

Universidade Federal de Juiz de Fora

Pós-Graduação em Química

Mestrado em Química

Marcos Rodrigues Facchini Cerqueira

Avaliação da concentração de metais pesados (Zn, Cd, Pb e Cu) em água de chuva visando sua aplicação como fonte alternativa de água potável na cidade de Juiz de Fora/MG

Juiz de Fora

2012

Marcos Rodrigues Facchini Cerqueira

Avaliação da concentração de metais pesados (Zn, Cd, Pb e Cu) em água de chuva visando sua aplicação como fonte alternativa de água potável na cidade de Juiz de Fora/MG

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Química, área de concentração: Química Analítica, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Renato Camargo Matos

Juiz de Fora

2012

*“Scoppia Che La Vittoria è
Nostra.” (Autor não identificado)*

A toda minha família, presentes e ausentes, pelo apoio, carinho, compreensão e amor.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Renato pela orientação, pelos conhecimentos transmitidos, pela amizade e, principalmente, pelos diversos “incentivos” que me fizeram crescer como homem, profissional e que tornaram possível a conclusão de mais esta etapa da minha vida.

Aos professores do Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora pelos ensinamentos e pelo excelente convívio.

Aos amigos e colegas do DQ/NUPIS que fizeram deste período o mais prazeroso possível.

Aos grandes amigos adquiridos no Departamento de Química ao longo desta trajetória pelas peladas, churrascos e noitadas.

A todos os outros grandes amigos que estiveram presentes nas mais diversas ocasiões e me fizeram mais forte para encarar os obstáculos da vida.

À Sociedade Esportiva Palmeiras pelas grandes emoções, boas ou ruins, ao longo de toda minha vida (“Explicar a emoção de ser palmeirense, a um palmeirense, é totalmente desnecessário. E a quem não é palmeirense... É simplesmente impossível!”, Joelmir Betting)

Ao meu pai, João, a minha mãe, Benedita, e ao meu irmão, Gabriel, por tudo o que fizeram, fazem e ainda farão por mim ao longo de minha jornada.

A toda minha família, presentes e ausentes, pelo apoio, carinho, compreensão e amor.

A minha amiga, companheira, “psicóloga” e amada Leticia que me auxiliou, e ainda me auxilia, a tornar um homem melhor.

A FAPEMIG, CNPq e CAPES, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Muitas pessoas sofrem da falta crônica de água potável para necessidades pessoais e, nesse contexto, a água de chuva surge como uma possível fonte alternativa. Em cima disso, foi proposto um método simples e efetivo para a determinação de cobre(II), cádmio(II), zinco(II) e chumbo(II) em 64 amostras de água de chuva de Juiz de Fora/MG/Brasil utilizando a técnica de redissolução potenciométrica. Um potenciostato μ -AUTOLAB foi utilizado para a aquisição dos dados e a célula eletroquímica consistia de um eletrodo de trabalho de carbono vítreo modificado com filme de mercúrio, um eletrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$ como eletrodo de referência e um de eletrodo de platina como eletrodo auxiliar. Foi realizada uma avaliação do pH do meio variando de 0-3 para uma determinação simultânea de Cd, Pb e Cu e de 0-6 para a determinação de Zn. Um Planejamento Estrela 2^2 foi realizado para a otimização das condições eletroquímicas das determinações. Para as determinações de Cd, Pb e Cu foram estudados níveis entre -1,06 e -0,64 V para o potencial de deposição (E_d), com tempo de deposição (t_d) entre 239 s e 662 s. Para a determinação de Zn os níveis estudados para o E_d foram entre -1,70 V e -1,10 V, com t_d entre 239 s e 662 s. A condição ótima encontrada para o pH do meio foi de pH = 4 para a determinação de Zn e um pH = 0 para a determinação de Cd, Pb e Cu. De acordo com as superfícies de resposta obtidas, foi estipulado para a determinação de Zn um $E_d = -1,40$ V e um $t_d = 300$ s e para a determinação de Cd, Pb e Cu um $E_d = -1,00$ V e um $t_d = 300$ s. Foram construídas curvas analíticas para verificar a linearidade do método. Os limites de detecção e quantificação foram de 1,26 e 3,83 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Zn, 0,38 e 1,26 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd, 0,41 e 1,36 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Pb e 0,96 e 3,20 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cu, respectivamente. O método mostrou valores de recuperação entre 86 e 113%. As amostras de água de chuva também foram analisadas por espectroscopia de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS), como método de referência, demonstrando uma boa correlação entre os resultados. Foram encontrados valores entre 3,93 e 13,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Zn, 3,11 e 7,51 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cu, enquanto que nenhuma concentração significativa foi observada para Pb e Cd. Conforme os valores estipulados na Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011, do Ministério da Saúde, a água de chuva da região de Juiz de Fora pode ser considerada como potável com relação os parâmetros avaliados.

Palavras-chave: Água de chuva, análise potenciométrica de redissolução, zinco(II), cádmio(II), chumbo(II), cobre(II)

ABSTRACT

Many people suffer from a chronic lack of potable water for their personal needs and, in this context, the rainwater arises as a possible alternative source. Upon this, an effective and simple method to determine copper(II), cadmium(II), zinc(II) and lead(II) in 64 rainwater samples from Juiz de Fora/MG/Brazil, using potentiometric stripping analysis (PSA), is proposed. A μ -AUTOLAB potentiostat was used for data acquisition and the electrochemical cell consisted of a working glassy carbon electrode modified with a thin mercury film, an Ag/AgCl_(sat) as reference electrode and a platinum as auxiliary electrode. The pH of the medium was evaluated in the range of 0-3 for the simultaneous determination of Cd, Pb and Cu, and in the range of 0-6 for Zn. A 2² Star Design was run to optimize the analytical conditions. For Cd, Pb and Cu determination the studied levels for deposition potential (E_d) were between -1.06 V and -0.64 V, with deposition time (t_d) between 239 s and 662 s. For Zn determination the studied levels for E_d were between -1.70 V and -1.10 V, with t_d between 239 s and 662 s. The optimum medium pH conditions found were of pH = 4 for Zn determination and pH = 0 for Cd, Pb and Cu determination. According to the obtained response surfaces it was stipulated for Zn determination a $E_d = -1.40$ V and a $t_d = 300$ s and for Cu, Pb and Cd determination a $E_d = -1.00$ V and a $t_d = 300$ s. Analytical curves were constructed to verify the method linearity. The detection and quantification limits were of 1.26 and 3.83 $\mu\text{g L}^{-1}$ for Zn, 0.378 and 1.26 $\mu\text{g L}^{-1}$ for Cd, 0.407 and 1.36 $\mu\text{g L}^{-1}$ for Pb and 0.960 and 3.20 $\mu\text{g L}^{-1}$ for Cu, respectively. The method showed recovery values between 86 and 113%. The rainwater samples were also analyzed by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS), as reference method, showing a good correlation between the results. Values between 3.93 and 13.8 $\mu\text{g L}^{-1}$ of Zn, 3.11 and 7.51 $\mu\text{g L}^{-1}$ of Cu were found, while no significant concentrations of Pb and Cd were found. According to the stipulated values on Portaria n° 2914, of december 12 of 2011, from Ministério da Saúde, the Juiz de Fora region rainwater can be considered potable, with respect to the evaluated parameters.

Keywords: Rainwater, Potentiometric Stripping Analysis, Copper(II), Cadmium(II), Zinc(II), Lead(II)

LISTA DE FIGURAS

Figura:	Pg.
Figura 1: Ciclo hidrológico da água.	17
Figura 2: Relação entre o aumento de densidade demográfica e o aumento de emissões de poluentes atmosféricos.	23
Figura 3: Relação do nível de solubilidade dos metais traço de acordo com pH e E_h	26
Figura 4: Sinal analítico obtido por PSA (t vs. E) para uma análise simultânea de Cd, Pb e Cu.	32
Figura 5: Sinal analítico obtido por PSA, após a derivação (dt/dE vs. E), para uma análise simultânea de Cd, Pb e Cu.	32
Figura 6: Distribuição da gota para as possíveis posições do capilar de injeção.	35
Figura 7: Esquema de um programa de aquecimento utilizado em GFAAS.	36
Figura 8: A) planejamento central rotacional para dois fatores ($k = 2$ e $a = 2$). B) planejamento central rotacional para três fatores ($k = 3$ e $a = 3$).	43
Figura 9: Localização da cidade de Juiz de Fora e dos pontos de coleta espalhados na cidade.	50
Figura 10: Potenciograma para a) solução de HCl 10^{-4} mol L ⁻¹ dopada com 13,2 µg L ⁻¹ de Zn, com $E_d = -1,40$ V e $t_d = 300$ s em um eletrodo de MFE formado <i>ex situ</i> . b), c) e d) correspondem a adições de padrão de 20 µL de Zn 1000 µg L ⁻¹	63
Figura 11: Potenciogramas para a) solução de HCl 0,10 mol L ⁻¹ dopada 2,56 µg L ⁻¹ , de Cd e Pb, e 12,8 µg L ⁻¹ de Cu, com $E_d = -1,00$ V e $t_d = 300$ s em um eletrodo de A) MFE formado <i>ex situ</i> B) MFE formado <i>in situ</i> . b), c) e d) correspondem a adições de padrão de 20 µL de Cd e Pb 200 µg L ⁻¹ e 10 µL de Cu 1000 µg L ⁻¹	64
Figura 12: Variação do sinal analítico para uma contendo 6,62 µg L ⁻¹ de Zn em função do pH.	66
Figura 13: Variação do sinal analítico, para uma solução contendo 2,56 µg L ⁻¹ , de Cd e Pb, e 12,8 µg L ⁻¹ de Cu, em função do pH. São mostradas as variações para a) Cu, b) Pb e c) Cd.	68
Figura 14: a) Gráfico dos valores observados vs. estimados e b) gráfico dos resíduos para o modelo descrito para a otimização dos parâmetros eletroquímicos para o Zn.	72

Figura 15: Superfície de resposta obtida para a otimização dos parâmetros instrumentais para a determinação do Zn.....	73
Figura 16: a) Gráfico dos valores observados vs. estimados e b) gráfico dos resíduos para o modelo descrito para a otimização dos parâmetros eletroquímicos para Cd.	77
Figura 17: a) Gráfico dos valores observados vs. estimados e b) gráfico dos resíduos para o modelo descrito para a otimização dos parâmetros eletroquímicos para Pb.	78
Figura 18: a) Gráfico dos valores observados vs. estimados e b) gráfico dos resíduos para o modelo descrito para a otimização dos parâmetros eletroquímicos para Cu.	79
Figura 19: Superfície de resposta obtida para a otimização dos parâmetros instrumentais para a determinação do Cd.....	80
Figura 20: Superfície de resposta obtida para a otimização dos parâmetros instrumentais para a determinação do Pb.	81
Figura 21: Superfície de resposta obtida para a otimização dos parâmetros instrumentais para a determinação do Cu.....	81
Figura 22: Curvas analíticas para avaliação da linearidade do método para: a) Zn na faixa de 0,00 (branco) a 65,4 $\mu\text{g L}^{-1}$, b) Cd na faixa de 0,00 (branco) a 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, Pb na faixa de 0,00 (branco) a 20,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e Cu na faixa de 0,00 (branco) a 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	83
Figura 23: A) Potenciograma para: a) 3 mL de uma solução de HCl 10^{-4} mol L^{-1} , utilizando um $E_d=-1,40$ V, $t_d=300$ s e um eletrodo de MFE formado <i>ex situ</i> . b), c) e d) correspondem a adições de padrão de 20 μL de uma solução 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Zn; B) Potenciograma para: a) 3 mL de HCl 1,00 mol L^{-1} , utilizando um $E_d=-1,00$ V, $t_d=300$ s e um eletrodo de MFE formado <i>ex situ</i> . b), c) e d) correspondem a adições de padrão de 20 μL de soluções 200 $\mu\text{g L}^{-1}$, de Cd e Pb, e 10 μL de uma solução 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cu.....	85
Figura 24: Potenciogramas para: a) diferentes amostras de água de chuva com $\text{pH}\approx 4,00$, utilizando um $E_d=-1,40$ V, $t_d=300$ s e um eletrodo de MFE formado <i>ex situ</i> . b), c) e d) correspondem a adições de padrão de 20 μL de Zn 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$. A) Amostra 13, B) Amostra 30 e C) Amostra 28.....	87
Figura 25: Potenciogramas para: a) diferentes amostras de água de chuva com $\text{pH}\approx 0,00$, utilizando um $E_d=-1,00$ V, $t_d=300$ s e um eletrodo de MFE formado <i>ex situ</i> . b), c) e d) correspondem a adições de padrão de 20 μL de Cd e Pb 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 10 μL de Cu 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$. A) Amostra 53, B) Amostra 21 e C) Amostra 40.....	89
Figura 26: a) Curva analítica obtida com padrões de 1,00 $\mu\text{g L}^{-1}$, 1,80 $\mu\text{g L}^{-1}$, 2,60 $\mu\text{g L}^{-1}$, 3,40 $\mu\text{g L}^{-1}$, 4,20 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 5,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Zn por GFAAS e b) gráfico dos resíduos obtidos para a curva construída.....	92

Figura 27: a) Curva analítica obtida com padrões de 0,50 $\mu\text{g L}^{-1}$, 1,00 $\mu\text{g L}^{-1}$, 1,50 $\mu\text{g L}^{-1}$, 2,50 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 3,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd por GFAAS e b) gráfico dos resíduos obtidos para a curva construída.	93
Figura 28: a) Curva analítica obtida com padrões de 0,50 $\mu\text{g L}^{-1}$, 1,50 $\mu\text{g L}^{-1}$, 3,00 $\mu\text{g L}^{-1}$, 4,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 5,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb por GFAAS e b) gráfico dos resíduos obtidos para a curva construída.	94
Figura 29: a) Curva analítica obtida com padrões de 1,00 $\mu\text{g L}^{-1}$, 2,00 $\mu\text{g L}^{-1}$, 3,00 $\mu\text{g L}^{-1}$, 4,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 5,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cu por GFAAS e b) gráfico dos resíduos obtidos para a curva construída.	95
Figura 30: Regressão linear para os valores de [Zn] $\mu\text{g L}^{-1}$ obtidos por PSA e GFAAS.	102
Figura 31: Regressão linear para os valores de [Cu] $\mu\text{g L}^{-1}$ obtidos por PSA e GFAAS.	102
Figura 32: Variação da [Zn ²⁺] e [Cu ²⁺] em função da média de chuva mensal em amostras de água de chuva de uma mesma região da cidade de Juiz de Fora-MG (Bairro Aeroporto). ...	104
Figura 33: Dendograma para a comparação entre as diferentes áreas estudadas com relação às concentrações de Zn e Cu encontradas.	105
Figura 34: Comparação entre valores da concentração média ($\mu\text{g L}^{-1}$) de Zn em águas de chuva de Juiz de Fora (presente estudo) e outras cidades.	107
Figura 35: Comparação entre valores da concentração média ($\mu\text{g L}^{-1}$) de Cd em águas de chuva de Juiz de Fora (presente estudo) e outras cidades.	107
Figura 36: Comparação entre valores da concentração média ($\mu\text{g L}^{-1}$) de Pb em águas de chuva de Juiz de Fora (presente estudo) e outras cidades.	108
Figura 37: Comparação entre valores da concentração média ($\mu\text{g L}^{-1}$) de Cu em águas de chuva de Juiz de Fora (presente estudo) e outras cidades.	108

LISTA DE TABELAS

Tabela:	Pg.
Tabela 1: Tabela de análise de variância para o ajuste de um modelo pelo método dos mínimos quadrados.	44
Tabela 2: Identificação, localidade e data da coleta das amostras de água de chuva.	51
Tabela 3: Parâmetros utilizados nos ensaios potenciométricos para as determinações de Zn, Cd, Pb e Cu por PSA nas amostras de água de chuva. Eletrodo de trabalho: MFE com modificação <i>ex situ</i>	57
Tabela 4: Parâmetros utilizados nas etapas de operação e aquecimento para as determinações de Zn, Cd, Pb e Cu por GFAAS nas amostras de água de chuva.	61
Tabela 5: Matriz para um Planejamento Estrela 2 ² para otimização do sistema eletroanalítico para Zn.	69
Tabela 6: Resultados obtidos da matriz do Planejamento Estrela construído para Zn.	70
Tabela 7: Valores dos efeitos de cada parâmetro avaliado e de suas interações obtidos para o Planejamento Estrela construído para Zn.	70
Tabela 8: Valores dos efeitos, seus respectivos erros, e valores de t_{calc} e p-valor para avaliação da significância dos efeitos para o Planejamento Estrela construído para Zn.	71
Tabela 9: Quadro ANOVA para o modelo descrito visando à otimização da etapa de eletrodeposição para Zn.	72
Tabela 10: Matriz para um Planejamento Estrela 2 ² com ponto central para otimização do sistema eletroanalítico para determinação simultânea de Cd, Pb e Cu.	74
Tabela 11: Resultados obtidos para a matriz do Planejamento Estrela construído para determinação simultânea de Cd, Pb e Cu.	75
Tabela 12: Valores dos efeitos, seus respectivos erros, e valores de t_{calc} e p-valor para avaliação da significância dos efeitos para o Planejamento Estrela construído para Cd, em uma determinação simultânea de Cd, Pb e Cu.	75
Tabela 13: Valores dos efeitos, seus respectivos erros, e valores de t_{calc} e p-valor para avaliação da significância dos efeitos para o Planejamento Estrela construído para Pb, em uma determinação simultânea de Cd, Pb e Cu.	75

Tabela 14: Valores dos efeitos, seus respectivos erros, e valores de t_{calc} e p-valor para avaliação da significância dos efeitos para o Planejamento Estrela construído para Cu, em uma determinação simultânea de Cd, Pb e Cu.	76
Tabela 15: Quadro ANOVA para o modelo descrito visando a otimização da etapa de eletrodeposição para Cd.	77
Tabela 16: Quadro ANOVA para o modelo descrito visando a otimização da etapa de eletrodeposição para Pb.	78
Tabela 17: Quadro ANOVA para o modelo descrito visando a otimização da etapa de eletrodeposição para Cu.	79
Tabela 18: Valores mínimo, máximo, médio e desvio padrão das concentrações de Zn encontradas por PSA nas 64 amostras de água de chuva estudadas, no período de fevereiro/2010 e fevereiro/2011	88
Tabela 19: Valores mínimo, máximo, médio e desvio padrão das concentrações de Cd, Pb e Cu encontradas por PSA nas 64 amostras de água de chuva estudadas, no período de fevereiro/2010 e fevereiro/2011.	90
Tabela 20: Comparação entre os valores dos limites de detecção e quantificação obtidos por PSA e GFAAS.	96
Tabela 21: Valores pH, E_h e da concentração de Zn, Cd, Pb e Cu, por PSA e GFAAS, junto com os desvios padrão das mesmas, nas 64 amostras de água de chuva estudadas, no período de fevereiro/2010 e fevereiro/2011.	97
Tabela 22: Coeficiente de correlação (R^2) obtido das correlações entre a concentração dos metais, pH e potencial redox	103
Tabela 23: Comparação entre os valores encontrados e os permitidos na legislação brasileira para os metais avaliados.....	106

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

E_h	Potencial redox
GFAAS	Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite
ASV	Voltametria de redissolução anódica
PSA	Análise potenciométrica de redissolução
HDME	Eletrodo de mercúrio de gota pendente
MFE	Eletrodo de filme de mercúrio
CV	Carbono vítreo
L.D.	Limite de detecção
L.Q.	Limite de quantificação
t_d	Tempo de Deposição
E_d	Potencial de Deposição
ANOVA	Análise de Variância
SQ_{reg}	Soma Quadrática da Regressão
SQ_r	Soma quadrática residual
SQ_{faj}	Soma quadrática devido à falta de ajuste
SQ_{ep}	Soma quadrática devido ao erro puro
SQ_t	Soma quadrática total
R^2	Coefficiente de correlação
CJF	Cidade de juiz de fora
E_{cond}	Potencial de condicionamento
t_{cond}	Tempo de condicionamento
t_{equi}	Tempo de equilíbrio
E_{lim}	Potencial limite
RSD	Desvio padrão relativo
Λ	Comprimento de onda
Hg_2Cl_2	Calomelano

SUMÁRIO

	Pg.
1. INTRODUÇÃO	17
1.1. A ESCASSEZ DE ÁGUA POTÁVEL NO MUNDO E A UTILIZAÇÃO DA ÁGUA DE CHUVA COMO UMA POSSÍVEL FONTE ALTERNATIVA	17
1.2. PRINCIPAIS FONTES DE POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA	19
1.3. FATORES QUE INFLUENCIAM NA POLUIÇÃO DA ATMOSFERA URBANA.	21
1.3.1 Influência Dos Fatores Meteorológicos	21
1.3.2. Influência do relevo.....	22
1.3.3. Influência demográfica, do nível e da taxa de industrialização e do desenvolvimento socioeconômico	23
1.4. ÍNDICES DE AVALIAÇÃO DE POTABILIDADE DE ÁGUAS NO BRASIL	23
1.5. METAIS TRAÇO NA ÁGUA DE CHUVA	26
1.6. TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DIRETA DE METAIS.....	27
1.6.1. Os eletrodos de trabalho	28
1.7. ANÁLISE POTENCIOMÉTRICA DE REDISSOLUÇÃO	30
1.7.1. Determinação qualitativa e quantitativa dos metais analisados	31
1.8. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO EM FORNO DE GRAFITE	33
1.8.1. Modificadores químicos	36
1.9. VALIDAÇÃO DE METODOLOGIAS ANALÍTICAS.....	37
1.9.1. Especificidade	38
1.9.2. Linearidade	39
1.9.3. Precisão.....	39

1.9.4. Exatidão	39
1.9.5. Limite de detecção e limite de quantificação	40
1.10. OTIMIZAÇÃO DE UM MÉTODO ANALÍTICO	40
2. OBJETIVOS	46
2.1. OBJETIVO GERAL	46
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	46
3. PARTE EXPERIMENTAL	47
3.1. INSTRUMENTAÇÃO E MATERIAIS	47
3.1.1. Eletrodos e célula eletroquímica	48
3.2. REAGENTES E SOLUÇÕES	48
3.3. DESCRIÇÃO DO AMBIENTE DE ESTUDO.....	49
3.4. AMOSTRAS	50
3.5. METODOLOGIA ANALÍTICA.....	52
3.5.1. Controle de contaminação	52
3.5.1.1. Procedimento para evitar a contaminação das amostras durante a etapa de coleta.....	52
3.5.1.2. Procedimentos de descontaminação e acondicionamento dos materiais laboratoriais.....	53
3.5.2. Otimização das condições químicas e eletroquímicas para determinação de Zn, Cd, Pb e Cu por psa	54
3.5.2.1. Modificação <i>in situ</i> vs. Modificação <i>ex situ</i> de mercúrio para avaliação dos metais.....	55
3.5.2.2. Influência do pH da solução para a determinação dos metais.....	56
3.5.2.3. Influência dos parâmetros eletroquímicos para a avaliação dos metais.....	56

3.6. VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA PROPOSTA.....	57
3.6.1. Especificidade.....	57
3.6.2. Linearidade.....	58
3.6.3. Precisão.....	58
3.6.4. Exatidão.....	59
3.6.5. Limite de detecção e limite de quantificação.....	59
3.7. DETERMINAÇÃO DE Zn, Cd, Pb E Cu EM AMOSTRAS DE ÁGUA DE CHUVA POR PSA.....	60
3.8. DETERMINAÇÃO DE Zn, Cd, Pb E Cu EM AMOSTRAS DE ÁGUA DE CHUVA POR GFAAS.....	60
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	62
4.1. MODIFICAÇÃO <i>IN SITU</i> VS. MODIFICAÇÃO <i>EX SITU</i> PARA AVALIAÇÃO DOS METAIS.....	62
4.2. INFLUÊNCIA DO pH DA SOLUÇÃO PARA A AVALIAÇÃO DOS METAIS.....	66
4.3. INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS PARA A AVALIAÇÃO DE ZINCO.....	69
4.4. INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS PARA A AVALIAÇÃO DE CÁDMIO, CHUMBO E COBRE SIMULTANEAMENTE.....	74
4.5. VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO.....	82
4.6. AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO BRANCO.....	84
4.7. AVALIAÇÃO DO TEOR DE Zn EM ÁGUA DE CHUVA POR PSA.....	86
4.8. AVALIAÇÃO DO TEOR DE Cd, Pb E Cu EM ÁGUA DE CHUVA POR PSA.....	88
4.9. AVALIAÇÃO DE Zn, Cd, Pb E Cu EM AMOSTRAS DE ÁGUA DE CHUVA POR GFAAS.....	90
4.10. AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO DO MÉTODO POR COMPARAÇÃO ESTATÍSTICA COM GFAAS.....	96

4.11. AVALIAÇÃO DA RELAÇÃO ENTRE pH, E _H E AS CONCENTRAÇÕES DOS METAIS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA DE CHUVA	103
4.12. AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA DE CHUVA DE JUIZ DE FORA–MG COM Zn, Cd, Pb E Cu	106
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	110
5.1. CONCLUSÕES	110
5.2. PERSPECTIVAS FUTURAS	111
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113

1. INTRODUÇÃO

1.1. A ESCASSEZ DE ÁGUA POTÁVEL NO MUNDO E A UTILIZAÇÃO DA ÁGUA DE CHUVA COMO UMA POSSÍVEL FONTE ALTERNATIVA

A água é um dos principais recursos naturais do nosso planeta e todos os seres vivos dependem de um suprimento de água. As reações bioquímicas de cada célula viva ocorrem em solução aquosa; ela é o meio de transporte para os nutrientes que uma célula necessita e para os resíduos que excreta. A água é abundante na superfície da Terra, mas cerca de 97 % dela está nos oceanos, onde é salgada demais para o consumo humano ou de outras criaturas terrestres [1]. Todos os dias, porém os raios solares evaporam uma grande quantidade de água que retorna à superfície sob a forma de chuva, no chamado ciclo hidrológico (Figura 1). O volume de chuva que cai sobre o solo é proporcionalmente maior do que sobre os oceanos, fornecendo um suprimento contínuo de água doce, sendo, portanto uma boa possibilidade de ser usada como uma fonte alternativa de obtenção de água, desde que seja tratada e captada de forma adequada para os diferentes destinos.



Figura 1: Ciclo hidrológico da água [2].

Todo o ano 111.000 km³ de água cai sobre o solo e 70.000 km³ retornam à atmosfera por meio da evaporação das superfícies úmidas e da transpiração das plantas; esses dois processos são conjuntamente chamados de evapotranspiração. O restante, 41.000 km³, compõe-se do processo de escoamento superficial, fenômeno pelo qual a água da chuva escorre sem infiltração até chegar aos oceanos. Se o escoamento superficial fosse igualmente distribuído, forneceria a cada pessoa 6.760 m³ de água doce por ano. Mas, evidentemente, a distribuição não é igualitária [1].

O volume de água extraída para o consumo humano é muito menor do que o escoamento superficial total, com média aproximada de 8% no mundo, embora, em alguns países, a fração seja consideravelmente mais alta. A água serve a vários usos como beber, cozinhar, lavar, transportar resíduos, resfriar máquinas e irrigar colheitas.

Existem no planeta inúmeras situações de ecossistemas em estresse devido à escassez de água, e são vários os casos de disputas existentes entre países que dispõem da mesma fonte de água. Em muitos locais, os aquíferos de água doce estão se exaurindo mais rapidamente do que podem ser reabastecidos, sendo insuficientes principalmente nos períodos de seca e, com isso, muitas pessoas ao redor do mundo já sofrem de falta crônica de água para necessidades pessoais. Devido a isso, acreditasse que, em cerca de 20 anos, o mundo passará por uma crise semelhante à do petróleo, ocorrida em 1973, relacionada à disponibilidade de água de boa qualidade.

Os recursos hídricos são ainda mais comprometidos pela expansão demográfica desordenada. A água, na maioria dos casos, está contaminada em consequência de ações antrópogênicas, como a falha em separar os efluentes domésticos e industriais dos de abastecimento de água, derramamentos acidentais, atividades de mineração, práticas agrícolas, trabalhos de construção civil e queima de combustíveis fósseis [1].

Uma parte da água da chuva que escoo pelo processo de escoamento superficial é levada diretamente para o oceano, mas a maior parte que cai no solo percola através das camadas permeáveis de rochas e é armazenada como aquíferos. Neste momento, a hidrosfera entra em contato com a litosfera. Um dos sérios problemas encontrados nesse ponto é a contaminação da água dos poços pelo solo circundante. Os solos possuem grande capacidade de absorver contaminantes e podem, na verdade, servir como um filtro eficaz. Entretanto, quando essa capacidade é ultrapassada, os contaminantes penetram nos aquíferos.

Assim, o estudo da eficiência e do uso diferenciado da água (potável e não-potável) são parâmetros que devem ser discutidos e avaliados. Diferentes fontes alternativas de água são encontradas na literatura, tais como: água-cinza (proveniente da utilização doméstica) [3], água de chuva [4], condensação de ar condicionado [5], águas residuais tratadas [3] e dessalinização [6].

Atualmente, a água de chuva vem sendo utilizada em algumas cidades, tanto no Brasil quanto em outros países, como fonte de água não-potável para descargas, irrigação e resfriamento de equipamentos. Entretanto o uso como fonte de água potável está restrito ao tratamento prévio da mesma [7-12], sendo sua utilização como fonte alternativa de água recomendada para regiões onde o índice pluviométrico seja maior que 500 mm por ano. As principais vantagens desta fonte alternativa de água são: a diminuição da procura por água doce, o fato de serem mais suaves quando comparadas com águas de poços, além de não necessitarem de energia para serem captadas.

A água de chuva constitui um dos mecanismos de limpeza da atmosfera, podendo este ser sob a forma seca (poeira) e/ou úmida (chuva ou neve). De acordo com alguns estudos, a deposição sob a forma úmida possui um caráter predominante quanto ao mecanismo de limpeza. Groempling et al. [13] avaliou que mais de 90% do total de poluentes existentes na atmosfera são eliminados sob a forma úmida.

1.2. PRINCIPAIS FONTES DE POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

A atmosfera pode ser considerada poluída quando a sua composição é alterada pela adição de partículas, gases ou formas de energia (calor, radiação) de maneira a introduzir impactos sobre o clima, a saúde humana, os animais, a vegetação ou em diferentes materiais [14].

Pode ser considerado, então, poluente atmosférico, segundo Godish [14]:

Qualquer substância presente no ar e que, pela sua concentração e tempo de residência na atmosfera, possa torná-lo impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, causando inconveniente ao bem estar público, danos aos materiais, à fauna e à flora

ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

A camada da atmosfera que mais sofre com a ação da emissão de poluentes é a troposfera, que se estende da superfície da Terra até aproximadamente 10 a 15 km de altitude. Esta região concentra cerca de 80% da massa total de ar da atmosfera, sendo onde ocorrem todos os fenômenos meteorológicos como os ventos, chuvas, tempestades, neve, granizo, nevoeiros, dentre outros [15].

Existe uma grande variedade de substâncias que podem ser encontradas na atmosfera, tornando inviável estabelecer uma classificação adequada. Para facilitar esta classificação, os poluentes podem ser divididos da seguinte maneira [16]:

a) Formação:

- Poluentes primários: aqueles emitidos diretamente pelas fontes de emissão.
- Poluentes secundários: aqueles formados na atmosfera através da reação química entre poluentes primários e componentes naturais da atmosfera (ex: ozônio (O_3), aldeídos, ácidos orgânicos, nitratos orgânicos, aerossol fotoquímico, etc.).

b) Origem:

- Poluentes naturais: aqueles gerados em processos naturais (ex: poeiras levantadas do solo, erupções vulcânicas [material particulado, dióxido de enxofre (SO_2) e ácido sulfídrico (H_2S)], esporos fúngicos, pólen, emissão biogênia [compostos orgânicos], sal marinho [$NaCl$], produção de metano em pântanos, terpenos e isoprenos de florestas, etc.).
- Poluentes antropogênicos: aqueles gerados pela ação do homem. As fontes antropogênicas podem ser móveis ou estacionárias (fixas). As principais fontes móveis são os veículos automotores, as motocicletas, os aviões, os barcos e as locomotivas. Dentre as fontes estacionárias destacam-se os processos industriais e a incineração de resíduos sólidos.

As fontes antropogênicas são caracterizadas principalmente por processos de combustão que introduzem na atmosfera centenas de milhões de toneladas anuais de espécies químicas tais como o monóxido de carbono (CO), SO_2 , monóxido de nitrogênio (NO) e dióxido de nitrogênio (NO_2), material particulado em suspensão e metais traço [17-19]. Principalmente por tal fato, Groempling et al.[13] afirmam que a concentração de poluentes nas regiões urbanas é consideravelmente maior do que nas regiões rurais.

1.3. FATORES QUE INFLUENCIAM NA POLUIÇÃO DA ATMOSFERA URBANA

Os problemas de poluição do ar nos centros urbanos diferem de região para região e são influenciados por uma série de fatores, incluindo: Topografia e Meteorologia (que influenciam na dispersão e transporte dos poluentes); Demografia, nível e taxa de industrialização e desenvolvimento socioeconômico (que influenciam na geração de poluentes) [20].

