



UNIVERSIDADE DE ÉVORA
ESCOLA DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Mapeamento do teor de chumbo em
aquíferos da Mina de Neves Corvo
por técnicas voltamétricas**

Sara Margarida Daniel

Orientação: Professor Doutor Jorge Ginja
Teixeira

Mestrado em Análises Químicas Ambientais

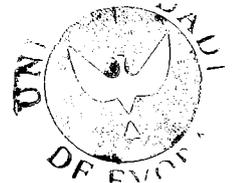
Dissertação de Mestrado

Évora, 2013



UNIVERSIDADE DE ÉVORA
ESCOLA DE CIENCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUIMICA

**Mapeamento do teor de chumbo em
aquíferos da Mina de Neves Corvo
por técnicas voltamétricas**



196579

Sara Margarida Daniel

Orientação: Professor Doutor Jorge Ginja
Teixeira

Mestrado em Análises Químicas Ambientais

Dissertação de Mestrado

Évora, 2013

Relatório de dissertação realizado sob a orientação do
Professor Doutor Jorge Manuel Ginja Teixeira,
apresentado na Universidade de Évora para a obtenção
do grau de mestre em Análises Químicas Ambientais

Agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer a todo o corpo docente da Universidade de Évora, em especial ao meu orientador, por quem tenho enorme estima, Prof. Doutor Jorge Manuel Ginja Teixeira, por me ter aceitado como orientanda pelo apoio, ajuda e disponibilidade em me esclarecer todas as dúvidas.

Um agradecimento especial ao Eng^a Henrique Alvarez Gama por todo o apoio, disponibilidade, informação dispensada de extrema importância para a dissertação e ajuda na orientação de diversos pontos do trabalho laboratorial. Também ao técnico Jorge Vilhena por toda a sua disponibilidade em me acompanhar na recolha das amostras e no esclarecimento de algumas dúvidas no local de amostragem. Em geral, um grande obrigado à SOMINCOR por tudo.

A todos os que direta ou indiretamente ajudaram na realização desta dissertação, um muito obrigado.

Ao meu namorado, Nelson, pela sua presença e por me ter apoiado em todos os momentos, principalmente nos mais difíceis.

À minha família, em especial ao meu pai, Joaquim, à minha mãe, Maria José, ao meu irmão, David, não só por esta última etapa da execução da dissertação mas também na realização do trabalho laboratorial, pois sem eles nada disto seria possível.

Por fim, quero agradecer às minhas sobrinhas, Mafalda e Margarida, que tanto amo, pelo apoio e carinho que me dão no dia-a-dia. **A elas dedico este trabalho**

Lista de símbolos e abreviaturas

Abreviaturas:

Ag/AgCl - eléctrodo de referência de prata / cloreto de prata

ASV - Voltametria de redissolução anódica

(anodic stripping voltammetry)

CSV - Voltametria de redissolução catódica

(cathodic stripping voltammetry)

EAAC/FAAS – Espetrometria de absorção atómica com chama

(flame atomic absorption spectrometry)

ECS - Eléctrodo de calomelanos saturado

ENH - Eléctrodo normal de hidrogénio

ETAM - Estação de Tratamento de Água da Mina

E_{trabalho} - eléctrodo de trabalho

DPV - Voltametria de impulso diferencial

(Differential Pulse Voltammetry)

FPI - faixa piritosa ibérica

GPES - *General Purpose Electrochemical System*

HMDE – Eléctrodo de mercúrio de gota suspensa

MME - *Multi-Mode Electrode*

O - forma oxidada do par redox

R - forma reduzida do par redox

REM – Radiação eletromagnética

SWV - Voltametria de onda quadrada

(Square Wave Voltammetry)

SV - Voltametria de redissolução

(stripping voltammetry)

DPASV - Voltametria de redissolução anódica de impulso diferencial

(differential pulse anodic stripping voltammetry)

DPV - Voltametria de impulso diferencial

(Differential Pulse Voltammetry)

Símbolos

A - área de eléctrodo

A – Absorvância

b - extensão de espaço atravessado pela REM na amostra

c ou **C** – concentração

D - coeficiente de difusão do analito

E_{1/2} - potencial de meia onda

E_p - potencial do pico

E_{redox} – Potencial redox

F - constante de Faraday

ΔE_s - altura do degrau do potencial

Δi – intensidade da corrente total na DPV

Δi_p - intensidade de corrente do pico

ΔE_i - impulso de potencial de amplitude fixa

n - numero de eletrões

I_o – Intensidade de REM incidente

I - Intensidade de REM transmitida

I - intensidade de corrente eléctrica

I_c - intensidade de corrente capacitiva

I_f - intensidade de corrente faradáica

I_t - intensidade de corrente total

t_m - duração do impulso

Resumo

Este trabalho consiste na determinação eletroquímica e mapeamento do conteúdo de chumbo(II) dissolvido em aquíferos que estão sob a influência direta da mina de Neves-Corvo (Concelho de Castro Verde - Distrito de Beja). Para o efeito é utilizada a voltametria de redissolução anódica de impulso diferencial e um eléctrodo de trabalho de mercúrio de gota suspensa. Utilizando este eléctrodo de trabalho e uma solução de HNO_3 0,1 M como eletrólito de suporte, onde se diluem as amostras não tratadas de um fator 1/25, podem-se determinar concentrações em Pb(II) muito inferiores aos limites de deteção legalmente estabelecidos para águas de rega e comparáveis ao limite de deteção recomendável (25 ppb) para águas de consumo humano. A concentração de Pb (II) nas amostras testadas é muito baixa, e os valores obtidos a partir do método voltamétrico correlacionam-se muito bem com os valores obtidos por espectrometria de absorção atómica.

Mapping of lead content in aquifers of Neves Corvo mine by voltammetric techniques

Abstract

This work consists in the electrochemical determination and mapping of lead (II) content dissolved in aquifers that are under the direct influence of the Neves-Corvo mine (municipality of Castro Verde - Beja District). For this purpose is used the differential pulse anodic stripping voltammetry and a hanging mercury drop electrode as a working electrode. Using this working electrode and a solution of 0.1 M HNO₃ as supporting electrolyte, where untreated samples are diluted by a factor of 1/25, one can determine concentrations of Pb (II) well below the detection limits established by law in irrigation waters and comparable to the recommended limit of detection (25 ppb) defined for water for human consumption. The concentration of Pb (II) in the tested samples is very low, and the values obtained from the voltammetric method correlates very well with the values found by atomic absorption spectrometry.

Índice

Agradecimentos	IV
Lista de símbolos e abreviaturas	V
Resumo	VIII
Abstract	IX
Índice	X
Índice de figuras	XII
Índice de tabelas	XV
Introdução	17
1. Considerações prévias sobre o tema	19
1.1. A mina de Neves Corvo e a Ribeira de Oeiras	19
1.2. Monitorização química analítica nas envolventes de Minas Metalíferas	26
1.3 Ocorrência do Chumbo	31
1.4 Aplicações e toxicidade do chumbo	35
Bibliografia	37
2. Métodos e Técnicas Voltamétricas	40
2.1 Métodos voltamétricos	40
2.2 – Voltametria de impulso diferencial	46
2.3 – Voltametria de redissolução	49
2.4 – Voltametria de redissolução anódica	51
Bibliografia	54
3- Parte experimental	56

3.1- Amostragem	56
3.2 - Reagentes e soluções	58
3.3- Instrumentação eletroquímica	59
3.3.1 Potencióstato e posto eletroquímico	59
3.3.2 Célula	60
3.3.3 Eléttodos utilizados nos ensaios voltamétricos	62
3.3.4. Procedimento experimental utilizado nos ensaios voltamétricos	67
3.3.4 Potenciómetro e eléctodos utilizados na medição de pH e potencial redox	69
3.3.5 Condutímetro e célula condutimétrica	69
Bibliografia	70
4.Apresentação e discussão de resultados	72
4.1 Determinação de pH	73
4.2 Determinação da condutividade	75
4.3 Determinação do potencial redox	77
4.4 Determinação voltamétrica da concentração de chumbo (II) no eletrólito de suporte	79
4.5 Determinação voltamétrica da concentração de chumbo (II) nas águas em análise	82
Bibliografia	89
Conclusão e perspectivas futuras	90

Índice de figuras

- Figura 1.** Enquadramento geográfico da área de trabalho à escala da região sul de Portugal, adaptado de [2]. 19
- Figura 2.** Perfil longitudinal da Ribeira de Oeiras, adaptado de [2]. 21
- Figura 3.** Distribuição da rede hidrográfica da área de estudo e seu enquadramento ao nível da bacia, adaptado de [1]. 23
- Figura 4.** Dados de Caudais médios mensais em m³/s monitorizados na Ribeira de Oeiras retirados do SNIRH (Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos disponibilizado no site www.inag.snirh.pt). 23
- Figura 5.** Diagrama de Pourbaix com representação conjunta, dos limites de potencial (na escala de ENH ou ECS) versus pH aproximados (zona a cinzento), encontrados nas águas naturais (1) de minas, (2) de chuvas, (3) doces de lagos e córregos, e (4) subterrâneas, e dos domínios de potencial (na escala de ENH ou ECS) versus pH, de estabilidade termodinâmica do Pb metálico, ião Pb²⁺, ião Pb(OH)⁺, Pb(OH)₂ e PbO₂. A região entre as linhas diagonais a negro define a região de estabilidade termodinâmica da água a 25°C e pressão de 1 bar (acima da linha superior, a oxidação da água a oxigénio molecular é termodinamicamente favorável; abaixo da linha inferior, a redução da água a hidrogénio molecular é termodinamicamente favorável). Figura adaptada de [22, 23]. 34
- Figura 6.** Representação simplificada de uma célula eletroquímica e respetivo equipamento utilizados nas voltametrias. R, T, C, elétrodos de referência, trabalho e contra-elétrodo, respetivamente. 41
- Figura 7.** Representação simplificada dos processos de transferência eletrónica e transporte de massa por difusão, que ocorrem na redução eletroquímica de uma espécie química O (forma oxidada de um par redox) dissolvida numa solução, quando

o potencial do eléctro do de trabalho é mais negativo que o potencial formal do par redox O/R. 43

