voltamétrico para Ni(II) possui (pH do eletrólito suporte igual 9), os estudos da dissolução eletrolítica dos aços inoxidáveis visando o monitoramento eletroquímico imediato de níquel foram executados em pequenos reatores descartáveis adaptados em ponteiros de micropipetas. Nestes reatores, volumes variáveis de 100 a 1000 μL podem ser usados, sendo o HCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ a melhor condição de eletrólito, a carga elétrica igual a 2,0 C e a densidade de corrente igual a $15,4 \text{ mA cm}^{-2}$ as demais condições empregadas. Essas condições resultaram em um método de preparo das amostras repetível, com DPR igual a 6,60% executada em apenas 200 segundos, possuindo excelente desempenho.

Neste sentido, o sensor desenvolvido, o método de dissolução eletrolítica e a VOQRA foram empregados na determinação dos teores de níquel em sete amostras de aço inoxidável, sendo que os valores encontrados nessa abordagem são estatisticamente iguais (95% de confiabilidade) aos valores de referência fornecidos pela empresa Aperam.

5.3 CONCLUSÕES DA DISSOLUÇÃO ELETROLÍTICA E DO MONITORAMENTO ELETROQUÍMICO IMEDIATO DE MANGANÊS EM AÇOS INOXIDÁVEIS

Um eletrodo totalmente impresso em 3D foi desenvolvido para a quantificação de manganês nas amostras de aço inoxidável. Um filamento condutivo composto por PLA:GRA (50:50) fabricado pelo próprio grupo de pesquisa foi usado como substrato para o sensor (3Ds-PLA/GRA). O eletrodo foi devidamente caracterizado, o que auxiliou na compreensão dos processos eletroquímicos que acontecem a nível superficial.

Além disso, o eletrodo apresentou excelente desempenho para a redução de íons Mn(II) em meio a tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 4 usando a VPDR. Os estudos dos parâmetros instrumentais e voltamétricos foram propícios para se obter um método seletivo e sensível (LD igual a $0,028 \mu\text{mol L}^{-1}$), sendo superior à diversos outros métodos com propostas semelhantes.

As condições do preparo das amostras por dissolução eletrolítica foram investigadas, sendo que a execução do processo diretamente no eletrólito suporte pela aplicação de uma carga

elétrica de 1,1 C foi o que apresentou melhores resultados. Com isso, obteve-se um método alternativo para a dissolução de aços inoxidáveis em um tempo de apenas 110 segundos, com elevada repetibilidade (DPR = 3,3%).

Após as otimizações, a dissolução eletrolítica e a VPDRC foram usadas em conjunto com o eletrodo 3Ds-PLA/GRA na quantificação dos teores de manganês nas sete amostras de aços inoxidáveis cujos resultados alcançados foram estatisticamente iguais aos fornecidos pela empresa Aperam considerando um nível de confiabilidade de 95%.

De modo geral, os resultados obtidos para a dissolução eletrolítica com monitoramento eletroquímico imediato de cromo, níquel e manganês nas amostras de aços inoxidáveis mostraram-se adequadas, possuindo um baixo custo de operação, além de serem ambientalmente amigáveis para o preparo de amostras visando à análise elementar. No mais, esses métodos possuem potenciais aplicações no campo siderúrgico, significando corte de gastos com reagentes e ganho de frequência analítica.

5.4 PERSPECTIVAS

Considerando que apenas três elementos presentes nos aços inoxidáveis foram investigados usando a abordagem do preparo de amostras por dissolução eletrolítica com monitoramento eletroquímico imediato, uma gama de variações pode ainda ser explorada, como por exemplo, a quantificação de molibdênio, cobre, ferro, titânio, entre outros presentes nos aços e nas demais ligas. Todos esses analitos possuem métodos voltamétricos associados às suas detecções (IBERNOM; FERREIRA; BRAGA, 2022; SAWAN *et al.*, 2020).