1.3.1 Influência dos fatores meteorológicos

A meteorologia é a ciência que estuda os fenômenos atmosféricos que se manifestam e ocorrem na natureza. Fenômenos como a advecção e a difusão turbulenta exercem papel fundamental em relação à poluição do ar. A advecção é o mecanismo atmosférico de transporte horizontal, onde os poluentes são carregados na direção do vento médio. A difusão turbulenta é o transporte tridimensional dos poluentes, sendo influenciada pela distribuição vertical da temperatura atmosférica (que pode inibir ou intensificar o movimento vertical de massas de ar) [20].

A interação entre as emissões de poluição nas fontes e a atmosfera vai definir o nível de qualidade do ar, que determina por sua vez o surgimento de efeitos adversos da poluição do ar sobre os receptores. É importante frisar que, mesmo mantidas as emissões, a qualidade do ar pode mudar em função basicamente das condições meteorológicas que determinam uma maior ou menor diluição dos poluentes. É por isso que a qualidade do ar piora durante os meses de inverno, quando as condições meteorológicas são mais desfavoráveis à dispersão dos poluentes [20].

1.3.2. Influência do relevo

Além dos processos turbulentos na vertical, ocorre o transporte horizontal dos poluentes, que depende do movimento dos ventos (advecção). Os ventos podem ser influenciados pela topografia [20]:

- Em regiões litorâneas a brisa marítima ajuda a dispersar os poluentes;
- Em vales, o vento tende a descer as encostas durante a noite e caminhar na direção do fundo do vale. Durante o dia o ar fica aprisionado no vale durante certo período de tempo, criando condições impróprias para a dispersão de poluentes.

A topografia das cidades pode ser enquadrada em um dos três grupos [20]:

- Relevo plano e clima sem influência de corpo d'água;
- Relevo plano e clima influenciado por corpo d'água e
- Relevo variável e clima influenciado pelas montanhas circundantes.

A presença de um corpo d'água pode levar a efeitos microclimáticos e a padrões de ventos diurnos do corpo d'água para o solo e ventos noturnos do solo para a água (já que o poder calorífico da água é maior que o do solo). As montanhas que circundam as cidades frequentemente atuam como uma barreira à ação dos ventos, encapsulando a poluição próxima à cidade [20].

A superfície do solo e a sua ocupação também influenciam os ventos devido às rugosidades terrestres. Em áreas urbanas os edifícios podem servir como anteparos ao fluxo de poluentes na atmosfera, gerando corredores de vento, enquanto que em áreas mais abertas (subúrbios, campos, florestas, etc.), a dispersão fica mais favorecida [20].

1.3.3. Influência demográfica, do nível e da taxa de industrialização e do desenvolvimento socioeconômico

O aumento da taxa de emissão de poluentes atmosféricos está diretamente relacionado com o grande aumento demográfico da sociedade atual. Aliados a isso, a necessidade pela constante evolução industrial, pelo consumo cada vez maior de energia e de bens de consumo, acaba gerando um ciclo vicioso que tende a aumentar cada vez mais os níveis de poluição atmosférica [20]. Essas relações podem ser nitidamente observadas e compreendidas no ciclo mostrado na Figura 2.

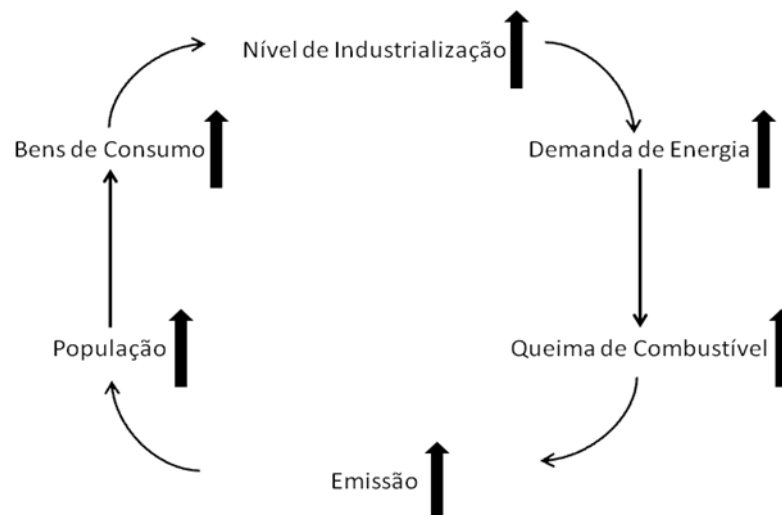


Figura 2: Relação entre o aumento de densidade demográfica e o aumento de emissões de poluentes atmosféricos [20].

1.4. ÍNDICES DE AVALIAÇÃO DE POTABILIDADE DE ÁGUAS NO BRASIL

No Brasil está em vigor a Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde, de 12 de dezembro de 2011 (Anexo I), que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Ela se aplica à água destinada ao consumo humano proveniente de sistema e solução alternativa de abastecimento de água [21].

Segundo o Art. 3º e 4º desta portaria, toda a água destinada ao consumo humano deve obedecer ao padrão de potabilidade (imposto na mesma) e está sujeito à vigilância da qualidade de água, como visto a seguir [21]:

Art. 3º Toda água destinada ao consumo humano, distribuída coletivamente por meio de sistema ou solução alternativa coletiva de abastecimento de água, deve ser objeto de controle e vigilância da qualidade da água.

Art. 4º Toda água destinada ao consumo humano proveniente de solução alternativa individual de abastecimento de água, independentemente da forma de acesso da população, está sujeita à vigilância da qualidade da água.

No que diz respeito às definições adotadas nesta portaria, Art. 5, as de caráter mais relevante para este trabalho são mostradas a seguir [21]:

Art. 5º Para os fins desta Portaria são adotadas as seguintes definições:

I - água para consumo humano: água potável destinada à ingestão, preparação e produção de alimentos e à higiene pessoal, independentemente da sua origem;

II - água potável: água que atenda ao padrão de potabilidade estabelecido nesta Portaria e que não ofereça riscos à saúde;

III - padrão de potabilidade: conjunto de valores permitidos como parâmetro da qualidade da água para consumo humano, conforme definido nesta Portaria;

IV - padrão organoléptico: conjunto de parâmetros caracterizados por provocar estímulos sensoriais que afetam a aceitação para consumo humano, mas que não necessariamente implicam risco à saúde;

VII - solução alternativa coletiva de abastecimento de água para consumo humano: modalidade de abastecimento coletivo destinada a fornecer água potável, com captação subterrânea ou superficial, com ou sem canalização e sem rede de distribuição;

VIII - solução alternativa individual de abastecimento de água para consumo humano: modalidade de abastecimento de água para consumo humano que atenda a domicílios residenciais com uma única família, incluindo seus agregados familiares;

XV - controle da qualidade da água para consumo humano: conjunto de atividades exercidas regularmente pelo responsável pelo sistema ou por solução alternativa coletiva de abastecimento de água, destinado a verificar se a água fornecida à população é potável, de forma a assegurar a manutenção desta condição;

XVII - garantia da qualidade: procedimento de controle da qualidade para monitorar a validade dos ensaios realizados;

A Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde estabelece diversos padrões necessários para garantir a potabilidade da água, incluindo, dentre outros, padrões microbiológicos, de substâncias químicas que representam risco à saúde (inorgânicas e orgânicas) e de aceitação para consumo humano. Dentre estes, são de especial interesse para as análises físico-químicas visando o controle da qualidade da água para consumo humano, os itens estipulados no Art. 37º, referente a substâncias químicas que representam risco à saúde, cujos limites são apresentados no Anexo VII desta portaria, e os itens do Art. 39 desta portaria, referente ao

padrão organoléptico de potabilidade, cujos limites são apresentados no Anexo X desta portaria.

Com relação aos padrões de potabilidade para as substâncias químicas que representam risco à saúde, a citada Portaria define, em seu Art. 37, que [21]:

Art. 37. A água potável deve estar em conformidade com o padrão de substâncias químicas que representam risco à saúde e cianotoxinas, expressos nos Anexos VII e VIII e demais disposições desta Portaria.

Já com relação aos padrões de potabilidade de aceitação para consumo humano, a citada Portaria define, em seu Art. 39, que [21]:

Art. 39. A água potável deve estar em conformidade com o padrão organoléptico de potabilidade expresso no Anexo X a esta Portaria.

Ainda segundo a portaria, as metodologias analíticas utilizadas para a determinação destes parâmetros devem seguir normas nacionais ou internacionais, como segue no seu Art. 22 [21]:

Art. 22. As metodologias analíticas para determinação dos parâmetros previstos nesta Portaria devem atender às normas nacionais ou internacionais mais recentes, tais como:

- I - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater de autoria das instituições American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) e Water Environment Federation (WEF);
- II - United States Environmental Protection Agency (USEPA);
- III - normas publicadas pela International Standardization Organization (ISO); e
- IV - metodologias propostas pela Organização Mundial da Saúde (OMS).

Os parâmetros citados até aqui, além de diversos outros especificados na Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde, são imprescindíveis para garantir a potabilidade, o controle e a garantia da qualidade da água e, desta forma, alguns deles serão utilizados como base para a avaliação da água de chuva como uma possível fonte de água potável.

1.5. METAIS TRAÇO NA ÁGUA DE CHUVA

O estudo regional para manifestações de problemas ambientais vem crescendo nos últimos anos e, neste contexto, insere-se o estudo da avaliação atmosférica, sendo vários artigos publicados à cerca deste contexto.

Processos antropogênicos como a poluição emitida por automóveis, a utilização e produção de biocidas e pesticidas, a mineração e o tratamento inadequado de efluentes industriais, vem aumentando substancialmente a concentração de metais traço na atmosfera. Apesar disso, os metais traço se tornam acessíveis para a biota apenas se estiverem sob sua forma solúvel. A taxa de hidrólise dos sais contendo metais traço que são depositados nos solos e rios pela precipitação atmosférica dependem do balanceamento catiônico e aniônico, do potencial redox (E_h) e pH destas águas (Figura 3), além do tamanho e da natureza química das espécies depositadas [22]. Assim, as chuvas ácidas, tão comuns nas regiões industriais, favorecem a dissolução dos sais, aumentando a concentração de metais traço nas águas de chuva. Caso essa concentração seja muito elevada, esses metais podem causar danos à saúde humana, seja por ingestão da água contaminada ou por consumo de organismos aquáticos (peixes, algas, etc.) contaminados. Os metais contidos nas águas de chuva podem ainda se acumular em águas superficiais e no solo onde podem causar danos à vida aquática e a flora em questão [23].

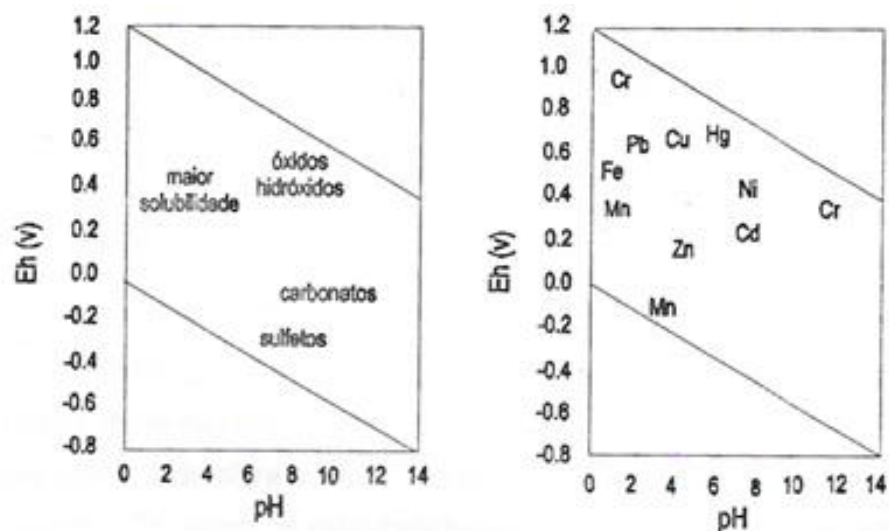


Figura 3: Relação do nível de solubilidade dos metais traço de acordo com pH e E_h [24].

Dentre os metais traço mais comumente identificados como poluentes estão o cobre, o zinco, o chumbo e o cádmio, dentre outros como mercúrio, níquel, cromo e arsênio. Estes metais são constantemente utilizados na indústria e podem ocasionar problemas quando em determinadas concentrações.

O cádmio (Cd) quando ingerido pode causar sérios danos nos seres vivos, sendo comprovadamente um agente cancerígeno e tóxico mesmo em concentrações baixas [25]. Já o cobre (Cu) pode causar problemas como: presença de sabor metálico na boca, náusea, diarreia, icterícia, hemoglobinúria, hematúria, anúria e oligúria [26]. Além disso, existem problemas genéticos causados pelo excesso de cobre associados a danos ao DNA [27]. Quanto ao zinco (Zn), é sabido que seu excesso no organismo causa anemia, anormalidades durante a gestação, além de deficiência de crescimento em indivíduos em desenvolvimento [28]. E, por fim, em relação ao chumbo (Pb) podem ser citadas como consequências de sua ingestão, alterações no aspecto cognitivo, neurocomportamental e neurofisiológico [29].

A quantidade de metais traço presente em águas de chuva vem sendo estudada por diversas técnicas analíticas sendo as principais, as espectrométricas, como espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS) [30,31], espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) [32] e espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) [33], e as técnicas eletroquímicas, como a voltametria de redissolução anódica (ASV) [34-37]. Em cima disso, é de extrema importância salientar que, segundo a Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [38], as técnicas recomendadas para a determinação de metais são a GFAAS e a ASV, sendo o último apenas para Zn, Cd e Pb.

1.6. TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO PARA DETERMINAÇÃO DIRETA DE METAIS

Após a descoberta de Baker e Jenkins sobre a possibilidade de pré-concentrar espécies eletroativas na gota de um eletrodo de mercúrio conferindo grande aumento de sensibilidade, a polarografia ganhou novo impulso como técnica analítica tornando-se mais popular [39]. O processo de pré-concentração pode ser estendido para outros eletrodos permitindo ganhos em

sensibilidade na ordem de 100 a 1000 vezes e diminuição dos limites de detecção por 2 a 3 ordens de magnitude, alcançando concentrações abaixo de 10^{-10} mol L⁻¹ [40]. Estas técnicas eletroanalíticas são denominadas na literatura de análise por redissolução (*Stripping Analysis*) e vem sendo aplicadas para análises de amostras ambientais, biológicas, alimentícias e de interesse industrial. O desenvolvimento de instrumentação portátil, simples e de baixo custo aliado à característica de sensibilidade e seletividade das técnicas de análise por redissolução tornaram-nas populares dentro da Química Analítica [41].

Jagner e Granelli demonstraram a possibilidade da análise de amostras biológicas, diretamente sem qualquer pré-tratamento usando a análise potenciométrica de redissolução (PSA) [42]. Eles demonstraram a potencialidade da técnica, frente às técnicas de ASV, no que se refere à eliminação de processos de passivação do eletrodo, devido à matriz orgânica das amostras. A etapa de pré-concentração das espécies metálicas na superfície do eletrodo ocorre da mesma forma que no processo voltamétrico, enquanto que na etapa de redissolução um agente químico é responsável pela oxidação das espécies no eletrodo. Dessa forma, como não há corrente aplicada ao eletrodo de trabalho, espécies eletroativas orgânicas da matriz da amostra não interferem nos picos de redissolução, ocorrendo o mesmo com o oxigênio dissolvido.

1.6.1. Os eletrodos de trabalho

A escolha do eletrodo de trabalho é uma etapa fundamental para o sucesso nas análises por PSA. Assim, são reportados na literatura a utilização de diversos eletrodos diferentes para a determinação de metais, sendo os mais difundidos, os de mercúrio, de ouro, de prata e nos últimos anos vem ganhando grande aplicabilidade os de diamante. Apesar da disponibilidade de vários eletrodos de trabalho diferentes, o eletrodo à base de mercúrio ainda é o mais empregado, apesar de sua alta toxicidade. Isso ocorre devido ao fato de diversos metais formarem amálgamas com mercúrio, como por exemplo, cobre, chumbo, cádmio, zinco, bismuto, estanho e manganês. Além disso, os eletrodos de mercúrio (Hg) são muito utilizados em técnicas de redissolução, por apresentarem ampla faixa de potencial em região catódica e

elevada sobretensão em relação a redução H^+/H_2 . Os dois tipos de eletrodo de mercúrio mais utilizados são os de gota pendente (HMDE) e o de filme de mercúrio (MFE) [40].

O HMDE consiste de uma gota de mercúrio, presa a um capilar de vidro, conectado a um reservatório de mercúrio. O sistema deve ser mantido bem fechado para evitar entrada de ar no interior do capilar. As principais vantagens desse eletrodo são sua excelente faixa de potencial de redução e sua baixa corrente residual, além da facilidade na reprodução de novas gotas ao final de cada análise. As desvantagens incluem baixas velocidades de agitação, a fim de evitar o desprendimento da gota durante a deposição e uma razão área superficial/volume relativamente pequena, que leva a formação de picos mais largos, gerando perda de resolução [40,43].

Já os MFE's apresentam uma maior sensibilidade e uma pré-concentração mais eficiente, comparado ao HMDE, devido à maior razão área superficial/volume, o que resulta em uma melhor resolução dos picos. Como desvantagem, são mais suscetíveis a formação de compostos intermetálicos que o HMDE.

A formação dos MFE pode ser efetuada *ex situ* ou *in situ*. Basicamente, ambas as etapas decorrem da redução eletroquímica de íons Hg^{2+} em solução a Hg^0 na superfície de um eletrodo inerte, geralmente carbono vítreo (CV). A escolha por um substrato à base de CV se dá, por esse ser um material condutor, altamente resistente a ataque químico, impermeável a gases e com alta sobretensão para produção de hidrogênio e oxigênio dissolvido.

Na metodologia que emprega a formação do filme *ex situ*, o mercúrio é depositado a partir de uma solução contendo um eletrólito suporte e íons Hg^{2+} . Em seguida, o eletrodo de trabalho é removido da solução, lavado e utilizado nas etapas seguintes [44].

Na preparação do filme *in situ*, a deposição do mercúrio é originada da adição de uma pequena quantidade de Hg^{2+} que ocorre simultaneamente com a deposição dos outros metais. O filme é removido após cada análise, por polimento e limpeza ou por varredura de potencial para regiões mais anódicas. Esta metodologia apresenta algumas vantagens, comparada a formação do filme *ex situ* como a diminuição no tempo de análise, devido a eliminação de um tempo de deposição em separado; a redução das possibilidades de danos ao filme, já que o MFE não é transferido de uma solução para outra; uma menor possibilidade de contaminação e a produção automática de uma nova superfície de mercúrio a cada análise [44].

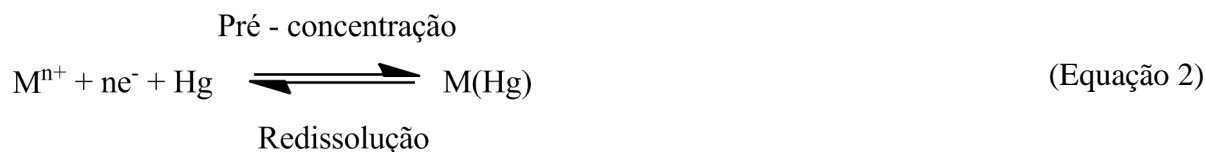
1.7. ANÁLISE POTENCIOMÉTRICA DE REDISSOLUÇÃO

A análise Potenciométrica de Redissolução (PSA) se baseia na redução de íons metálicos seguida de uma oxidação química [42,45]. Supondo que a difusão do oxidante ocorra a uma velocidade controlada, que a temperatura e as condições de agitação são constantes e a quantidade de oxidante está em excesso, a equação analítica para PSA, será (Equação 1) [46]:

$$\tau = k \cdot [M^{n+}] \cdot t_d \quad (\text{Equação 1})$$

Como pode ser observado na equação 1, os tempos de redissolução (τ) para os metais são proporcionais à concentração do íon metálico na amostra. Como o tempo de redissolução é diretamente proporcional ao tempo de eletrólise (t_d), podem ser determinadas concentrações muito pequenas pelo uso de tempos de eletrólise suficientemente longos [46]. Também é importante ressaltar que o tipo do agente oxidante, e sua concentração, afetarão diretamente o tempo de redissolução dos metais, porém a relação exata entre essas variáveis ainda não são claramente compreendidas. O que se sabe é que caso a concentração seja muito alta, a reação de redissolução é tão rápida que o tempo de redissolução pode não ser registrado com o equipamento usado; se a concentração é muito baixa, podem ocorrer irreprodutibilidades nos tempos de redissolução diminuindo a qualidade da determinação quantitativa [46].

Quando utilizado um eletrodo MFE como eletrodo de trabalho, Os íons (M^{n+}) são reduzidos a metal no filme de mercúrio, $M(Hg)$, e após esta etapa a agitação é cessada e o potencial de eletrólise removido do eletrodo de trabalho. Este então começa a descarregar e o potencial cai até o valor de potencial limite estipulado. Quando o potencial do eletrodo atinge o potencial redox para um par metal-íon metálico, os metais são reoxidados e redissolvidos para a solução por força de um agente químico, podendo esse ser íons Hg^{2+} , dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), permanganato de potássio ($KMnO_4$), $O_{2,dissolvido}$, dentre outros, sendo os metais redissolvidos na ordem decrescente de seus potenciais redox. Durante o período de redissolução, o potencial do eletrodo de trabalho é registrado em função do tempo. As etapas de deposição e redissolução são resumidas na Equação 2 [46]:



1.7.1. Determinação qualitativa e quantitativa dos metais analisados

A identificação qualitativa dos metais analisados por PSA é baseada na equação de Nernst (Equação 3):

$$E_S = E_{(M(Hg))}^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left(\frac{[M^{n+}]_{\text{sup.elet}}}{[M(Hg)]} \right)
 \quad \text{(Equação 3)}$$

, onde $E_{M(Hg)}^0$ é o potencial redox para o metal amalgamado, n é o número de elétrons transferidos na reação, $[M^{n+}]_{\text{sup.elet}}$ é a concentração do analito na superfície do eletrodo durante a redissolução, $M(Hg)$ é a concentração de metal no mercúrio, R é a constante dos gases ideais, F a constante de Faraday e T a temperatura.

De acordo com a equação de Nernst a ordem na qual os metais amalgamados são oxidados, é uma função do potencial redox $E^0M(Hg)$ dos metais individuais. Como os valores dos potenciais padrões dos elementos são conhecidos, a identificação qualitativa dos diferentes elementos é facilmente realizada [46].

Como já discutido anteriormente (item 1.7), os tempos de redissolução dos metais são proporcionais à concentração do íon metálico na amostra. Dessa forma, o sinal analítico da técnica é obtido através da avaliação do potencial do eletrodo em função do tempo de redissolução (Figura 4).

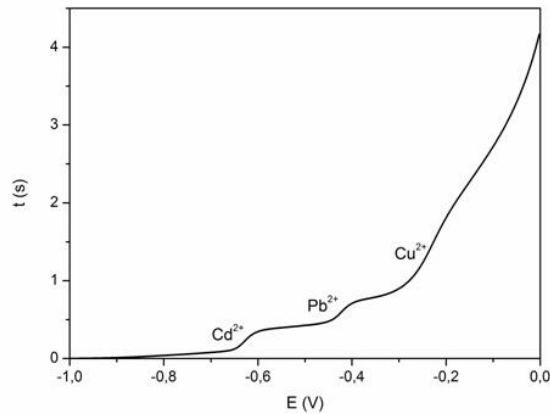


Figura 4: Sinal analítico obtido por PSA (t vs. E) para uma análise simultânea de Cd, Pb e Cu.

Para possibilitar um melhor tratamento dos dados, o tempo de eletrólise é derivado em função do potencial do eletrodo (dt/dE), através de um algoritmo computacional e, por fim, um gráfico dt/dE vs. E é obtido (Figura 5), transformando o sinal que antes era uma sigmóide em um pico. Os valores referentes à concentração dos metais são então calculados através da obtenção da altura ou da área do sinal obtido.

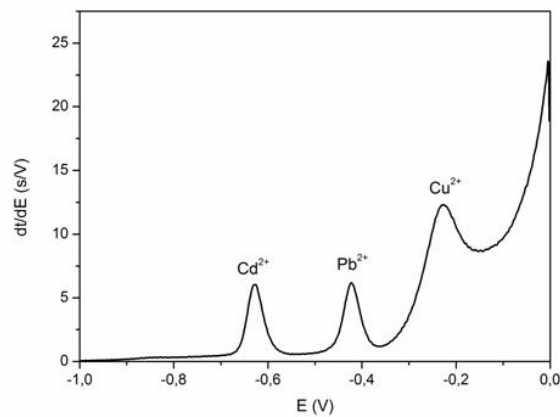


Figura 5: Sinal analítico obtido por PSA, após a derivação (dt/dE vs. E), para uma análise simultânea de Cd, Pb e Cu.

1.8. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO EM FORNO DE GRAFITE

A determinação por espectrometria de absorção atômica se baseia na absorção da energia radiante pelas espécies atômicas neutras, não-excitadas, em estado gasoso. O elemento que se deseja determinar é levado a uma condição de dispersão atômica gasosa (atomizado) através da qual se faz passar um feixe de radiação de uma fonte apropriada. A fonte deve emitir bandas de ressonância do elemento de interesse com largura menor que a banda de absorção, e com intensidade e estabilidade suficientes para que as medidas de absorção atômica possam ser realizadas com exatidão satisfatórias. A fonte mais usada em espectrofotômetros de absorção atômica é uma lâmpada de catodo oco [47].

Uma das grandes vantagens da espectrometria de absorção atômica é que cada espécie atomizada possui um espectro de absorção formado por uma série de estreitas bandas características do elemento, devidas a transições eletrônicas envolvendo os elétrons externos, o que acaba propiciando uma grande seletividade e sensibilidade do método analítico [47].

A GFAAS oferece uma sensibilidade adequada para determinações de elementos metálicos presentes ao nível de traços em amostras orgânicas e inorgânicas, sem necessidade de uma etapa prévia de concentração. Entre as técnicas espectrométricas, a GFAAS ocupa uma posição de destaque devido à elevada sensibilidade, seletividade, à pequena quantidade de amostra necessária para realizar a análise e à possibilidade de tratamento térmico da amostra durante o programa de aquecimento, tornando possível introduzir amostras na forma sólida ou de suspensões [48]. A grande quantidade de métodos analíticos bem estabelecidos, a facilidade de operação do equipamento e o alto grau de automação dos espectrômetros modernos também contribuíram para a aceitação da técnica [47].

O conceito de atomização eletrotérmica foi introduzido pelo russo Boris V. L'vov em 1959, mas tornou-se bem conhecido a partir de uma publicação de 1961 [49]. Naquele trabalho, a amostra era depositada na superfície de um eletrodo móvel de grafite e, em seguida, introduzida em um tubo de grafite revestido com uma folha de tântalo, o qual era aquecido eletricamente. Este sistema possibilitava a atomização da amostra numa única etapa,

fornecendo uma nuvem atômica mais concentrada e, dessa maneira, uma melhor sensibilidade era alcançada, com menor consumo da amostra.

Hoje, as amostras são introduzidas em tubos de grafite que consistem em cilindros ocos de grafite com cerca de 5 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro que possuem um orifício central onde uma micropipeta ou amostrador automático injeta a amostra. O tubo de grafite se ajusta a dois eletrodos localizados nas extremidades do tubo que são resfriados a água. Esses eletrodos são responsáveis pela aplicação de uma elevada densidade de corrente no tubo sendo responsáveis pelo aquecimento do mesmo. Um fluxo de gás interno, geralmente argônio, flui das extremidades para a parte central evitando a entrada do ar e eliminando os vapores gerados pela matriz [50].

A injeção da amostra no interior do tubo de grafite é uma etapa muito importante, que irá interferir na qualidade dos resultados. Se a posição do capilar que introduz a amostra no interior do tubo de grafite não for a correta, a reprodutibilidade e a sensibilidade obtidas não serão as melhores. A Figura 6 ilustra as posições corretas e incorretas deste capilar que, caso seja posicionado de forma incorreta, ocasionará uma má distribuição da amostra e comprometerá a uniformidade do aquecimento ou até mesmo a possibilidade de perda de analito.

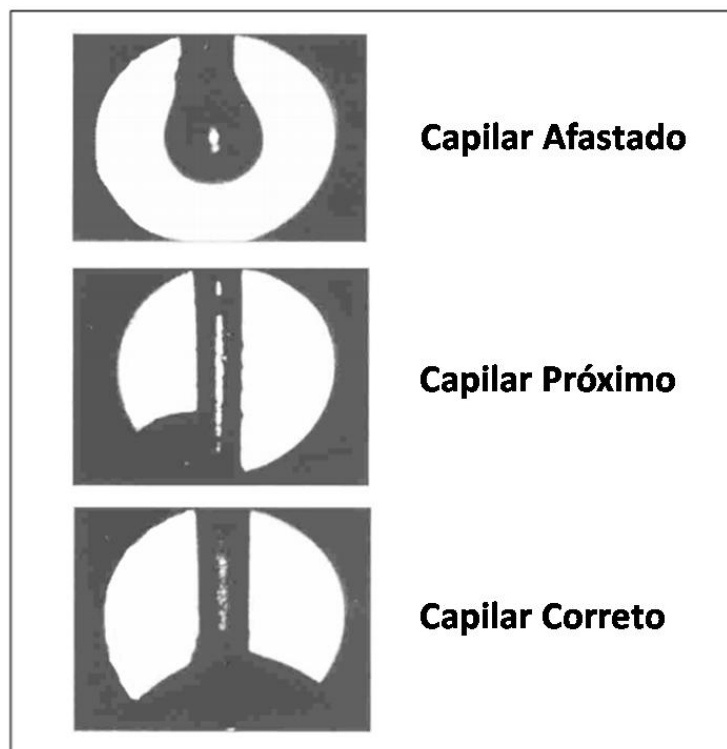


Figura 6: Distribuição da gota para as possíveis posições do capilar de injeção.

A atomização adequada da amostra num forno de grafite requer um programa de aquecimento do forno. O programa de temperaturas escolhido depende do elemento a analisar e da matriz da amostra. Um programa típico compreende quatro patamares de temperatura (Figura 7), sendo eles:

- **Secagem**: o principal objetivo desta fase é a secagem da amostra pela evaporação do solvente. Este aquecimento não pode ser brusco, dado que a amostra pode ser espalhada pelo tubo, com implicações diretas na diminuição de sensibilidade e repetitividade dos resultados. Assim, por vezes, são usadas rampas de aquecimento, sendo selecionado o tempo necessário para secar lentamente a amostra [51];
- **Calcinação ou pirólise**: tem como objetivo a eliminação dos componentes da matriz. Para tal, uma temperatura elevada é aplicada, porém sem atomizar o analito. Em alguns casos, para se conseguir melhor sensibilidade, são utilizados modificadores químicos (que serão abordados no item a seguir) [51];
- **Atomização**: é a mais importante em termos analíticos. Num curto período de tempo, o tubo de grafite é levado à temperatura de atomização do analito, que varia de elemento para elemento, sendo então realizada a medição do sinal [51];

- Limpeza: tem por finalidade evitar o efeito de memória entre as amostras. É aplicado, durante um tempo de 2 a 3 segundos, uma temperatura mais elevada que a temperatura de atomização no forno eliminando assim os materiais residuais do processo de atomização [51].

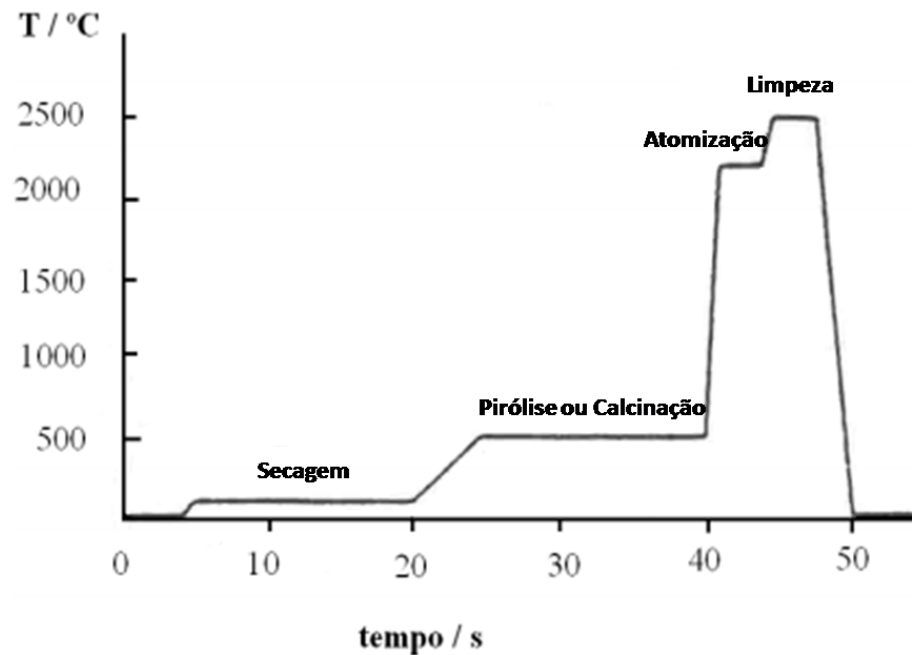


Figura 7: Esquema de um programa de aquecimento utilizado em GFAAS [51].