Figura 9. Modo de aplicação do potencial em função do tempo e o voltamograma resultante, para o caso de dois analitos (adaptado de [3]). 53

Figura 10. Mapa da ribeira de Oeiras, com os pontos de recolha das amostras assinalados. Erro! Marc

Figura 11. (a) Potenciostato/galvanostato PGSTAT20, utilizado neste trabalho; (b) Interface, entre o PGSTAT 20 e o posto electroquímico, IME663 (também da Eco Chemie) que serve sobretudo para controlar a formação de eléctrodos de gota de mercúrio e o desarejamento das soluções. 59

Figura 12. Posto eletroquímico 60

Figura 13. Diagrama esquemático da célula electroquímica e da disposição dos eléctrodos: w.e., eléctrodo de trabalho, r.e., eléctrodo de referência e c.e., contra-eléctrodo ou eléctrodo auxiliar. Os eléctrodos são introduzidos na tampa da célula electroquímica, através de orifícios (adaptado de 3). 61

Figura 14. (a) Célula de vidro utilizada nas medições voltamétricas (b) Célula já colocada no posto voltamétrico 663 VA Stand. 61

Figura 15. (a) Multi-Mode Electrode (dispositivo da marca METROHM, ref. 6.1246.020) onde é colocado o mercúrio e (b) capilar de vidro (também da METROHM, ref. 6.1246.020), onde fica suspensa a gota de mercúrio. (Material fotográfico retirado do catálogo electrónico da METROHM), adaptado de 4. 63

Figura 16. a) Eléctrodo de referência de Ag/AgCl, da marca METROHM (ref. 6.0728.000), com electrólito interno de KCl 3mol dm⁻³. O diafragma deste eléctrodo, situado na parte inferior, tem 1mm de diâmetro e é do tipo D. b) Vaso para solução de electrólito e montagem (na parte superior) do eléctrodo de referência. É utilizado como uma ponte salina e também é da marca METROHM (ref. 6.1245.000). 65

Figura 17. Eléctrodo auxiliar de carbono vitreo 66

- Figura 18.** Variação do pH das amostras de água em função do tratamento na Estação de Tratamento de Água da Mina e da sua localização ao longo da Ribeira de Oeiras, desde o ponto de descarga até pontos mais a jusante desta. 73
- Figura 19.** Variação da condutividade elétrica das amostras de água em função do tratamento na Estação de Tratamento de Água da Mina e da sua localização ao longo da Ribeira de Oeiras, desde o ponto de descarga até pontos mais a jusante desta. 75
- Figura 20.** Variação do Eredox das amostras de água em função do tratamento na Estação de Tratamento de Água da Mina e da sua localização ao longo da Ribeira de Oeiras, desde o ponto de descarga até pontos mais a jusante desta. 77
- Figura 21.** Voltamogramas de redissolução anódica de impulso diferencial de (a) eletrólito de suporte (24 mL HNO₃ 0,1 M); (b) após adição de 1 mL de amostra “sem” Pb(II) (ROL18-ROML); (c-f) após adições sucessivas de 5 µL de padrão Pb(II) 10 ppm. 80
- Figura 22.** Curva da adição padrão correspondente à análise voltamétrica de Pb(II) no eletrólito de suporte HNO₃ 0,1 M, representada na Figura 21. 81
- Figura 23.** Voltamogramas de redissolução anódica de impulso diferencial de (a) eletrólito de suporte (24 mL HNO₃ 0,1 M); (b) após adição de 1 mL de amostra EIT-ETAM saída (r); (c-f) após adições sucessivas de 5 µL de padrão Pb(II) 10 ppm. 84
- Figura 24.** Curva da adição padrão correspondente à análise de Pb(II) da amostra da Figura 23. 86

Índice de tabelas

Tabela 1. Intervalos de valores de pH, potencial redox e condutividade elétrica, tipicamente encontrados em algumas águas, adaptado de [22].	33
Tabela 2. Forma de aplicação do potencial em função do tempo e resposta obtida para cada tipo de voltametria (adaptado de 7).	40
Tabela 3. Efeito da amplitude do impulso no valor $(1 - \sigma)/(1 + \sigma)$, adaptado de [2].	48
Tabela 4. Condições experimentais utilizadas na voltametria de impulso diferencial de redissolução anódica, para a determinação do chumbo (II).	68
Tabela 5. Valores de todos os parâmetros analíticos medidos (pH, Eredox, condutividade (κ) e concentração em Pb(II)) para as amostras analisadas, correspondentes a cada amostragem.	87

Introdução

As minas em Portugal são uma das atividades industriais com maior impacto económico e social de uma região e de um País. Sobretudo quando esta atividade é desenvolvida de um modo ambientalmente sustentável, através de práticas de salvaguarda e gestão ambiental, que evitem ou mitiguem qualquer impacto negativo desta indústria transformadora, na região intervencionada.

No interior do Alentejo, em particular, a indústria mineira é a par da agricultura, um dos sectores com maior importância socio-económica. De facto, se o encerramento de várias minas nesta região do país tem originado desemprego e problemas sociais sérios, a manutenção da atividade mineira protagonizada pelas minas da Somincor (Sociedade Mineira de Neves-Corvo, S.A.) e da Almina (Minas do Alentejo, S.A.) constituem um dos principais pólos de desenvolvimento sócio-económico da região e do País. Em especial, nos concelhos de Almodôvar, Castro Verde e Aljustrel, dado que são a principal fonte empregadora privada nesses concelhos.

Reconhecendo que a sua relevância na região não é indissociável das inquietações ambientais que a prospeção e exploração mineira provocam, também se sabe hoje em dia, o quão necessário é implementar e adotar práticas periódicas de controlo e monitorização ambiental, que garantam a sustentabilidade dessas explorações e a preservação do meio natural envolvente. Neste caso, seguindo as boas práticas de gestão ambiental de matérias-primas minerais e de resíduos resultantes, é recomendável desenvolver num primeiro momento um conjunto de procedimentos físico-químicos que visam a libertação mínima de contaminantes para os meios adjacentes. Num segundo momento é recomendável que se desenvolvam um conjunto de ações que visam a monitorização de espécies químicas potencialmente contaminantes e perigosas para o ambiente. Nesta segunda vertente é especialmente importante o domínio e uso de técnicas e métodos analíticos complementares, relativamente simples e fáceis de aplicar, e que sejam suficientemente sensíveis e rápidos na deteção a avaliação desses contaminantes. Neste sentido, e também em linha com alguns dos interesses apontados por uma das Sociedades mineiras supra-citadas (a Somincor, S.A.) procurou-se desenvolver, como tema principal

do presente trabalho, a monitorização de um potencial contaminante (o chumbo dissolvido) [1] em aquíferos adjacentes a uma mina em plena atividade. A mina selecionada foi a Mina de Neves-Corvo e o meio aquífero monitorizado foi Ribeira de Oeiras (curso de água principal na área de influência da mina de Neves Corvo), onde são lançados os rejeitados líquidos, depois de devidamente tratados. Para o efeito, utilizou-se como técnica analítica principal, uma técnica voltamétrica muito sensível para a análise de chumbo dissolvido, monitorizando a sua concentração em vários pontos da Ribeira de Oeiras. Outros parâmetros determinantes da especiação deste metal (temperatura, pH, condutividade e potencial redox) foram também monitorizados.

A presente dissertação é composta de quatro capítulos principais. No primeiro capítulo é apresentada a revisão bibliográfica e as considerações prévias, que se julgam ser mais pertinentes para o enquadramento e discussão deste trabalho. Este capítulo é dividido em quatro sub-capítulos. No primeiro, o sub-capítulo *1.1*, é apresentado um resumo acerca da localização e características da mina de Neves Corvo e Ribeira de Oeiras. No segundo, o sub-capítulo *1.2*, é apresentado um resumo acerca de aspetos mais relevantes, sobre a monitorização química analítica nas envolventes de Minas Metalíferas. No terceiro, o sub-capítulo *1.3*, apresentam-se as considerações teóricas sobre a ocorrência do chumbo, bem como a sua disponibilidade e mobilidade no solo e na água. No último, o sub-capítulo *1.4*, apresenta um pequeno resumo sobre as aplicações e toxicidade do chumbo.

No segundo capítulo, dedicado aos vários métodos voltamétricos, apresentam-se alguns conceitos e esquemas relacionados com estes métodos, de forma a ilustrar melhor o desencadear de cada método.

No terceiro capítulo, dedicado aos detalhes experimentais utilizados no decurso do trabalho laboratorial, apresentam-se os reagentes, as soluções, o equipamento, o material geral eletroquímico, bem como as condições adotadas na implementação das medidas realizadas com cada método eletroquímico.

No quarto capítulo, apresentam-se e discutem-se os resultados. Neste capítulo incluem-se cinco sub-capítulos principais referentes aos resultados de vários parâmetros

químicos, como por exemplo, o pH, condutividade, potencial redox, e quantificação do teor de chumbo nas amostras. No quinto capítulo, apresentam-se as conclusões do estudo e as perspetivas futuras sobre o mesmo. No final de cada capítulo é apresentada a bibliografia, respetivamente utilizada.

1. Considerações prévias sobre o tema

1.1. A mina de Neves Corvo e a Ribeira de Oeiras

A mina de Neves-Corvo situa-se no concelho de Castro Verde é limitada a norte pela povoação do Lombador e a sul pela povoação de Semblana, ocupa parte das cartas militares 556, 557, 564 e 565 à escala 1/25 000, que compõem a carta corográfica à escala 1/ 50 000 46-C. A sua localização geográfica na Província do Baixo Alentejo pode ser observada na figura 1 [1].