Ainda no aspecto eletroquímico, pode-se trabalhar o desenvolvimento de sensores de baixo custo impressos em 3D que sejam pluralmente modificados, ou seja, sensores únicos capazes de determinar de modo simultâneo Cr(VI), Ni(II), Mn(II), além dos demais elementos de interesse siderúrgico, ambiental, alimentício, etc.

Por fim, o desenvolvimento de métodos de dissolução eletrolítica com monitoramento eletroquímico imediato de cromo, níquel e manganês em aços inoxidáveis executados em plataformas portáteis também é uma perspectiva para este trabalho no quesito de possibilitar análises no ambiente de trabalho, evitando, por exemplo, a aquisição de peças com composição distinta do que é desejável.

5.5 CONTRIBUIÇÕES ACADÊMICAS

Os artigos relacionados à tese, bem como as demais contribuições acadêmicas realizadas durante o doutorado são listados abaixo com os seus respectivos identificadores digitais (DOI):

- a) Evaluation of the Chemical Composition of Coatings Present on AWS A5.1 E6013 Welding Electrodes. **Revista soldagem e inspeção**, 2021. (doi.org/10.1590/0104-9224/SI26.15);
- b) Anodic electrodisolution: A low cost alternative for carbon steel sample preparation for quantification of metals by ICP-MS. **Analytical sciences**, 2021. (doi.org/10.2116/analsci.20P452);
- c) A new eco-friendly strategy for chromium determination in stainless steels: Electrolytic dissolution followed by voltammetric detection. **Microchemical journal**, 2022. (doi.org/10.1016/j.microc.2022.108042);
- d) A portable and affordable paper electrochemical platform for the simultaneous detection of sunset yellow and tartrazine in food beverages and desserts. **Microchemical journal**, 2022. (doi.org/10.1016/j.microc.2022.107799);
- e) Mass spectrometry applied to diagnosis, prognosis, and therapeutic targets identification for the novel coronavirus SARS-CoV-2: A review. **analytica chimica acta**, 2022. (doi.org/10.1016/j.aca.2021.339385);
- f) A new sustainable approach using a composite material based on dimethylglyoxime and graphite immobilized on a 3D printed support for selective nickel detection. **Journal of electroanalytical chemistry**, 2023. (doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117538).

REFERÊNCIAS

- ABHIJITH, N. V.; KUMAR, Deepak; KALYANSUNDARAM, Dinesh. Development of single-stage TiNbMoMnFe high-entropy alloy coating on 304L stainless steel using HVOF thermal spray. **Journal of Thermal Spray Technology** v.31, 2022.
- ABIDI, Syed Sibte Asghar *et al.* Mechanochemical synthesis and structural characterization of three novel cocrystals of dimethylglyoxime with N-heterocyclic aromatic compounds and acetamide. **Journal of Molecular Structure** v. 1150, 2017.
- AFONSO, Júlio Carlos. Manganês no brasil: descoberta, extração, consumo e comercialização numa perspectiva histórica. **Química Nova**, v.42, 2019.
- AIN, Qura Tul *et al.* The systemic effect of PEG-nGO-induced oxidative stress in vivo in a rodent model. **Beilstein journal of nanotechnology**, v.10, 2019.
- ALEIXO, Luiz Manoel. Voltametria: conceitos e técnicas. **Revista Chemkeys**. v. 3, 2018.
- BADER, Nabil Ramadan. Sample preparation for flame atomic absorption spectroscopy: an overview. **Rasayan Journal of Chemistry**, v. 4, 2011.
- BALDWIN, Richard P.; CHRISTENSEN, Joan Kai; KRYGER, Lars. Voltammetric determination of traces of nickel (II) at a chemically modified electrode based on dimethylglyoxime-containing carbon paste. **Analytical Chemistry**, v. 58, 1986.
- BANDEIRA, Otniel Alencar; BANDEIRA, Palmeri Alencar. A importância das pesquisas relacionadas aos desastres: colapso da barragem de Fundão Mariana-MG. **Research, Society and Development**, v. 12, 2023.
- BEZERRA, Ewerton de Oliveira Teotônio *et al.* Avaliação de não conformidades de próteses de quadril fabricadas com ligas de titânio e aço inox. **Revista Materia**, v. 22, 2017.
- BIRYUKOV, V. P. Increasing the service life of agricultural machinery parts and units by laser cladding. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v.723. 2021.
- BRAAS, Sebastian *et al.* On-line electrolytic dissolution for soluble aluminium determination in high-silicon steel/electrical sheet by ED-FIA-ICP-OES. **Talanta**, v. 189, 2018.
- BRANT, Leonardo. Aços Inoxidáveis: aplicações e especificações. **Arcelor Mittal**, v.1, 2008.
- BRETT, Ana Maria Coelho Ferreira Oliveira; BRETT, Cristopher Michael Ashton. Electroquímica: princípios, métodos e aplicações. **Coimbra: Almedina**, v.1, 1996.
- BUTTER, Bryan *et al.* Electrochemical reduction of Cr(VI) in the presence of sodium alginate and its application in water purification. **Journal of Environmental Sciences**, v. 101, 2021.