1.8.1. Modificadores químicos

As interferências observadas em GFAAS podem ser devido a aspectos físicos ou químicos. Sinais de background (absorção não específica) e efeitos de memória podem originar efeitos de interferência física. As interferências químicas podem ser causadas por reação do analito com os componentes da matriz ou com o material do tubo. O principal meio de minimizar ou mesmo eliminar este tipo de interferências é o uso de modificadores químicos [51].

Um modificador químico é uma substância coinjectada com as soluções do analito, que tem a capacidade de aumentar a estabilidade térmica do analito ou a volatilidade dos interferentes presentes na matriz [51].

Os modificadores químicos são frequentemente usados com o objetivo de minimizar as interferências de matriz. Para isso, é desejável que a matriz seja mais volátil que o analito, para que durante a fase de pirólise todos os componentes de matriz da amostra sejam volatilizados e os átomos do analito não sejam perdidos. Assim, o principal objetivo do modificador químico é estabilizar o analito para altas temperaturas e tornar possível a remoção dos interferentes antes da fase de atomização do analito [51].

Para que certas substâncias possam ser utilizadas como um modificador químico, estas devem cumprir alguns requisitos como [52]:

- Ser efetivo para um grande número de analitos;
- Exibir ou causar baixa absorção de fundo;
- Não reduzir o tempo de vida dos tubos de grafite;
- Ter elevada pureza;
- Ter baixa toxicidade;
- Ser eficaz no programa de temperatura escolhido.

1.9. VALIDAÇÃO DE METODOLOGIAS ANALÍTICAS

Segundo a ABNT NBR/IEC 17025:2005, no item 5.4.5.1, a validação de um método é [54]:

Validação é a confirmação por exame e fornecimento de evidência objetiva de que os requisitos específicos para um determinado uso pretendido são atendidos.

Ainda segundo a ABNT NBR/IEC 17025:2005, no item 5.4.5.2 [54]:

Convém que a técnica usada para a determinação do desempenho de um método seja uma das seguintes ou uma combinação destas:

1. Calibração com uso de padrões de referência ou material de referência;
2. Comparações com resultados obtidos por outros métodos;
3. Comparações interlaboratoriais;

4. Avaliação sistemática dos fatores que influenciam o resultado;
5. Avaliação da incerteza do resultado com base no conhecimento científico dos princípios teóricos do método e na experiência prática.

A escolha de metodologia apropriada para as determinações de metais em águas naturais depende de investigações através de técnicas sensíveis, ou seja, com baixos limites de detecção, visto que a concentração destes analitos neste tipo de amostra, geralmente, se encontra em nível traço. Sendo assim, métodos espectrofotométricos (principalmente por GFAAS) e eletroquímicos têm sido frequentemente utilizados, dada a possibilidade de se estabelecer um paralelo entre os resultados obtidos. Outras importantes formas de validação de um método são a utilização de material de referência certificado, que nem sempre se encontra disponível para um dado tipo de amostra e analito, e o método de enriquecimento e recuperação.

Quando se pretende validar um método são também necessários os cumprimentos de alguns critérios de desempenho do mesmo, onde para métodos quantitativos são de interesse a avaliação da especificidade, determinação de limites de quantificação e detecção, precisão (repetitividade, precisão intermediária e reprodutibilidade), exatidão e linearidade do método. Porém, é importante destacar que nenhuma norma, documento, guia ou diretriz se refere a uma ordem de execução ou, pelo menos, de apresentação destes critérios, no entanto, cada critério de desempenho tem como objetivo demonstrar a capacidade e adequação de um determinado método em atender a uma exigência específica.

1.9.1. Especificidade

É a capacidade que o método possui de medir exatamente um analito em presença de outros componentes tais como impurezas, produtos de degradação e componentes da matriz [55]. Em se tratando de análises por PSA, são pouco comuns as influências de matéria orgânica sendo possíveis apenas as influências geradas pela formação de compostos intermetálicos.

1.9.2. Linearidade

É a capacidade de um método analítico de demonstrar que os sinais obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito, dentro de um intervalo de concentrações especificado [55].

1.9.3. Precisão

Precisão é a avaliação da proximidade dos resultados obtidos em uma série de medidas de uma amostragem múltipla de uma mesma amostra. A precisão costuma ser expressa como repetitividade, precisão intermediária ou reprodutibilidade. A repetitividade constitui a precisão estudada no mesmo laboratório, em pequeno intervalo de tempo (mesmo dia, analista e equipamento). A precisão intermediária é expressa pela variação entre os resultados obtidos em dias diferentes pelo mesmo laboratório. A reprodutibilidade é estudada entre diferentes laboratórios, em diversas localidades do mundo, utilizando o mesmo conjunto de amostras [55].

1.9.4. Exatidão

Exatidão do método analítico é o grau de concordância entre o valor médio obtido de uma série de resultados e o valor de referência aceito. Pode também ser demonstrada pela comparação dos resultados obtidos com um material de referência certificado ou com outro método validado cujo erro sistemático é sabidamente não significativo. Outra forma de investigação é comparar a média dos resultados obtidos com a média obtida do programa interlaboratorial, ou ainda por meio de estudos de recuperação de quantidades conhecidas do analito adicionado na matriz limpa da amostra ou ainda na matriz da amostra [55].

1.9.5. Limite de detecção e limite de quantificação

Limite de detecção (L.D.) é a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectada, porém não necessariamente quantificada, sob as condições experimentais estabelecidas [55].

Limite de quantificação (L.Q.) é a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas [55].

Os limites de detecção e quantificação podem ser calculados de diversas maneiras, sendo as mais difundidas a avaliação do branco, ou de um padrão de baixa concentração quando o branco não apresentar sinal para o analito em questão, a avaliação visual, a relação sinal/ruído do sistema ou através do desvio padrão e da inclinação da curva analítica.

1.10. OTIMIZAÇÃO DE UM MÉTODO ANALÍTICO

A otimização das condições de estudo que serão empregadas em um novo método proposto são de fundamental importância, pois elas irão propiciar condições que tornarão o novo método muito mais atrativo, seja em caráter financeiro ou temporal. Assim o processo de otimização visa o melhoramento do desempenho de um sistema, processo ou produto de modo que se possa obter máximo benefício destes.

Durante muito tempo a otimização das condições de estudo pelo método univariado foi empregado. Esse método consiste em se fixar as variáveis do sistema e variar apenas uma de cada vez, o que acaba concedendo, em muitos casos, uma falsa condição ótima de análise, já que não se faz um estudo da influência de mais variáveis ao mesmo tempo.

Com isso, o desenvolvimento de um planejamento experimental vem se tornando uma etapa fundamental para o desenvolvimento de novas metodologias analíticas, isso porque esta ferramenta pode fornecer ao experimentador uma redução da variabilidade dos resultados,

uma maior frequência analítica e um menor custo das análises, aliada a variação de diversas variáveis simultaneamente [56,57].

O planejamento fatorial em dois níveis constitui uma ferramenta estatística que permite o investigador realizar levantamentos preliminares acerca da influência ou não de alguns fatores sobre a resposta desejada. Desta forma, já que constitui apenas um levantamento inicial, não se toma, nesta etapa, muita preocupação com uma descrição rigorosa dessa influência sobre a resposta analítica [58].

Um planejamento fatorial em que todas as variáveis são estudadas em apenas dois níveis é o mais simples de todos os planejamentos. Havendo k fatores, o planejamento de dois níveis irá requerer a realização de $2 \times 2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ ensaios diferentes, sendo chamado de planejamento fatorial 2^k [58].

O efeito de um fator é definido como sendo a mudança na resposta produzida no nível do outro fator. Informações sobre possíveis interações entre os fatores fornecem ao experimentador uma idéia prévia do comportamento de seu sistema, permitindo a execução de um estudo mais detalhado do mesmo [59].

A metodologia de superfície de resposta (RSM, Response Surface Methodology) é uma técnica de otimização baseada no emprego de modelos de 2ª ordem [58]. Uma superfície de resposta é um gráfico que mostra o comportamento da resposta analítica como função dos fatores estudados. Uma superfície de resposta permite a visualização de como os fatores afetam as medidas do sistema analítico, facilitando a escolha de condições ótimas dos processos de otimização realizados [60].

Muitos sistemas exibem respostas que são funções não de um, mas de dois ou mais fatores. A aplicação de modelos empíricos para o caso de dois fatores são os mais simples, além de ser possível sua visualização em gráficos de três dimensões [61].

Em muitos casos um modelo de primeira ou de segunda ordem é usado. Em geral, o modelo de primeira ordem é representado pela seguinte equação:

$$y = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 x_1 + \hat{\beta}_2 x_2 + \dots + \hat{\beta}_k x_k + r_i \quad (\text{Equação 4})$$

Já o modelo de segunda ordem é representado pela equação abaixo:

$$\hat{y} = \hat{\beta}_0 + \sum_{i=1}^k \hat{\beta}_i x_i + \sum_{i=1}^k \hat{\beta}_{ii} x_i^2 + \sum_{\substack{i \\ i < j}} \sum_j \hat{\beta}_{ij} x_i x_j + r_i \quad (\text{Equação 5})$$

, onde para ambos os modelos, $\hat{\beta}_n$ são os coeficientes do modelo, x_n são os níveis dos fatores adotados e r_n é o erro incorporado ao modelo descrito.

Para a obtenção de dados que devem ser empregados no modelo, os Planejamentos com Composto Central (CCD, *Central Composite Design*) são muito convenientes para ajustar o modelo polinomial completo [56].

A determinação dos coeficientes para a construção do modelo de previsão é dada através das respostas obtidas nos experimentos realizados (sempre de forma aleatória e sob réplicas autênticas), como mostrado pela Equação 6 [58,62]:

$$b = (X^t X)^{-1} X^t y_b \quad (\text{Equação 6})$$

, onde o vetor “b” representa os estimadores dos parâmetros do modelo e, “X” e “y”, são a matriz de planejamento codificada e o vetor das respostas dos experimentos, respectivamente.

Para a obtenção da equação completa do modelo de previsão é necessária realização do cálculo dos desvios padrões dos estimadores através da Equação 7 [58,62]:

$$\varepsilon(b) = \sqrt{(X^t X)^{-1} s^2} \quad (\text{Equação 7})$$

, onde “ $\varepsilon(b)$ ” é a matriz que compõe os desvios padrões dos elementos do vetor “b” e “ s^2 ” é a variância da população dos experimentos (obtida pela Equação 8).

$$s_{\text{agrupado}}^2 = \frac{\sum_{i=1}^r (y_i - \bar{y})^2}{(r - 1)} \quad (\text{Equação 8})$$

, onde “ y_i ” e “ \bar{y} ” são os valores obtidos para cada medida no ponto central e a média destes valores, respectivamente, e “r” é a quantidade de réplicas realizadas no ponto central [58,62].

O Planejamento Estrela é feito em variáveis fora das combinações de tratamento axial, nos níveis baixo e alto, para cada fator, mantendo todos os outros fixados nos pontos centrais, acrescidos de um ponto unitário no nível central para todos os fatores (Figura 8.A e 8.B).

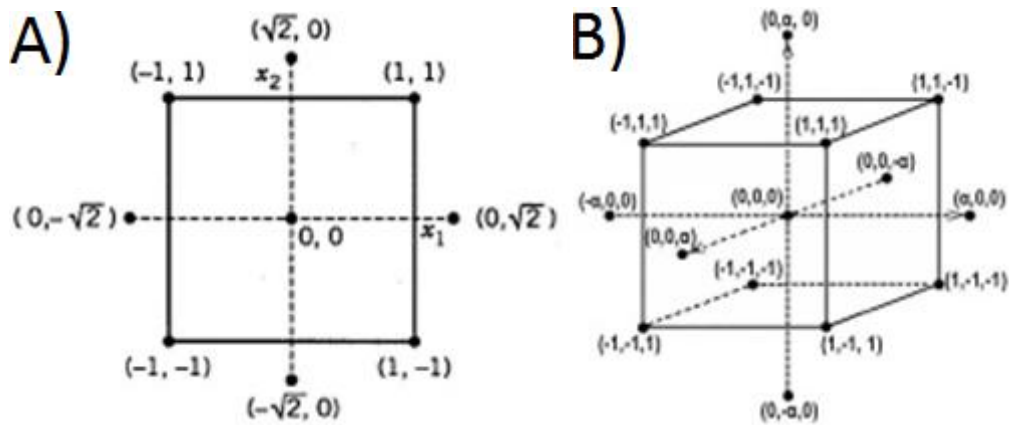


Figura 8: A) planejamento central rotacional para dois fatores ($k = 2$ e $a = 2$). B) planejamento central rotacional para três fatores ($k = 3$ e $a = 3$) [61].

A avaliação de possíveis impropriedades dos modelos descritos podem ser realizadas através de testes de análise de variância, ou ANOVA (pelos valores obtidos para a variação explicável, para a máxima variação explicável e pelos valores de F_{calc} e F_{tab} para a regressão e para a falta de ajuste, Tabela 1) e pela avaliação da normalidade (teste de Shapiro-Wilk) e aleatoriedade dos resíduos, além da avaliação do caráter homocedástico das variâncias do modelo.

Tabela 1: Tabela de análise de variância para o ajuste de um modelo pelo método dos mínimos quadrados. n_i = número de repetições no nível i ; m = número de níveis distintos da variável x ; $n = \sum n_i$ = número total de medidas; p = número de parâmetros do modelo. O índice i indica o nível da variável x ; o índice j refere-se às medidas repetidas da variável y em um dado nível de x . O segundo somatório das expressões para SQ_r , SQ_{ev} e SQ_t vai de $j = 1$ até $j = n_i$. Os outros somatórios vão de $i = 1$ até $i = m$. y_m é a média de todos os valores de y ; y_{im} é a média das determinações repetidas no nível i . [58]

Fonte	Soma Quadrática	G.L.	Média Quadrática	Valor de F
Modelo	$SQ_{reg} = \sum_{n_i} [(y_e)_i - y_m]^2$	$p - 1$	$MQ_{reg} = SQ_{reg} / (p - 1)$	$F = \frac{MQ_{reg}}{MQ_r}$
Residual	$SQ_r = \sum \sum [y_{ij} - (y_e)_i]^2$	$n - p$	$MQ_r = SQ_r / (n - p)$	
Falta de Ajuste	$SQ_{faj} = \sum n_i [(y_e)_i - y_{im}]^2$	$m - p$	$MQ_{faj} = SQ_{faj} / (m - p)$	$F = \frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}}$
Erro Puro	$SQ_{ep} = \sum \sum (y_{ij} - y_{im})^2$	$n - m$	$MQ_{ep} = SQ_{ep} / (n - m)$	
Total	$SQ_t = \sum \sum (y_{ij} - y_m)^2$	$n - 1$		

, onde SQ_{reg} (Soma Quadrática da Regressão) = a soma dos desvios das previsões feitas pelo modelo, em relação à média global;

SQ_r (Soma Quadrática Residual) = a soma das diferenças entre os valores observados e os valores previstos;

SQ_{faj} (Soma Quadrática devido à Falta de Ajuste) = a soma das medidas da falta de ajuste do modelo às respostas observadas;

SQ_{ep} (Soma Quadrática devido ao Erro Puro) = a soma dos erros aleatórios do modelo;

SQ_t (Soma Quadrática Total) = a soma dos desvios dos valores observados, em relação à média global.

A Soma Quadrática Total pode ser expressa pela Equação 9:

$$SQ_t = SQ_{reg} + SQ_r \quad (\text{Equação 9})$$

Pela Equação 9 podemos observar que em um modelo bem ajustado, a SQ_t deve ser aproximadamente igual à SQ_{reg} . O coeficiente de correlação (R^2) do modelo é dado pela Equação 10, e o seu valor percentual representa a variação explicada pelo modelo aplicado.

$$R^2 = \frac{SQ_{reg}}{SQ_t} \quad (\text{Equação 10})$$

A variação explicada pelo modelo é expressa pela Equação 11, enquanto a máxima variação explicável pelo modelo é expressa pela Equação 12:

$$\% \text{ variação explicada} = \frac{SQ_{\text{reg}}}{SQ_t} \times 100 \quad (\text{Equação 11})$$

$$\% \text{ máx. de variação explicável} = \frac{SQ_t - SQ_{\text{ep}}}{SQ_t} \quad (\text{Equação 12})$$

Os valores obtidos para a variação explicável e a máxima variação explicável, juntamente com o valor de F_{calc} para a falta de ajuste, indicam a qualidade do modelo utilizado.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Dentro deste contexto, figurou como principal objetivo deste projeto a otimização e implantação de metodologias analíticas para a avaliação de metais traço (Zn, Pb, Cd e Cu) nas amostras de água de chuva da região da cidade de Juiz de Fora, a fim de verificar sua potabilidade com relação aos mesmos.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Implantação de rotina de coleta de água de chuva;
2. Otimização de uma metodologia analítica para a determinação de metais traço (Zn, Cd, Cu e Pb) em amostras de água de chuva usando eletrodos modificados com mercúrio;
3. Avaliação dos níveis de Zn, Cd, Pb e Cu em amostras de água de chuva por PSA, com $O_{2,dissolvido}$ como oxidante químico;
4. Avaliação da exatidão da metodologia proposta através de tratamentos estatísticos com os dados obtidos por espectrometria de absorção atômica;
5. Correlação dos valores obtidos com os dados meteorológicos observados.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. INSTRUMENTAÇÃO E MATERIAIS

Para a realização das medidas eletroquímicas deste trabalho foi empregado um potenciostato μ Autolab (EcoChemie, Utrecht, Holanda), acoplado a uma gaiola de Faraday (Metrohm Autolab, Holanda) e interfaceado a um microcomputador, utilizando o software GPEES 4.9.

Com o intuito de validação do método proposto e, seguindo as recomendações do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS) (GF 95, Thermo Scientific, China) com amostrador automático (FS 95, Thermo Scientific, China) utilizando lâmpadas de cátodo oco monoelemento (Photron Lamps, Austrália) e interfaceado por um microcomputador com o software SOLAAR AA 11.02, foi utilizado para a determinação de cobre, chumbo, cádmio e zinco nas amostras.

Um banho ultrassônico T28110 (Unique, Brasil), operando a frequência de 25kHz e potência de 120W, foi utilizado para promover a limpeza dos eletrodos utilizados.

As medições de pH e potencial redox foram feitas utilizando um potenciômetro (Digimed DM 20, Brasil) com um eletrodo combinado de vidro e um de platina, para as respectivas medidas.

Um agitador magnético (IKA-lab Disc, Alemanha) com barras magnéticas de 5 mm de diâmetro x 15 mm de comprimento (Stirbar) foi usado para a agitação do sistema durante o período de redução dos metais na superfície do eletrodo.

3.1.1. Eletrodos e célula eletroquímica

Um eletrodo de carbono vítreo (CV), com 2 mm de diâmetro, modificado eletroquimicamente com filme de mercúrio (MFE) foi utilizado como eletrodo de trabalho para a determinação dos metais.

O eletrodo de referência miniaturizado de prata/cloreto de prata saturado ($\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat})}$) foi construído no próprio laboratório, através da inserção de um fio de prata no interior de uma ponteira de micropipeta de 10 a 100 μL , preenchida com uma solução de cloreto de potássio (KCl) 3 mol L^{-1} [64].

Ainda, para a composição da célula eletroquímica, um eletrodo de platina foi utilizado como eletrodo auxiliar.

O arranjo de eletrodos foi combinado e inserido no interior de um béquer de vidro, com volume final de 5 mL (Satelite, Brasil), utilizado como suporte da célula eletroquímica.

3.2. REAGENTES E SOLUÇÕES

Todas as soluções foram preparadas com água ultra pura (Milli-Q), com resistividade igual a $18\text{M}\Omega\text{ cm}^{-1}$, sendo esta mesma utilizada para a limpeza de toda vidraria empregada.

Ácido clorídrico (HCl) supra puro (37% v/v – Vetec) foi utilizado para a realização das correções de pH das amostras de água de chuva, e uma solução de ácido nítrico grau analítico (HNO_3) 10% v/v (65% m/v – Vetec) foi utilizado para a descontaminação dos materiais.

Soluções padrões dos metais da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$, foram preparadas através de diluições, em água ultra pura, de soluções estoque 1000 mg L^{-1} (Vetec e SpecSol) dos metais (Cu, Pb, Cd e Zn) em meio de ácido nítrico 5% v/v. Uma solução estoque de Hg 1000 mg L^{-1} (SpecSol) em meio de ácido nítrico 5% v/v foi utilizada para a modificação eletroquímica da

superfície do eletrodo de trabalho. Uma solução de gálio (Ga) $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ foi preparada a partir de uma solução 1000 mg L^{-1} (SpecSol) para evitar a formação de um composto intermetálico Zn-Cu nas determinações de Zn [63].

Além disso, uma solução de KCl 3 mol L^{-1} foi utilizada como solução interna do eletrodo de referência e uma suspensão de alumina em pó foi utilizada para a limpeza do eletrodo de trabalho.

3.3. DESCRIÇÃO DO AMBIENTE DE ESTUDO

A cidade de Juiz de Fora (CJF) localiza-se no sudeste do estado de Minas Gerais (Figura 3), mesorregião da Zona da Mata Mineira (Figura 9), ocupando uma área total de $1.429.875 \text{ km}^2$, distribuída em 446.551 km^2 de área urbana e 983.324 km^2 de área rural, apresenta altitudes que variam de 1104 m a 467 m com um relevo bastante dissecado, com colinas côncavo-convexas e vales, com altitudes compreendidas entre 700 e 900 m , característico do Vale do Paraíba do Sul e dos contrafortes da Serra da Mantiqueira. O clima da CJF pode ser classificado como tropical de altitude, com dois períodos distintos, um mais quente e chuvoso e um mais frio e mais seco. Outra característica da CJF é o parque industrial com diversas indústrias de médio e grande porte, principalmente na área siderúrgica [65].

A CJF apresenta cerca de 516.000 habitantes com uma frota de 115.828 veículos circulantes [66]. Na CJF as condições meteorológicas são mais favoráveis à dispersão dos poluentes nos meses de setembro a abril (verão quente e úmido), períodos estes de grande instabilidade na região Sudeste, e estão associadas a sistemas frontais vindo do sul do continente, da umidade proveniente da Região Amazônica e da brisa marítima [65].

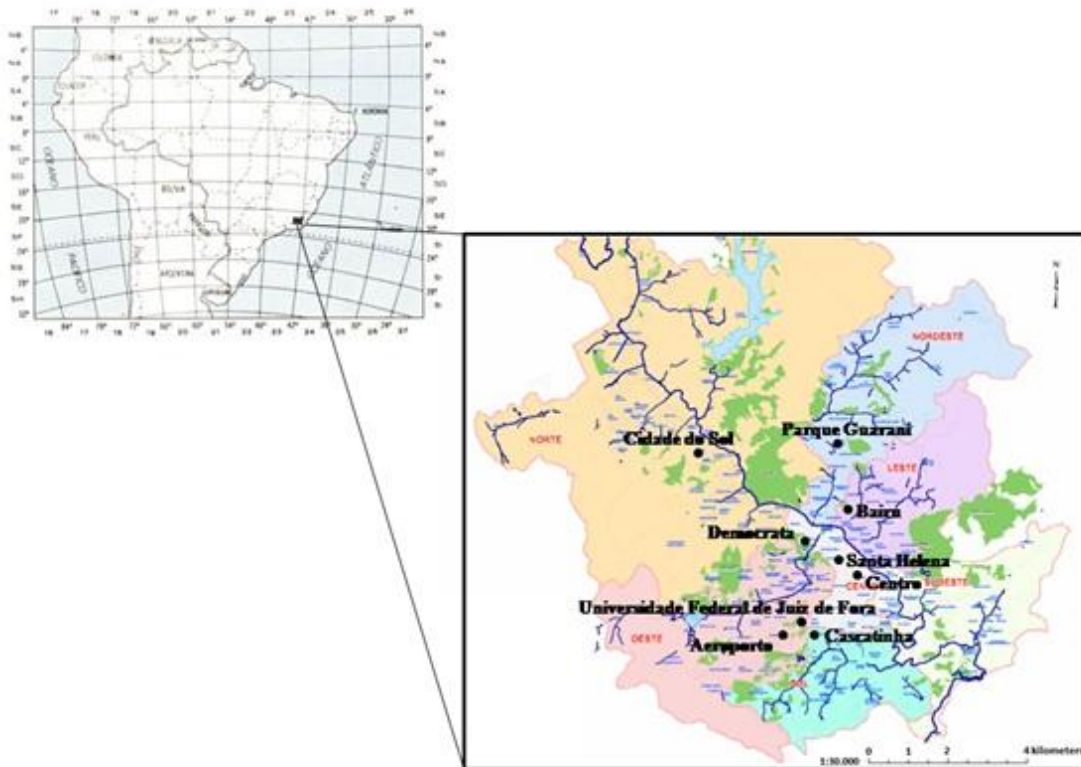


Figura 9: Localização da cidade de Juiz de Fora e dos pontos de coleta espalhados na cidade [65].

3.4. AMOSTRAS

As amostras de água de chuva foram coletadas na CJF, em diferentes locais, e em algumas cidades integrantes da Zona da Mata-MG, no período entre fevereiro/2010 e fevereiro/2011. Nesta etapa, foram utilizadas bandejas de polietileno para a coleta das amostras e frascos de polietileno para o armazenamento das mesmas.

A temperatura média no período de coleta foi de 21°C, a umidade relativa média do ar e a precipitação foram de 80% e 1505 mm [67], respectivamente, sendo que a maior parte ocorreu entre os meses de outubro/2010 e fevereiro/2011. A Tabela 2 mostra a identificação das amostras, acompanhada do local de coleta e da data da mesma.

Tabela 2: Identificação, localidade e data da coleta das amostras de água de chuva.

Amostra	Localidade	Data da coleta	Latitude	Longitude	Altitude
1	Aeroporto	10/02/10	21°47'35.24"S	43°22'48.46"O	882m
2	Aeroporto	01/03/10	21°47'35.24"S	43°22'48.46"O	882m
3	UFJF-ICE	01/03/10	21°46'33.76"S	43°22'18.84"O	906m
4	Aeroporto	01/03/10	21°47'35.24"S	43°22'48.46"O	882m
5	Aeroporto	02/03/10	21°47'35.24"S	43°22'48.46"O	882m
6	Ubá*	06/03/10	21° 7'15.26"S	42°56'34.77"O	469m
7	Aeroporto	10/03/10	21°47'35.24"S	43°22'48.46"O	882m
8	Aeroporto	15/03/10	21°47'35.24"S	43°22'48.46"O	882m
9	Rio Novo*	05/03/10	21°28'29.10"S	43° 7'31.21"O	406m
10	Aeroporto	21/03/10	21°47'35.24"S	43°22'48.46"O	882m
11	Aeroporto	31/03/10	21°47'35.24"S	43°22'48.46"O	882m
12	Aeroporto	04/04/10	21°47'35.24"S	43°22'48.46"O	882m
13	Rio Novo*	04/04/10	21°28'29.10"S	43° 7'31.21"O	406m
14	Aeroporto	09/04/10	21°47'35.24"S	43°22'48.46"O	882m
15	Centro	29/05/10	21°45'40.78"S	43°20'46.90"O	689m
16	Cascatina	07/09/10	21°47'6.62"S	43°21'52.06"O	773m
17	Cascatina	08/09/10	21°47'6.62"S	43°21'52.06"O	773m
18	Aeroporto	07/09/10	21°47'35.24"S	43°22'48.46"O	882m
19	Cascatina	24/09/10	21°47'6.62"S	43°21'52.06"O	773m
20	Santa Helena	28/09/10	21°45'26.64"S	43°21'17.28"O	711m
21	Rio Novo*	28/09/10	21°28'29.10"S	43° 7'31.21"O	406m
22	Rio Novo*	01/10/10	21°28'29.10"S	43° 7'31.21"O	406m
23	UFJF-ICE	07/10/10	21°46'33.76"S	43°22'18.84"O	906m
24	Parque Guarani	01/10/10	21°43'0.99"S	43°21'4.29"O	802m
25	Rio Novo*	30/10/10	21°28'29.10"S	43° 7'31.21"O	406m
26	Cidade do Sol	30/10/10	21°43'3.20"S	43°24'34.83"O	714m
27	São João Nepomuceno*	30/10/10	21°32'19.76"S	43° 0'32.08"O	357m
28	Aeroporto	07/11/10	21°47'35.24"S	43°22'48.46"O	882m
29	Bairu	31/10/10	21°44'23.67"S	43°20'59.94"O	718m
30	Democrata	31/10/10	21°44'59.53"S	43°21'54.21"O	704m
31	Cascatina	06/11/10	21°47'6.62"S	43°21'52.06"O	773m
32	Cidade do sol	06/11/10	21°43'3.20"S	43°24'34.83"O	714m
33	Rio Novo*	06/11/10	21°28'29.10"S	43° 7'31.21"O	406m
34	Cidade do sol	11/11/10	21°43'3.20"S	43°24'34.83"O	714m
35	Cidade do sol	13/11/10	21°43'3.20"S	43°24'34.83"O	714m
36	Cascatina	10/11/10	21°47'6.62"S	43°21'52.06"O	773m
37	Aeroporto	18/10/10	21°47'35.24"S	43°22'48.46"O	882m
38	Aeroporto	13/11/10	21°47'35.24"S	43°22'48.46"O	882m
39	Aeroporto	14/11/10	21°47'35.24"S	43°22'48.46"O	882m
40	Cascatina	23/11/10	21°47'6.62"S	43°21'52.06"O	773m
41	Aeroporto	22/11/10	21°47'35.24"S	43°22'48.46"O	882m
42	Cascatina	24/11/10	21°47'6.62"S	43°21'52.06"O	773m
43	Aeroporto	25/11/10	21°47'35.24"S	43°22'48.46"O	882m
44	Democrata	25/11/10	21°44'59.53"S	43°21'54.21"O	704m
45	Cascatina	26/11/10	21°47'6.62"S	43°21'52.06"O	773m
46	Cidade do Sol	22/11/10	21°43'3.20"S	43°24'34.83"O	714m

Continuação Tabela 2.

47	Cidade do Sol	30/11/10	21°43'3.20"S	43°24'34.83"O	714m
48	Cidade do Sol	02/12/10	21°43'3.20"S	43°24'34.83"O	714m
49	Aeroporto	03/12/10	21°47'35.24"S	43°22'48.46"O	882m
50	São João Nepomuceno*	06/12/10	21°32'19.76"S	43° 0'32.08"O	357m
51	Democrata	16/01/11	21°44'59.53"S	43°21'54.21"O	704m
52	Cidade do Sol	22/12/10	21°43'3.20"S	43°24'34.83"O	714m
53	Cidade do Sol	24/12/10	21°43'3.20"S	43°24'34.83"O	714m
54	Cidade do Sol	04/01/11	21°43'3.20"S	43°24'34.83"O	714m
55	Aeroporto	14/01/11	21°47'35.24"S	43°22'48.46"O	882m
56	Cascatinha	10/02/11	21°47'6.62"S	43°21'52.06"O	773m
57	Democrata	11/02/11	21°44'59.53"S	43°21'54.21"O	704m
58	Cascatinha	05/12/10	21°47'6.62"S	43°21'52.06"O	773m
59	Rio Novo*	27/02/11	21°28'29.10"S	43° 7'31.21"O	406m
60	Cidade do Sol	22/02/11	21°43'3.20"S	43°24'34.83"O	714m
61	Aeroporto	26/02/11	21°47'35.24"S	43°22'48.46"O	882m
62	Aeroporto	27/02/11	21°47'35.24"S	43°22'48.46"O	882m
63	Aeroporto	28/02/11	21°47'35.24"S	43°22'48.46"O	882m
64	Democrata	27/02/11	21°44'59.53"S	43°21'54.21"O	704m

*Cidades da Zona da Mata de Minas Gerais.

3.5. METODOLOGIA ANALÍTICA

3.5.1. Controle de contaminação

3.5.1.1. Procedimento para evitar a contaminação das amostras durante a etapa de coleta

Para minimizar as chances de contaminação das amostras de água de chuva por meio do recipiente de amostragem foram seguidas algumas etapas de limpeza descritas por Campos et al. [68].

Objetivando remover os resíduos orgânicos, os frascos e as bandejas de polietileno foram inicialmente lavados com água de torneira e detergente comercial diluído. Após isso, ambos foram enxaguados, preenchidos completamente com detergente 5% v/v e deixados em

repouso por uma semana, sendo as bandejas envolvidas com filme de cloreto de polivinila (PVC) e os frascos tampados com suas respectivas tampas.

Após o período em detergente, estes materiais foram enxaguados exaustivamente com água corrente, três vezes com água ultra pura, preenchidos completamente com HNO₃ 10% v/v e, novamente deixados em repouso por uma semana. Posteriormente, os frascos foram enxaguados 3 vezes com água ultra pura. Após isso, os materiais foram esvaziados, secados e novamente recobertos até a utilização para coleta e armazenagem das amostras.

Durante a coleta, as bandejas eram descobertas em locais abertos e, assim que a mesma cessasse, a amostra era transferida para os frascos de polietileno. Uma vez realizada a transferência das amostras para os frascos de polietileno, estas eram conservadas em freezer, em temperaturas de - 5°C, até a realização das análises.

3.5.1.2. Procedimentos de descontaminação e acondicionamento dos materiais laboratoriais

Para minimizar o efeito de contaminação durante o decorrer das análises foi seguido um rigoroso esquema de limpeza, assim como o descrito por Campos et al. [68].