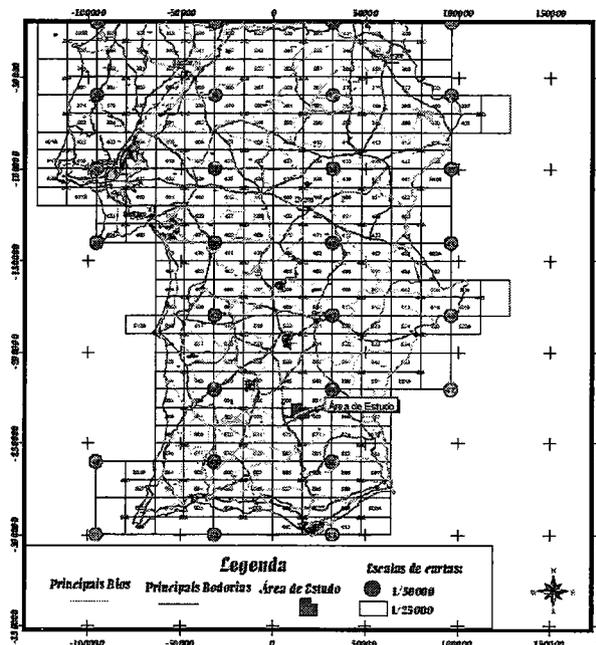


Figura 1. Enquadramento geográfico da área de trabalho à escala da região sul de Portugal, adaptado de [2].

Foi constituída a 24 de Julho de 1980, após a descoberta em 1977, de um depósito de sulfuretos maciços com quantidades significativas de metais básicos, principalmente de cobre e zinco. Em Junho 2004 a empresa SOMINCOR foi adquirida pela Eurozinc, e posteriormente em Novembro de 2006 foi adquirida pela *Lundin Mining*, concentrando-se a partir daí em explorar novos recursos e reservas [3].

A empresa tem grandes expectativas de crescimento para o futuro, caracterizando-se por um maior aproveitamento dos recursos naturais e materiais, grande volume de investimento, aposta em novas zonas de prospeção, que decorrem numa área de 3.600 km² e estudos de viabilidade para o Projeto do Lombador e expansão da Lavaria de Cobre [3].

A mina de Neves Corvo é das poucas minas que atualmente está a ser explorada dentro da Faixa Piritosa Ibérica (FPI), situada a Sudoeste da Península Ibérica. Esta é uma das regiões mineiras mais antigas da Europa e é mundialmente reconhecida pela sua riqueza em sulfuretos maciços vulcanogénicos do tipo polimetálicos [4].

A Faixa Piritosa Ibérica constitui a principal província metalogénica de Portugal, e na classe de sulfuretos maciços tem uma elevada importância económica a nível mundial. Os principais depósitos de sulfuretos maciços são: Neves Corvo e Aljustrel [5].

O sector português da FPI ocupa grande parte do sul do país, atravessando quase por completo o país de Oeste a Este, desde perto de Setúbal até à fronteira com Espanha [5].

Enquadra-se na Zona Sul Portuguesa (unidade principal da Cadeia Orogénica Varisca), e estende-se por 250 km, desde o Oceano Atlântico, passando pelo Alentejo, até à região sul da Andaluzia (Espanha) [5].

A área correspondente à actual FPI fazia parte, durante o Devónico superior, de um mar relativamente pouco profundo, algo semelhante ao actual Mar do Norte, com pelo menos 200 Km de largura. A partir do final do Devónico, a crosta continental, subjacente a este mar, começou a sofrer distensão, o que provocou o aparecimento de falhas profundas, originando elevações (*hosts*) e fossas tectónicas (*grabens*) [4].

Mapeamento do teor de chumbo em aquíferos da Mina de Neves Corvo por técnicas voltamétricas

Do ponto de vista ambiental a empresa Somincor, que explora presentemente a Mina de Neves Corvo, tem desenvolvido ações continuadas e sistemáticas de monitorização das águas da Ribeira de Oeiras. Essa monitorização passa pela instalação de motores de oxigenação na água da ribeira e recolha periódica de água e de peixes para análise. Além disso, o esforço da empresa no que diz respeito a práticas de preservação ambiental passa pelo isolamento, sempre que possível, do minério desde a fonte de extracção no jazigo até ao seu destino final que é o porto de Sines [2].

Nesse sentido, tem montado um sistema de gestão ambiental que controla todas as fases do processo industrial e produção de resíduos, bem como de higiene e segurança no trabalho, e ainda, a aplicação da legislação ambiental em vigor [2].

A região ocupada pela bacia hidrográfica da Ribeira de Oeiras foi sujeita a vários ciclos de erosão identificados desde o Rio Guadiana até à nascente da ribeira, numa área de 45 km de comprimento e 10 km de largura. Perto do Rio Guadiana encontram-se os níveis quaternários, verificando-se ao longo do perfil da ribeira vários níveis de erosão cíclicos (visto que se interpenetram ao longo do vale) e também zonas de aplanção até atingir a pediplanicie do Baixo Alentejo, aqui levantada pela Serra do Caldeirão. A figura 2 representa o perfil longitudinal da Ribeira de Oeiras [2].

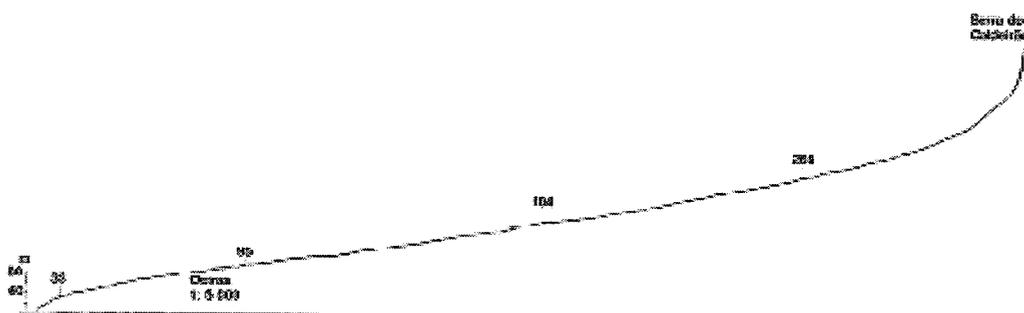


Figura 2. Perfil longitudinal da Ribeira de Oeiras, adaptado de [2].

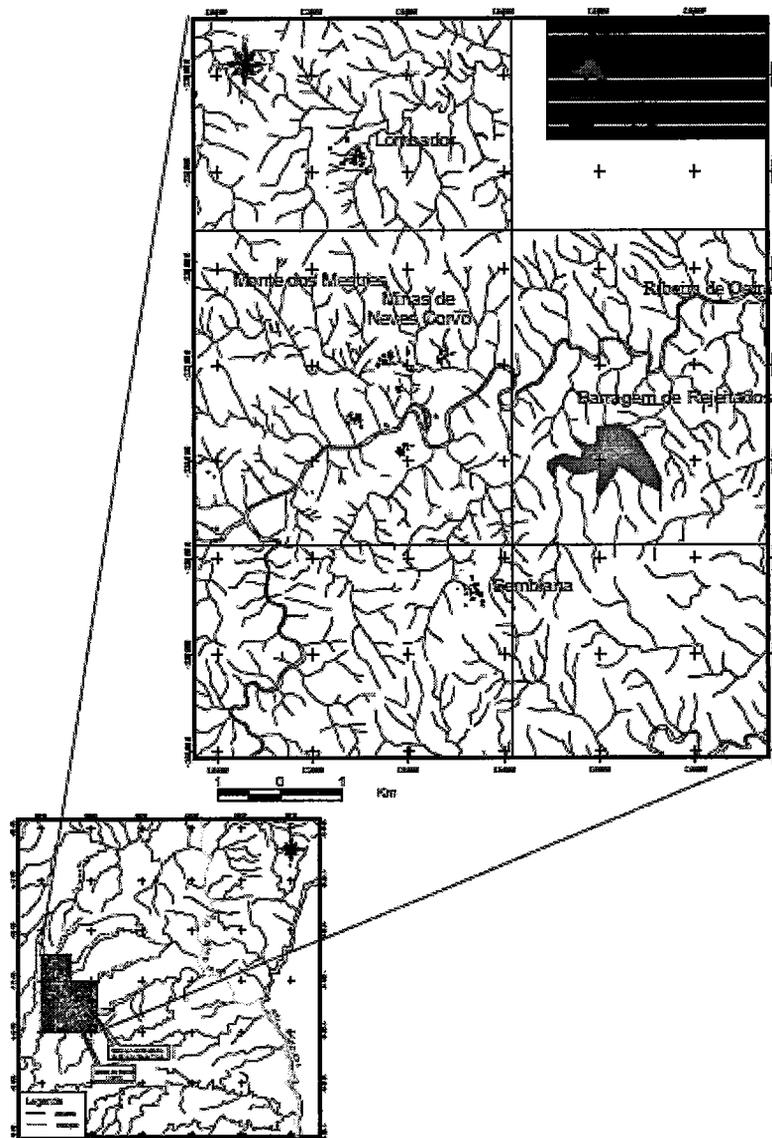
A Ribeira de Oeiras é uma ribeira madura com acentuados meandros e com pronunciada erosão na sua secção jusante. Inicialmente o vale da Ribeira de Oeiras é

Mapeamento do teor de chumbo em aquíferos da Mina de Neves Corvo por técnicas voltamétricas

orientado para N-NE fazendo uma mudança de direção para E-NE aproximadamente a meio do seu percurso. Estas direções de drenagem regionais repetem-se em bacias adjacentes podendo ser o resultado de alinhamentos estruturais [2].

Na Figura 3 representa-se a rede hidrográfica da zona em estudo, onde estes possíveis alinhamentos podem ser observados como sendo quase paralelas as ribeiras de Alvacar, Oeiras e Carreiras.

A Ribeira de Oeiras tem água sazonalmente, de acordo com a precipitação e os elevados índices de evaporação que ocorrem na região durante o verão.



Mapeamento do teor de chumbo em aquíferos da Mina de Neves Corvo por técnicas voltamétricas

Figura 3. Distribuição da rede hidrográfica da área de estudo e seu enquadramento ao nível da bacia, adaptado de [1].