CALDERÓN-HERNÁNDEZ, José Wilmar *et al.* Estudio de la resistencia a la corrosión por picadura de aceros inoxidables austeníticos: influencia de la adición de manganeso en solución sólida. **Revista ION**, v. 28, 2015.

CASTELETTI, Luiz Carlos *et al.* Corrosion resistance evaluation of precipitation hardening stainless steels with Nb. **Revista Escola de Minas** v. 63, 2010.

CHARLETON, Kimberly; BUFFIE, Tyler; GOLTZ, Douglas M. Low power electrocorrosion for sample preparation: Identification of metals in alloys. **Talanta** v. 74, 2007.

CHÁVEZ-LARA, J. *et al.* Sensitive detection of chromium (VI) using Au-NPs/MWCNT/chitosan composite via electrochemical approach. **International Journal of Electrochemical Science** v. 18, 2023.

CRAPNELL, Robert D.; BANKS, Craig E. Electroanalytical overview: The determination of manganese. **Sensors and Actuators Reports** v. 4, 2022.

CUNICO, Marlon W. Impressoras 3D: O novo meio Produtivo. **Impressoras 3D: O novo meio Produtivo**, v.1, 2015.

DAKHEL, A. A.; ALI-MOHAMED AHMED, Y.; HENARI, F. Z. Structural and optical studies of evaporated bis-(dimethylglyoximato)nickel(II) thin films. **Optical Materials** v. 28, 2006.

DA SILVA, José Bento Borba; DE SOUZA, Ivan Gonçalves; GERVASIO, Ana Paula G. Anodic electrodisolution in flow injection system: a fast and efficient alternative for alloys dissolution. **Química Nova**, v. 23, 2000.

DA SILVA, Luciana Maria; BERTI, Mariana Pina da Silva. Manganês no solo e nas plantas: uma revisão. **Scientific Electronic Archives** v. 15, 2022.

DE ANDRADE, João Carlos *et al.* Determination of molybdenum in steel by adsorptive stripping voltammetry in a homogeneous ternary solvent system. **Analyst**, v. 126, 2001.

DE BARROS, Maria Angélica Simões Dornellas. O elemento Cromo e suas características. **Litosfera**, v. 2. 2001.

DE BUITRAGO, José Manuel Gonzalez. Técnicas eletroquímicas. **Técnicas y Métodos de LABORATORIO CLÍNICO** v. 5, 2010.

DE FARIAS, Davi Marques *et al.* Determination of levofloxacin in pharmaceutical formulations and urine at reduced graphene oxide and carbon nanotube-modified electrodes. **Journal of Solid State Electrochemistry** v. 24, 2020.

DE FREITAS, Paula Cristiana *et al.* Ultrasound-assisted extraction for colorimetric determination of iron in soil: A comparison with inductively coupled plasma mass spectrometry. **Química Nova** v. 38, 2015.

DE OLIVEIRA, Elisabeth. Sample preparation for atomic spectroscopy: Evolution and future trends. **Journal of the Brazilian Chemical Society** v. 14, 2003.

DE ROOIJ, Dr M.R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. **Anti-Corrosion Methods and Materials** v. 50, 2003.