Após o uso, as células eletroquímicas, além das barras magnéticas, foram lavados abundantemente com água ultra pura, levadas ao banho ultrassônico por 600 s e deixadas de molho em um banho de HNO₃ 10% v/v até a próxima utilização. Esses materiais, antes de serem utilizados novamente, foram levados ao banho ultrassônico por 600 s e depois secos, seja com lenço de papel, no caso das barras magnéticas, ou em uma chapa aquecida no caso das células eletroquímicas, sendo essas ainda recobertas com vidros de relógio, previamente descontaminados, para evitar a contaminação por deposição por via seca.

Todas as ponteiros de pipeta utilizadas seguiram o mesmo procedimento descrito acima, porém após sua utilização, essas foram armazenadas em frascos de polipropileno com tampa e etiquetados, de forma que as ponteiros fossem reutilizadas sempre para a mesma solução.

As soluções padrão dos metais utilizados foram preparadas e armazenadas diretamente em tubos Falcon, evitando a utilização de balões volumétricos ou qualquer outro tipo de vidraria para o preparo das soluções.

Após a realização das análises de cada amostra em triplicata, o eletrodo de trabalho foi limpo com água ultra pura, polido com uma suspensão de alumina em uma superfície porosa, colocado por 300s em um banho ultrassônico com água ultra pura e em seguida submetido a um potencial de 0,50 V durante 300 s usando a amperometria para promover a oxidação de qualquer impureza adsorvida.

3.5.2. Otimização das condições químicas e eletroquímicas para determinação de Zn, Cd, Pb e Cu por PSA

A otimização das condições eletroquímicas dos metais dissolvidos foi realizada com o intuito de se obter uma melhor sensibilidade para as medidas. Os parâmetros foram otimizados para PSA, utilizando o $O_{2,dissolvido}$ como agente oxidante, em duas etapas distintas. Inicialmente foi feita a determinação de zinco e, posteriormente, a determinação de cobre, chumbo e cádmio simultaneamente. Foram feitos estudos separados para estes metais devido ao fato de já haver sido reportado na literatura uma grande influência do pH nas determinações dos metais onde, para Cu, Pb e Cd, uma determinação mais eficiente é obtida para valores de $pH \leq 2$, e Zn o sinal é suprimido para estes valores [69]. Além disso, já foi reportado na literatura a formação de um composto intermetálico Cu-Zn, quando ambos são eletrodepositados na superfície de um eletrodo de mercúrio, o que acaba interferindo nos sinais analíticos das duas espécies. Para evitar a formação deste complexo é necessária a introdução Ga, em concentração superior a de Cu, para que esse forme um composto intermetálico com Cu, Cu-Ga, que é mais estável do que o formado com o zinco [63].

Visando a otimização para as determinações dos metais em amostras de água de chuva foram estudadas a forma de modificação de mercúrio na superfície do eletrodo (*in situ* ou *ex situ*), o efeito do pH, além da elaboração de um Planejamento Estrela 2^2 para a otimização de algumas condições de eletrodeposição.

3.5.2.1. Modificação *in situ* vs. Modificação *ex situ* de mercúrio para avaliação dos metais

Apesar da disponibilidade de vários eletrodos de trabalho diferentes, o eletrodo à base de mercúrio ainda é o mais empregado. Isso ocorre devido ao fato de diversos metais formarem amálgamas com mercúrio, como por exemplo; cobre, chumbo, cádmio, zinco, bismuto, estanho e manganês. Além disso, os eletrodos de mercúrio são muito utilizados em técnicas de redissolução, por apresentarem ampla faixa de potencial em região catódica e elevada sobretensão em relação à redução H^+/H_2 .

A formação dos MFE pode ser efetuada *ex situ* ou *in situ*. Basicamente, ambas as etapas decorrem da redução eletroquímica de íons Hg^{2+} em solução a Hg^0 na superfície de um eletrodo inerte, no caso de carbono vítreo (CV). A escolha de um substrato à base de CV se deu por este ser um material condutor e altamente resistente a ataque químico.

Para a formação do MFE *ex situ*, um eletrodo de CV foi imerso em 3 mL de uma solução de $Hg(II)$ 1000 mg L^{-1} em meio de HNO_3 5% v/v, e um potencial de $-0,70\text{ V}$ foi aplicado durante 300 s visando a formação do MFE. Já para a formação do MFE *in situ*, um volume conhecido ($80\text{ }\mu\text{L}$) de uma solução de $Hg(II)$ 1000 mg L^{-1} em meio de HNO_3 5% v/v, foi adicionada a 3 mL de eletrólito suporte (HCl $10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$ para Zn e HCl $0,10\text{ mol L}^{-1}$ para Cd, Pb e Cu), visando a formação do MFE simultaneamente a determinação dos metais.

Para a determinação de zinco, foi testada apenas a formação de MFE *ex situ*, pois este metal possui um potencial de redução muito elevado ($E_p = -0,90\text{ V}$), sendo necessário um elevado potencial de deposição (E_d), ocorrendo à interferência da redução do H^+/H_2 nas determinações. Foi utilizada uma concentração de $13,2\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ de Zn para este teste.

Já para a determinação dos demais metais, foi testada a formação de MFE *in situ* e *ex situ* com o intuito de avaliar qual seria a mais vantajosa, assim concentrações de $2,56\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd, $2,56\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb e $12,8\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ de Cu foram utilizadas.

3.5.2.2. Influência do pH da solução para a determinação dos metais

Para o estudo visando a otimização do pH da solução para a determinação de Zn, foi utilizada uma concentração de $6,62 \mu\text{g L}^{-1}$ deste metal, para a avaliação dos valores de pH de 6,00, 5,00, 4,00, 3,00, 2,00, 1,00, 0,30 e 0,00. Já para o estudo da influência do pH na determinação simultânea de Cd, Pb e Cu, foram utilizadas concentrações de $2,56 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd, $2,56 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb e $12,8 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu, para os valores de pH de 3,00, 2,00, 1,00, 0,30 e 0,00.

Todas as soluções utilizadas para a realização das avaliações da influência do pH partiram de diluições de soluções de HCl. Além disso, todos os testes empregaram a formação do MFE de forma *ex situ*.

3.5.2.3. Influência dos parâmetros eletroquímicos para a avaliação dos metais

As respostas obtidas em sistemas eletroanalíticos são influenciadas por diferentes parâmetros operacionais, como os que irão agir diretamente na etapa de pré-concentração da espécie metálica na superfície do eletrodo, sendo os mais importantes o potencial de deposição (E_d) e o tempo de deposição (t_d), e os que irão agir sobre a etapa de condicionamento e equilíbrio do eletrodo de trabalho, como o potencial e o tempo de condicionamento (E_{cond} e t_{cond} , respectivamente) e o tempo de equilíbrio (t_{equi}) dos metais na superfície do eletrodo, além do potencial limite (E_{lim}), que é o potencial onde se finaliza a determinação.

Nesta etapa do estudo, foram escolhidos como parâmetros para a otimização os que irão agir diretamente na etapa de pré-concentração dos metais, que são o potencial de deposição e o tempo de deposição. Os outros parâmetros foram fixados em valores específicos, visto que estes não estão diretamente ligados a pré-concentração dos metais. Esta otimização foi realizada a partir da elaboração de um Planejamento Estrela 2^2 com a obtenção de modelos de resposta para cada um dos metais. Os dados obtidos foram tratados usando o

pacote de ferramentas estatísticas do EXCEL. Foram utilizadas concentrações de $6,62 \mu\text{g L}^{-1}$ de Zn, $2,58 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd, $2,58 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb e $6,45 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu para estes testes.

3.6. VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA PROPOSTA

Para avaliar a eficiência do método analítico desenvolvido foram realizados estudos quanto a especificidade, robustez, linearidade, limite de quantificação e detecção, precisão e exatidão para a determinação dos metais em amostras de água de chuva. Em todos esses estudos foram utilizadas as condições eletroquímicas e de pH apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros utilizados nos ensaios potenciométricos para as determinações de Zn, Cd, Pb e Cu por PSA nas amostras de água de chuva. Eletrodo de trabalho: MFE com modificação *ex situ*.

Parâmetros Instrumentais		
	Zn	Cd / Pb / Cu
E_{cond} (V)	- 0,60	0,00
t_{cond} (s)	20	20
t_{equi} (s)	14	12
E_{lim} (V)	- 0,60	0,00
E_{dep} (V)	- 1,40	- 1,00
t_{dep} (s)	300	300
pH	$\approx 4,00$	$\approx 0,00$

3.6.1. Especificidade

Para o estudo da influência dos metais, foram realizadas duas etapas distintas sendo uma para avaliação com relação ao Zn e outra com relação à avaliação simultânea dos metais Cd, Pb e Cu.

Em ambos os casos, 5 amostras de água de chuva foram contaminadas com $6,62 \mu\text{g L}^{-1}$ de Zn, $2,58 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd, $2,58 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb e $6,45 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu e calculado o desvio padrão relativo das recuperações, a fim de avaliar possíveis interações entre os metais analisados.

3.6.2. Linearidade

A avaliação da linearidade do Zn foi realizada a partir da adição de volumes de 10, 30, 50, 80, 110, 130, 150, 170, 190 e 210 μL de uma solução $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ de Zn em 3 mL de uma solução de HCl $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Já com relação a linearidade dos demais metais, volumes de 20, 40, 60, 80, 100, 150, 200, 300 e 400 μL de soluções $200 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e Pb e volumes de 10, 20, 30, 40, 50, 75, 100, 150 e 200 μL de uma solução $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu, foram adicionados em 3 mL de uma solução de HCl 1 mol L^{-1} .

A presença de uma relação linear para os métodos descritos, ao longo da faixa estudada, foi avaliada através do valor de R^2 das curvas obtidas.

3.6.3. Precisão

A precisão do método proposto foi realizada por meio da avaliação da repetitividade e da precisão intermediária. Para ambas, 5 amostras de água de chuva foram dopadas com $6,62 \mu\text{g L}^{-1}$ de Zn, $2,58 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd, $2,58 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb e $6,45 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu.

Tanto os testes de repetitividade, quanto os de precisão intermediária, foram avaliados através do valor do desvio padrão relativo (RSD) obtido para réplicas em diferentes intervalos de tempo. Foram realizadas cinco leituras em um mesmo dia e cinco análises em um intervalo de 35 dias (uma determinação por semana) para a avaliação da repetitividade e da precisão intermediária, respectivamente.

3.6.4. Exatidão

A exatidão do método foi avaliada por teste de recuperação e por comparação com determinações por GFAAS utilizando testes t-student.

Os teste de recuperação foram feitos em triplicata, pela adição de $6,62 \mu\text{g L}^{-1}$ de Zn, $2,58 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd, $2,58 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb e $6,45 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu em 15 amostras de água de chuva e calculados seguindo a Equação 13.

$$R (\%) = [(C_f - C_{nf}) / C_t] \times 100 \quad (\text{Equação 13})$$

, onde C_f é a concentração de analito na amostra fortificada, C_{nf} é a concentração de analito na amostra não fortificada e C_t é a concentração adicionada à amostra fortificada.

A validação por GFAAS foi feita através da realização de testes t-student entre os valores obtidos para as duas técnicas.

3.6.5. Limite de detecção e Limite de quantificação

Para a determinação dos limites de detecção e quantificação do método foi tomada como base a avaliação de baixas concentrações de padrões, visto que desta forma os valores se encontram mais próximos da realidade do método.

Para isso, foram realizadas sete réplicas de um branco ($\text{HCl } 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para Zn e $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ para Cd, Pb e Cu) contendo $3,32 \mu\text{g L}^{-1}$ de Zn, $0,98 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e Pb e $1,96 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu. Foram então obtidos os desvios padrões destas determinações e, a partir destes, calculados os limites de detecção (LD) e os limites de quantificação (LQ), para os elementos em estudo, seguindo as Equações 14 e 15:

$$LD = 0 + t_{(n-1,1-\alpha)} \cdot s \quad (\text{Equação 14})$$

$$LQ = 3,3 \cdot LD \quad (\text{Equação 15})$$

, onde t é o valor adotado para distribuição de t-Student, que dependente do tamanho da amostra e do grau de confiança ($t_{(6,0,98)} = 3,143$) e, s é o desvio padrão amostral dos brancos da amostra, com adição de padrão.

3.7. DETERMINAÇÃO DE Zn, Cd, Pb E Cu EM AMOSTRAS DE ÁGUA DE CHUVA POR PSA

Uma vez tendo sido obtidos os parâmetros ideais para a realização das determinações, foram realizadas as determinações singular de Zn e simultânea de Cd, Pb e Cu nas amostras de água de chuva, onde ambas foram realizadas utilizando como eletrodo de trabalho um MFE modificado *ex situ*.

Os ensaios potenciométricos foram realizados na célula eletroquímica contendo 3 mL de amostra, com pH previamente ajustado, através de adições de padrões de 20 μL de uma solução 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Zn, 20 μL de uma solução 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e Pb e 10 μL de uma solução 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cu, segundo os parâmetros demonstrados na Tabela 3.

3.8. DETERMINAÇÃO DE Zn, Cd, Pb E Cu EM AMOSTRAS DE ÁGUA DE CHUVA POR GFAAS

Com o intuito de validação do método proposto foi realizada a determinação da concentração dos metais Zn, Cd, Pb e Cu por GFAAS, utilizando lâmpadas de cátodo oco monoelementar seguindo os parâmetros demonstrados Tabela 4. Foram construídas curvas analíticas através da diluição de padrões 5,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ dos metais. O volume final na gota foi de 20 μL para as determinações dos metais. Não foi necessária a introdução de modificadores químicos para a determinação de nenhum dos metais visto que, por se tratar de uma amostra

aquosa e com baixa concentração dos elementos de matriz, não foram observadas alterações significativas na sensibilidade e na reprodutibilidade do sinal analítico.

Tabela 4: Parâmetros utilizados nas etapas de operação e aquecimento para as determinações de Zn, Cd, Pb e Cu por GFAAS nas amostras de água de chuva.

Parâmetros Instrumentais				
	Zn	Cd	Pb	Cu
λ (nm)	213,9	228,8	217,0	324,8
Resolução espectral (nm)	0,2	0,5	0,5	0,5
Corrente da lâmpada (mA)	5	3	4	4
Parâmetros de Aquecimento para o Atomizador				
Etapa		Temperatura (°C)	Tempo (s)	Vazão do Gás (L/min)
Secagem	Zn	100	30	0,2
	Cd	100	30	0,2
	Pb	100	30	0,3
	Cu	100	30	0,2
Pirólise	Zn	800	20	0,2
	Cd	600	20	0,2
	Pb	550	20	0,3
	Cu	850	20	0,2
Atomização	Zn	1800	3	-
	Cd	1100	3	-
	Pb	1200	3	-
	Cu	2100	3	-
Limpeza	Zn	2500	3	0,2
	Cd	2500	3	0,2
	Pb	2500	3	0,2
	Cu	2500	3	0,2

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. MODIFICAÇÃO *IN SITU* VS. MODIFICAÇÃO *EX SITU* PARA AVALIAÇÃO DOS METAIS

Os testes realizados nesta etapa foram feitos separadamente para o Zn, através da determinação de 3 mL de uma solução de HCl 10^{-4} mol L⁻¹ dopada com 13,2 µg L⁻¹ de Zn, e simultaneamente para Cd, Pb e Cu, pela determinação de 3 mL de uma solução de HCl 0,10 mol L⁻¹ dopada com 2,56 µg L⁻¹, de Cd e Pb, e 12,8 µg L⁻¹ de Cu.

A Figura 10 mostra uma determinação típica para soluções de Zn com diferentes concentrações, tendo a modificação do filme de mercúrio sido realizada de forma *ex situ*. A modificação *in situ* para a avaliação de Zn não demonstrou resultados reprodutíveis, provavelmente devido ao fato de que no início da eletrodeposição o filme de mercúrio ainda não foi formado adequadamente, já que a modificação *in situ* ocorre concomitantemente à determinação, o que acaba gerando uma alta taxa de evolução de H₂ na superfície do eletrodo, proveniente do meio ligeiramente ácido, visto que um potencial catódico elevado é aplicado nesta etapa.

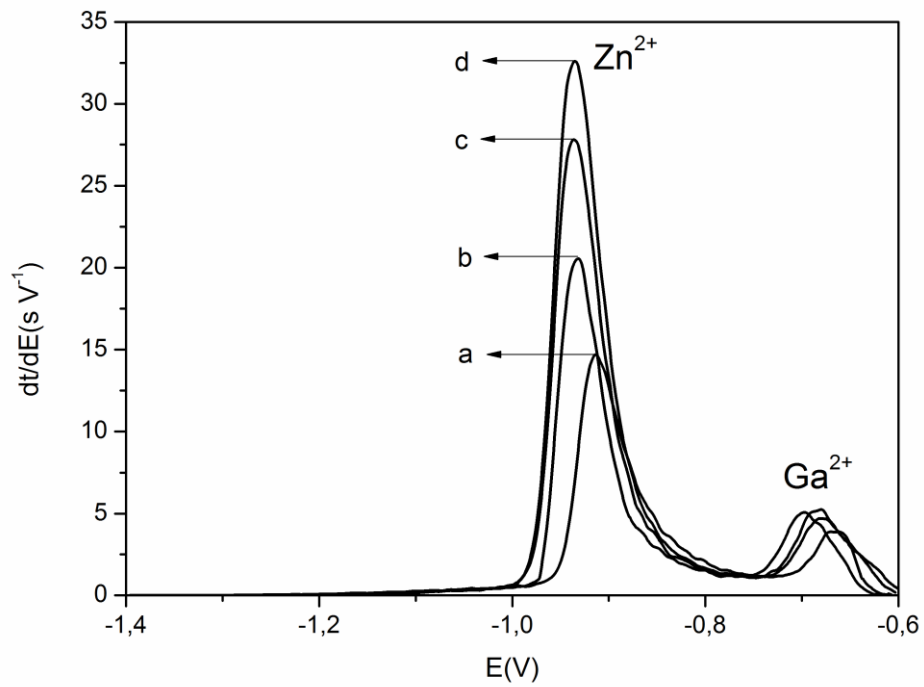


Figura 10: Potenciograma para a) solução de $HCl\ 10^{-4}\ mol\ L^{-1}$ dopada com $13,2\ \mu g\ L^{-1}$ de Zn , com $E_d = -1,40\ V$ e $t_d = 300\ s$ em um eletrodo de MFE formado *ex situ*. b), c) e d) correspondem a adições de padrão de $20\ \mu L$ de $Zn\ 1000\ \mu g\ L^{-1}$.

As Figura 11.A e 11.B mostram uma comparação entre as duas formas de modificação, *in situ* e *ex situ*, para as soluções de Cd , Pb e Cu com diferentes concentrações.

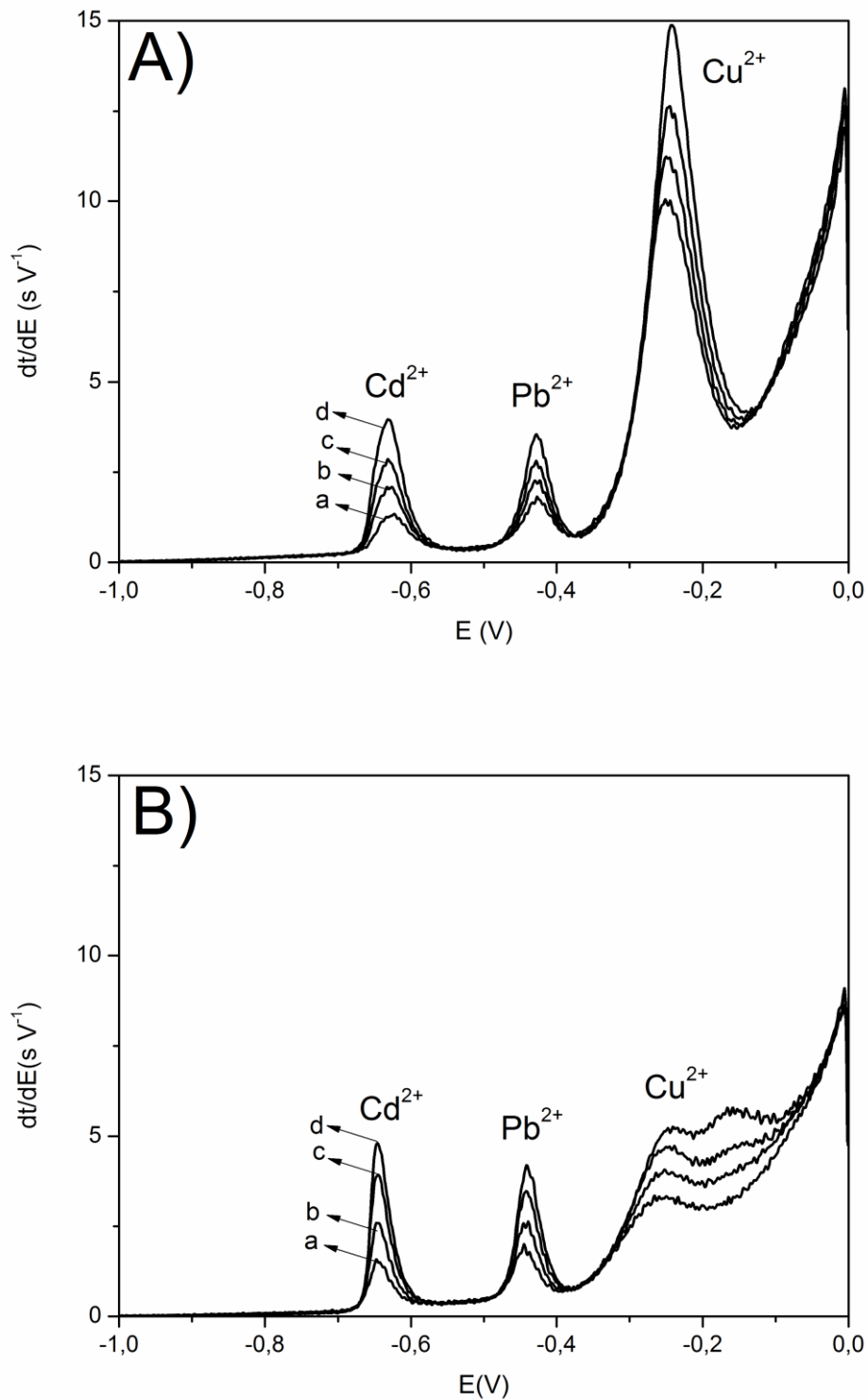


Figura 11: Potenciogramas para a) solução de HCl 0,10 mol L⁻¹ dopada 2,56 µg L⁻¹, de Cd e Pb, e 12,8 µg L⁻¹ de Cu, com $E_a = -1,00$ V e $t_a = 300$ s em um eletrodo de A) MFE formado *ex situ* B) MFE formado *in situ*. b), c) e d) correspondem a adições de padrão de 20 µL de Cd e Pb 200 µg L⁻¹ e 10 µL de Cu 1000 µg L⁻¹.

Como pode ser observado na Figura 11, apesar da forma de modificação do eletrodo não apresentar diferenças significativas com relação ao sinal analítico do Pb e do Cd, essa

gera uma grande influência no sinal do Cu. Um efeito que pode explicar tal anomalia é a formação de calomelano (Hg_2Cl_2), que pode ser produzido por meio eletroquímico ou por meio não eletroquímico [70]. Tal formação é decorrente da reação de Hg molecular, com Hg^{2+} e Cl^- do meio, como visto na Equação 15:



Nolan e Kounave [70] investigaram o efeito da concentração de íons Cl^- em solução sobre a formação de Hg_2Cl_2 . Os pesquisadores observaram que o Hg_2Cl_2 gerado por meio eletroquímico é proveniente da oxidação de Hg^0 em soluções contendo concentrações de Cl^- superiores a $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, sendo este facilmente reduzido novamente a Hg^0 durante a etapa de polarização catódica. Foi observado ainda que este tipo de formação de Hg_2Cl_2 é, inclusive, responsável pela permanência do MFE na superfície do eletrodo (foi observado pelos pesquisadores que, em soluções contendo concentrações de Cl^- inferiores a $0,001 \text{ mol L}^{-1}$, o MFE é oxidado a Hg^{2+}). O calomelano gerado não eletroquimicamente é formado sob condições de circuito aberto quando o MFE se encontra em soluções com concentrações de Cl^- menores que $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ou quando há íons Hg^{2+} em solução livres para reagir, sendo este reduzido em potenciais próximos a $-0,30 \text{ V}$, interferindo na determinação de Cu. As reações envolvendo o MFE, o Hg^{2+} em solução e o Cl^- do meio são mostradas nas Equações 16 e 17:



Para evitar o surgimento do pico catódico devido ao calomelano (Hg_2Cl_2) gerado em condições de circuito aberto, os autores [70] sugerem o uso de tiocianato de potássio (KSCN) ou $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ de Cl^- , durante as análises. Ambas as espécies complexam os íons Hg^{2+} em solução, de tal modo que ficam impedidos de reagir com o filme de mercúrio. É recomendado, também, que se faça uma limpeza eletroquímica ao final de cada varredura.

Observando novamente a Figura 11, vemos que ocorre uma melhora significativa no sinal de Cu para a modificação *ex situ* quando comparado com a modificação *in situ*, justamente pelo fato de não haver Hg^{2+} em solução, evitando a formação de calomelano. Além disso, é observado um significativo aumento na sensibilidade quando a modificação *ex*

situ é utilizada. Tal fato pode ser explicado devido a uma maior espessura do MFE, devido à maior concentração de Hg^{2+} na solução de modificação.

Desta forma, foi empregada, tanto para a determinação singular de Zn como para a determinação simultânea de Cd, Pb e Cu a modificação do eletrodo de forma *ex situ*, visto os resultados apresentados anteriormente.

4.2. INFLUÊNCIA DO pH DA SOLUÇÃO PARA A AVALIAÇÃO DOS METAIS

Uma vez realizado os testes quanto ao método de formação de MFE (*in situ* ou *ex situ*) foi realizada a avaliação do pH para a determinação dos metais.

Como pode ser visto na Figura 12, o Zn possui uma faixa restrita de pH na qual responde, sendo seu sinal suprimido para valores de pH entre 0 e 2 (alta taxa de redução H^+/H_2 , devido ao elevado potencial catódico aplicado) e reduzido para valores de pH maiores que 5 (menor taxa de solubilidade do metal).

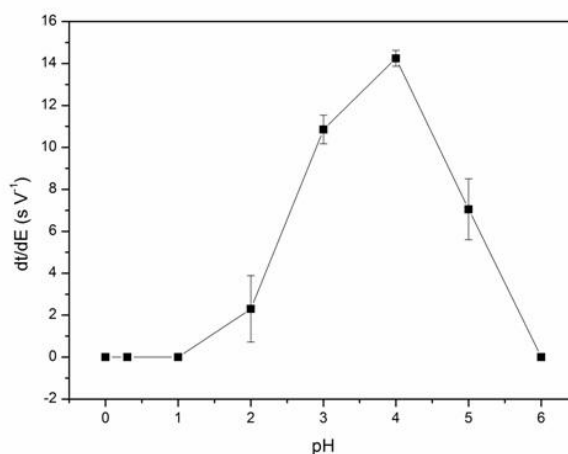


Figura 12: Variação do sinal analítico para uma contendo $6,62 \mu\text{g L}^{-1}$ de Zn em função do pH.

Nas figuras 13.a–13.c podem ser observados que, na faixa estudada, existe uma tendência de incremento do sinal analítico do Cd, Pb e Cu com a diminuição do pH, devido a maior solubilidade dos mesmos em solução. Em cima disso, a taxa de decréscimo do sinal analítico de cada um destes metais pode ser diretamente relacionada aos valores das

constantes de solubilidade (K_{ps}) de seus respectivos hidróxidos (K_{ps} , $\text{Cu(OH)}_2 = 4,80 \cdot 10^{-20}$; K_{ps} , $\text{Cd(OH)}_2 = 4,50 \cdot 10^{-15}$, $\text{Pb(OH)}_2 = 8,10 \cdot 10^{-17}$; K_{ps}) sendo, logo, o Cu mais suscetível a variações de pH do que o Cd e o Pb.

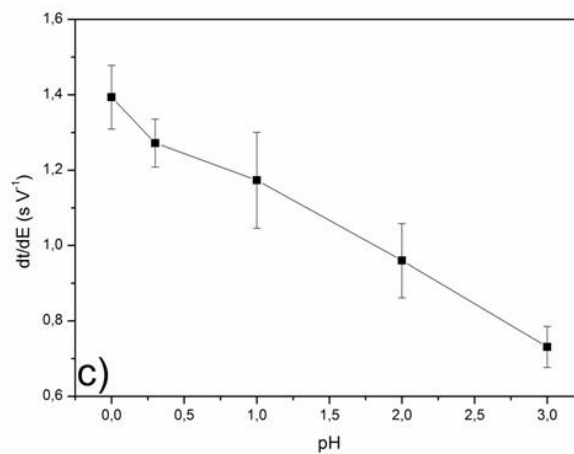
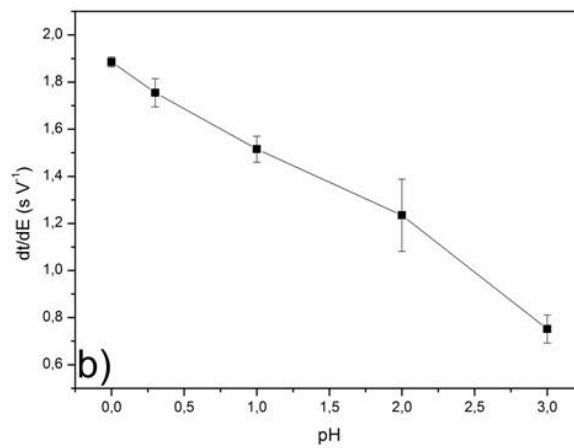
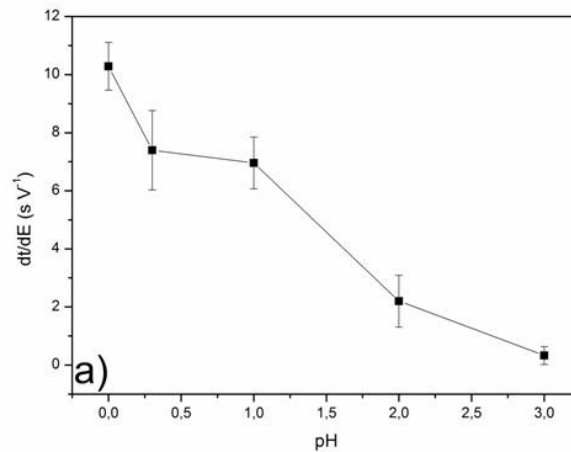


Figura 13: Variação do sinal analítico, para uma solução contendo $2,56 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd e Pb, e $12,8 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu, em função do pH. São mostradas as variações para a) Cu, b) Pb e c) Cd.

A partir dos resultados apresentados para a variação do sinal analítico com relação aos metais estudados, foram estipulados valores de pH igual a 4 para as determinações singulares de Zn e igual a 0 para as determinações simultâneas de Cd, Pb e Cu.

4.3. INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS PARA A AVALIAÇÃO DE ZINCO

Para a realização desta etapa do estudo, como já descrito no item 3.5.2.3, foi elaborado um Planejamento Estrela 2², tendo como base a matriz de planejamento mostrada Tabela 5, onde se observa as combinações dos níveis das variáveis. Seguindo uma ordem aleatória dos experimentos, foram obtidas as respostas analíticas (altura do sinal) para o metal em seu respectivo potencial de meia onda ($E_p = -0,90$ V), como pode ser observado na Tabela 6.

Todos os teste realizados foram feitos em uma solução de HCl 10^{-4} mol L⁻¹ contendo 6,62 µg L⁻¹ de Zn e 25,0 µg L⁻¹ de Ga²⁺ (adicionado em excesso a fim de evitar a formação do composto intermetálico Cu-Zn) [63], com potencial de condicionamento, tempo de condicionamento e tempo de equilíbrio fixados conforme Tabela 3 (tais dados foram utilizados conforme o estudo realizado por MUNOZ [71]).

Tabela 5: Matriz para um Planejamento Estrela 2² para otimização do sistema eletroanalítico para Zn.

ENSAIO <i>(Ordem dos ensaios)</i>	Variáveis independentes	
	t_d (s)	E_d (V)
1 (3)	300	- 1,20
2 (6)	600	- 1,20
3 (10)	300	- 1,60
4 (1)	600	- 1,60
5 (2)	450	- 1,10
6 (7)	450	- 1,70
7 (4)	239	- 1,40
8 (9)	662	- 1,40
9 (5)	450	- 1,40
10 (8)	450	- 1,40
11 (11)	450	- 1,40

Tabela 6: Resultados obtidos da matriz do Planejamento Estrela construído para Zn.

<i>Ensaio</i> <i>(Ordem dos Ensaios)</i>	<i>Variável dependente (Altura do Sinal(s/V))</i> Zn ($E_p \approx -0,9V$)
1 (3)	14,8
2 (6)	23,7
3 (10)	6,97
4 (1)	15,1
5 (2)	11,3
6 (7)	4,37
7 (4)	8,16
8 (9)	29,0
9 (5)	13,2
10 (8)	15,9
11 (11)	12,3

Através dos valores da altura dos sinais obtidos nos potenciogramas correspondentes ao Zn, foi feita uma avaliação dos efeitos de cada um dos parâmetros, além de suas interações, como mostrado na Tabela 7.