Os caudais médios mensais expressos em m^3/s podem ser observados no gráfico da figura 4, representativo dos anos de 1981 até 1990. Nos meses de Outubro de 1987 a Fevereiro de 1988 e de Outubro de 1989 a Fevereiro de 1990 obtiveram-se os caudais mais elevados.

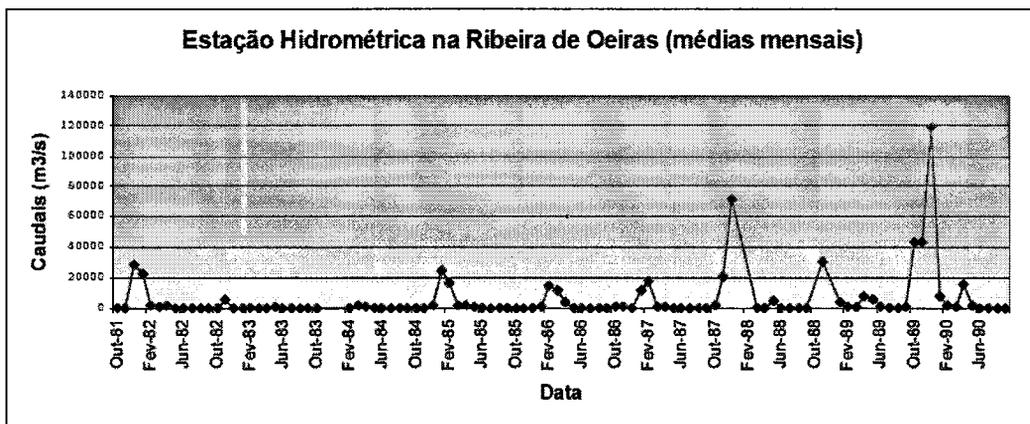


Figura 4. Dados de Caudais médios mensais em m^3/s monitorizados na Ribeira de Oeiras retirados do SNIRH (Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos disponibilizado no site www.inag.snirh.pt).

Os regimes de fluxo de água variam bastante ao longo do ano, havendo no entanto anos para os quais o caudal chega quase a ser nulo. A jusante das suas instalações, a unidade de gestão ambiental da Mina de Neves Corvo mantém presentemente na Ribeira de Oeiras um caudal relativamente constante e permanente ao longo do ano [2].

A montante, na parte anterior da bacia, as linhas de água estão localizadas essencialmente do lado Oeste (afluentes da margem esquerda) e determinam um vale estreito com menos de 20 m de largura, sinuoso e sem terraços aluviais, em que a deposição de sedimentos no leito da ribeira é escassa, episódica e, caracteriza-se por material grosseiro típico de regimes de alta energia. Como a região tem frequentemente chuvas súbitas e torrenciais, o material fino e algum material grosseiro é transportado mais para jusante [2].

Na maior parte da zona posterior da bacia, o vale é menos estreito tendo agora cerca de 50 m de largura, as vertentes menos abruptas e, onde ocorrem terraços aluvionares, que se depositaram entre 0,5 a 1,5 m acima do nível da água da ribeira. O material presente nestes terraços vai desde argiloso até areão grosseiro, este mais característico de regimes torrenciais [2].

Assim, a deposição dos sedimentos é aparentemente feita por uma série de ciclos que vão desde o material muito fino, característico de períodos de regime de baixa energia, até episódios de granulometrias mais grosseiras denunciando regimes de grande energia, em que a carga pode apresentar uma amplitude muito grande de granulometrias.

Atendendo a este conjunto de características da Ribeira de Oeiras, tem que se admitir que a mobilidade, acumulação e distribuição de espécies contaminantes neste curso de água pode ser muito complexa e variável. Consequentemente, a monitorização periódica de potenciais contaminantes deve ser uma prática corrente. Entre os mais preocupantes, quer pela sua persistência quer pela sua perigosidade, encontram-se os metais pesados, pois estes não se degradam uma vez libertados, permanecendo no ambiente durante centenas de anos, e afetando a vida animal e vegetal [6].

Os metais pesados, decorrentes de atividades mineiras, podem ter várias origens tais como: as pilhas de ganga, pátios de armazenamento de mineral ou concentrado, áreas de deposição de resíduos (lagoas e pilhas), ou em qualquer outro componente da mina. A contaminação por metais pesados agrava-se no caso de elevada acidez das águas, pois a maioria deles apresenta maior solubilidade com baixo pH. A presença de metais está sempre associada à produção de drenagem ácida, mas evidentemente também pode

acontecer independentemente dela, uma vez que qualquer metal presente na crosta terrestre pode transformar-se num contaminante, se for extraído. Em geral, as regiões mineralizadas apresentam concentrações naturais elevadas em metais [6].

Por outro lado, existem processos que acompanham a extração mineira, que podem contribuir para a diminuição da contaminação metálica. Na Mina de Neves Corvo a extração subterrânea do minério é acompanhada de processos como, o enchimento da frente da mina (por bombagem de uma mistura hidráulica à base de areia, cimento e resíduos da mina constituídos por rocha sem mineralização) e a adição de agentes floculantes para separação da parte sólida (lamas que contêm também metais), através de processos de espessamento (em espessadores de lamelas) e decantação. Devido à composição da mistura utilizada no processo de enchimento (em especial, o cimento), a água que escoar nesta zona adquire um pH fortemente alcalino (≥ 10), promovendo a precipitação da maioria dos metais solubilizados na forma de hidróxidos pouco solúveis. Estes hidróxidos metálicos pouco solúveis fazem parte das lamas, que são separadas da fração líquida para seguirem para o aterro de rejeitados. Entretanto, a água remanescente no fundo da mina, ainda com algumas partículas em suspensão, é bombeada para a superfície e diretamente para a ETAM, aonde é novamente adicionado floculante para promover a deposição dos sólidos nas lagoas de decantação, durante um período de 48 horas. Nesta fase, o pH da água é ainda bastante alcalino e suficiente para manter os metais na forma de precipitados, passíveis de serem decantados na ETAM. Deste modo, garante-se que a concentração de metais na forma solúvel permanece a valores muito reduzidos, nas águas da ETAM. Quando os teores dos metais mais preocupantes a nível ambiental atingem valores mínimos aceitáveis (confirmando-se através de análises químicas com técnicas suficientemente sensíveis, como por exemplo a espectrometria de absorção atômica), efetua-se uma correção de pH das águas com CO_2 , para valores de pH entre 7 e 8, para permitir a descarga para o ambiente. Naturalmente que as condições de pH destas águas dependerão da realização (que pode ser dispensada) ou da quantidade do enchimento da frente da mina. Nestes casos o valor de pH das águas pode manter-se próximo de 7.

Os elementos considerados poluentes, ou seja, aqueles elementos que de alguma forma chegam à cadeia alimentar na qual o Homem é consumidor final, e que têm possibilidade de se encontrar em níveis considerados tóxicos nas áreas mineiras em causa são: Ag, As, Cd, Cu, Hg, In, Ni, Pb, S, Sb, Se e Zn. Estes elementos podem ser aqui encontrados por fazerem parte da estrutura dos principais minerais constituintes das paragénese dos jazigos e por se encontrarem entre os elementos típicos destas mineralizações e ainda porque podem ser prejudiciais ao ambiente superficial [2].

Os elementos químicos libertados do ambiente geoquímico primário (rochas, mineralizações, etc.) dispersam-se no ambiente secundário, ou seja, nos solos, águas e sedimentos, podendo os mais móveis entrar no ciclo biogeoquímico. Os processos através dos quais se dá a transferência dos elementos entre o ambiente primário e o ambiente secundário são muito diversos. Estes processos dependem das características de cada elemento, da natureza do ambiente primário e, do meio onde se inserem [2].

O metal sobre o qual é centrado este estudo é o chumbo, Pb. Um metal pesado cuja monitorização química, em amostras ambientais ou alimentares, é fortemente recomendada, devido aos problemas de toxicidade humana e animal que lhe estão associados [1].

1.2. Monitorização química analítica nas envolventes de Minas Metalíferas

Na análise de metais pesados ou de metalóides, em matrizes reais provenientes das minas metalíferas, podem-se aplicar várias técnicas analíticas, como a espectrometria de absorção atómica (com chama, câmara de grafite, geração de hidretos ou câmara de vapor arrefecido, dependendo do elemento e da amostra em análise), a espectrometria de emissão atómica com plasma indutivamente acoplado, a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, a espectrometria de fluorescência atómica, a fluorescência de raios-x, a activação por neutrões, a microsonda eletrónica e as técnicas eletroquímicas



(em especial, as técnicas voltamétricas), entre outras [6,11,18,20]. Todas as técnicas analíticas supracitadas apresentam, relativamente umas às outras, vantagens e limitações. Por isso, a utilização de uma dada técnica é frequentemente complementada pelo uso de outra técnica, de modo a garantir a fiabilidade e qualidade dos dados analíticos.

Com o fim de cumprir este requisito, foram utilizados neste trabalho, os dados analíticos referentes à quantificação de chumbo por espectrometria de absorção atômica (com chama), alcançados e cedidos pela Somincor.

A técnica da espectrometria de absorção atômica (EAA ou em inglês, *AAS* – *Atomic Absorption Spectrometry*), desenvolvida por Alan Walsh em 1955, baseia-se na absorção de energia radiante por átomos neutros, não excitados que se encontram no estado gasoso. Os átomos em consideração são de elementos, em regra, metálicos ou semi-metálicos. A interação que estes átomos estabelecem com a radiação ocorre por absorção desta, através de transições eletrónicas específicas entre as suas orbitais atômicas de valência. Desta interação resulta o decréscimo da intensidade do feixe de radiação que atravessa o vapor atômico. Criando as condições apropriadas, esta técnica assenta por isso, na monitorização da quantidade de radiação eletromagnética (REM) absorvida pelos átomos do analito, dado que esta quantidade pode variar proporcionalmente com a quantidade total de átomos do analito numa amostra.