DE SOUZA, Djenaine; MACHADO, Sergio A. S.; AVACA, Luis A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova** v. 26, 2003.

DE SOUZA, Sergio Augusto. Composição química dos aços. **Editora Blucher**, 1989.

DING, Rong *et al.* Modeling of the vacuum oxygen decarburization refining process. **Metallurgical and Materials Transactions B**, v. 31, 2000.

DING, Zhang-Jun *et al.* Electrochemical Determination of Chromium(VI) with Au/UiO-66 Modified Glassy Carbon and Screen-Printed Electrodes by Linear Sweep Voltammetry (LSV). **Analytical Letters**, v.1, 2023.

DUARTE, Hélio A. Ferro-Um elemento químico estratégico que permeia história, economia e sociedade. **Química Nova**, v. 42, 2020.

ECONOMOU, A; FIELDEN, P. R. Applications, potentialities and limitations of adsorptive stripping analysis on mercury film electrodes. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry** v. 16, 1997.

FARINA, Marcelo *et al.* Metals, oxidative stress and neurodegeneration: A focus on iron, manganese and mercury. **Neurochemistry International**, v. 62, 2013.

FENDRYCH, Katarzyna; PORADA, Radosław; BAŚ, Bogusław. Electrochemical sensing platform based on Zeolite/Graphite/Dimethylglyoxime nanocomposite for highly selective and ultrasensitive determination of nickel. **Journal of Hazardous Materials** v. 448, 2023.

FERNANDES, Bruno L.M *et al.* Anodic electrodisolution: a low-cost alternative for carbon steel sample preparation for quantification of metals by ICP-MS. **Analytical Sciences**, v. 38, 2022.

FERRARI, Alejandro Garcia-Miranda *et al.* Electroanalytical overview: The detection of chromium. **Sensors and Actuators Reports**, v. 4, 2022.

FERREIRA, Taimara Polidoro; DE SOUSA, Rafael Arromba; LOWINSOHN, Denise. Simultaneous determination of Pb and Cd in low-cost jewelry using differential pulse voltammetry. **Analytical Methods**, v. 8, 2016.

FINAZZI, Guilherme Antônio *et al.* Desenvolvimento de experimento didático de eletrogravimetria de baixo custo utilizando princípios da química verde. **Química Nova** v. 39, 2016.

FRANCIS, Roger; BYRNE, Glenn. Duplex stainless steels—alloys for the 21st century. **Metals**, v. 11, 2021.

GENCHI, Giuseppe *et al.* Nickel: Human Health and Environmental Toxicology. **International Journal of Environmental Research and Public Health** v. 17, 2020.

GERVASIO, Ana Paula G. *et al.* On-line electrolytic dissolution of alloys in flow injection analysis: Determination of iron, tungsten, molybdenum, vanadium and chromium in tool steels by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Analytica Chimica Acta** v. 405, 2000.

GONZALEZ, Karina Regina. Toxicologia do níquel. **Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade** v. 9, 2016.

GUIMARÃES, Rodrigo Freitas *et al.* Influência do teor de Mo na microestrutura de ligas Fe-9Cr-xMo. **Soldagem & Inspeção** v. 15, 2010.

GUTHRIE, Roderick IL; ISAC, Mihaiela M. Continuous casting practices for steel: Past, present and future. **Metals**, v. 12, 2022.

HOČEVAR, Samo B. *et al.* A study on operational parameters for advanced use of bismuth film electrode in anodic stripping voltammetry. **Electroanalysis**, v. 14, 2002.

HOSSAIN, Nayem *et al.* 3D-Printed Objects for Multipurpose Applications. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 30, 2021.

ISFAHANY, A. Nasery; SAGHAFIAN, H.; BORHANI, G. The effect of heat treatment on mechanical properties and corrosion behavior of AISI420 martensitic stainless steel. **Journal of Alloys and Compounds** v. 509, 2011.

JIN, Wei; YAN, Kai. Recent advances in electrochemical detection of toxic Cr(vi). **RSC Advances**, v. 5, 2015.