Tabela 7: Valores dos efeitos de cada parâmetro avaliado e de suas interações obtidos para o Planejamento Estrela construído para Zn.

<i>Efeitos</i>	<i>Zn</i>
M	13,79
E_d	-3,289
t_d	5,828
E_d^2	-2,498
t_d^2	2,904
$E_d \times t_d$	-0,184

Através dos valores mostrados na Tabela 7, tomando o valor de t-student apropriado, foram definidos os intervalos de confiança dos efeitos, e estimados quais destes são significativos ou não na resposta do analito. Sendo que:

- se $t_{calc} = \hat{\eta}/S_{(efeito)} < t_{tabelado}$, o efeito não é significativo; p-valor > 0,05 e,
- se $t_{calc} = \hat{\eta}/S_{(efeito)} > t_{tabelado}$, o efeito é significativo; p-valor < 0,05;

Na Tabela 8, seguem os valores dos efeitos calculados, com seus respectivos erros, além dos valores de t_{calc} e p-valor, para $\alpha = 0,05$.

Tabela 8: Valores dos efeitos, seus respectivos erros, e valores de t_{calc} e p-valor para avaliação da significância dos efeitos para o Planejamento Estrela construído para Zn.

Coefficientes	Efeito		Erro	t_{calc}	p-valor
M	13,79	±	1,082	12,74	0,006
E_d	-3,289	±	0,664	4,957	0,038
t_d	5,828	±	0,664	8,784	0,013
E_d^2	-2,498	±	0,792	3,155	0,088
t_d^2	2,904	±	0,792	3,668	0,067
$E_d \times t_d$	-0,184	±	0,937	0,197	0,862

Sendo o valor de t_{tabelado} para $\alpha = 0,05$ e para $v = 2$ (nº de graus de liberdade no ponto central), igual a 4,303 (para um teste bilateral) e tomando como base os valores de t_{calc} e/ou de p-valor, mostrados na Tabela 8, foi observado que os efeitos principais (potencial de deposição e tempo de deposição) são significativos para $\alpha = 0,05$. Em cima disso, é importante destacar que apesar da interação entre os efeitos principais ($E_d \times t_d$) não ter se mostrado significativa, o que leva à possibilidade da utilização de um planejamento univariado, à elaboração do planejamento multivariado foi empregado devido ao fato que alterações univariadas nos potenciais e tempos de deposição poderiam propiciar uma maior taxa de evolução de H_2 na superfície do eletrodo gerando resultados, possivelmente, errôneos.

Partindo dos efeitos obtidos, foi construído um modelo de previsão para o zinco, como pode ser observado na Equação 18:

$$\text{Zn}^{2+}: dt/dE(\text{s/V}) = 13,79(\pm 1,082) - 3,289(\pm 0,664)E_d + 5,828(\pm 0,664)t_d - 2,498(\pm 0,792)E_d^2 + 2,904(\pm 0,792)t_d^2 - 0,184(\pm 0,937)E_d t_d$$

(Equação 18)

Uma vez obtido o modelo, foi realizada uma determinação de variância do mesmo para avaliar seu ajuste para a determinação de zinco. Os dados referentes à determinação de variância do modelo e sua respectiva superfície de resposta são apresentados na Tabela 9 e Figura 15, respectivamente, além dos gráficos dos valores observados vs. estimados (Figura 14.a) e de resíduos (Figura 14.b) do modelo.

Tabela 9: Quadro ANOVA para o modelo descrito visando à otimização da etapa de eletrodeposição para Zn.

<i>FV</i>	<i>SQ</i>	<i>nGL</i>	<i>MQ</i>	<i>F_{calc}</i>	<i>p-valor</i>
Regressão	473,1	5	94,62	12,02	0,008
Resíduos	39,35	5	7,871		
F. Ajuste	32,33	3	10,78	3,069	0,255
Erro Puro	7,024	2	3,512		
Total	512,4	10			
% variação explicada			92,32		
% máx. de variação explicável			98,63		

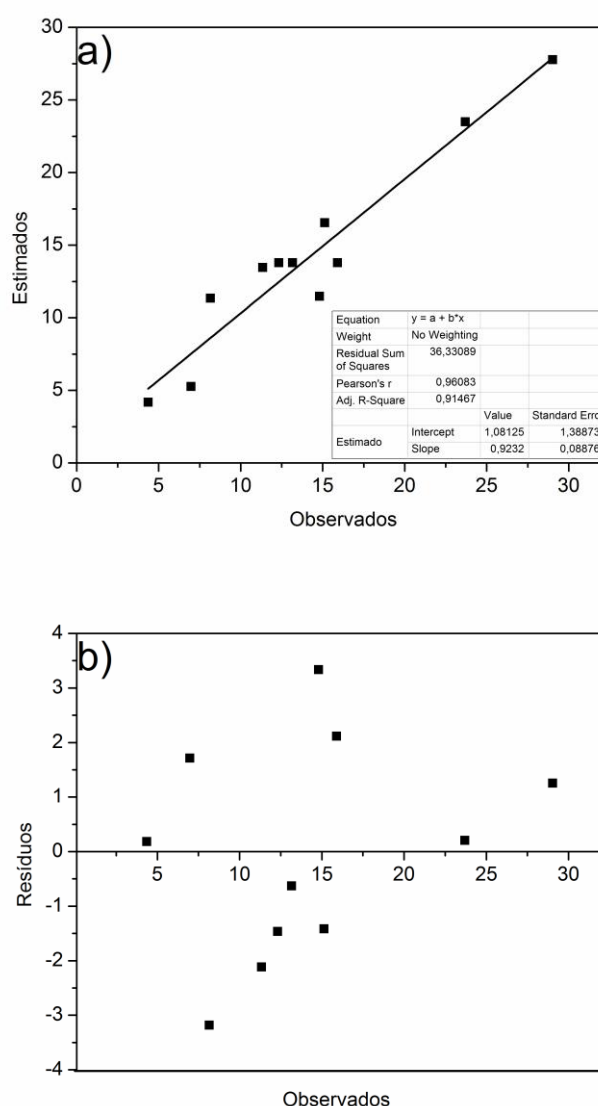


Figura 14: a) Gráfico dos valores observados vs. estimados e b) gráfico dos resíduos para o modelo descrito para a otimização dos parâmetros eletroquímicos para o Zn.

A qualidade do modelo estudado pode ser avaliada pelo valor do coeficiente de correlação (R^2) próximo a unidade para os valores observados vs. estimados, pelo fato dos

resíduos do modelo apresentarem uma distribuição tendendo a normalidade ($W_{\text{calc}} = 0,981$, para $W_{\text{tab}} = 0,850$ com $\alpha = 0,05$) e aleatoriedade, além da ausência de falta de ajuste observada ($F_{\text{calc}} = 3,069$, para $F_{\text{tab}} = 19,16$ com $\alpha=0,05$) e os valores de % de variação explicada e % máx. de variação explicada, que juntos corroboram para a qualidade do modelo descrito, para $\alpha = 0,05$.

A Figura 15 mostra a superfície de resposta para a otimização de zinco utilizando os parâmetros estudados.

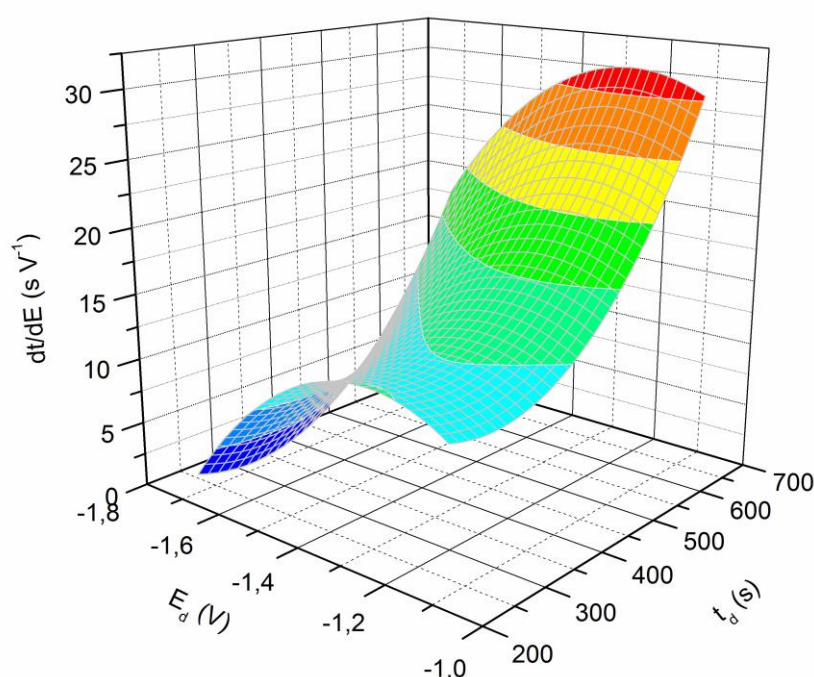


Figura 15: Superfície de resposta obtida para a otimização dos parâmetros instrumentais para a determinação do Zn.

A partir da avaliação do modelo foi estabelecido como condições de determinação, para os parâmetros avaliados, um potencial de deposição de $-1,40$ V (valor ótimo encontrado) e um tempo de deposição de 300 s (menor tempo estudado). Estes parâmetros foram fixados visando uma melhora de sensibilidade aliada a uma melhor frequência analítica. Ainda sobre a avaliação do modelo foi observado uma redução no sinal analítico à medida que o potencial de deposição diminuía devido à grande taxa de redução H^+/H_2 no meio e um acréscimo do sinal analítico com o aumento do tempo de deposição.

4.4. INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS PARA A AVALIAÇÃO DE CÁDMIO, CHUMBO E COBRE SIMULTANEAMENTE

Assim como para o Zn foi realizado para o Cd, o Pb e o Cu planejamentos de experimentos visando uma otimização do potencial e do tempo de deposição.

Todos os teste realizados foram feitos em uma solução de HCl 1 mol L⁻¹ contendo 2,58 µg L⁻¹, de Cd e Pb, e 6,45 µg L⁻¹ de Cu, com potencial de condicionamento, tempo de condicionamento e tempo de equilíbrio fixados conforme Tabela 3 (tais dados foram utilizados conforme o estudo realizado por MUNOZ [72]).

Foi construída uma matriz de planejamento (Tabela 10) para a otimização dos parâmetros de eletrodeposição dos metais Cd, Pb e Cu, onde os resultados obtidos para a mesma são mostrados na Tabela 11. A avaliação dos efeitos e das significâncias para os modelos construídos para Cd, Pb e Cu são mostrados nas Tabelas 12, 13 e 14, respectivamente.

Tabela 10: Matriz para um Planejamento Estrela 2² com ponto central para otimização do sistema eletroanalítico para determinação simultânea de Cd, Pb e Cu.

ENSAIO <i>(Ordem dos ensaios)</i>	Variáveis independentes	
	t_d (s)	E_d (V)
1 (1)	300	- 0,70
2 (11)	600	- 0,70
3 (10)	300	- 1,00
4 (5)	600	-1,00
5 (2)	450	- 0,64
6 (8)	450	- 1,06
7 (4)	239	- 0,85
8 (3)	662	- 0,85
9 (7)	450	- 0,85
10 (9)	450	- 0,85
11 (6)	450	- 0,85

Tabela 11: Resultados obtidos para a matriz do Planejamento Estrela construído para determinação simultânea de Cd, Pb e Cu.

ENSAIO (Ordem dos ensaios)	Variável dependente (Altura do sianl(s/V))		
	Cd ($E_p \approx -0,6V$)	Pb($E_p \approx -0,4V$)	Cu($E_p \approx -0,2V$)
1 (1)	0,00	0,69	2,99
2 (11)	0,00	2,70	5,96
3 (10)	1,93	1,25	6,60
4 (5)	3,06	3,41	9,91
5 (2)	0,00	1,03	4,69
6 (8)	2,85	2,09	9,68
7 (4)	0,80	0,71	3,26
8 (3)	2,95	3,66	7,19
9 (7)	1,03	1,42	5,61
10 (9)	1,50	1,53	5,22
11 (6)	1,33	1,29	4,56

Tabela 12: Valores dos efeitos, seus respectivos erros, e valores de t_{calc} e p-valor para avaliação da significância dos efeitos para o Planejamento Estrela construído para Cd, em uma determinação simultânea de Cd, Pb e Cu.

Coefficientes	Efeito		Erro	t_{calc}	p-valor
M	1,289	±	0,140	9,196	0,012
E_d	1,129	±	0,086	13,13	0,006
t_d	0,052	±	0,086	6,048	0,026
E_d^2	-0,034	±	0,103	0,327	0,775
t_d^2	0,193	±	0,103	1,879	0,201
$E_d \times t_d$	0,281	±	0,121	2,316	0,147

Tabela 13: Valores dos efeitos, seus respectivos erros, e valores de t_{calc} e p-valor para avaliação da significância dos efeitos para o Planejamento Estrela construído para Pb, em uma determinação simultânea de Cd, Pb e Cu.

Coefficientes	Efeito		Erro	t_{calc}	p-valor
M	1,410	±	0,068	20,66	0,002
E_d	0,348	±	0,042	8,313	0,014
t_d	1,040	±	0,042	24,92	0,002
E_d^2	0,111	±	0,050	2,215	0,157
t_d^2	0,424	±	0,050	8,479	0,014
$E_d \times t_d$	0,038	±	0,592	0,647	0,584

Tabela 14: Valores dos efeitos, seus respectivos erros, e valores de t_{calc} e p-valor para avaliação da significância dos efeitos para o Planejamento Estrela construído para Cu, em uma determinação simultânea de Cd, Pb e Cu.

Coefficientes	Efeito		Erro	t_{calc}	p-valor
M	5,129	±	0,307	16,73	0,004
E_d	1,831	±	0,188	9,737	0,010
t_d	1,483	±	0,188	7,888	0,016
E_d^2	1,072	±	0,224	4,778	0,041
t_d^2	0,089	±	0,224	0,397	0,729
$E_d \times t_d$	0,086	±	0,266	0,324	0,777

Assim como para o Zn, foi observado que os efeitos principais do modelo são significativos para Cd, Pb e Cu, com $\alpha = 0,05$ e, da mesma forma que para o Zn, o planejamento multivariado foi escolhido ao invés do univariado, mesmo com os efeitos das interações não se mostrando significativo, devido à possíveis alterações nas respostas analíticas causadas pela evolução de H_2 na superfície do eletrodo, se realizado um planejamento univariado.

Partindo dos efeitos obtidos foi construído um modelo de previsão para o Cd, Pb e Cu como pode ser observado nas Equações 19, 20 e 21, respectivamente:

$$Cd^{2+}: dt/dE(s/V) = 1,289(\pm 0,140) + 1,129(\pm 0,086)E_d + 0,052(\pm 0,086)t_d - 0,034(\pm 0,103)E_d^2 + 0,193(\pm 0,103)t_d^2 + 0,281(\pm 0,121)E_d t_d$$

(Equação 19)

$$Pb^{2+}: dt/dE(s/V) = 1,410(\pm 0,068) + 0,348(\pm 0,042)E_d + 1,040(\pm 0,042)t_d + 0,111(\pm 0,050)E_d^2 + 0,424(\pm 0,050)t_d^2 + 0,038(\pm 0,592)E_d t_d$$

(Equação 20)

$$Cu^{2+}: dt/dE(s/V) = 5,129(\pm 0,307) + 1,831(\pm 0,188)E_d + 1,483(\pm 0,188)t_d + 1,072(\pm 0,224)E_d^2 + 0,089(\pm 0,224)t_d^2 + 0,086(\pm 0,266)E_d t_d$$

(Equação 21)

Foram realizadas determinações de variância dos modelos para avaliar seu ajuste para a otimização das etapas de eletrodeposição de Cd, Pb e Cu. Os dados referentes à determinação de variância dos modelos construídos para Cd, Pb e Cu (Tabela 15, 16 e 17, respectivamente) e suas respectivas superfícies de resposta (Figura 19, 20 e 21) são apresentados a seguir, além dos gráficos dos valores observados vs. estimados (Figura 16.a, 17.a e 18.a) e de resíduos (Figura 16.b, 17.b e 18.b) dos modelos.

Tabela 15: Quadro ANOVA para o modelo descrito visando a otimização da etapa de eletrodeposição para Cd.

<i>FV</i>	<i>SQ</i>	<i>nGL</i>	<i>MQ</i>	<i>Fcalc.</i>	<i>p-valor</i>
Regressão	12,90	5	2,581	12,74	0,007
Resíduos	1,013	5	0,203		
F. Ajuste	0,895	3	0,298	5,059	0,169
Erro Puro	0,118	2	0,059		
Total	13,92	10			
% variação explicada			92,72		
% máx. de variação explicável			99,15		

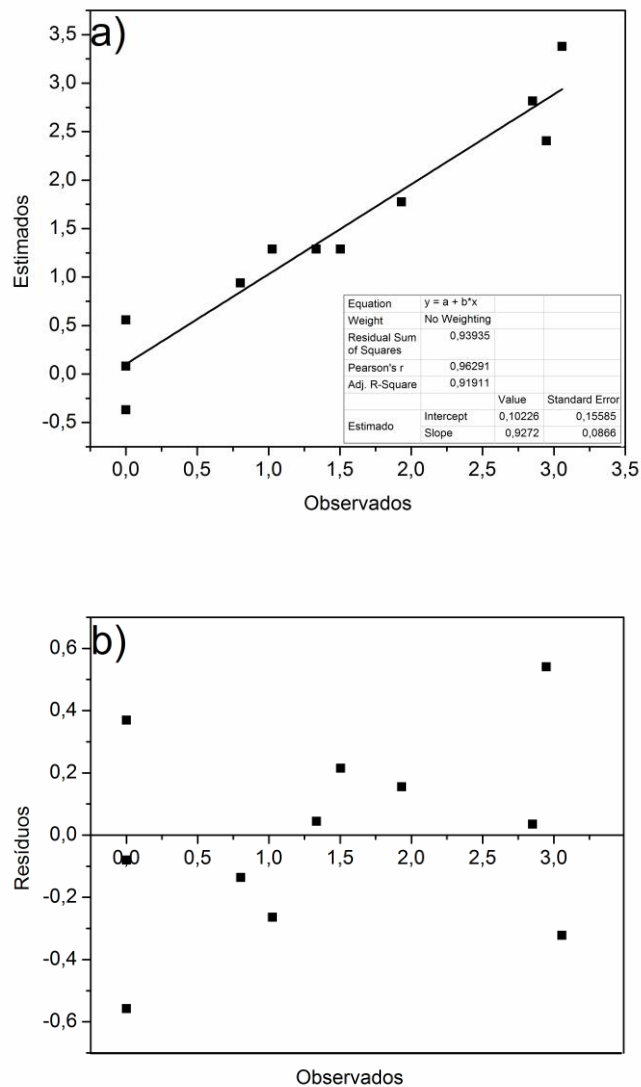


Figura 16: a) Gráfico dos valores observados vs. estimados e b) gráfico dos resíduos para o modelo descrito para a otimização dos parâmetros eletroquímicos para Cd.

Tabela 16: Quadro ANOVA para o modelo descrito visando a otimização da etapa de eletrodeposição para Pb.

<i>FV</i>	<i>SQ</i>	<i>nGL</i>	<i>MQ</i>	<i>Fcalc.</i>	<i>p-valor</i>
Regressão	10,67	5	2,134	141,5	$2,220^{-5}$
Resíduos	0,075	5	0,015		
F. Ajuste	0,047	3	0,016	1,129	0,501
Erro Puro	0,028	2	0,014		
Total	10,75	10			
% variação explicada				99,29	
% máx. de variação explicável				99,74	

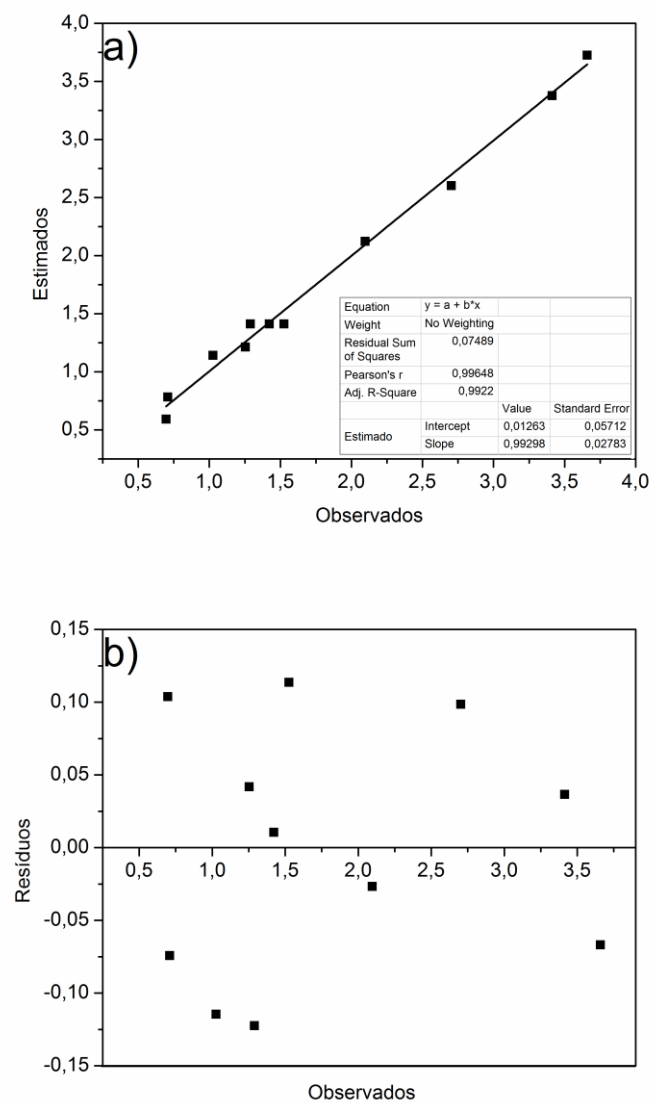


Figura 17: a) Gráfico dos valores observados vs. estimados e b) gráfico dos resíduos para o modelo descrito para a otimização dos parâmetros eletroquímicos para Pb.

Tabela 17: Quadro ANOVA para o modelo descrito visando a otimização da etapa de eletrodeposição para Cu.

<i>FV</i>	<i>SQ</i>	<i>nGL</i>	<i>MQ</i>	<i>Fcalc.</i>	<i>p-valor</i>
Regressão	51,04	5	10,21	72,88	0,001
Resíduos	0,700	5	0,140		
F. Ajuste	0,137	3	0,046	4,130	0,914
Erro Puro	0,564	2	0,282		
Total	51,04	5			
% variação explicada			98,64		
% máx. de variação explicável			98,91		

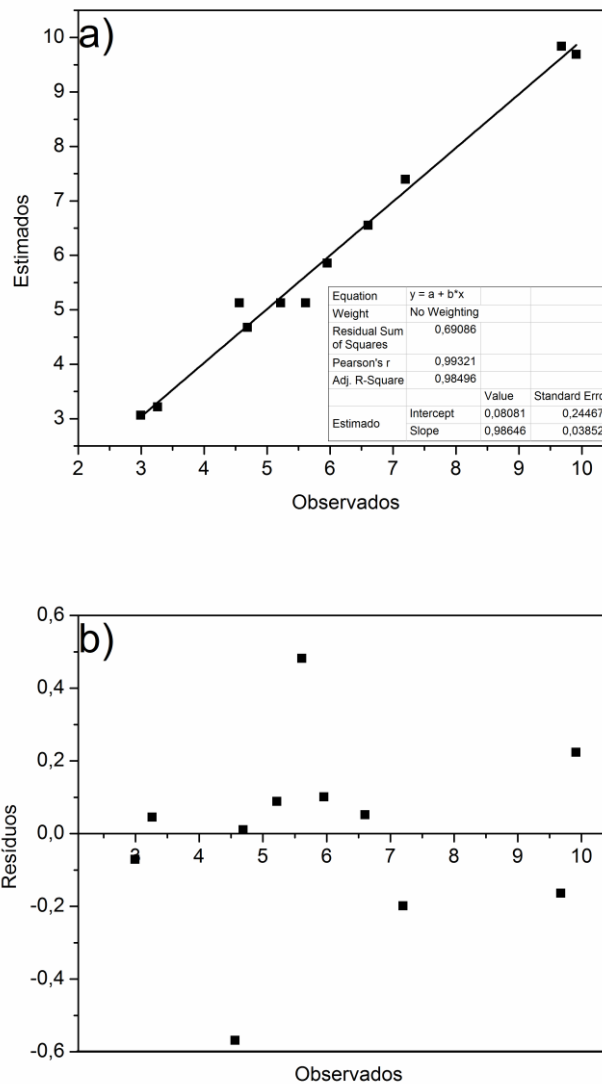


Figura 18: a) Gráfico dos valores observados vs. estimados e b) gráfico dos resíduos para o modelo descrito para a otimização dos parâmetros eletroquímicos para Cu.

A qualidade dos modelos estudados podem ser avaliadas partindo dos mesmos parâmetros da avaliação do Zn como, o valor do coeficiente de correlação (R^2) próximo a unidade para os valores observados vs. estimados, a distribuição dos resíduos tendendo a normalidade (Cd: $W_{\text{calc}} = 0,994$, para $W_{\text{tab}} = 0,850$ com $\alpha = 0,05$; Pb: $W_{\text{calc}} = 0,922$, para $W_{\text{tab}} = 0,850$ com $\alpha = 0,05$ e Cu: $W_{\text{calc}} = 0,947$, para $W_{\text{tab}} = 0,850$ com $\alpha = 0,05$) e aleatoriedade, além da ausência de falta de ajuste observada (Cd: $F_{\text{calc}} = 5,059$, para $F_{\text{tab}} = 19,16$ com $\alpha=0,05$; Pb: $F_{\text{calc}} = 1,129$, para $F_{\text{tab}} = 19,16$ com $\alpha=0,05$; Cu: $F_{\text{calc}} = 4,130$, para $F_{\text{tab}} = 19,16$ com $\alpha = 0,05$) e os valores de % de variação explicada e % máx. de variação explicada, que juntos corroboram para a qualidade dos três modelos descritos, para $\alpha = 0,05$.

As Figuras 19, 20 e 21 mostram as superfícies de resposta obtidas para a otimização de Cd, Pb e Cu com o intuito de obter uma condição ótima para a determinação simultânea dos mesmos.

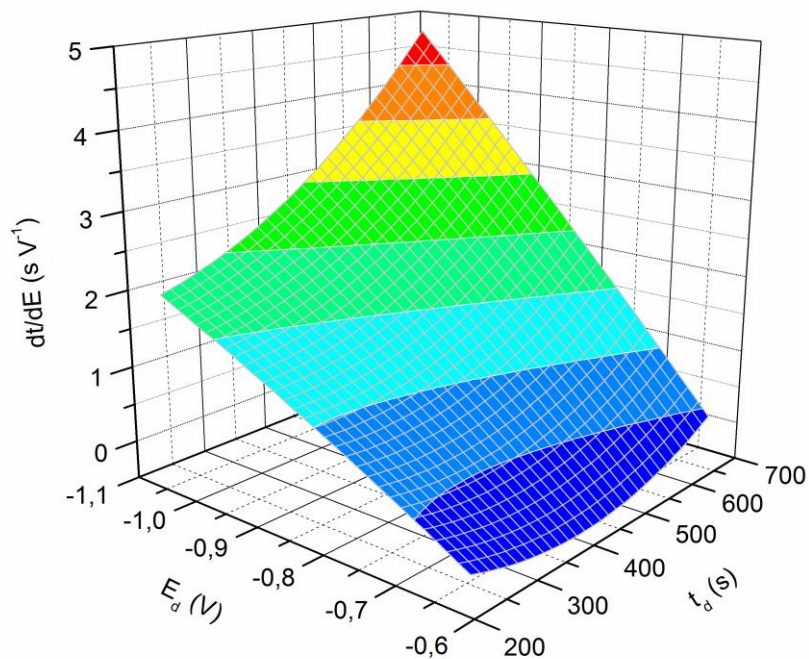


Figura 19: Superfície de resposta obtida para a otimização dos parâmetros instrumentais para a determinação do Cd.

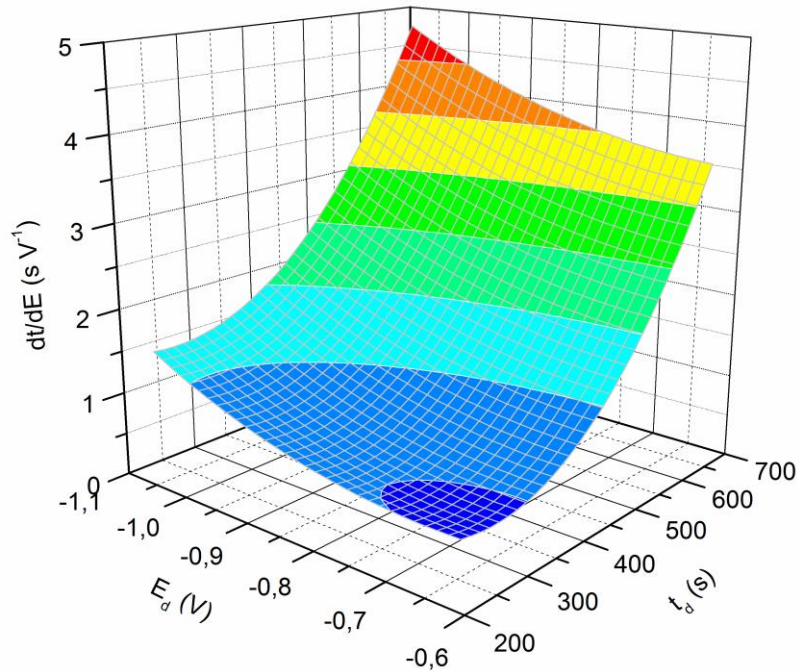


Figura 20: Superfície de resposta obtida para a otimização dos parâmetros instrumentais para a determinação do Pb.

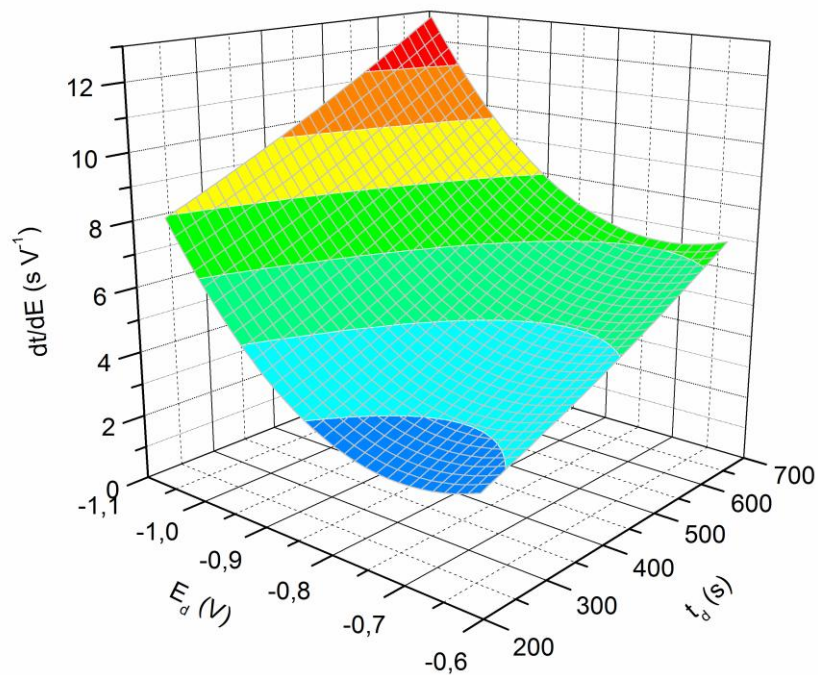


Figura 21: Superfície de resposta obtida para a otimização dos parâmetros instrumentais para a determinação do Cu.

Embora possa parecer promissora a determinação dos metais em potenciais menores que $-1,00$ V é importante ressaltar a tendência de formação de um composto intermetálico

Zn-Cu (quando o zinco é eletrodepositado), que acaba interferindo na determinação do cobre [63].

4.5. VALIDAÇÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

De acordo com os resultados obtidos foram feitos testes para a avaliação da especificidade, da linearidade, do limite de quantificação e detecção, da precisão (repetitividade e da precisão intermediária) e da exatidão, todos visando à validação do método.

Com relação à especificidade, não foi observado nenhuma variação significativa ($RSD < 5\%$) entre os valores observados para cada um dos metais, não havendo, portanto, nenhum indício de interação entre os analitos estudados. Cabe ressaltar que para o estudo da especificidade com relação ao Zn foi adicionado $25,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ga para evitar a formação do composto intermetálico Cu-Zn [63].