Entretanto, para se poder quantificar a radiação absorvida é necessário irradiar os átomos do elemento a analisar com um feixe de radiação eletromagnética de intensidade fixa (I_0) e com comprimento de onda (c.d.o.) característico do próprio elemento, ao mesmo tempo que se mede a intensidade de radiação que não é absorvida pelos mesmos (I). A fração de radiação absorvida é representada pela absorvância ($A = \log(I_0/I)$) e relacionada com a quantidade do analito, através de uma relação matemática semelhante à relação de Lambert-Beer (equação 1) [6], estabelecida para espécies moleculares absorventes de REM:

$$A = k b c$$

Equação 1

Nesta expressão, A representa a absorvância; k uma constante de proporcionalidade, com um valor característico para cada elemento, c.d.o. analítico e conjunto de condições experimentais; b a distancia no espaço atravessado pela radiação eletromagnética, onde se encontra a espécie absorvente; e c a concentração da espécie absorvente. A especificidade da radiação eletromagnética usada e medida nesta técnica permite por isso, a determinação de um elemento na presença de outros, a partir de medidas de absorvância realizadas a um c.d.o. característico desse elemento. Na prática, a determinação da concentração da espécie absorvente em qualquer amostra, ou é efetuada com base no método da curva de calibração (em que se comparam os valores de absorvância medidos com a amostra, com os valores de absorvância obtidos com padrões do analito - normalmente, soluções de concentração rigorosamente conhecida do analito), ou é efetuada com base na técnica da adição padrão (em que, as medidas de absorvância são realizadas sobre uma série de soluções com uma quantidade fixa de amostra e quantidades crescentes e conhecidas de analito; uma destas soluções contém apenas a amostra) [6].

Para se proceder à análise dos elementos por espectrometria de absorção atômica usam-se instrumentos e equipamentos que permitem, entre vários processos, a conversão da amostra em um vapor atômico do analito, a irradiação dos átomos com radiação eletromagnética de c.d.o. específico e a medição da radiação não absorvida. Os equipamentos usados são em geral similares nos seus componentes básicos. Destes fazem parte, em regra: uma fonte de REM específica para o analito, um atomizador, um seletor de comprimento de onda, um detetor fotoelétrico, um amplificador e um aparelho de medida. Adiante refere-se, de modo sucinto, a principal função de alguns dos componentes básicos dos aparelhos de EAA/AAS [6].

A amostra a ser analisada pode ser sólida ou líquida. No primeiro caso, dependendo do método e técnica de absorção atômica disponível, a amostra pode ser submetida diretamente à análise ou pode ser digerida de forma a ficar solubilizada numa solução líquida. Qualquer que seja a forma em que a amostra é disposta para análise num espectrofotómetro de absorção atômica, é necessário submeter a amostra a uma série de processos térmicos capazes de formar no final um vapor atômico do analito.

Normalmente, a energia térmica necessária é fornecida por uma chama com temperatura adequada ou por uma câmara de grafite com um programa de temperatura pré-estabelecido, embora se conheçam outros sistemas [6]. A chama, mais especificamente o queimador onde esta é formada, e a câmara de grafite são conhecidos como os atomizadores dos espectrofotômetros de absorção atômica.

Quando a atomização é realizada numa chama, conforme foi adotado na análise do chumbo pela Somincor, a técnica é designada de espectrometria de absorção atômica com chama (*EAAC/FAAS*). Nesta técnica, antes de se dar a etapa da atomização, a solução-amostra do elemento em estudo é aspirada e convertida num aerossol no nebulizador [24]. Estes processos, de aspiração e nebulização, são normalmente realizados com o auxílio de um jato de gás oxidante, pressurizado [6]. A chama é constituída por este gás oxidante (ar ou óxido nitroso, entre outros) e por um gás combustível (por exemplo, acetileno, ou hidrogénio) [24]. Entretanto, uma fração da mistura, constituída por gotas com uma adequada distribuição de tamanhos, é depois enviada para o queimador, onde o solvente é evaporado e as pequenas partículas que se formam são vaporizadas, devido à elevada temperatura da chama. O vapor formado é constituído por uma mistura de compostos, que tendem a decompor-se em átomos do analito. Uma dada quantidade destes interagem depois com a radiação de c.d.o. característico, absorvendo uma parte desta e aumentando a absorvância, conforme referido anteriormente.

Nesta técnica, assim como todas as outras técnicas onde a amostra é introduzida por nebulização, como ICP-OES e ICP-MS, podem ocorrer efeitos de matriz, consequentemente ocasionando erros nos resultados analíticos. As interferências de transporte podem ocorrer devido a variações na viscosidade ou tensão superficial da solução, o que influencia a eficiência do seu transporte para a chama e, portanto na quantidade de analito na chama. Alterações na temperatura da chama, na taxa de aspiração da solução, na composição da amostra, entre outras podem levar a resultados analíticos errados [24]. No entanto, a desvantagem mais significativa dos atomizadores de chama é o facto da eficiência da atomização poder ser relativamente fraca. Isto pode ocorrer por duas razões. Primeiramente, a maioria do aerossol produzido durante a

nebulização consiste em gotas que são excessivamente grandes para serem levadas à chama pelos gases de combustão. Consequentemente, cerca de 95% da amostra nunca alcança a chama. Uma segunda razão para a fraca eficiência da atomização é que um grande volume de gases de combustão dilui significativamente a amostra [25].

Mesmo apresentando baixa sensibilidade em relação a outras técnicas espectroanalíticas, a espectrometria de absorção atômica com chama mantém-se como uma importante técnica na determinação de metais [25]. Na verdade, é uma das técnicas mais utilizadas no doseamento de elementos metálicos, devido à rapidez e custos relativamente reduzidos da análise, e à acessibilidade fácil num laboratório de análises químicas. De um modo geral, apresenta também limites de deteção bastante baixos, na determinação da quantidade total dos analitos presentes nas amostras [25].

Apesar de algumas das técnicas analíticas referidas anteriormente apresentarem um conjunto de vantagens analíticas bastante favoráveis na análise de metais (como por exemplo, a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), que apresenta uma sensibilidade e seletividade elevadas e limites de deteção suficientemente baixos), o seu uso em análises de rotina e sistemáticas torna-se, do ponto de vista financeiro, demasiado dispendioso. Por outro lado, o número de técnicas analíticas com capacidade para analisar uma dada forma química de um metal (*i.e.*, analisar um metal com base no seu número de oxidação - *análise de especiação*, ou existente numa dada fase) de um modo relativamente simples, rápido e económico, sem comprometer a sensibilidade, a seletividade e o limite de deteção, não é muito variado. Entre estas sobressaem algumas técnicas voltamétricas, sobretudo no que diz respeito à análise vestigiária de metais pesados e metalóides que se encontram solubilizados em amostras hidrogeológicas e que apresentam maior risco de biodisponibilidade e toxicidade [8].

Baseadas na imposição de um programa variável de potencial elétrico a uma célula eletroquímica onde se encontra o analito, e na medição da intensidade de corrente resultante que surge associada a processos redox em que o próprio analito participa, procura-se obter através deste conjunto de técnicas voltamétricas uma relação analítica direta entre a variação da intensidade de corrente provocada pelo analito e a sua concentração na célula (ver Capítulo 2) [14,19-21]. Devido à capacidade da

instrumentação analítica usada, para medir valores de intensidade de corrente extremamente pequenos, é possível detetar e determinar quantidades proporcionalmente reduzidas destes analitos. Com algumas destas técnicas podem-se determinar concentrações de metais pesados nas amostras, na ordem dos ppb ($\mu\text{g L}^{-1}$) ou sub-ppb ($\text{sub-}\mu\text{g L}^{-1}$) [9]. Além desta importante vantagem e da relativa rapidez e baixo custo associados à aplicação rotineira destas técnicas, devem considerar outros atributos importantes, tais como a possibilidade das medidas voltamétricas poderem ser realizadas diretamente na amostra ou com uma amostra, sem necessidade de submetê-la a etapas de pré-purificação ou de separações prévias. Naturalmente que uso efetivo destas técnicas, tal como as restantes técnicas analíticas, também não é imune ao efeito de espécies interferentes presentes na amostra. Nestes casos, o tratamento físico-químico da amostra pode ser fundamental (por exemplo, submetendo a amostra a uma digestão ácida e oxidante para destruir a matéria orgânica suscetível de afetar a determinação voltamétrica de metais) [19,20], bem como a seleção criteriosa das condições experimentais (por exemplo, utilizando uma quantidade mínima de amostra, de modo a mitigar ou reduzir o efeito dos interferentes).

1.3 Ocorrência do Chumbo

O chumbo é um elemento calcófilo (afinidade com o enxofre) e por isso, isolado ou combinado com outros metais, forma diversos minerais sulfetados [6].

As associações geoquímicas do chumbo, importantes na prospeção de minérios são com os seguintes elementos: Ag, Cu, Zn e Cd na maioria de depósitos de Pb; depósitos de sulfuretos com Pb mais Ag, Zn, Cd, Cu, Ba, Sr, V, Cr, Mn, Fe, Ga, In, Tl, Ge, Sn, As, Sb, Bi, Se, Hg e Te; em carbonatos ocorre com Zn e Cd [1].

Durante a alteração das rochas os sulfuretos de chumbo oxidam-se lentamente libertando o Pb, que pode em seguida formar carbonatos ou, ser incorporado nos minerais argilosos, em óxidos de ferro e manganês e na matéria orgânica. A concentração natural do chumbo nos solos resulta das rochas originárias, contudo, em áreas poluídas o

elemento pode apresentar concentrações muito elevadas especialmente nos horizontes superficiais dos solos [7].

O chumbo apresenta-se em dois estados de oxidação Pb (II) e Pb (IV), mas em termos ambientais é a forma reduzida Pb (II) aquela que pode ser mais gravosa. No entanto, o Pb (IV) é também importante no meio, pois forma fases sólidas insolúveis na água [2].