JOÃO, Afonso F. *et al.* 3D-printed carbon black/poly(lactic acid) electrochemical sensor combined with batch injection analysis: A cost-effective and portable tool for naproxen sensing. **Microchemical Journal**, v. 180, 2022.

JOCA, Jhonny F. S; FELIX, Fabiana S; ANGNES, Lúcio. Ultrasonic-Assisted Digestion of Cement and Clinker Samples for the Determination of Manganese by Square Wave Cathodic Stripping Voltammetry. **Analytical Letters**, v. 53, 2020.

KACHOOSANGI, Roohollah T; COMPTON, Richard G. Voltammetric determination of Chromium(VI) using a gold film modified carbon composite electrode. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 178, 2013.

KAMAYA, Masayuki. Failure assessment curve for austenitic stainless steel pipes of nuclear power plants. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 238, 2020.

KANG, Wenjing *et al.* Determination of Manganese by Cathodic Stripping Voltammetry on a Microfabricated Platinum Thin-film Electrode. **Electroanalysis** v. 29, 2017.

KOCH, S. *et al.* Mechanical, chemical and tribological properties of the nickel-free high-nitrogen steel X13CrMnMoN18-14-3. **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik** v. 33, 2002.

KOROLCZUK, Mieczyslaw. Voltammetric method for direct determination of nickel in natural waters in the presence of surfactants. **Talanta**, v. 53, 2000.

LAUBE, Norbert; MOHR, Bernhard; HESSE, Albrecht. Laser-probe-based investigation of the evolution of particle size distributions of calcium oxalate particles formed in artificial urines. **Journal of Crystal Growth** v. 233, 2001.

LEI, Y. B. *et al.* Enhanced mechanical properties and corrosion resistance of 316L stainless steel by pre-forming a gradient nanostructured surface layer and annealing. **Acta Materialia** v. 208, 2021.

LIANG, Jialiang *et al.* A review of the formation of Cr(VI) via Cr(III) oxidation in soils and groundwater. **Science of the Total Environment**, v. 774, 2021.

LISBOA, Thalles Pedrosa *et al.* 3D-printed electrode an affordable sensor for sulfanilamide monitoring in breast milk, synthetic urine, and pharmaceutical formulation samples. **Talanta** v. 247, 2022.

LISBOA, Thalles Pedrosa *et al.* Cost-effective protocol to produce 3D-printed electrochemical devices using a 3D pen and lab-made filaments to ciprofloxacin sensing. **Microchimica Acta**, v. 190, 2023.

LIV, Lokman; NAKIBOĞLU, Nuri. Simple and rapid voltammetric determination of boron in water and steel samples using a pencil graphite electrode. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 2016.

LO, Kin Ho; SHEK, Chan Hung; LAI, J. K. L. Recent developments in stainless steels. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 65, 2009.

LOTO, Roland Tolulope; LOTO, Cleophas Akintoye. Evaluation of the localized corrosion resistance of 316 L austenitic and 430Ti ferritic stainless steel in aqueous chloride/sulphate media for application in petrochemical crude distillation units. **Materials Research Express** v. 6, 2019.

LUIZ, Leonardo Augusto *et al.* Aços inoxidáveis aplicados na indústria petroquímica: estudo comparativo da resistência à corrosão por técnicas eletroquímicas. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração** v. 17, 2020.

MACDONALD, Kirsten *et al.* Enhancing Sensitivity of Manganese Detection in Drinking Water Using Nanomaterial AuNPs/GP. **ECS Sensors Plus** v. 2, 2023.

MARIANO, Neide Aparecida *et al.* Characterization of the temperability and the phase transformation curves of the martensitic stainless steels of FeCrNi type. **Revista Escola de Minas**, v. 60, 2007.

MARONEZI, Vanessa *et al.* Removal mechanisms of chromium(VI) from the soil by interaction between organic matter and iron(III). **Revista do Instituto Geológico**, v. 40, 2019.