No que diz respeito à linearidade do método, o mesmo se mostrou linear para Zn na faixa de 0,00 (branco) a $65,4 \mu\text{g L}^{-1}$, para Cd na faixa de 0,00 (branco) a $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$, para Pb na faixa de 0,00 (branco) a $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e para Cu na faixa de 0,00 (branco) a $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ (Figuras 22.a, 22.b), com as respectivas equações lineares:

- $\text{Altura} = 0,67 (\pm 0,02) [\text{Zn}^{2+}] + 3,34 (\pm 0,64), R^2 = 0,997;$
- $\text{Altura} = 0,73 (\pm 0,01) [\text{Cd}^{2+}] + 0,52 (\pm 0,14), R^2 = 0,997;$
- $\text{Altura} = 0,44 (\pm 0,01) [\text{Pb}^{2+}] + 3,11 (\pm 0,08), R^2 = 0,996;$
- $\text{Altura} = 0,41(\pm 0,01) [\text{Cu}^{2+}] + 4,44 (\pm 0,21), R^2 = 0,996.$

Os limites de detecção e quantificação obtidos foram de $1,26$ e $3,83 \mu\text{g L}^{-1}$ para Zn, de $0,38$ e $1,26 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cd, $0,41$ e $1,36 \mu\text{g L}^{-1}$ para Pb e $0,96$ e $3,20 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cu, respectivamente.

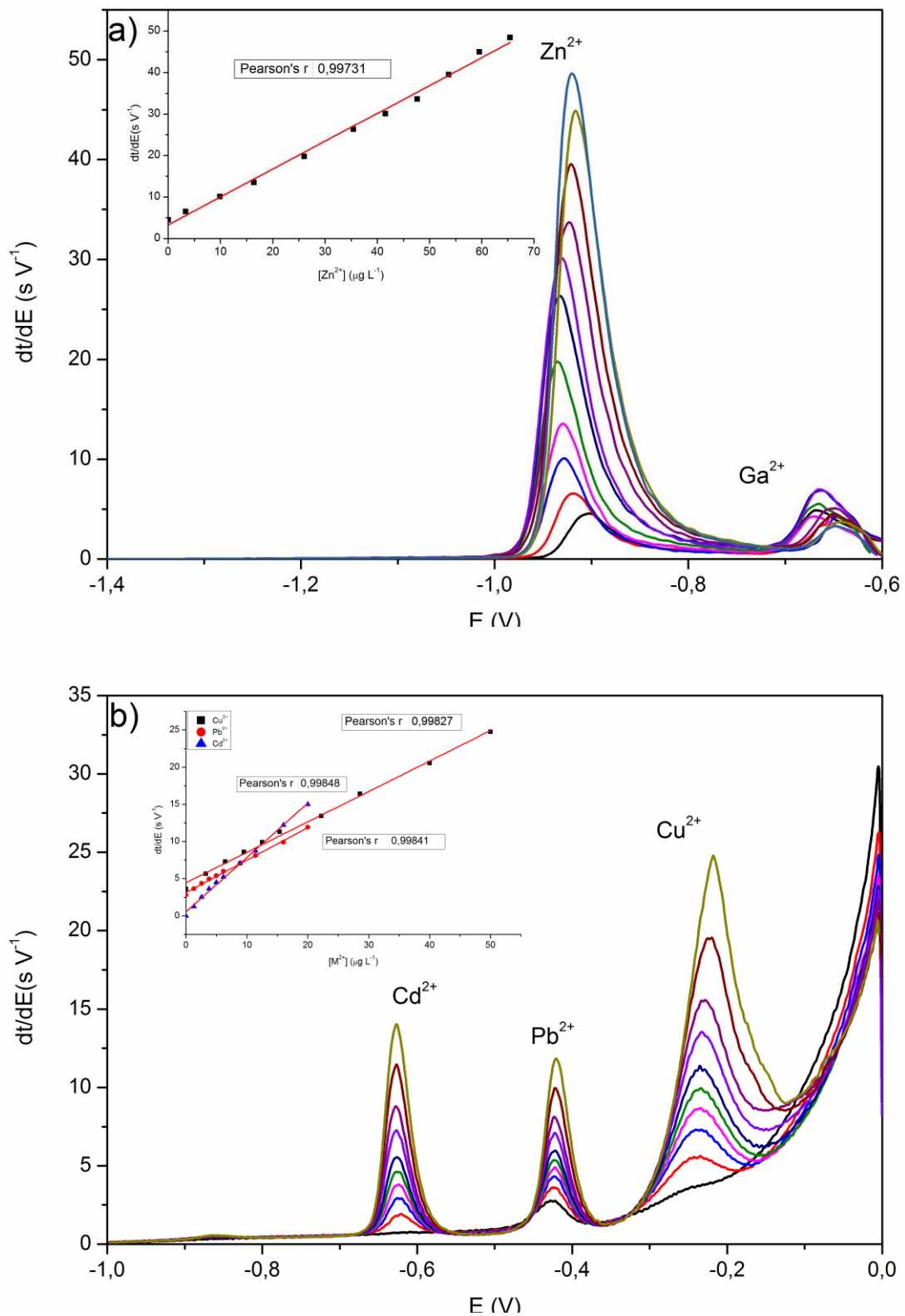


Figura 22: Curvas analíticas para avaliação da linearidade do método para: a) Zn na faixa de 0,00 (branco) a $65,4 \mu g L^{-1}$, b) Cd na faixa de 0,00 (branco) a $20,0 \mu g L^{-1}$, Pb na faixa de 0,00 (branco) a $20,0 \mu g L^{-1}$ e Cu na faixa de 0,00 (branco) a $50,0 \mu g L^{-1}$.

A precisão do método proposto foi realizada por meio da avaliação da repetitividade e da precisão intermediária. Para ambas, amostras de água de chuva foram dopadas com $6,62 \mu\text{g L}^{-1}$ de Zn, $2,58 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd, $2,58 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb e $6,45 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cu, sendo os testes de repetitividade realizados com cinco análises em um mesmo dia e o de precisão intermediária com cinco análises em um intervalo de 35 dias, sendo uma realizada a cada semana. Os valores do RSD para o teste de repetitividade e para o de precisão intermediária, $< 5 \%$ e $< 10 \%$, respectivamente. Ambos os dados indicam uma boa precisão do método além de ausência de uma contaminação significativa das amostras durante o armazenamento.

A exatidão do método foi avaliada por testes de recuperação, com valores entre 86 e 112 % para Zn, 97 e 103 % para Pb, 95 e 102 % para Cd e 92 e 113 % para Cu, e pela comparação dos valores de concentração dos metais obtidos por PSA e por GFAAS, que serão abordados no item 4.10.

4.6. AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DO BRANCO

Uma vez feito todos os testes para a validação da metodologia proposta, foi realizado a avaliação da composição do branco para os metais pesquisados, visando eliminar possíveis erros de cálculos de concentrações das amostras analisadas.

Na Figura 23 seguem dois potenciogramas para 3 mL de a) uma solução de HCl $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, visando a determinação singular de Zn, e b) uma solução de HCl $1,00 \text{ mol L}^{-1}$, visando a determinação simultânea de Cd, Pb e Cu.

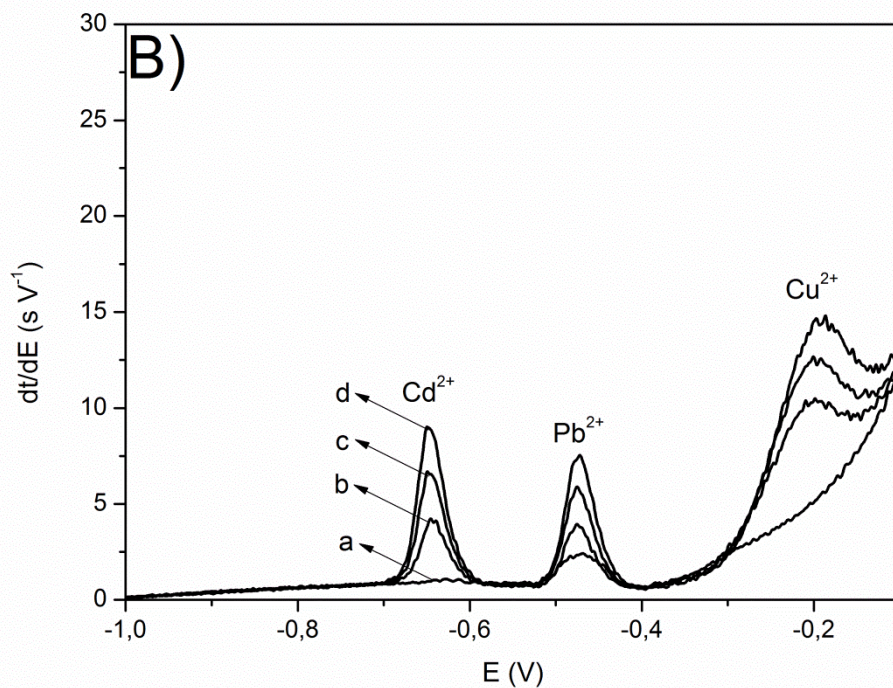
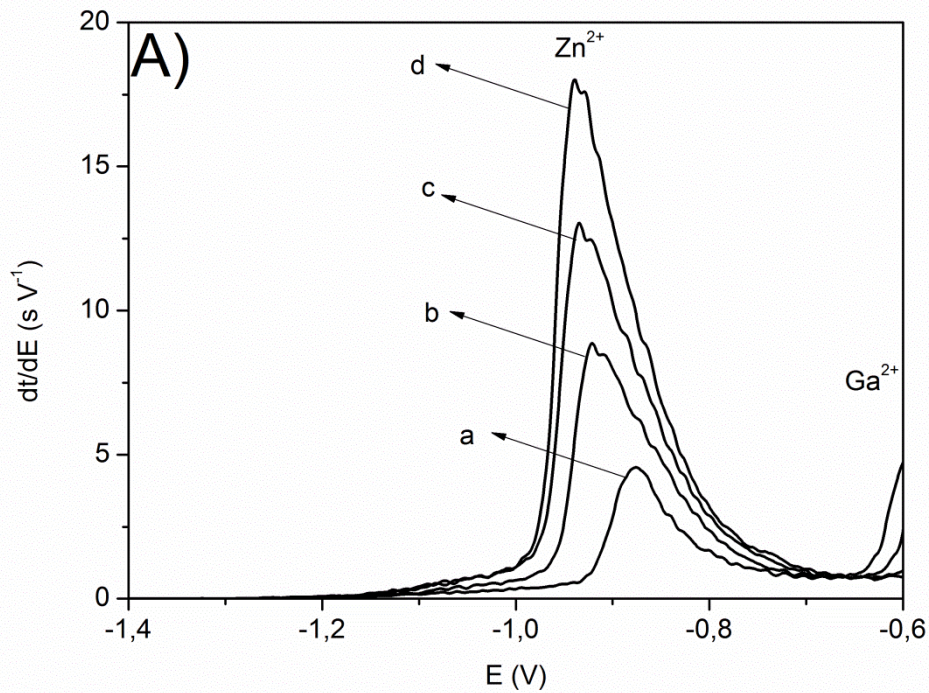


Figura 23: A) Potenciograma para: a) 3 mL de uma solução de HCl 10^{-4} mol L $^{-1}$, utilizando um $E_d = -1,40$ V, $t_d = 300$ s e um eletrodo de MFE formado *ex situ*. b), c) e d) correspondem a adições de padrão de 20 μ L de uma solução 1000 μ g L $^{-1}$ de Zn; B) Potenciograma para: a) 3 mL de HCl 1,00 mol L $^{-1}$, utilizando um $E_d = -1,00$ V, $t_d = 300$ s e um eletrodo de MFE formado *ex situ*. b), c) e d) correspondem a adições de padrão de 20 μ L de soluções 200 μ g L $^{-1}$, de Cd e Pb, e 10 μ L de uma solução 1000 μ g L $^{-1}$ de Cu.

Como pode ser observado nas Figuras 23.a e 23.b, a determinação do branco apresentou um pequeno sinal para Zn, que foi observado também por GFAAS, e um pequeno sinal para Pb. Com relação à contaminação referente ao Zn não foi tomada nenhuma atitude preventiva, já que foi constatada que esta se deu decorrente de uma contaminação observada na água (ultra pura) utilizada para a preparação do branco. E, apesar desta ter sido utilizada para a preparação das soluções padrões sua concentração é tão baixa que acaba sendo irrisória sua contribuição frente ao volume final de amostra. Já com relação à contaminação referente ao Pb, foram realizadas 7 réplicas do branco para avaliar o grau de contaminação do mesmo, sendo o valor obtido de $1,89 \pm 0,59 \mu\text{g L}^{-1}$. A contaminação do branco com o referente metal se deu pela presença do mesmo no padrão de mercúrio utilizado para a modificação e, como o potencial de deposição utilizado para a formação do MFE ($E_d = -0,70 \text{ V}$) foi menor que o potencial de deposição padrão do chumbo ($E_p = -0,40 \text{ V}$), o mesmo acabou sendo oxidado durante a determinação do branco.

4.7. AVALIAÇÃO DO TEOR DE Zn EM ÁGUA DE CHUVA POR PSA

Uma vez feito todos os testes para a validação da metodologia proposta, foram realizadas as avaliações do teor de metais traço por PSA. A única etapa de tratamento da amostra foi a realização da correção do pH para a faixa ótima encontrada e a adição de $25,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ga.

A Figura 24 mostra a determinação singular de Zn para diferentes amostras de água de chuva, sendo as curvas de adição de padrão construídas através de adições de $20 \mu\text{L}$ de uma solução $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ de Zn em 3 mL de amostra.

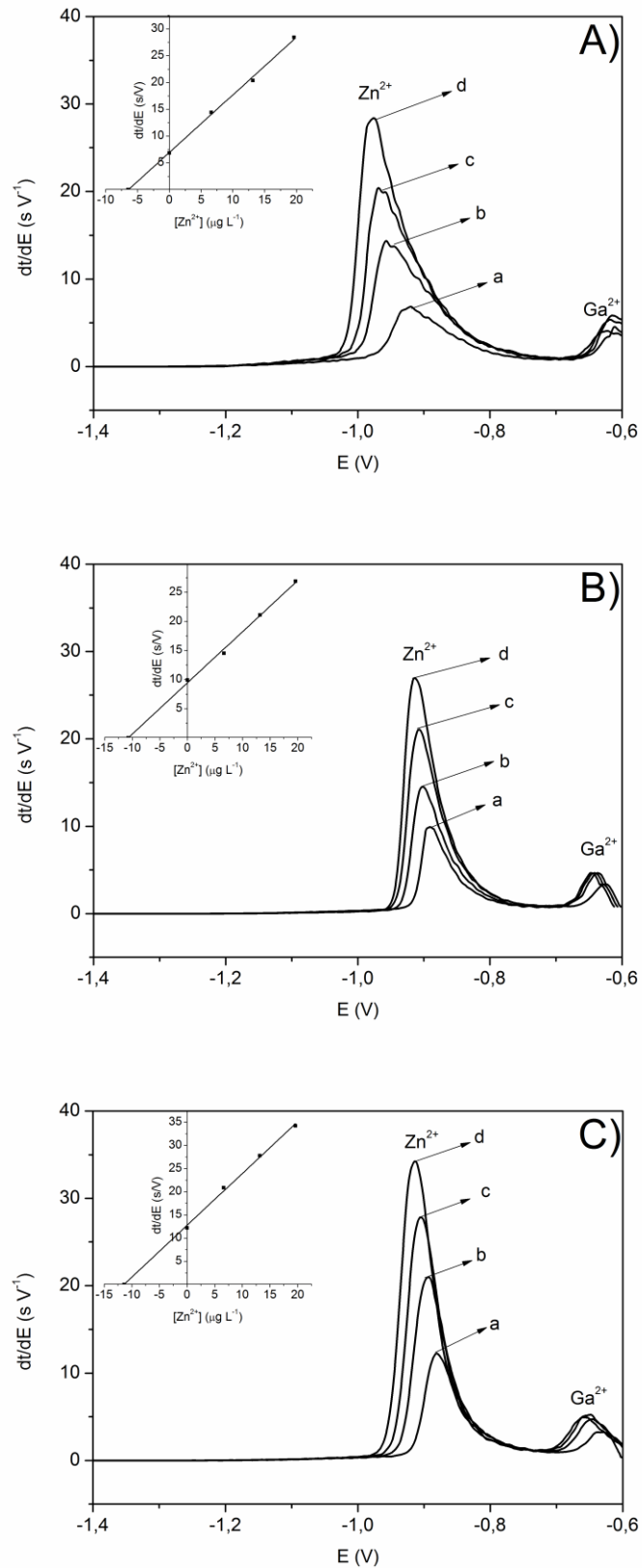


Figura 24: Potenciogramas para: a) diferentes amostras de água de chuva com pH≈4,00, utilizando um $E_d=-1,40$ V, $t_d=300$ s e um eletrodo de MFE formado *ex situ*. b), c) e d) correspondem a adições de padrão de 20 µL de Zn 1000 µg L⁻¹. A) Amostra 13, B) Amostra 30 e C) Amostra 28.

A Tabela 18 mostra os valores de concentração mínimo, máximo e médio, além do desvio padrão, encontrado para Zn, por PSA, em todas as 64 amostras de água de chuva estudadas.

Tabela 18: Valores mínimo, máximo, médio e desvio padrão das concentrações de Zn encontradas por PSA nas 64 amostras de água de chuva estudadas, no período de fevereiro/2010 e fevereiro/2011

	$[Zn]_{\min}(\mu\text{g L}^{-1})$	$[Zn]_{\max}(\mu\text{g L}^{-1})$	$[\bar{Zn}](\pm s)(\mu\text{g L}^{-1})$
PSA	<L.Q.	13,8	7,09 ($\pm 2,68$)

Através dos valores obtidos para Zn em todas as amostras de água de chuva e, comparando estes com os padrões estipulados na Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde foi constatado que a água de chuva da região analisada pode ser considerada como uma fonte alternativa de água potável, frente a este parâmetro.

4.8. AVALIAÇÃO DO TEOR DE Cd, Pb E Cu EM ÁGUA DE CHUVA POR PSA

Assim como para a determinação de Zn, o único tratamento da amostra realizado nesta etapa foi a correção do pH da mesma.

A Figura 25 mostra a determinação simultânea de Cd, Pb e Cu para diferentes amostras de água de chuva, sendo a construção das curvas de adição de padrão realizadas através da adição de alíquotas de 20 μL de uma solução 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd, 20 μL de uma solução 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb e 10 μL de uma solução 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cu em 3 mL de amostra.

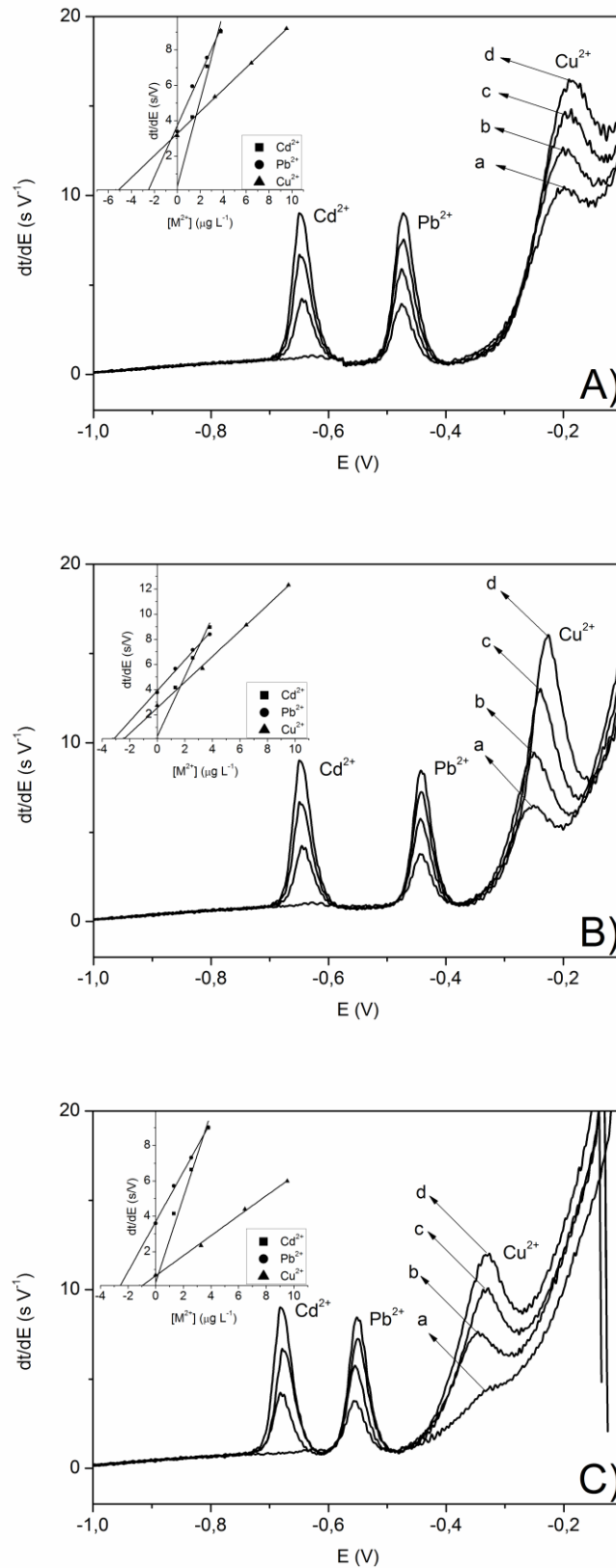


Figura 25: Potenciogramas para: a) diferentes amostras de água de chuva com $pH \approx 0,00$, utilizando um $E_d = -1,00$ V, $t_d = 300$ s e um eletrodo de MFE formado *ex situ*. b), c) e d) correspondem a adições de padrão de 20 µL de Cd e Pb 200 µg L⁻¹ e 10 µL de Cu 1000 µg L⁻¹. A) Amostra 53, B) Amostra 21 e C) Amostra 40.

Como pode ser observado na Figura 25, todos os potenciogramas apresentam sinal analítico para o Pb porém, como já discutido anteriormente, tal sinal poderia estar associado a uma possível contaminação do Hg utilizado para a modificação do eletrodo de trabalho.

Visto isso, foi realizado um teste t-student para todos os dados coletados tendo o valor do branco como referência. Neste caso, foram tomados os valores obtidos para as réplicas de cada amostra para o cálculo do valor t-student. Como já era previsto e, como os valores obtidos por GFAAS comprovaram (Tabela 21), todos os valores não se mostraram significativamente diferentes do branco para $\alpha = 0,05$ ($t_{\text{tab}} = 4,303$). Dessa forma os sinais observados para Pb nas amostras de água de chuva foram atribuídos essencialmente à contaminação proveniente do Hg utilizado para a modificação do eletrodo.

A Tabela 19 mostra os valores de concentração mínimo, máximo e médio, além do desvio padrão, encontrados para Cd, Pb e Cu, por PSA, em todas as 64 amostras de água de chuva estudadas.

Tabela 19: Valores mínimo, máximo, médio e desvio padrão das concentrações de Cd, Pb e Cu encontradas por PSA nas 64 amostras de água de chuva estudadas, no período de fevereiro/2010 e fevereiro/2011.

	$[\text{Cd}]_{\text{mín}}$ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$[\text{Cd}]_{\text{máx}}$ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$[\overline{\text{Cd}}](\pm s)$ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$[\text{Pb}]_{\text{mín}}$ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$[\text{Pb}]_{\text{máx}}$ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$[\overline{\text{Pb}}](\pm s)$ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$[\text{Cu}]_{\text{mín}}$ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$[\text{Cu}]_{\text{máx}}$ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$[\overline{\text{Cu}}](\pm s)$ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
PSA	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	7,51	4,26 ($\pm 1,12$)

Assim como para o Zn, a avaliação das amostras de água de chuva quanto a concentração de Cd, Pb e Cu mostra que esta, se comparada aos padrões estipulados na Portaria nº 2914 do Ministério da Saúde, pode ser considerada como uma fonte alternativa de água potável.

4.9. AVALIAÇÃO DE Zn, Cd, Pb E Cu EM AMOSTRAS DE ÁGUA DE CHUVA POR GFAAS

Visando a validação do método descrito foi realizada a avaliação de Zn, Cd, Pb e Cu nas amostras de água de chuva por GFAAS. Os parâmetros utilizados para as etapas da determinação são mostrados na Tabela 4.

Para todos os metais foram construídas curvas analíticas através da diluição de uma solução padrão de $5,00 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo que o único tratamento realizado para as amostras foi a correção do pH das mesmas, para valores semelhantes aos utilizados para as determinações por PSA sendo que, para as determinações das amostras para Zn, as mesmas ainda foram diluídas 2,5 vezes durante a determinação.

As curvas analíticas obtidas se mostraram lineares ($\text{Abs} = 0,204 (\pm 0,005) [\text{Zn}^{2+}] - 0,065 (\pm 0,019)$, $R^2 = 0,987$; $\text{Abs} = 0,011 (\pm 5,033e^{-4}) [\text{Cd}^{2+}] + 0,002 (\pm 9,746e^{-4})$, $R^2 = 0,971$; $\text{Abs} = 0,022 (\pm 9,035e^{-4}) [\text{Pb}^{2+}] + 0,021 (\pm 0,003)$, $R^2 = 0,976$; e $\text{Abs} = 0,013 (\pm 4,452e^{-4}) [\text{Cu}^{2+}] - 0,003 (\pm 0,002)$, $R^2 = 0,985$) (Figuras 26.a–29.a), com distribuição normal (Zn: $W_{\text{calc}} = 0,973$; Cd: $W_{\text{calc}} = 0,949$; Pb: $W_{\text{calc}} = 0,919$; Cu: $W_{\text{calc}} = 0,897$; para $W_{\text{tab}} = 0,881$, com $\alpha = 0,05$) e aleatória dos resíduos (Figuras 26.b–29.b), na faixa estudada. Os limites de detecção e quantificação obtidos foram de, respectivamente, $0,303 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,919 \mu\text{g L}^{-1}$ para as determinações de Zn, $0,293 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,889 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cd, $0,444 \mu\text{g L}^{-1}$ e $1,346 \mu\text{g L}^{-1}$ para Pb e $0,364 \mu\text{g L}^{-1}$ e $1,102 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cu, sendo estes calculados à partir dos desvios padrões do intercepto das curvas analíticas e dos valores do coeficiente angular.

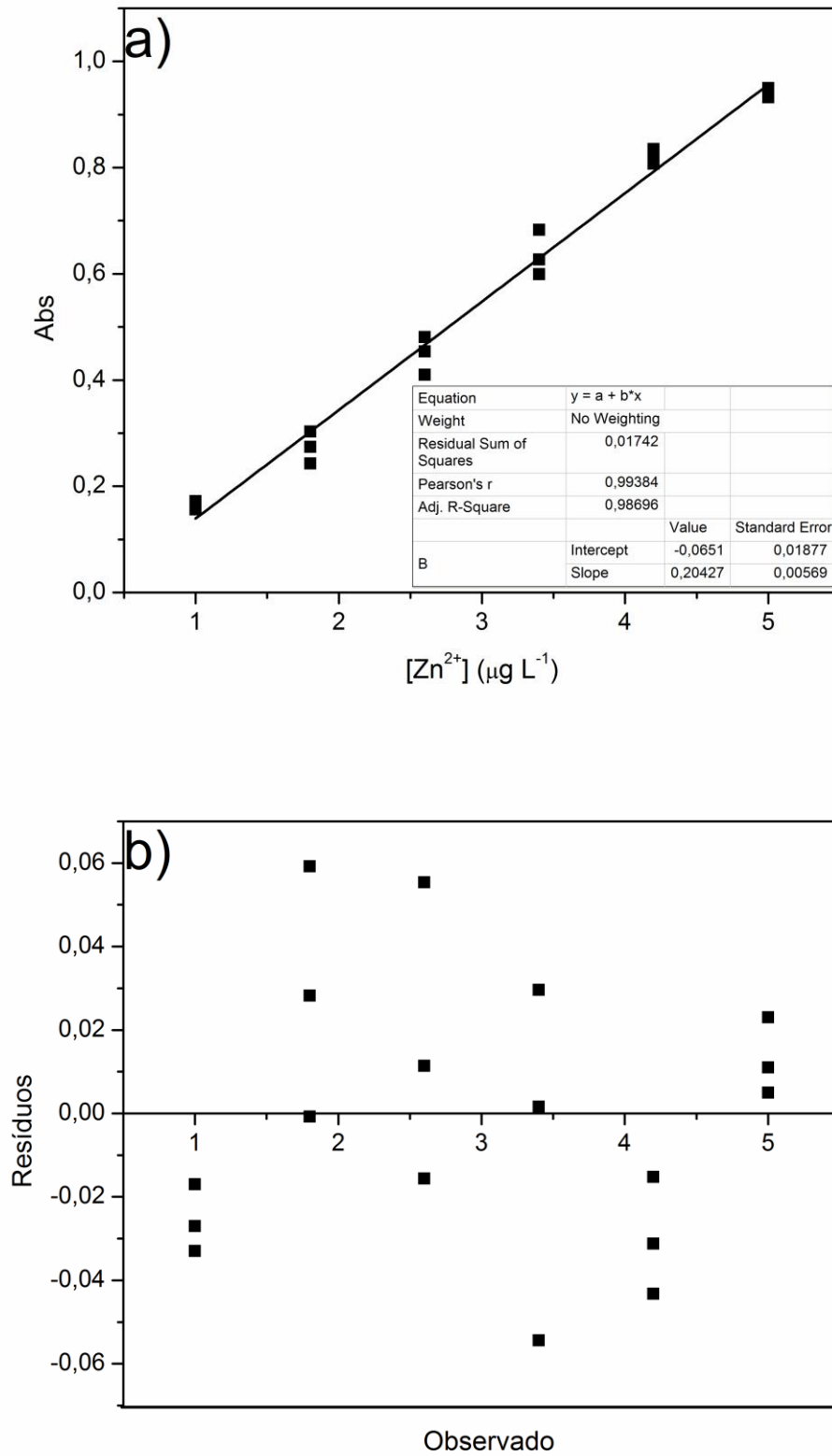


Figura 26: a) Curva analítica obtida com padrões de $1,00 \mu\text{g L}^{-1}$, $1,80 \mu\text{g L}^{-1}$, $2,60 \mu\text{g L}^{-1}$, $3,40 \mu\text{g L}^{-1}$, $4,20 \mu\text{g L}^{-1}$ e $5,00 \mu\text{g L}^{-1}$ de Zn por GFAAS e b) gráfico dos resíduos obtidos para a curva construída.

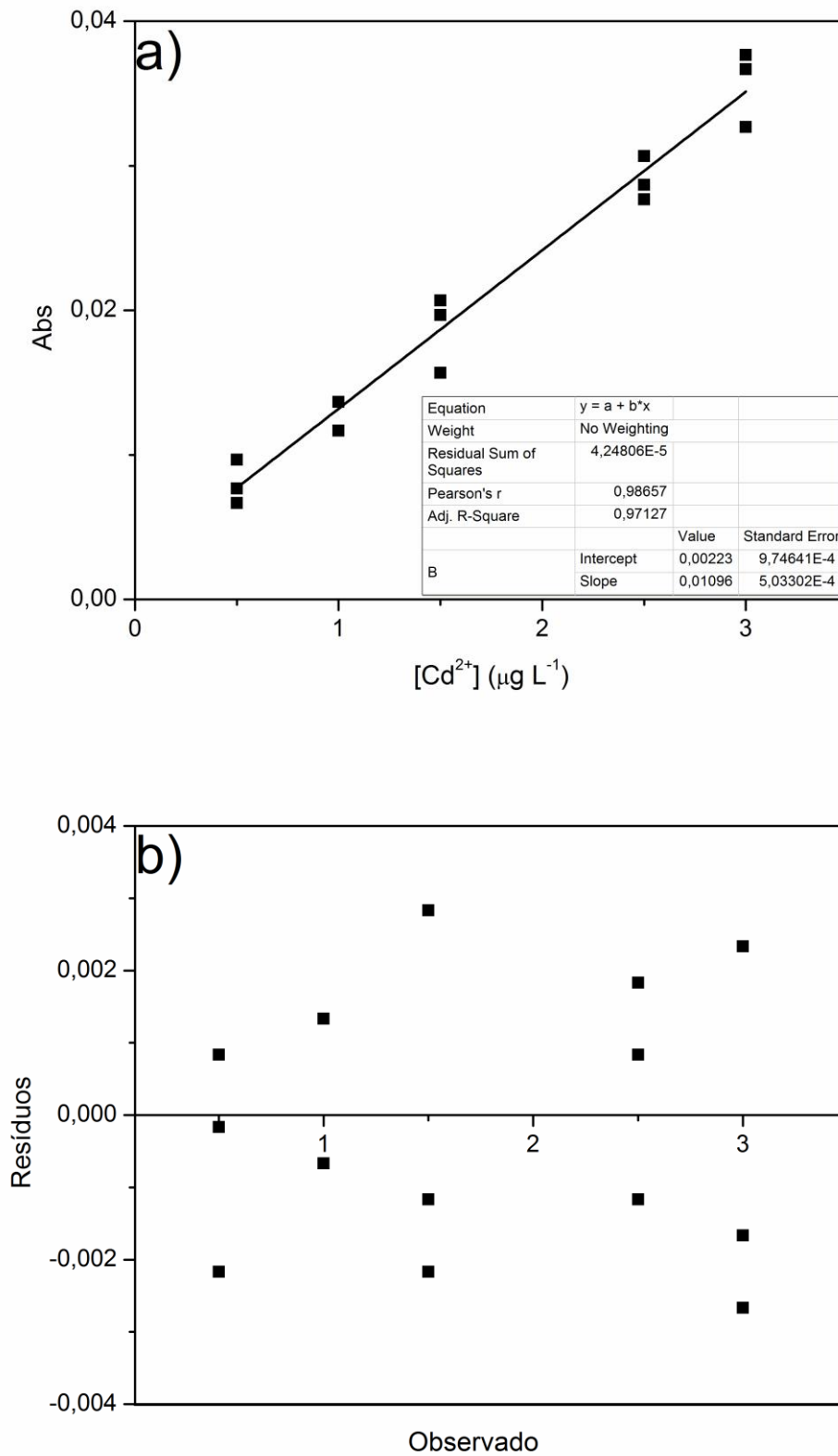


Figura 27: a) Curva analítica obtida com padrões de $0,50 \mu\text{g L}^{-1}$, $1,00 \mu\text{g L}^{-1}$, $1,50 \mu\text{g L}^{-1}$, $2,50 \mu\text{g L}^{-1}$ e $3,00 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd por GFAAS e b) gráfico dos resíduos obtidos para a curva construída.