A mobilidade do elemento no ambiente secundário é baixa na maioria dos ambientes oxidantes, sendo imóvel em ambiente redutor pois está normalmente contido em sulfuretos. O chumbo forma carbonatos, sulfatos e fosfatos que são bastante insolúveis, por isso a galena (PbS), a cerussite (PbCO₃) e a anglesite (PbSO₄) têm apenas mobilidade mecânica na fração pesada dos sedimentos e solos [1].

A disponibilidade e a mobilidade do chumbo são afetadas pela textura do solo, a mineralogia da fração argilosa, o pH, a matéria orgânica, a capacidade de troca catiónica. Solos cuja composição apresente maior percentagem de minerais argilosos poderão em princípio possuir um maior número de locais de troca catiónica e portanto, são mais capazes de reter o chumbo nas suas superfícies, o qual estará em forma disponível a curto ou médio prazo. A retenção do chumbo no horizonte superficial dos solos tem principalmente a ver com a formação de complexos orgânicos insolúveis que retêm o chumbo, impedindo a sua mobilização [2].

Em águas naturais, a forma química em que o chumbo se apresenta e possui maior estabilidade depende fortemente da presença de outros iões ou moléculas, do pH do meio e do respetivo potencial redox. A título informativo e para realçar a variedade de condições que podem ser encontradas nestes meios aquosos, apresentam-se na Tabela 1, os intervalos de valores de pH, potencial redox e condutividade elétrica, tipicamente encontrados em algumas águas naturais e águas resultantes da drenagem ácida de minas. Para complementar esta informação, apresenta-se ainda na Figura 5, o diagrama de Pourbaix relativo ao domínio de existência de cada uma dessas águas e domínio de estabilidade termodinâmica de algumas espécies de chumbo em água (assumindo que a concentração das espécies é 1×10^{-6} M e a ausência de aniões precipitantes ou complexantes, para além do ião hidróxido).

Mapeamento do teor de chumbo em aquíferos da Mina de Neves Corvo por técnicas voltamétricas

Tabela 1. Intervalos de valores de pH, potencial redox e condutividade elétrica, tipicamente encontrados em algumas águas, adaptado de [22].

Tipo de água	pH	E_{redox} / mV*	Condutividade elétrica / μS cm⁻¹
Água de chuva	4 - 7	158 - 358	2 - 100
Água doce de lagos e córregos	6,5 – 8,5	58 a 258	2 - 100
Águas subterrâneas	6,0 – 8,5	-442 a - 142	50 – 50.000
Águas resultantes não tratadas da drenagem ácida de minas	< 5	358 a 558	Até 500.000

* Considerando como potencial de referência, o potencial do eletrodo de calomelanos saturado, ECS (242 mV vs. ENH).

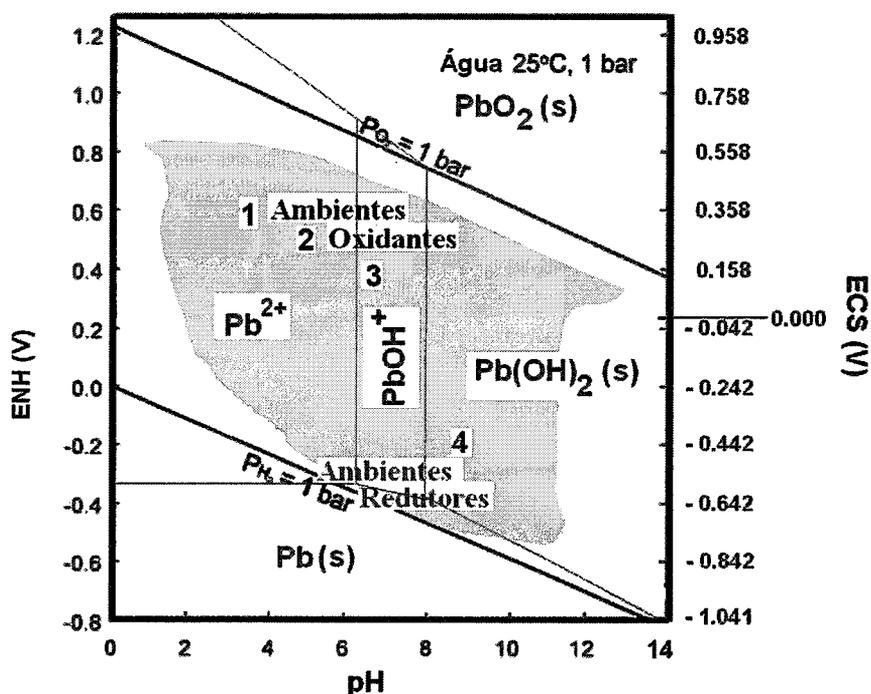


Figura 5. Diagrama de Pourbaix com representação conjunta, dos limites de potencial (na escala de ENH ou ECS) versus pH aproximados (zona a cinzento), encontrados nas águas naturais (1) de minas, (2) de chuvas, (3) doces de lagos e córregos, e (4) subterrâneas, e dos domínios de potencial (na escala de ENH ou ECS) versus pH, de estabilidade termodinâmica do Pb metálico, ião Pb^{2+} , ião $Pb(OH)^+$, $Pb(OH)_2$ e PbO_2 . A região entre as linhas diagonais a negro define a região de estabilidade termodinâmica da água a 25°C e pressão de 1 bar (acima da linha superior, a oxidação da água a oxigénio molecular é termodinamicamente favorável; abaixo da linha inferior, a redução da água a hidrogénio molecular é termodinamicamente favorável). Figura adaptada de [22, 23].

Em condições moderadamente oxidantes (*i.e.*, valores de potencial redox do sistema mais positivos) e aceitáveis para as águas naturais, o chumbo prevalece sob a forma de Pb(II), podendo formar espécies mais ou menos solúveis. As espécies mais solúveis serão o aquacatião $[Pb(H_2O)_6]^{2+}$ (mas só no caso de águas relativamente ácidas) e os hidroxocomplexos resultantes da hidrólise do aquacatião. As espécies menos solúveis de

chumbo(II) são normalmente os carbonatos, o hidróxido e os hidróxi-carbonatos. Especialmente, a valores de pH crescentemente alcalinos. Em condições redutoras aceitáveis para as águas naturais, onde possa existir enxofre, o chumbo(II) apresenta-se sob a forma sólida PbS. Se existirem no meio, espécies químicas oxidantes e/ou complexantes as formas menos solúveis de Pb(II), ligadas aos diferentes tipos de matéria particulada [13,18], podem dissolver-se libertando o Pb(II). Em águas naturais, a solubilidade do chumbo é da ordem dos 10 ppb acima de pH 8, enquanto a pH próximo de 6,5 a solubilidade pode alcançar ou exceder os 100 ppb [19]. Naturalmente, que estes últimos valores podem ser excedidos, no caso de existir uma fonte de contaminação considerável, deste metal.

1.4 Aplicações e toxicidade do chumbo

O chumbo é um componente normal da crosta da Terra e mantém-se inofensivo quando intacto, mas altamente tóxico, uma vez extraído e transformado para uso humano [1].

A toxicidade do chumbo tem sido reconhecida desde a Antiguidade, embora a exposição ao metal tenha variado significativamente ao longo da história. No início, a exposição foi apenas um problema para os trabalhadores que, direta ou indiretamente trabalharam com o metal; mais tarde, principalmente durante o Império Romano, o chumbo, através do processo de mineração e de utilização tornou-se amplamente disperso no ambiente, aumentando o risco de exposição para todas as formas de vida no planeta [1,15].

Na atualidade o chumbo é usado no fabrico de munições, em ligas metálicas nomeadamente, com antimónio para o fabrico de baterias, e com estanho para soldaduras. Os óxidos de chumbo são ainda usados em tintas [1].

O chumbo não é um elemento essencial na nutrição e está presente na natureza em concentrações muito baixas [7].

Os maiores efeitos tóxicos do chumbo nos animais incluem anemia, disfunções neurológicas e renais. Apesar de o chumbo ser tóxico, a maior parte do que é ingerido, passa pelo organismo sem ser absorvido, porém, tem efeito acumulativo, e pode ser carcinogénico e teratogénico [7].

O chumbo e seus compostos minerais podem provocar uma intoxicação e a sua entrada no organismo pode dar-se por penetração digestiva de poeiras grossas, absorção cutânea e penetração respiratória de poeiras muito finas [7].

Em seres humanos os teores médios no sangue são de 0,21 mg/dm³, nos ossos 3,6 a 30 ppm, no fígado 3 a 12 ppm, nos músculos 0,23 a 3,3 ppm. A quantidade média de Pb numa pessoa de 70 kg é de 120 mg (principalmente nos ossos) e a ingestão média diária é de 0,06 a 0,5 mg [8,17].

Visto tratar-se de um elemento de risco para a saúde, tem nos últimos anos recebido grande atenção. As principais origens de chumbo nos solos podem resultar da intervenção humana através: da atividade mineira, utilização de pesticidas e fertilizantes, utilização de resíduos de esgotos na agricultura e ainda, por exaustão dos escapes dos automóveis por aerossóis [2].

Bibliografia

- [1] – J. Casas, J. Sordo, (Eds.), “LEAD Chemistry, Analytical Aspects, Environmental Impact and Health Effects”, Elsevier, 1ª edição, 2006.
- [2] – M. Batista, “Comportamento de elementos químicos no sistema rocha-solo-sedimento-planta na área mineira de Neves Corvo: Implicações Ambientais”, Dissertação de doutoramento, Universidade de Aveiro, 2003
- [3] – <http://somincor.com.pt/pt>, acessado em 9 de Março de 2013
- [4] – “Faixa piritosa ibérica - enquadramento geológico”, Camara Municipal de Aljustrel, Dezembro de 2008
- [5] - N. Sabino, “Faixa Piritosa Ibérica – Sector Português “ Universidade de Évora, 2007
- [6] – A. Ribeiro, “Aplicação de técnicas electroquímicas na determinação de poluentes em amostras ambientais de minas metalíferas”, Dissertação de Mestrado, Universidade de Évora, 2007
- [7] – C. Pedrazzoli, “Remediação eletrocinética de chumbo em resíduos industriais”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2003
- [8] - C. Locatelli, G. Torsi, “Determination of Se, As, Cu, Pb, Cd, Zn and Mn by anodic and cathodic stripping voltammetry in marine environmental matrices in the presence of reciprocal interference. Proposal of a new analytical procedure”, *Microchemical Journal*, 65, 2000, 293-303.
- [9] - C. Locatelli, G. Torsi, “Simultaneous square wave anodic stripping voltammetric determination of Cr, Pb, Sn, Sb, Cu, Zn in presence of reciprocal interference: application to meal matrices”, *Microchemical Journal*, 78, 2004, 175-180.
- [10] - D. De Souza, S. A. S. Machado, and L. A. Avaca, “Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos”, *Quim. Nova*, 26, 2003, 81-89.