MARTINEZ, Andressa Carmo Pena *et al.* Avaliação do comportamento mecânico dos polímeros ABS e PLA em impressão 3D visando simulação de desempenho estrutural. **Gestão & Tecnologia de Projetos** v. 14, 2019.

MATUSIEWICZ, Henryk. Sample decomposition techniques in inorganic trace elemental analysis. **Handbook of Trace Analysis: Fundamentals and Applications**. v. 1, 2016.

MITTAL, Arcelor. Aços Inoxidáveis: aplicações e especificações. **Arcelor Mittal**, v. 1, 2008.

MOCAK, Jan *et al.* A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: application to voltammetric and stripping techniques (technical report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 69, 1997.

MORENO, Esteban Lopez. Das Tradições Arcaicas ao Homem de Ferro. **Revista Scientiarum Historia** v. 1, 2023.

NAKAYAMA, Kenichi; WAGATSUMA, Kazuaki. Application of quaternary acid mixture to microwave digestion effective for various kinds of steel samples. **ISIJ International**, v. 60, 2020.

NAVARRO, Rômulo Feitosa. A evolução dos materiais. parte1: da pré-história ao início da era moderna. **Revista eletrônica de materiais e processos**, v. 1, 2006.

NOGUEIRA, Ítalo Martins; MADUREIRA, Moisés Teles. A indústria siderúrgica no Brasil. **Research, Society and Development** v. 11, 2022.

NOH, J. S. *et al.* Effects of nitric acid passivation on the pitting resistance of 316 stainless steel. **Corrosion Science** v. 42, 2000.

OLIVEIRA, Ana. E. F. *et al.* Síntese, Estudo e Caracterização Estrutural da Redução Térmica e com Hidrazina do Óxido de Grafeno por Espectroscopia Raman e Espectroscopia de Infravermelho. **Rev. Virtual Quim**, v. 11, 2019.

PACHECO, W. F. *et al.* Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **Rev. Virtual Quim** v. 5, n. 4, 2013.

PACKER, Ana Paula *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, 2003.

PARISER, Heinz H. *et al.* Changing nickel and chromium stainless steel markets-a review. **Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy**, v. 118, 2018.

PEI, Yu *et al.* A Comparative Study of Electroanalytical Methods for Detecting Manganese in Drinking Water Distribution Systems. **Electrocatalysis** v. 12, 2021.

PEREIRA, M. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; MURAD, E. Iron oxide catalysts: Fenton and Fentonlike reactions – a review. **Clay Minerals** v. 47, 2012.

PETOUSIS, Markos *et al.* Three-Dimensional Printed Polyamide 12 (PA12) and Polylactic Acid (PLA) Alumina (Al₂O₃) Nanocomposites with Significantly Enhanced Tensile, Flexural, and Impact Properties. **Nanomaterials** v. 12, 2022.

PILEVAR, Mohsen *et al.* Bismuth-Chitosan Nanocomposite Sensors for Trace Level Detection of Ni(II) and Co(II) in Water Samples. **Water**, v. 14, 2022.

PINEDO, Carlos Eduardo. Tratamento Térmico e Superficial do aço inoxidável martensítico AISI 420 destinado a moldes para injeção de polímeros Parte I - Tratamento Superficial. **Heattech**, v. 21, 2004.

PRADEEP, P. I. *et al.* Characterization and Qualification of LPBF Additively Manufactured AISI-316L Stainless Steel Brackets for Aerospace Application. **Transactions of the Indian National Academy of Engineering** v. 5, 2020.

PRUEITT, Robyn L. *et al.* Systematic review of the potential respiratory carcinogenicity of metallic nickel in humans. **Critical Reviews in Toxicology** v. 50, 2020.

REICH, Stephanie; THOMSEN, Christian. Raman spectroscopy of graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 362, 2004.

RIBEIRO, Josimar. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica: Uma ferramenta nas investigações eletroquímicas. **Revista Virtual de Química**, v. 12, 2020.

ROSAL, Miguel *et al.* Dimethylglyoxime modified screen-printed electrodes for nickel determination. **Journal of Electroanalytical Chemistry** v. 839, 2019.