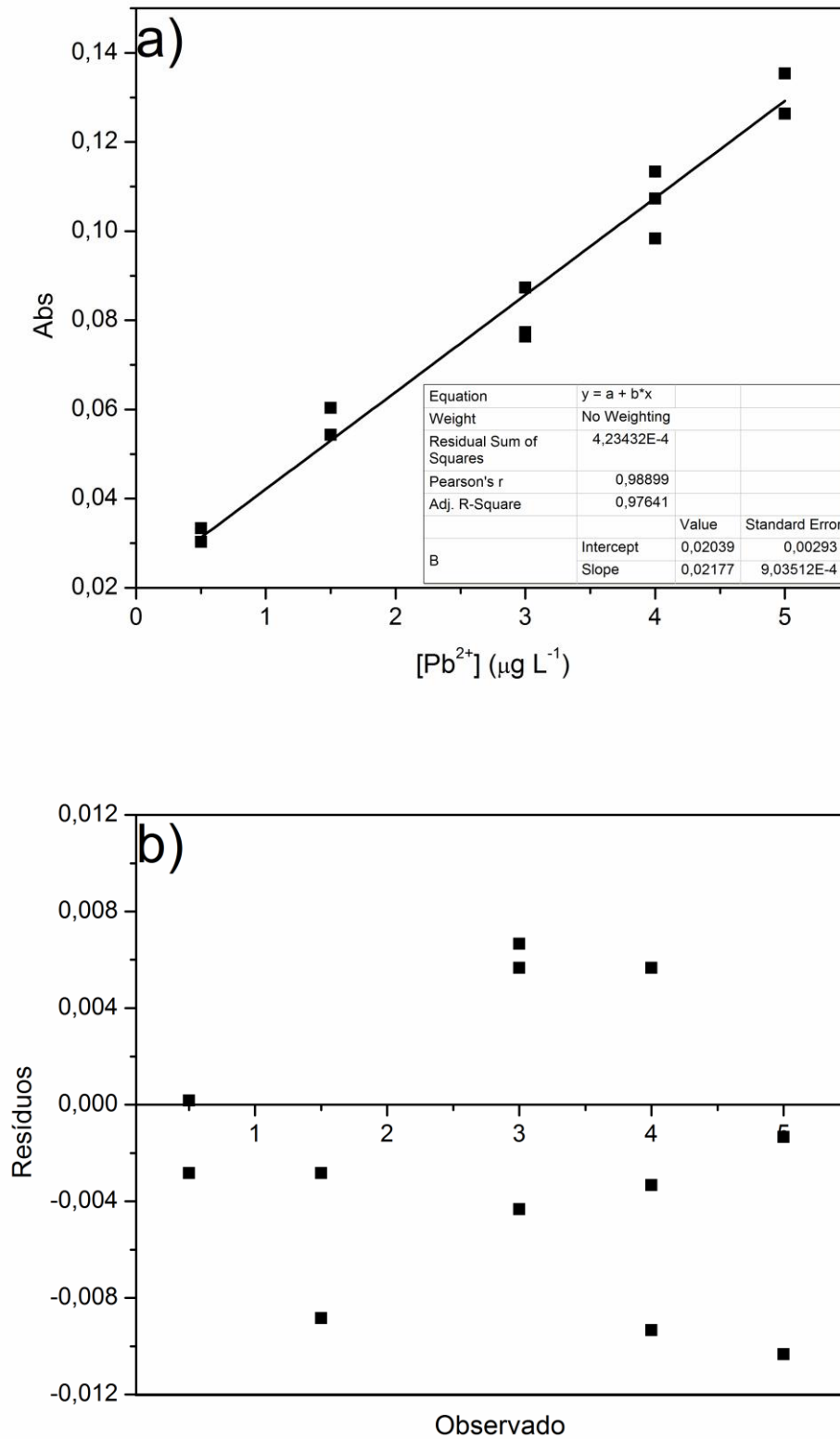


Figura 28: a) Curva analítica obtida com padrões de $0,50 \mu g L^{-1}$, $1,50 \mu g L^{-1}$, $3,00 \mu g L^{-1}$, $4,00 \mu g L^{-1}$ e $5,00 \mu g L^{-1}$ de Pb por GFAAS e b) gráfico dos resíduos obtidos para a curva construída.

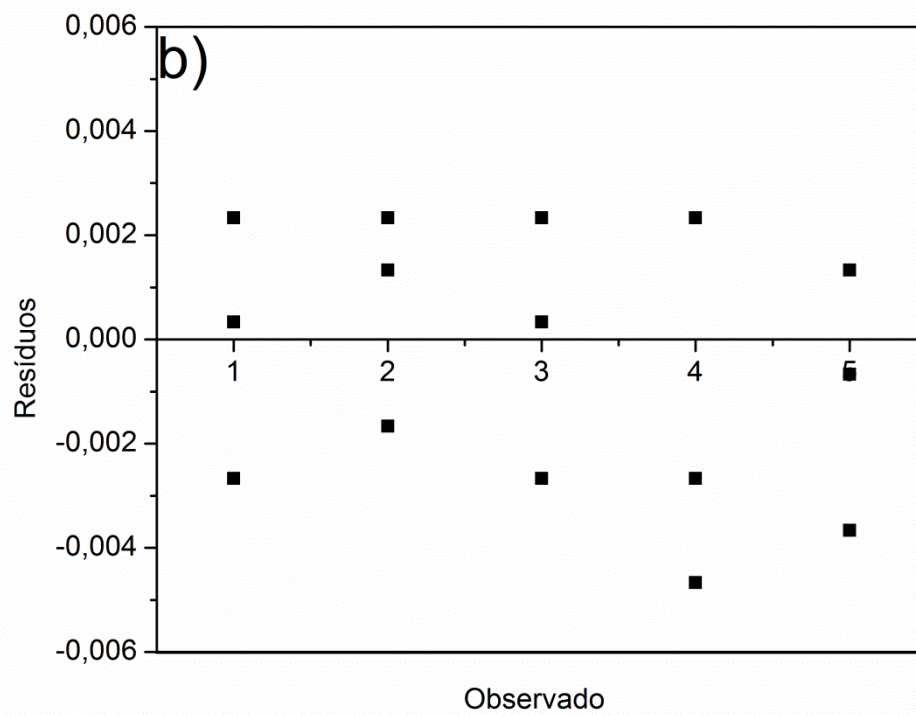
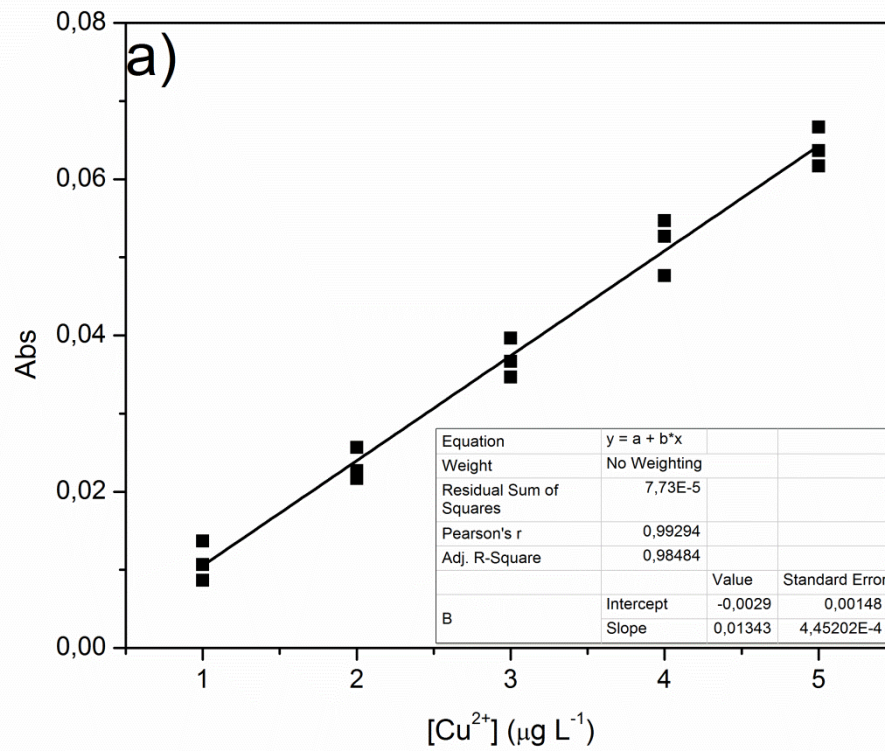


Figura 29: a) Curva analítica obtida com padrões de 1,00 µg L⁻¹, 2,00 µg L⁻¹, 3,00 µg L⁻¹, 4,00 µg L⁻¹ e 5,00 µg L⁻¹ de Cu por GFAAS e b) gráfico dos resíduos obtidos para a curva construída.

A Tabela 20 apresenta os valores obtidos para os limites de detecção e quantificação a título de comparação da sensibilidade de ambos os métodos.

Tabela 20: Comparação entre os valores dos limites de detecção e quantificação obtidos por PSA e GFAAS.

	PSA				GFAAS			
	Zn	Cd	Pb	Cu	Zn	Cd	Pb	Cu
L.D. ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,26	0,38	0,41	0,96	0,30	0,29	0,44	0,36
L.Q. ($\mu\text{g L}^{-1}$)	3,83	1,26	1,36	3,20	0,92	0,89	1,35	1,10

Pode ser observado, pela tabela 20, que as técnicas possuem sensibilidades semelhantes, o que corrobora com uma grande vantagem da técnica de determinação por PSA, visto que esta é uma técnica de baixo custo, simples operação e manutenção.

4.10. AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO DO MÉTODO POR COMPARAÇÃO ESTATÍSTICA COM GFAAS

Os valores obtidos para o Zn, Cd, Pb e Cu nas amostras de água por PSA foram comparados com os valores obtidos por GFAAS. A Tabela 21 apresenta os valores discriminados para cada metal analisado, por PSA e GFAAS, além dos valores de pH e de E_h das 64 amostras coletadas.

Tabela 21: Valores pH, E_n e da concentração de Zn, Cd, Pb e Cu, por PSA e GFAAS, junto com os desvios padrão das mesmas, nas 64 amostras de água de chuva estudadas, no período de fevereiro/2010 e fevereiro/2011.

Amostra	pH	Eh (mV)	[M ²⁺](µg L ⁻¹) PSA				[M ²⁺](µg L ⁻¹) GFAAS			
			Zn	Cd	Pb	Cu	Zn	Cd	Pb	Cu
1	6,26	279,7	4,75 ± 0,17	N.D.	N.D.	N.D.	5,76 ± 0,19	N.D.	N.D.	<L.Q.
2	6,56	275,2	5,47 ± 0,58	N.D.	N.D.	N.D.	4,52 ± 0,09	N.D.	N.D.	<L.Q.
3	6,14	pouca amostra	pouca amostra	pouca amostra	pouca amostra	pouca amostra	pouca amostra	pouca amostra	pouca amostra	pouca amostra
4	5,91	286,7	6,28 ± 0,33	N.D.	N.D.	4,01 ± 1,02	4,83 ± 0,05	N.D.	N.D.	5,72 ± 0,06
5	6,08	273,1	5,21 ± 0,53	N.D.	N.D.	<L.Q.	4,29 ± 0,18	N.D.	N.D.	<L.Q.
6	6,07	258,9	4,58 ± 0,92	N.D.	N.D.	N.D.	6,99 ± 0,11	N.D.	N.D.	1,22 ± 0,06
7	5,20	327,5	12,8 ± 0,27	N.D.	N.D.	N.D.	11,1 ± 0,22	N.D.	N.D.	N.D.
8	5,04	322,6	7,61 ± 0,60	N.D.	N.D.	<L.Q.	10,4 ± 0,32	N.D.	N.D.	3,49 ± 0,08
9	6,00	262,7	4,49 ± 1,04	N.D.	N.D.	N.D.	4,29 ± 0,16	N.D.	N.D.	<L.Q.
10	5,78	309,1	11,1 ± 0,25	N.D.	N.D.	N.D.	8,79 ± 0,15	N.D.	N.D.	<L.Q.
11	6,17	288,1	10,1 ± 0,35	N.D.	N.D.	N.D.	6,63 ± 0,05	N.D.	N.D.	N.D.
12	5,89	275,7	5,35 ± 0,22	N.D.	N.D.	<L.Q.	4,25 ± 0,11	N.D.	N.D.	1,92 ± 0,00
13	5,39	294,7	6,51 ± 1,37	N.D.	N.D.	7,51 ± 0,18	6,12 ± 0,22	N.D.	N.D.	7,36 ± 0,12
14	5,49	300,3	7,01 ± 0,60	N.D.	N.D.	3,30 ± 0,27	11,7 ± 0,12	N.D.	N.D.	3,05 ± 0,15
15	4,57	306,1	12,8 ± 0,44	N.D.	N.D.	3,11 ± 0,49	9,52 ± 0,07	N.D.	N.D.	2,74 ± 0,18

Continuação Tabela 21.

16	4,35	328,0	9,78 ± 0,75	N.D.	N.D.	4,10 ± 0,50	11,6 ± 0,18	N.D.	N.D.	3,79 ± 0,09
17	5,00	301,0	9,43 ± 0,36	N.D.	N.D.	N.D.	11,0 ± 0,13	N.D.	N.D.	<L.Q.
18	5,06	334,9	7,47 ± 0,85	N.D.	N.D.	4,09 ± 0,63	12,6 ± 0,07	N.D.	N.D.	2,67 ± 0,00
19	5,60	305,5	8,60 ± 0,58	N.D.	N.D.	3,77 ± 0,24	11,7 ± 0,12	N.D.	N.D.	4,08 ± 0,13
20	4,50	307,6	6,13 ± 1,14	N.D.	N.D.	3,61 ± 1,01	11,2 ± 0,11	N.D.	N.D.	2,23 ± 0,20
21	4,65	280,8	6,06 ± 0,26	N.D.	N.D.	<L.Q.	5,68 ± 0,13	N.D.	N.D.	2,56 ± 0,12
22	4,80	266,4	4,66 ± 0,45	N.D.	N.D.	<L.Q.	5,76 ± 0,07	N.D.	N.D.	2,35 ± 0,09
23	5,80	292,2	13,8 ± 0,46	N.D.	N.D.	4,51 ± 0,79	9,38 ± 0,27	N.D.	N.D.	2,54 ± 0,00
24	6,51	295,3	6,62 ± 0,22	N.D.	N.D.	N.D.	4,35 ± 0,30	N.D.	N.D.	<L.Q.
25	5,11	280,3	5,32 ± 0,56	N.D.	N.D.	<L.Q.	5,43 ± 0,01	N.D.	N.D.	2,00 ± 0,13
26	7,63	246,6	7,50 ± 0,32	N.D.	N.D.	4,49 ± 0,11	14,1 ± 0,06	N.D.	N.D.	3,67 ± 0,13
27	5,68	293,2	6,45 ± 0,79	N.D.	N.D.	<L.Q.	4,56 ± 0,00	N.D.	N.D.	2,67 ± 0,18
28	5,74	298,3	12,4 ± 0,57	N.D.	N.D.	<L.Q.	7,42 ± 0,04	N.D.	N.D.	1,23 ± 0,13
29	6,07	326,9	10,7 ± 0,31	N.D.	N.D.	5,62 ± 0,23	12,6 ± 0,07	N.D.	N.D.	5,03 ± 0,07
30	6,05	296,1	10,3 ± 0,22	N.D.	N.D.	<L.Q.	5,58 ± 0,09	N.D.	N.D.	1,68 ± 0,02
31	5,91	275,4	5,55 ± 0,89	N.D.	N.D.	<L.Q.	5,06 ± 0,19	N.D.	N.D.	2,13 ± 0,07
32	5,44	316,9	10,5 ± 0,24	N.D.	N.D.	3,99 ± 0,98	11,4 ± 0,07	N.D.	N.D.	2,68 ± 0,14
33	6,06	265,5	4,68 ± 0,78	N.D.	N.D.	3,44 ± 0,87	5,65 ± 0,00	N.D.	N.D.	3,08 ± 0,13

Continuação Tabela 21.

34	5,20	299,6	6,02 ± 0,67	N.D.	N.D.	3,28 ± 0,29	10,7 ± 0,26	N.D.	N.D.	2,01 ± 0,02
35	5,40	315,6	9,40 ± 0,49	N.D.	N.D.	<L.Q.	11,3 ± 0,07	N.D.	N.D.	1,44 ± 0,09
36	5,28	295,9	6,77 ± 0,59	N.D.	N.D.	3,18 ± 0,41	7,17 ± 0,16	N.D.	N.D.	3,85 ± 0,13
37	5,56	301,2	7,51 ± 0,52	N.D.	N.D.	5,96 ± 1,05	7,69 ± 0,13	N.D.	N.D.	1,72 ± 0,18
38	5,61	280,4	5,68 ± 0,81	N.D.	N.D.	<L.Q.	5,14 ± 0,14	N.D.	N.D.	<L.Q.
39	5,88	260,8	<L.Q.	N.D.	N.D.	N.D.	3,40 ± 0,09	N.D.	N.D.	<L.Q.
40	5,38	255,8	3,93 ± 1,09	N.D.	N.D.	N.D.	4,54 ± 0,14	N.D.	N.D.	1,20 ± 0,07
41	5,86	260,6	4,38 ± 0,56	N.D.	N.D.	N.D.	5,67 ± 0,00	N.D.	N.D.	1,33 ± 0,12
42	5,48	287,5	6,19 ± 0,93	N.D.	N.D.	4,53 ± 0,54	4,35 ± 0,15	N.D.	N.D.	3,77 ± 0,13
43	5,72	270,9	4,73 ± 0,78	N.D.	N.D.	N.D.	6,14 ± 0,27	N.D.	N.D.	N.D.
44	5,52	271,6	4,91 ± 0,69	N.D.	N.D.	N.D.	6,75 ± 0,04	N.D.	N.D.	N.D.
45	5,31	294,9	6,41 ± 0,97	N.D.	N.D.	3,38 ± 0,15	4,66 ± 0,14	N.D.	N.D.	3,49 ± 0,09
46	6,66	244,9	<L.Q.	N.D.	N.D.	N.D.	2,71 ± 0,23	N.D.	N.D.	<L.Q.
47	6,54	251,8	<L.Q.	N.D.	N.D.	N.D.	3,09 ± 0,16	N.D.	N.D.	N.D.
48	5,97	245,0	<L.Q.	N.D.	N.D.	N.D.	3,34 ± 0,15	N.D.	N.D.	N.D.
49	6,64	243,7	<L.Q.	N.D.	N.D.	N.D.	2,74 ± 0,18	N.D.	N.D.	N.D.
50	5,65	262,9	4,98 ± 0,97	N.D.	N.D.	6,17 ± 0,92	3,33 ± 0,30	N.D.	N.D.	5,74 ± 0,00
51	5,74	243,7	<L.Q.	N.D.	N.D.	N.D.	2,52 ± 0,26	N.D.	N.D.	N.D.

Continuação Tabela 21.

52	5,45	237,0	5,33 ± 0,84	N.D.	N.D.	<L.Q.	5,83 ± 0,32	N.D.	N.D.	1,56 ± 0,12
53	5,15	230,0	4,50 ± 0,56	N.D.	N.D.	5,21 ± 0,53	4,71 ± 0,17	N.D.	N.D.	3,62 ± 0,13
54	5,79	218,3	<L.Q.	N.D.	N.D.	N.D.	2,13 ± 0,14	N.D.	N.D.	<L.Q.
55	6,19	238,9	<L.Q.	N.D.	N.D.	N.D.	2,44 ± 0,13	N.D.	N.D.	<L.Q.
56	5,85	235,0	4,01 ± 1,30	N.D.	N.D.	<L.Q.	3,10 ± 0,29	N.D.	N.D.	1,28 ± 0,09
57	6,13	240,8	<L.Q.	N.D.	N.D.	<L.Q.	2,18 ± 0,11	N.D.	N.D.	N.D.
58	4,91	306,6	10,9 ± 0,31	N.D.	N.D.	3,55 ± 0,44	10,2 ± 0,07	N.D.	N.D.	5,01 ± 0,04
59	5,35	236,6	<L.Q.	N.D.	N.D.	3,46 ± 0,69	2,29 ± 0,21	N.D.	N.D.	2,11 ± 0,06
60	6,71	256,5	4,30 ± 0,77	N.D.	N.D.	<L.Q.	5,97 ± 0,14	N.D.	N.D.	2,08 ± 0,08
61	6,96	270,0	4,63 ± 0,99	N.D.	N.D.	4,47 ± 0,14	2,13 ± 0,25	N.D.	N.D.	3,39 ± 0,13
62	5,60	267,3	<L.Q.	N.D.	N.D.	N.D.	3,04 ± 0,31	N.D.	N.D.	1,33 ± 0,18
63	5,92	251,5	<L.Q.	N.D.	N.D.	<L.Q.	3,27 ± 0,13	N.D.	N.D.	1,56 ± 0,08
64	6,45	237,9	<L.Q.	N.D.	N.D.	3,40 ± 0,73	2,30 ± 0,34	N.D.	N.D.	2,15 ± 0,13

Uma vez obtidos os valores de concentração por PSA e GFAAS foram realizados, para Zn e Cu, alguns testes para avaliar a normalidade do grupo de dados e a relação de dependência ou independência dos mesmos. Por razões óbvias, tais testes não foram realizados para Cd e Pb, visto que os mesmos não foram detectados em nenhuma amostra de água de chuva.

Foi observado tanto para o Zn quanto para o Cu um pequeno desvio da normalidade para os dois grupos de dados, sendo obtidos valores de $W_{\text{calc,Zn}}$ iguais a 0,907 para GFAAS e 0,872 para PSA ($W_{\text{tab}}=0,947$, $\alpha=0,05$) e $W_{\text{calc,Cu}}$ igual a 0,916 para GFAAS e 0,849 para PSA ($W_{\text{tab}} = 0,916$, $\alpha = 0,05$).

Como a coleta das amostras foi realizada de forma aleatória, levando-se em conta o caráter espacial e temporal, os testes estatísticos adotados levaram em consideração uma distribuição aleatória das mesmas. Dessa forma, testes t-student pareados foram realizados para a avaliação da exatidão do método proposto com o por GFAAS.

Os testes t-student mostraram que os métodos não se mostraram significativamente diferentes com $\alpha=0,05$, como podem ser observado pelos valores de $t_{\text{calculado}}$ (para Zn: $t_{\text{calculado}:0,05;50} = 0,296 < t_{\text{tabelado}:0,05;50} = 1,990$ e para Cu: $t_{\text{calculado}:0,05;24} = 1,916 < t_{\text{tabelado}:0,05;22} = 2,064$) Além disso, através da determinação de regressão linear contendo os dois métodos (Figuras 28 e 29) é possível observar uma possível correlação entre os métodos utilizados.

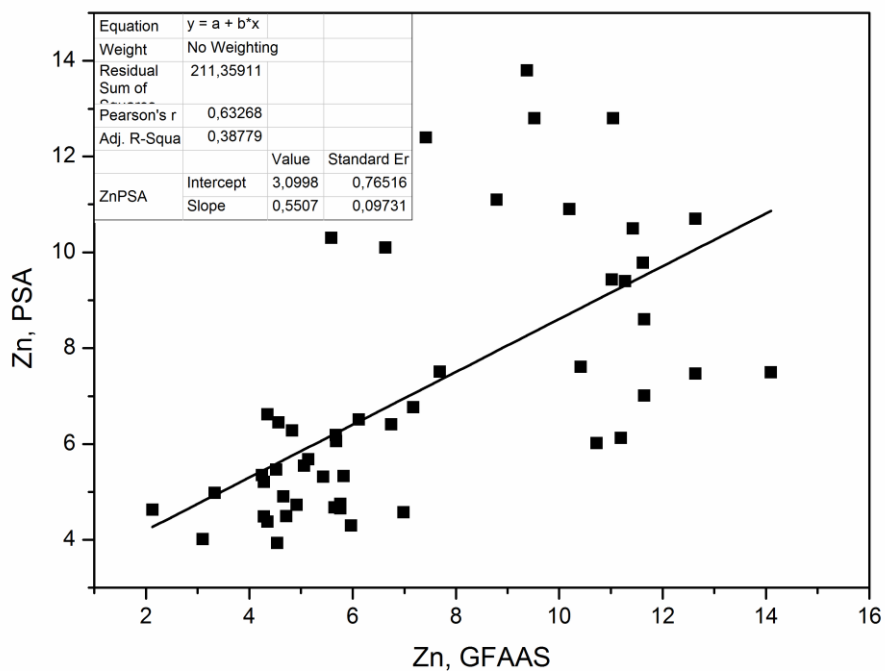


Figura 30: Regressão linear para os valores de [Zn] $\mu\text{g L}^{-1}$ obtidos por PSA e GFAAS.

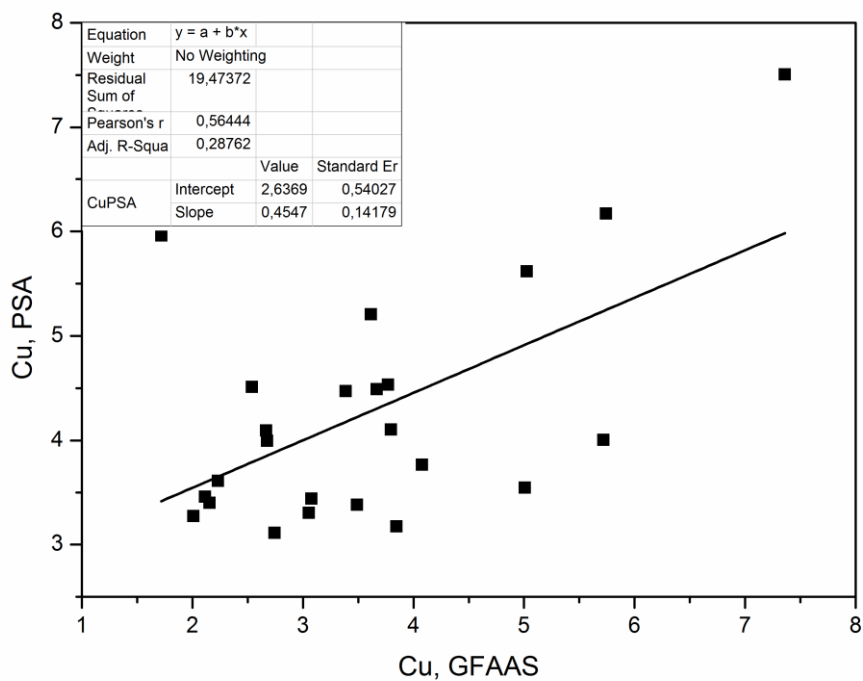


Figura 31: Regressão linear para os valores de [Cu] $\mu\text{g L}^{-1}$ obtidos por PSA e GFAAS.

4.11. AVALIAÇÃO DA RELAÇÃO ENTRE PH, E_H E AS CONCENTRAÇÕES DOS METAIS NAS AMOSTRAS DE ÁGUA DE CHUVA

A disponibilidade de metais traço nas amostras de água de chuva está diretamente relacionada com o valor do pH e do potencial redox, como pode ser observado pelos valores obtidos para a correlação destes fatores, apresentados na Tabela 22.

Tabela 22: Coeficiente de correlação (R²) obtido das correlações entre a concentração dos metais, pH e potencial redox

	[Zn] (µg L ⁻¹)	[Cu] (µg L ⁻¹)	E _h	pH
[Zn] (µg L ⁻¹)	1			
[Cu] (µg L ⁻¹)	-0,147	1		
E _h	0,901	0,197	1	
pH*	-0,549	-0,217	-0,558	1

* para a realização da correlação entre os valores dos metais encontrados e o pH da solução, as concentrações dos metais foram normalizadas a fim de se possibilitar a avaliação de uma correlação linear.

** Os valores de [Pb] e [Cd] não estão inclusos por não terem apresentado valores significativos para as determinações realizadas.

***Significância da correlação com $\alpha = 0,05$ (teste bicaudal).

Através de uma avaliação dos valores de R² obtidos das correlações entre as concentração de metais encontrados e os valores de pH e E_h, foi possível observar uma tendência de incremento da quantidade de metais dissolvidos nas amostras de água de chuva com o aumento do E_h (R² positivo) e decréscimo do pH (R² negativo), visto que ambos estão diretamente relacionados a solubilidade dos metais.

A Figura 32 mostra a relação entre as concentrações dos metais encontrados e o índice pluviométrico mensal das amostras para uma mesma região, ao longo do período de determinação.

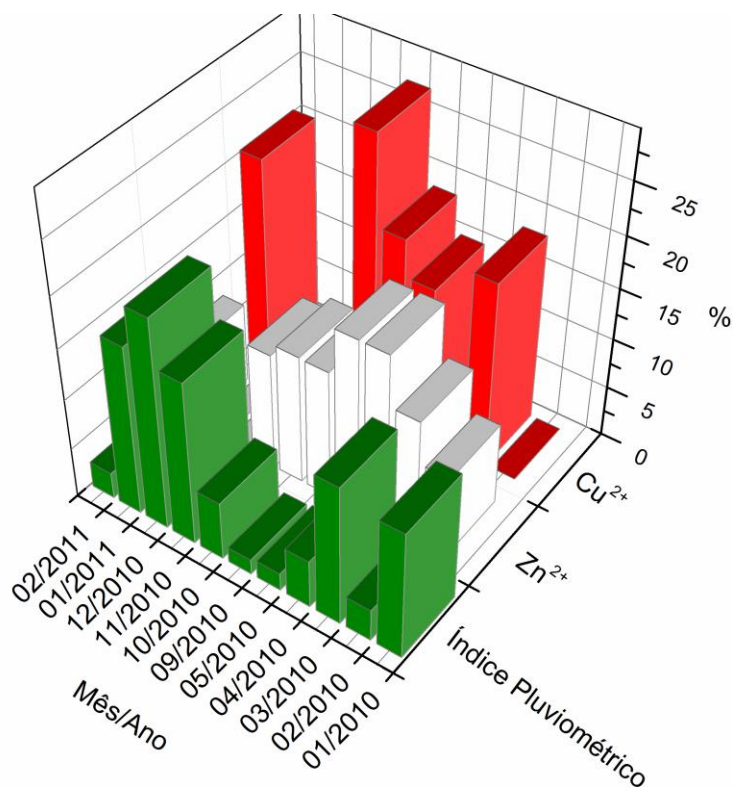


Figura 32: Variação da $[Zn^{2+}]$ e $[Cu^{2+}]$ em função da média de chuva mensal em amostras de água de chuva de uma mesma região da cidade de Juiz de Fora-MG (Bairro Aeroporto).

É possível observar uma tendência de aumento das concentrações de Zn e Cu em meses subsequentes a períodos de menor intensidade de chuva, o que é caracterizado por uma maior concentração de materiais particulados na atmosfera, devido a menor lixiviação dos mesmos nos meses anteriores.

Além disso, foi construído um dendograma com o intuito de avaliar a similaridade das áreas estudadas com relação as concentrações dos metais estudados (Figura 33).

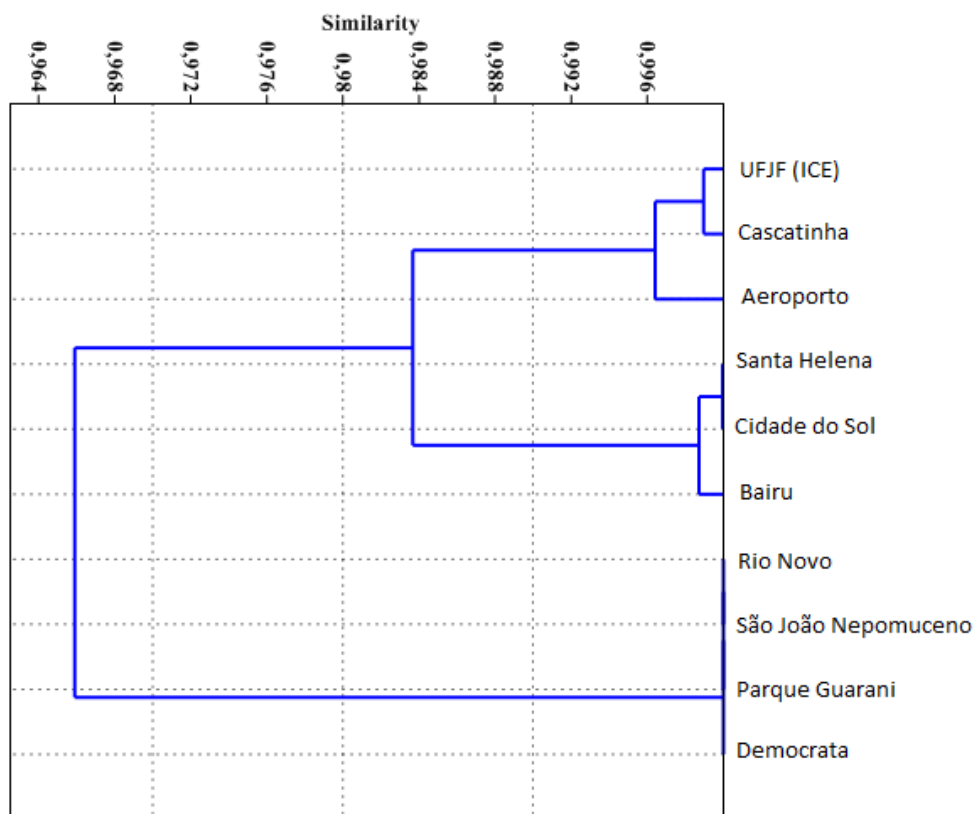


Figura 33: Dendrograma para a comparação entre as diferentes áreas estudadas com relação às concentrações de Zn e Cu encontradas.