[11] – S. Cottica, “Desenvolvimento de método voltamétrico para determinação de piridoxina em fármacos”, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2007

[12] – L. Silva, “Voltametria adsortiva de redissolução catódico e pulso diferencial em mistura de ions metálico: uma análise exploratória ”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, 2007

[13] - L. Isaque, “Estudo voltamétrico de citroflavonóides”, Dissertação de Mestrado, Universidade de Coimbra, 2010

[14] – S. Falcão, “Avaliação da actividade electroquímica em cogumelos silvestres comestíveis”, Dissertação de final de curso, Universidade do Porto, 2008

[15] – A. Junior, “Determinação de selénio em água subterrânea utilizando a espectrometria de Absorção atómica com atomização Electrotérmica em forno de grafita (gfaas) e Geração de hidretos (hgaas)”, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2008

[16] - Y. Bonfil, M. Brand, E. Kirowa-Eisner, “Trace determination of mercury by anodic stripping voltammetry at the rotating gold electrode”, *Analytica Chimica Acta*, 424, 2000, 65 -76.

[17] - Technical Factsheet on: LEAD, National Primary Drinking Water Regulations, US EPA, Office of Water, <http://water.epa.gov/safewater/hfacts> em 22/04/2012.

[18] - J. E. Marcovecchio, S. E. Botteé, R. H. Freije, Heavy Metals, Major Metals, Trace Elements, Chap. 11 in Leo M. L. Nollet (Ed), *Handbook of Water Analysis*, 2nd Ed., CRC Press, Boca Raton, 2007.

[19] - S.C. Apte, G. Batley, W. A. Maher, Monitoring of Traces Metals and Metalloids in Natural Waters, Chap. 6 in F.R., Burden, D. Donnert, T. Godish, I. McKelvie (Ed.), *Environmental Monitoring Handbook*, McGraw-Hill Professional, New York, 2004.

[20] - D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, “*Principles of Instrumental Analysis*”, 5º Ed, Saunders College Publishing.

[21] - L.L. Sanders, A Manual of Field Hydrogeology, Prentice-Hall, New York, 1998, p. 381.

[22] - K.B. Krauskopf, D.K. Bird, Introduction to Geochemistry, 3rd Edition, McGraw Hill, 1995, p.227.

[23] - M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria, Pergamon Press, 1974.

[24] – A.V. Zmozinski, “Desenvolvimento de método para determinação de Cálcio, Magnésio e Zinco em amostras de óleo lubrificante por Espetrometria de Absorção Atômica com Chama”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

[25] - M.L.S.S. Gonçalves, “Métodos instrumentais para análise de soluções – Análise Quantitativa” 2ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1990.

2. Métodos e Técnicas Voltamétricas

2.1 Métodos voltamétricos

Os métodos voltamétricos englobam um grupo de métodos eletroanalíticos, que permitem obter informações qualitativas e quantitativas sobre o analito, a partir da relação que se estabelece entre a intensidade de corrente elétrica medida numa célula eletroquímica contendo o próprio analito, e uma diferença de potencial variável aplicada de um modo controlado a essa célula.

A forma como o potencial é aplicado e, conseqüentemente, a forma como o sinal analítico (intensidade de corrente) é adquirido determinam a denominação da técnica voltamétrica a ser usada, sendo as mais comuns a voltametria cíclica e as voltametrias de impulso diferencial e de onda quadrada. O modo como a variação de potencial é imposta em função do tempo e o tipo de variação de intensidade de corrente correspondentemente obtida em cada uma destas técnicas, são representadas na tabela 2 [1,2].

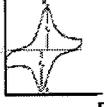
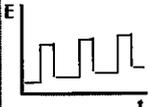
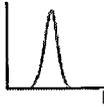
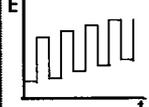
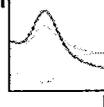
Tipo de voltametria	Sinal de excitação	Resposta
Voltametria cíclica		
Voltametria de impulso diferencial		
Voltametria de onda quadrada		

Tabela 2. Forma de aplicação do potencial em função do tempo e resposta obtida para cada tipo de voltametria (adaptado de 7).

As medições voltamétricas são realizadas numa célula eletroquímica constituída normalmente por três eléctrodos imersos numa solução de um eletrólito de suporte, onde é normalmente dissolvido o analito, sendo um deles o eléctrodo de trabalho e os outros, um eléctrodo de referência e um eléctrodo auxiliar ou contra-eléctrodo, como pode ser observado na figura 6 [11].

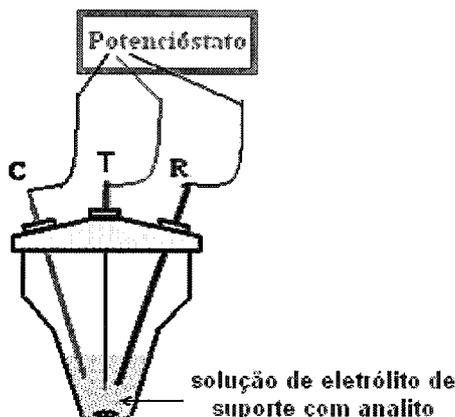
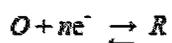


Figura 6. Representação simplificada de uma célula eletroquímica e respetivo equipamento utilizados nas voltametrias. R, T, C, eléctrodos de referência, trabalho e contra-eléctrodo, respetivamente.

Os eléctrodos encontram-se ligados por meios condutores, tanto na solução (condutor iónico, devido à presença do eletrólito de suporte) como externamente (através de fios condutores eléctricos) de modo a completar e a fechar o circuito eléctrico, de que também faz parte o equipamento eletroquímico de medida – o potencióstato. Neste tipo de métodos, o eléctrodo de trabalho é o eléctrodo onde é induzido o processo eletroquímico com interesse analítico. Para o efeito, o potencial deste eléctrodo é controlado com a ajuda do potencióstato, utilizando como potencial de referência, o potencial de um eléctrodo não polarizável – um eléctrodo de referência. Quando o potencial do eléctrodo de trabalho (E_{trabalho}) é alterado de um modo controlado, em relação ao potencial do eléctrodo de referência ($E_{\text{referência}}$), criam-se na célula voltamétrica as condições necessárias para as

Mapeamento do teor de chumbo em aquíferos da Mina de Neves Corvo por técnicas voltamétricas

espécies em análise (ou outras, que reagem de um modo bem conhecido com estas) sofrerem eletrólise no eletrodo de trabalho polarizado, enquanto espécies moleculares e iônicas não eletroativas se distribuem e interagem também com a superfície deste. No primeiro caso, a oxidação ou a redução eletroquímicas (processos designados de faradâicos porque são governados pelas Leis de Faraday), das espécies químicas com interesse, traduz-se numa reação de transferência de elétrons na interface eletrodo/solução [11], em que as formas oxidada (O) ou reduzida (R) dessa espécie podem ser convertidas uma na outra



Equação 2

Para cada par redox, a energia elétrica envolvida para conduzir o respetivo processo faradáico (oxidação ou redução eletroquímicas) pode relacionar-se com os valores de potencial aplicado ao eletrodo de trabalho. Simplificadamente, o valor de potencial imposto ao eletrodo de trabalho e a sua relação com o valor de potencial de equilíbrio do par redox determinarão a capacidade do eletrodo para ceder ou retirar elétrons, a O ou a R respetivamente, favorecendo a reação de eletroredução ou a de eletrooxidação. Enquanto isso, a quantidade de elétrons transferidos no processo será proporcional à quantidade de espécie eletrolisada e traduzida em termos de uma corrente elétrica (designada de corrente faradáica) [9,11], cuja intensidade é medida e, em última análise, se espera ser proporcional à concentração das espécies eletrolisadas. Aqui é importante salientar que, a intensidade de corrente elétrica faradáica, medida a cada instante, será função da quantidade de analito eletroativo presente na interface eletrodo de trabalho/solução. Mesmo que o eletrodo de trabalho polarizado esteja em condições elétricas de provocar eletrooxidações ou eletroreduções, a transferência contínua de elétrons decrescerá, se as quantidades de espécies eletrooxidáveis ou eletroreduzíveis junto do eletrodo não forem repostas. Por outras palavras, numa análise voltamétrica a intensidade de corrente elétrica medida dependerá não só velocidade da reação de transferência eletrônica, mas também do transporte das espécies eletroativas solúveis para a superfície do eletrodo, ou então, da quantidade de espécies eletroativas adsorvidas na superfície do mesmo.

Na maior parte das voltametrias de espécies solúveis, excetuando aqui as voltametrias hidrodinâmicas [9], o tipo de transporte de massa mais importante é o transporte por difusão das espécies em análise. Na ausência de convecção forçada ou natural (mantendo o eléctrodo de trabalho fixo e em repouso relativo com a solução, em condições isotérmicas) e em condições em que a migração das espécies em análise é minimizada (no caso de as espécies serem iónicas, a migração destas é minimizada com a introdução do eletrólito de suporte, porque os iões deste eletrólito passam a ser os contribuintes principais para a condução iónica da solução) [9,12], o transporte por difusão ocorre numa célula voltamétrica, sempre que existe um gradiente de concentração dessas espécies, movendo-se estas da região de maior concentração para a região de menor concentração. Assim, quando a espécie O do par redox sofre redução junto da superfície do eléctrodo de trabalho, a sua concentração nesta região diminuirá, obrigando a que mais espécies do mesmo tipo difundam para a superfície do eléctrodo, para serem reduzidas, como é possível observar na figura 7.