SANTANA, Leonardo *et al.* Estudo comparativo entre PETG e PLA para Impressão 3D através de caracterização térmica, química e mecânica. **Matéria**, v. 23, 2018.

SELVOLINI, Giulia; MARRAZZA, Giovanna. On spot detection of nickel and cobalt from exhausted batteries by a smart electrochemical sensor. **Talanta** v. 253, 2023.

SENATORE, Marcelo; FINZETTO, Leandro; PEREA, Eduardo. Comparative study between duplex stainless steel and the stainless AISI 304L/316L. **Revista Escola de Minas** v. 60, 2007.

SHI, Jingu; AI, Zihui; ZHANG, Lizhi. Fe@Fe₂O₃ core-shell nanowires enhanced Fenton oxidation by accelerating the Fe(III)/Fe(II) cycles. **Water Research** v. 59, 2014.

SILVA, Martin K.L. *et al.* Fabrication of paper-based analytical devices using a PLA 3D-printed stencil for electrochemical determination of chloroquine and escitalopram. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 26, 2022.

SILVA-NETO, Habledias A.; DIAS, Anderson A.; COLTRO, Wendell K.T. 3D-printed electrochemical platform with multi-purpose carbon black sensing electrodes. **Microchimica Acta**, v. 189, 2022.

- SKOOG, D. A. *et al.* Fundamentos de química analítica. 8ª edição. **Thompson. Mexico DF**, 2005.
- SOBRAL, Sidney Pereira *et al.* Determinação Coulométrica Da Pureza Do Hidrogenofalato De Potássio Para O Desenvolvimento De Material De Referência Certificado De Padrões Primários. **V congresso brasileiro de metrologia**, v.1, 2009.
- SONG, Xin *et al.* Molecular mechanisms of nickel induced neurotoxicity and chemoprevention. **Toxicology**, v. 392, 2017.
- SREEKANTH, T. V. M. *et al.* Occurrence, physiological responses and toxicity of nickel in plants. **International Journal of Environmental Science and Technology** v. 10, 2013.
- STEEHLER, Jack K. Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry (Mitra, Somenath). **Journal of Chemical Education** v. 81, 2004.
- SUMITA, Takehiro *et al.* 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, 2019.
- SUSSUCHI, Eliana Midori; MONTEIRO, Michael DS; DOS SANTOS JÚNIOR, José Carlos. Eletroquímica: Eletrodos modificados e suas potencialidades. **Revista Virtual de Química**, v. 12, 2020.
- SZABÓ, Andrea; KOVÁCS, Attila. Structure and molecular vibrations of dimethylglyoxime. **Journal of molecular structure**, v. 651, 2003.
- TAWANCY, H. M. Failure Analysis of 304 Stainless Steel Components Used in Petrochemical Industry Applications. **Metallography, Microstructure, and Analysis** v. 8, 2019.
- TORRES, Carine Correa *et al.* Reserva, produção, mercado e consumo brasileiro de manganês entre 2010 e 2013. **Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento** v. 08, 2018.
- VIANA, Fernando Luiz E. Indústria: Indústria Siderúrgica. **Caderno Setorial Etene** v. 8, 2023.
- YE, Haosheng *et al.* Effect of Core Materials on the Electrical Properties of Superconducting Conductor on Round Core Cable. **Transactions on Applied Superconductivity**, v. 30, 2020.
- ZENG, Kai; ZHANG, Dongke. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. **Progress in Energy and Combustion Science** v. 36, 2010.
- ZHANG, Chunyu *et al.* Effects of nitric acid passivation on the corrosion behavior of ZG06Cr13Ni4Mo stainless steel in simulated marine atmosphere. **Materials and Corrosion** v. 71, 2020.

ZHANG, Shuai *et al.* A simple acid digestion using HCl–HNO₃–NH₄HF₂ for rapid SF-ICP-MS determination of ²³⁷Np and Pu isotopes in steel and concrete samples. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry** v. 329, 2021.

ZHAO, Yang *et al.* *An overview on the novel heat-resistant ferritic stainless steels.* **Tungsten**, v. 5, 2022.