Pela determinação da Figura 33, foi observado que centros menos urbanizados como as cidades de São João Nepomuceno-MG e Rio Novo-MG apresentam uma menor concentração dos metais e, estas regiões, apresentam uma maior similaridade com áreas menos urbanizadas da região de Juiz de Fora como Parque Guarani e Democrata.

Já as áreas onde a concentração de metais encontrada foi maior podem ser distintas duas áreas: a de regiões como UFJF (ICE), Cascatinha e Aeroporto e a de regiões como Santa Helena, Cidade do Sol e Bairu. Essas duas regiões podem ser caracterizadas por serem regiões de grande urbanização e com uma grande atividade antropogênica.

4.12. AVALIAÇÃO DA CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA DE CHUVA DE JUIZ DE FORA–MG COM ZN, CD, PB E CU

À partir dos valores encontrados para os metais analisados e por comparação com os valores estabelecidos pela Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde, em seu artigo 37 e 39, a água de chuva da região de Juiz de Fora–MG pode ser considerada como uma fonte de água potável, frente a estes parâmetros, como pode ser observado na Tabela 23.

Tabela 23: Comparação entre os valores encontrados e os permitidos na legislação brasileira para os metais avaliados

	Valor encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Valor estipulado ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Zn	7,09 ($\pm 2,68$)	5000
Cd	N.D.	5
Pb	N.D.	10
Cu	4,26 ($\pm 1,12$)	2000

Existem poucos estudos sobre a avaliação de metais traço em águas de chuva na literatura, porém, apesar disso, foi possível comparar os resultados obtidos neste trabalho com outras regiões, como pode ser observado nas Figuras 34 a 37.

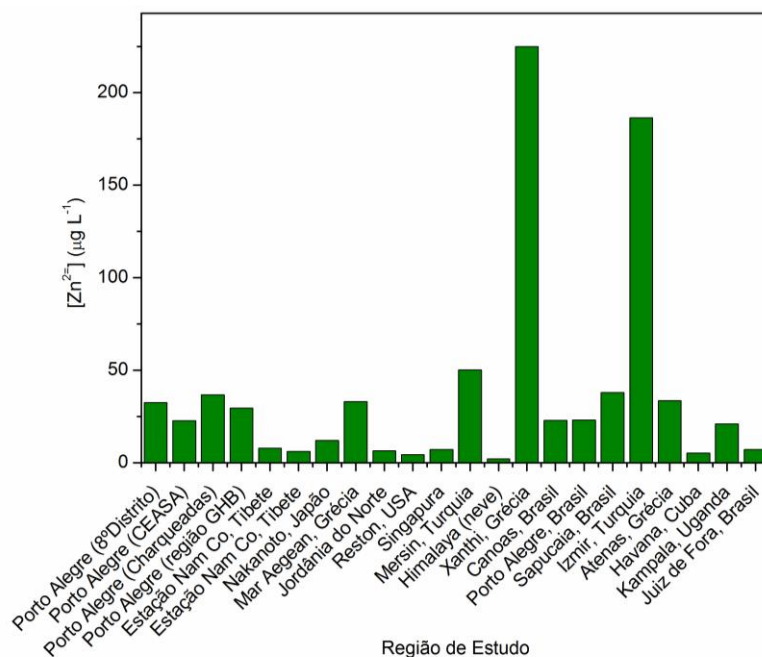


Figura 34: Comparação entre valores da concentração média ($\mu\text{g L}^{-1}$) de Zn em águas de chuva de Juiz de Fora (presente estudo) e outras cidades [73-87].

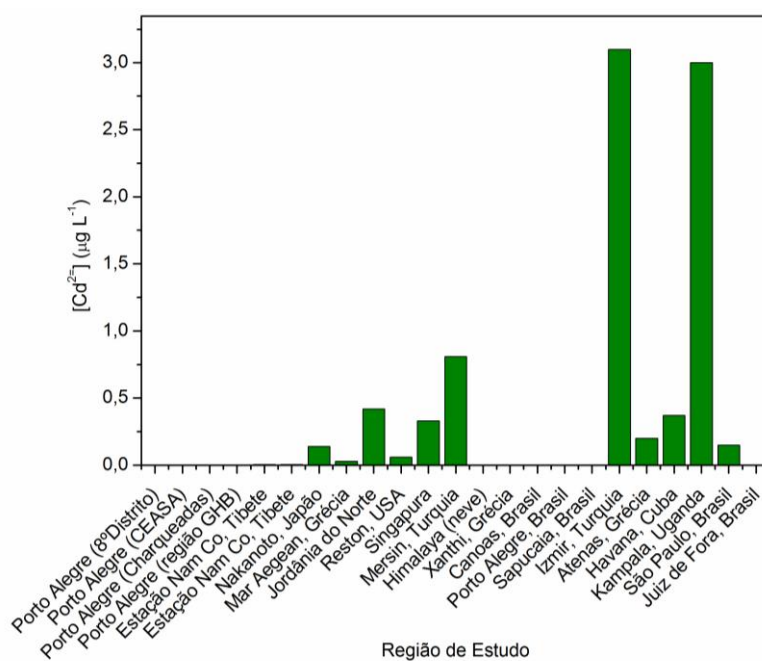


Figura 35: Comparação entre valores da concentração média ($\mu\text{g L}^{-1}$) de Cd em águas de chuva de Juiz de Fora (presente estudo) e outras cidades [73-88].

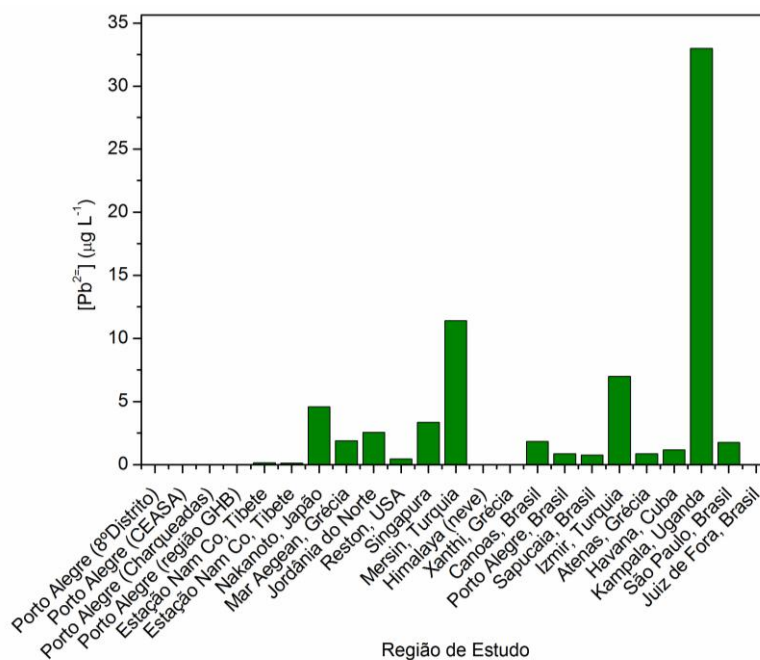


Figura 36: Comparação entre valores da concentração média ($\mu\text{g L}^{-1}$) de Pb em águas de chuva de Juiz de Fora (presente estudo) e outras cidades [73-88].

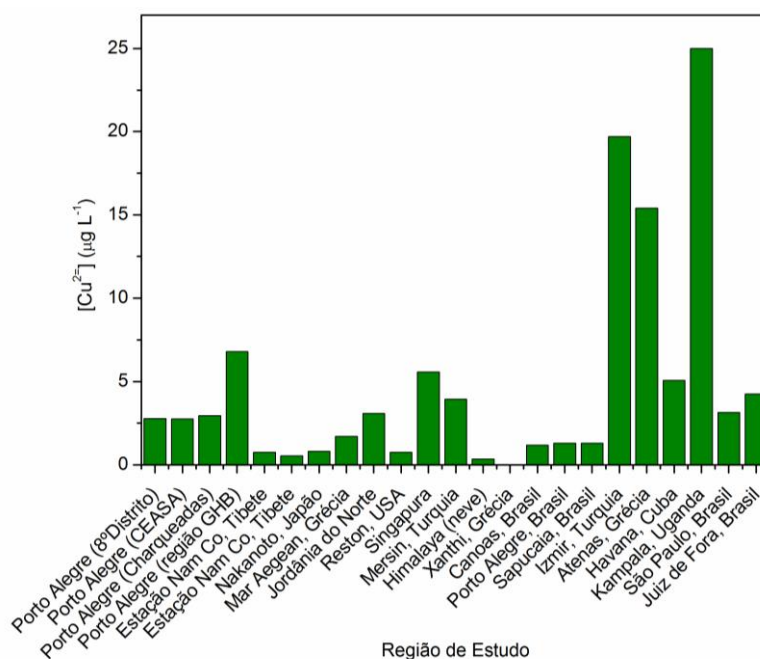


Figura 37: Comparação entre valores da concentração média ($\mu\text{g L}^{-1}$) de Cu em águas de chuva de Juiz de Fora (presente estudo) e outras cidades [73-88].

Nesta avaliação, foi constatado que, com relação ao Zn, a região de Juiz de Fora–MG apresentou um valor médio menor do que o de algumas regiões como Porto Alegre (Brasil) [73,74], Xanthi [75] e Atenas [76] (Grécia) e Mersin [77] e Izmir [78] (Turquia) e um valor

semelhante ao de regiões como Havana [79] (Cuba), Singapura [80] (Singapura) e Reston [81] (EUA).

Com relação ao Cu, pode ser observado que a região de Juiz de Fora–MG apresentou um valor ligeiramente superior ao de regiões mais industrializadas como São Paulo (Brasil) [88], o que pode ser explicado pelo grande número de indústrias de metalurgia presentes na região. Mesmo com isso, os valores encontrados para esse metal se encontram dentro de uma faixa média com relação a outras regiões já estudadas.

Por fim, para o Pb e o Cd, pode ser observado que o nível de contaminação da água de chuva, em diferentes regiões do mundo, é relativamente baixo, inclusive em regiões bastante industrializadas e com alta frota veicular.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

5.1. CONCLUSÕES

Por meio deste trabalho foi possível desenvolver uma metodologia analítica eficaz para a determinação de Zn, Cd, Pb e Cu, em amostras de água de chuva por PSA utilizando um eletrodo de MFE modificado *ex situ*. A possível interferência proveniente da presença de matéria orgânica fez com que o método por PSA se mostrasse o mais eficaz para as determinações. Além disso, a utilização do $O_{2,dissolvido}$ da própria amostra como agente oxidante, acabou se tornando um grande atrativo para a realização das determinações por PSA visto que, para determinações por métodos voltamétricos (como ASV), a remoção do $O_{2,dissolvido}$ é considerada uma etapa primordial para o prosseguimento de determinações a nível de traços.

As condições químicas e eletroquímicas estudadas mostraram uma boa relação com o sinal analítico. Infelizmente, a determinação de forma simultânea dos metais estudados e a modificação do eletrodo de forma *in situ* não foram possíveis nas condições estudadas. A aplicação de potenciais mais catódicos ($-1,00V$), dentro dos níveis estudados, se mostrou mais eficaz para as determinações de Cu, Pb e Cd, enquanto que, para o Zn, a aplicação de potenciais extremamente catódicos ($-1,70 V$) originou uma grande taxa de evolução de H_2 na superfície do eletrodo, proveniente da redução H^+/H_2 , sendo necessária a aplicação de potenciais catódicos mais moderados ($-1,40 V$). Já com relação ao tempo de deposição, todas as determinações se mostraram mais sensíveis para maiores tempos de deposição, porém foi necessária uma adequação deste parâmetro (300 s) visando a obtenção de uma maior frequência analítica.

O método desenvolvido se mostrou linear na faixa de 0,00 (branco) a $65,4 \mu g L^{-1}$, para o Zn, na faixa de 0,00 (branco) a $20,0 \mu g L^{-1}$, para Cd, na faixa de 0,00 (branco) a $20,0 \mu g L^{-1}$, para Pb, e na faixa de 0,00 (branco) a $50,0 \mu g L^{-1}$, para Cu. Os limites de detecção e quantificação foram de 1,26 e $3,83 \mu g L^{-1}$ para Zn, 0,38 e $1,26 \mu g L^{-1}$ para Cd, 0,41 e $1,36 \mu g$

L^{-1} para Pb e 0,96 e 3,20 $\mu g L^{-1}$ para Cu, respectivamente. Os valores de recuperação obtidos variaram entre 86 e 113%.

Mediante os resultados obtidos, foi possível averiguar a água de chuva da região de estudo quanto ao seu grau de contaminação com relação aos metais estudados, sendo encontrados valores entre 3,93 e 13,8 $\mu g L^{-1}$ de Zn, 3,11 e 7,51 $\mu g L^{-1}$ de Cu, e nenhuma concentração significativa foi observada para Pb e Cd. As amostras de água de chuva também foram analisadas por espectroscopia de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS), como método de referência (recomendado pela Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [38]), demonstrando uma boa correlação entre os resultados.

Comparando os valores encontrados com os estipulados na Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde, em seu artigo 37 e 39, podem ser observados que os teores de metais encontrados nas águas de chuva estão abaixo dos permitidos pela mesma, o que caracteriza as águas de chuva como potáveis frente a estes parâmetros. Além disso, através de uma comparação dos valores encontrados para este e outros trabalho, foi possível avaliar a área dentro de uma faixa normal de contaminação.

Por fim, o método proposto se mostrou vantajoso visto que a técnica por PSA apresenta um baixíssimo custo e ainda possibilita a realização de determinações em campo, apesar de ter apresentado uma precisão um pouco menor e um maior tempo de determinação do que o método por GFAAS.

5.2. PERSPECTIVAS FUTURAS

As técnicas eletroanalíticas vêm ganhando cada vez mais projeção no cenário mundial, principalmente devido a seu baixo custo de determinação e fácil operação. Frente a isso, o método descrito neste trabalho serve como base para a possibilidade de aplicação da técnica para avaliação de Zn, Cd, Pb e Cu em diversos outros tipos de matrizes.

Uma das grandes desvantagens do método desenvolvido é a aplicação de soluções de Hg para a formação do MFE. Visto que a comunidade científica vem cada vez mais se

propondo a desenvolver métodos menos agressivos ao meio ambiente, uma possibilidade de estudo seria a avaliação de diferentes tipos de eletrodos para a determinação de metais. Nesse contexto, uma possibilidade que vem ganhando grande destaque nos últimos anos é a aplicação de eletrodos de diamante dopados com boro que, assim como o eletrodo de MFE, possui uma grande janela de potencial, permitindo a aplicação de elevados potenciais catódicos e, logo, possibilitando a determinação de metais.

Ainda em cima de alternativas do método descrito, a incorporação de microeletrodos ao sistema permitiria a possibilidade de determinações sem a necessidade de nenhum tratamento prévio da amostra e, possivelmente, a obtenção de limites de detecção e quantificação inferiores aos obtidos para os macroeletrodos utilizados.

Por fim, com relação às amostras de água de chuva, o estudo realizado permitiu fazer uma avaliação da potabilidade da mesma com relação aos metais analisados. Dessa forma, foi possível traçar um prognóstico da mesma que, com mais uma série outros dados (estipulados na Portaria nº2914 do Ministério da Saúde), permitiria a utilização da água de chuva como uma possível fonte alternativa de água potável.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SPIRO, T G e STIGLIANI, W M. **Química Ambiental**. 2ª Edição. São Paulo : Pearson Prentice Hall, 2008.
2. U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **The Water Cycle, Portuguese**. Disponível em: <http://ga.water.usgs.gov/edu/watercycle.html>. Acesso em: 28 de Junho de 2011.
3. GROSS, A, KAPLAN, D e BAKER, K. Removal of chemical and microbiological contaminants from domestic greywater using recycled vertical flow bioreactor (RVFB). **Ecological Engineering**. 2007, Vol. 31, 2, pp. 107-114.
4. LEKOUCH, I, et al. Dew, fog, and rain as supplementary sources of water in south-western Morocco. **Energy**. 2011, Vol. 36, pp. 2257-2265.
5. GUZ, K. Sustainability: Condensate Water Recovery. **ASHRAE Journal**. 2005, Vol. 47, 6, pp. 54-56.
6. BIRNHACK, L e LAHAV, O. A new post-treatment process for attaining Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻ and alkalinity criteria in desalinated water. **Water Research**. 2007, Vol. 41, pp. 3989-3997.
7. GHISI, E, MONTIBELLER, A e SCHMIDT, R W. Potencial for potable water savings by using rainwater: An analysis over 62 cities in southern Brazil. **Building and Environment**. 2006, Vol. 41, pp. 204-210.
8. COOMBES, P J, ARGUE, J R e KUCZERA, G. Figtree place: a case study in water sensitive urban development (WSUD). **Urban Water**. 1999, Vol. 1, pp. 335-343.
9. FEWKES, A. The use of rainwater for WC flushing: the field testing of a collection system. **Building and Environment**. 1999, Vol. 34, pp. 765-772.

10. APPAN, A. A dual-mode system for harnessing roofwater for non-potable uses. **Urban Water**. 2000, Vol. 1, pp. 317-321.
11. HANDIA, L, TEMBO, J M e MWIINDWA, C. Potencial of rainwater harvesting in urban Zambia. **Physics and Chemistry of the Earth**. 2003, Vol. 28, pp. 893-896.
12. LI, X e GONG, J. Compacted microcatchments with local earth materials for rainwater harvesting in the semiarid regions of China. **Journal of Hydrology**. 2002, Vol. 57, pp. 134-144.
13. GROEMPLING, A H J, OSTAPCZUK, P e EMONS, H. Wet deposition in Germany: long-term trends and the contribution of heavy metals. **Chemosphere**. 1997, Vol. 34, pp. 2227-2236.
14. GODISH, T. **Air Quality**. 3ª Edição. Boca Raton : Lewis Publishres, 1997.
15. SEINFELD, J H e PANDIS, S N. **Atmospheric Chemistry and Physics from Air Pollution to Climate Change**. 2ª Edição. Nova Iorque : John Willey & Sons, 1998.
16. BAIRD, C. **Química Ambiental**. 4ª Edição. São Paulo : Bookman, 2002.
17. ALLOWAY, B J e AYRES, D C. **Chemical Principles of Environmental Pollution**. 2ª Edição. Londres : Chapman & Hall, 1997.
18. HAAG, H P. **Chuvas Ácidas**. Campinas : Fundação Cargill, 1985.
19. COWLING, E. Acid precipitation in historical perspective. **Environ. Sci. Technol**. 1982, Vol. 16, 2, pp. 110A-123A.
20. DERÍSIO, J C. **Introdução ao controle de poluição ambiental**. 2ª Edição. São Paulo : Signus Editora, 2000.
21. MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria n.º 2914, de 12 de dezembro de 2011**: Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Disponível em: http://www.comitepcj.sp.gov.br/download/Portaria_MS_2914-11.pdf. Acesso em: 10 de Janeiro de 2012.

22. MORSELLI, L, et al. Heavy metals monitoring at a Mediterranean natural ecosystem of Central Italy. Trends in different environmental matrixes. **Environmental International**. 2004, Vol. 30, pp. 173-181.
23. HOWARD, C R, BRUNETTE, R e GÜRLEYÜK, H. Determination of Arsenic, selenium, and various trace metals in rain waters. **NADP 2004 Technical Committee Meeting and Scientific Symposium**. Disponível em:
<http://nadp.sws.uiuc.edu/lib/proceedings/NADPpro2004.pdf>. Acesso em: 15 de Julho de 2011.
24. SALOMONS, W, FORSTNER, U e MADER, P. **Heavy metals: problems and solutions**. 1ª Edição. Nova Iorque : Springer-Verlag, 1995.
25. ALBERT, L A. **Curso básico à toxicologia ambiental**. Cidade do México : Ed. Limusa S.A, 1988.
26. CHUTTANI, H K, GUPTA, P S e GULATI, S. Acute copper sulfate poisoning. **Am. J. Med.** 1965, Vol. 39, pp. 849-854.
27. BULL, P C, et al. The Wilson disease gene is a putative copper transporting P-type ATPase similar to the Menkes gene. **Nat Genet**. 1993, Vol. 5, pp. 327-337.
28. SMITH, S E e LARSON, E J. Zinc toxicity in rats – Antagonist effects of copper and liver. **Journal of Biologycal Chemistry**. Disponível em:
<http://www.jbc.org/content/163/1/29.full.pdf>. Acesso em: 15 de Junho de 2010.
29. BELLINGER, D C, et al. Early sensory-motor development and prenatal exposure to lead. **Neurobehav. Toxicol. Teratol**. 1984, Vol. 6, pp. 387-402.
30. NARIN, I, et al. Determination of trace metal ions by AAS in natural water samples after preconcentration of pyrocatechol violet complexes on an activated carbon column. **Talanta**. 2000, Vol. 52, pp. 1041-1046.
31. HORVÁTH, Z S, et al. Determination of trace metals and speciation of chromium ions in atmospheric precipitation by ICP-AES and GFAAS. **Talanta**. 1994, Vol. 41, pp. 1165-1168.

32. YAMASAKI, S. Inductively coupled plasma mass spectrometry in environmental analysis. In: **Encyclopedia of Analytical Chemistry: Instrumentation and Applications**. Chichester : John Wiley & Sons Ltd., 2000, pp. 2672-2692.
33. HOUA, H, et al. Trace metals in bulk precipitation and throughfall in a suburban area of Japan. **Atmos. Environ.** 2005, Vol. 39, pp. 3583-3595.
34. LOCATELLI, C e TORSI, G. A New Voltammetric Method for the Simultaneous Monitoring of Heavy Metals in Sea Water, Sediments, Algae and Clams: Application to the Goro Bay Ecosystem. **Environmental Monitoring and Assessment**. 2002, Vol. 75, pp. 281-292.
35. KUNIHICO, Y, MASAYO, M e TSUTOMU, K. Determination of Cadmium by Adsorptive Stripping Voltammetry of a Cadmium-Calcein Blue Complex. **Anal. Sci.** 1995, Vol. 11, pp. 257-260.
36. ABOLLINO, O, et al. Determination of copper, cadmium, iron, manganese, nickel and zinc in Antarctic sea water. Comparison of electrochemical and spectroscopic procedures. **Anal. Chim. Acta.** 1995, Vol. 305, pp. 200-206.
37. WU, Q e BATLEY, G E. Determination of sub-nanomolar concentrations of lead in sea water by adsorptive stripping voltammetry with xylenol orange. **Anal. Chim. Acta.** 1995, Vol. 309, pp. 95-101.
38. STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20^a Edição. 1999.
39. BARKER, G C e JENKINS, I L. Square-wave polarography. **Analyst.** 1952, Vol. 77, pp. 685-696.
40. WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. 2^a Edição. Nova Iorque : John Wiley & Sons, 2000.
41. WANG, J, et al. Stripping analysis into 21st century: faster, smaller, cheaper, simpler and better. **Analytica Chimica Acta.** 1999, Vol. 385, pp. 429-435.

42. JAGNER, D e GRANALI, A. Potentiometric stripping analysis. **Analytica Chimica Acta**. 1976, Vol. 83, pp. 19-26.
43. KISSINGER, P T e HEINEMAN, W R. **Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry**. 2ª Edição. Nova Iorque : Marcel Dekker Inc., 1992.
44. FISCHER, E e van den BERG, C M G. Anodic stripping voltammetry of lead and cadmium using a mercury film electrode and thiocyanate. **Analytical Chimica Acta**. 1999, Vol. 385, pp. 273-280.
45. LABAR, Ch e LAMBERTS, L. Determination of metals in animal tissues by potentiometric stripping analysis without chemical destruction of organic matter. **Electrochimica Acta**. 1994, Vol. 39, 3, pp. 317-325.
46. NOBRE, A L da R e MAZO, L H. Análise potenciométrica de redissolução com ultramicroeletrodos: fundamentos e aplicações na determinação de metais traços. **Química Nova**. 1997, Vol. 20, 4, pp. 412-419.
47. WELZ, B e SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 1999.
48. CAL-PRIETO, M J, et al. Slurry Sampling for Direct Analysis of Solid Materials by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry (ETAAS), A literature review from 1990 to 2000. **Talanta**. 2002, Vol. 56, pp. 1-51.
49. L'VOV, B V. The analytical use of atomic absorption spectra. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**. 1961, Vol. 17, p. 761.
50. SKOOG, D A, HOLLER, F J e NIEMAN, T A. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª Edição. Porto Alegre/São Paulo : Artmed - Bookman, 2009.
51. LAJUNEN, L H J. **Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission**. s.l. : UK: The Royal Society of Chemistry, 1992.
52. VOLYNSKY, A B. Comparative Efficacy of Platinum Group Metal Modifiers in Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**. 2004, Vol. 59, 12, pp. 1799-1821.

53. FROES, R E S, WINDMÖLLER, C C e SILVA, J B B. Emprego Da Modificação Química Permanente para a Determinação de Metais em Matrizes Diversas Por Espectrometria De Absorção Atômica em Forno de Grafite. **Revista Analytica**. 2006, Vol. 23.
54. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005**: Requisitos gerais de competência de laboratorios de ensaios e calibração. Rio de Janeiro, 2005. 31p.
55. BARROS, C B. Validação de métodos analíticos. **Biológico**. 2002, Vol. 64, 2, pp. 175-177.
56. DEMING, S N, et al. **Chemometrics: A Textbook**. 3ª Edição. Nova Iorque : Elsevier, 1990.
57. BUTTON, S T. **Metodologia para planejamento experimental e análise de resultado**: Programa de Pós-Graduação de Engenharia Mecânica. Disponível em: <http://pessoal.utfpr.edu.br/lincolngusmao/arquivos/Planejamento%20Experimental.pdf>. Acesso em: 02 de Julho de 2011.
58. NETO, B B, SCARMINIO, I S e E, BRUNS R. **Como Fazer Experimentos**. 4ª Edição. Porto Alegre : Bookman, 2010.
59. FURLANETTO, S, et al. Designing experiments to optimise and validate the adsorptive stripping voltammetric determination of nimesulide. **Analytica Chimica Acta**. 2000, Vol. 413, pp. 229-239.
60. BEZERRA, M A, et al. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. **Talanta**. 2008, Vol. 76, 5, pp. 965-977.
61. MYERS, R H e MONTGOMERY, D C. **Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments**. 1ª Edição. Nova Iorque : John Wiley & Sons, 1995.
62. MONTGOMERY, D C. **Design and analysis of experiments**. 6ª Edição. Nova Iorque : John Wiley & Sons, 2004.

63. COPELAND, T R, OSTERYIUNG, R A e SKOGERBOE, R K. Elimination of copper-zinc intermetallic interferences in anodic stripping voltammetry. **Analytical Chemistry**. 1974, Vol. 46, 14, pp. 2093-2097.
64. PEDROTTI, J J, ANGNES, L e GUTZ, I G R. Miniaturized reference electrodes with microporous polymer junctions. **Electroanalysis**. 1996, Vol. 8, pp. 673-676.
65. PREFEITURA DE JUIZ DE FORA. **Bem vindo a cidade de Juiz de Fora**. Disponível em: <http://www.pjf.mg.gov.br>. Acesso em: 20 de Maio de 2010.
66. INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Resultado do CENSO 2010**. Disponível em: http://www.censo2010.ibge.gov.br/resultados_do_censo2010.php. Acesso em: 02 de Julho de 2011.
67. SIMGE/IGAM, MCT/INPE, ANA e PROCLIMA. **Base dados meteorológicos, hidrológicos e pluviométricos diários, referentes às redes de observação telemétrica do SIMGE/IGAM, MCT/INPE, ANA e Proclima**. Disponível em: <http://ricardonun.dominiotemporario.com/simge/index.html>. Acesso em: 28 de Maio de 2010.
68. CAMPOS, M L A M, BENDO, A e VIEL, F C. Métodos de baixo custo para purificação de reagentes e controle da contaminação para a determinação de metais traços em águas naturais. **Química Nova**. 2002, Vol. 25, 5, pp. 808-813.
69. SAEI-DEHKORDI, S S e FALLAH, A A. Determination of copper, lead, cadmium and zinc content in commercially valuable fish species from the Persian Gulf using derivative potentiometric stripping analysis. **Microchemical Journal**. 2011, Vol. 98, 1, pp. 156-162.
70. NOLAN, M A e KOUNAVES, S M. The Source of the Anomalous Cathodic Peak During ASV with *In Situ* Mercury Film Formation in Chloride Solutions. **Electroanalysis**. 2000, Vol. 12, 2, pp. 96-99.
71. MUNOZ, R A A, et al. Ultrasound-Assisted Treatment of Coconut Water Samples for Potentiometric Stripping Determination of Zinc. **Journal of Brazilian Chemical Society**. 2007, Vol. 18, 2, pp. 410-415.

72. MUNOZ, R A A, et al. Potentiometric Stripping Analysis for Simultaneous Determination of Copper and Lead in Lubricating Oils After Total Digestion in a Focused Microwave-Assisted Oven. **Microchim Acta**. 2005, Vol. 149, pp. 199–204.
73. MIGLIAVACCA, D M, et al. Characterization of wet precipitation by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) in the metropolitan area of Porto Alegre, Brazil. **Journal of Hazardous Materials**. 2009, Vol. 171, pp. 230-240.
74. MIGLIAVACCA, D M, et al. Atmospheric precipitation and chemical composition of an urban site, Guaíba hydrographic basin, Brazil. **Atmospheric Environment**. 2005, Vol. 39, pp. 1829-1844.
75. MELIDIS, P, et al. Characterization of rain and roof drainage water quality in Xanthi, Greece. **Environmental Monitoring and Assessment**. 2007, Vol. 127, pp. 15-27.
76. KANELLOPOULOU, E A. , Determination of heavy metals in wet deposition of Athens. **Global Nest: the International Journal**. 2001, Vol. 3, 1, pp. 45-50.
77. ÖZSOY, T e ÖRNEKTEKIN, S. Trace elements in urban and suburban rainfall, Mersin, Northeastern Mediterranean. **Atmospheric Research**. 2009, Vol. 94, pp. 203-219.
78. MUEZZINOGLU, A e CIZMECIOGLU, S C. Deposition of heavy metals in a Mediterranean climate area. **Atmospheric Research**. 2006, Vol. 81, pp. 1-16.
79. ALVAREZ, A M, ALVAREZ, J R E e ALVAREZ, R P. Heavy metal analysis of rainwaters: A comparison of TXRF and ASV analytical capabilities. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. 2007, Vol. 273, 2, pp. 427-433.
80. HU, G -P e BALASUBRAMANIAN, R. Wet deposition of trace metals in Singapore. **Water Air Soil Pollution**. 2003, Vol. 144, pp. 285-300.
81. CONKO, K M, RICE, K C e KENNEDY, M M. Atmospheric wet deposition of trace elements to a suburban environment, Reston, Virginia, USA. **Atmospheric Environment**. 2004, Vol. 38, pp. 4025-4033.
82. CONG, Z, et al. Atmospheric wet deposition of trace elements to central Tibetan Plateau. **Applied Geochemistry**. 2010, Vol. 25, pp. 1415-1421.

83. SAKATA, M e ASAKURA, K. Factors contributing to seasonal variations in wet deposition fluxes of trace elements at sites along Japan Sea coast. **Atmospheric Environment**. 2009, Vol. 43, pp. 3867-3875.
84. KOULOUSARIS, M, ALOUPI, M e ANGELIDIS, M O. Total Metal Concentrations in Atmospheric Precipitation from the Northern Aegean Sea. **Water Air Soil Pollution**. 2009, Vol. 201, pp. 389-403.
85. AL-MOMANI, I F. Trace elements in atmospheric precipitation at Northern Jordan measured by ICP-MS: acidity and possible sources. **Atmospheric Environment**. 2003, Vol. 37, pp. 4507-4515.
86. AL-KHASHMAN, O A. Chemical characteristics of rainwater collected at a western site of Jordan. **Atmospheric Research**. 2009, Vol. 91, pp. 53-61.
87. SEKABIRA, K, et al. Heavy metal assessment and water quality values in urban stream and rain water. **International journal of Environmental Science and Technology**. 2010, Vol. 7, 4, pp. 759-770.
88. FONTENELE, A P G, PEDROTTI, J J e FORNARO, A. Avaliação de metais traços e íons majoritários em águas de chuva na cidade de São Paulo. **Química Nova**. 2009, Vol. 32, 4, pp. 839-844.