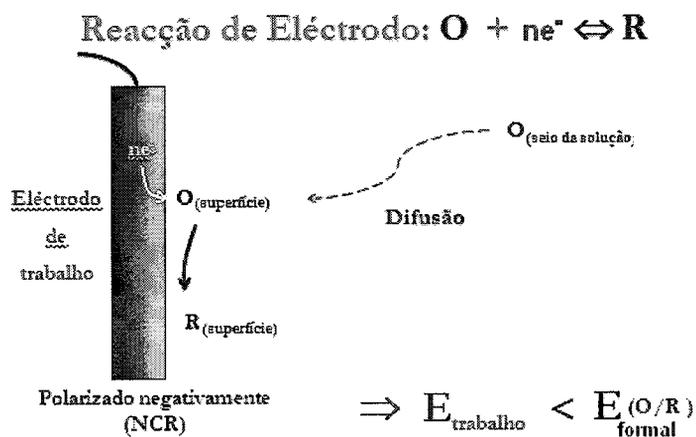


Figura 7. Representação simplificada dos processos de transferência eletrónica e transporte de massa por difusão, que ocorrem na redução eletroquímica de uma espécie química O (forma oxidada de um par redox) dissolvida numa solução, quando o potencial do eléctrodo de trabalho é mais negativo que o potencial formal do par redox O/R.

Acerca dos processos redox é preciso ainda considerar que a resposta eletroquímica devida ao analito pode ser influenciada, em maior ou menor grau, de vários modos. A resposta pode depender da forma como os produtos de reação interagem com a superfície do eletrodo (por exemplo, se são solúveis ou formam filmes insolúveis na superfície deste), bloqueando-a ou não; A resposta pode ser inibida ou mascarada pela ação de interferentes, através de adsorção destes na superfície do eletrodo, ou por competição pelos sítios ativos do eletrodo com a espécie de interesse; A resposta pode ser ampliada se uma dada espécie química tiver uma afinidade química forte pelo analito e adsorver fortemente na superfície do eletrodo, permitindo a pré-concentração do analito; E a resposta pode ser difícil de avaliar, se um interferente for eletrolisado a um potencial próximo ao do analito, somando a sua resposta com a deste último. Neste sentido, é muito importante avaliar o possível efeito de todos estes fatores, considerando a possibilidade de interferência de alguma espécie química sobre a resposta voltamétrica do analito e/ou verificando o limite de tolerância permitido dos interferentes, a fim de obter-se um resultado confiável [2].

Por outro lado, mesmo quando a presença de interferentes não é um fator a ter em conta, é necessário atender que ocorrem processos na interface eletricamente polarizada, que contribuem para o sinal analítico medido na voltaméria e não podem ser desprezados. Processos como a reorganização e distribuição de iões não eletroativos na região adjacente ao eletrodo (estrutura conhecida como dupla camada elétrica) induzem a circulação de carga eletrónica no eletrodo. Esta circulação de carga eletrónica contribui para a corrente total na célula e é designada de corrente não faradáica, capacitiva ou de carga. Normalmente, a intensidade de corrente capacitiva aumenta com o aumento da taxa de variação de potencial (velocidade de varrimento) utilizada na voltametria e com o aumento da área superficial específica e porosidade do eletrodo de trabalho.

Assim, atendendo aos vários fenómenos que são passíveis de ocorrer durante uma voltametria, é importante reconhecer que a intensidade de corrente total (I_t) que circula na célula voltamétrica (sinal analítico principal em voltametria) será o somatório da contribuição capacitiva (I_c) com as contribuições faradáicas (I_f , do analito e eventuais interferentes eletroativos):

$$I_t = I_c + I_f$$

Equação 3

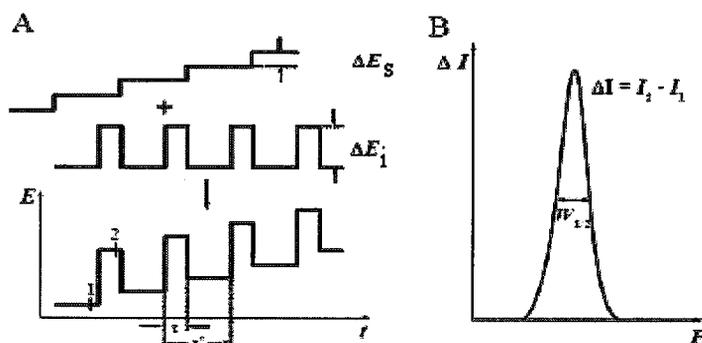
Naturalmente que se espera, que a contribuição capacitiva seja comparativamente inferior à faradáica (para o efeito convém utilizar elétrodos de trabalho com uma área superficial específica e porosidade relativamente reduzidas e taxas de variação de potencial da ordem das dezenas a centenas de mV/s, quando os elétrodos de trabalho não são ultramicroelétrodos [9]) e que a contribuição faradáica do analito seja elevada e predominante sobre todas as outras, de modo a obter um sinal analítico que seja diretamente relacionável com a concentração das espécies químicas eletroativas em estudo.

Esta corrente elétrica total é medida com grande sensibilidade e precisão através do potencióstato, à medida que flui entre o eletrodo de trabalho e um contra-elétrodo (ou eletrodo auxiliar). Este último eletrodo fecha o circuito elétrico com o eletrodo de trabalho, garantindo que não passa qualquer corrente pelo eletrodo de referência (apesar da impedância elevada que estes devem possuir) capaz de alterar o seu potencial de referência [9,10]. Excepcionalmente, quando os valores de intensidade de corrente a medir são da ordem da unidade de nA ou inferiores (valores de corrente demasiado pequenos para promover a redução ou oxidação no sistema redox do eletrodo de referência e a consequente alteração da sua composição química e potencial de equilíbrio), o eletrodo de referência pode atuar simultaneamente como contra-elétrodo.

2.2 – Voltametria de impulso diferencial

A voltametria de impulso diferencial (DPV - “*Differential Pulse Voltammetry*”) é uma técnica de análise extremamente útil para a medição de quantidades vestigiárias de espécies orgânicas e inorgânicas [10]. Esta técnica permite medir concentrações inferiores a 10^{-8} mol dm⁻³ (cerca de $1\mu\text{g L}^{-1}$) [5]. Na versão mais atual desta técnica sujeita-se o eléctrodo de trabalho a uma variação de potencial em escada, com altura de degrau (ΔE_s) e duração constantes, sobre os quais é aplicado um pequeno impulso de potencial de amplitude fixa ΔE_i [7]. A corrente é medida duas vezes, uma imediatamente antes da aplicação do impulso e outra no final deste, ou seja, a primeira mesmo antes da aplicação do impulso (1) e a outra no final do impulso (2) (depois de aproximadamente 40 ms, quando a corrente capacitiva é desprezável) (imagem 8). A primeira corrente é subtraída instrumentalmente à segunda e esta diferença de intensidade de corrente ($\Delta i = i(t_2) - i(t_1)$) é representada graficamente versus potencial aplicado (voltamograma) [8,10]. O objetivo de se fazer duas leituras de corrente e trabalhar a diferença entre elas vai no sentido de minimizar ou eliminar o efeito da corrente capacitiva [5].

Cada diferença de intensidade de corrente é um valor de intensidade de corrente registado num voltamograma de impulso diferencial. Sendo esta voltametria uma técnica diferencial, a resposta assemelha-se à primeira derivada de um voltamograma diferencial, ou seja, um pico. O potencial de pico E_p , pode ser identificado aproximadamente com $E_{1/2}$ [1,10].



46
Figura 8. A) Esquema de aplicação de potenciais; B) Resposta típica: intensidade de corrente elétrica registada em função do potencial aplicado, adaptado de [7].

À medida que a irreversibilidade aumenta (i.e., a velocidade do processo de eléctrodo diminui), E_p afasta-se de $E_{1/2}$ e o pico torna-se mais largo havendo uma diminuição da sua altura [7].

A razão entre altura e a duração destes degraus (ou a inclinação da rampa de potencial) determina a velocidade de varrimento da voltametria. Esta assume valores que em geral se situam entre 1 e 10 mV s⁻¹ [2].

A intensidade de corrente do pico, Δi_p , depende de uma série de variáveis, que se podem relacionar entre si. Para uma reacção de eléctrodo reversível, a relação entre Δi_p e estas variáveis é representada através da seguinte expressão:

$$\Delta i_p = \frac{nFAD^{1/2}C}{\sqrt{\pi t_m}} \left(\frac{1-\sigma}{1+\sigma} \right) \quad \text{Equação 4}$$

Nesta expressão, n é o numero de electrões envolvidos no processo redox, F é a constante de Faraday, A é a área de eléctrodo, D é o coeficiente de difusão do analito, C é a sua concentração, t_m é a duração do impulso e $\sigma = \exp[(nF/RT)(\Delta E_i/2)]$ (ΔE_i é a amplitude do impulso). O valor máximo do quociente $(1 - \sigma)/(1 + \sigma)$ é obtido para grandes amplitudes de impulso [10].

A tabela 3 mostra a influência do valor de $|\Delta E_i|$ em $(1 - \sigma)/(1 + \sigma)$. Esta razão aumenta, à medida que o valor de $|\Delta E_i|$ aumenta, atingindo um valor limite de 1, para valores mais elevados de $|\Delta E_i|$. Aparentemente, valores de $|\Delta E_i|$ mais elevados que 100 mV permitem obter valores mais elevados de $|\Delta i_p|$. No entanto, esta situação leva a que a largura do pico a meia altura aumente também, comprometendo a resolução do pico relativamente a outros adjacentes. De modo a viabilizar a análise voltamétrica é comum seleccionar um valor de $|\Delta E_i| \leq 50$ mV. De acordo com a tabela 3, um valor de 50 mV dá uma corrente de pico desde 45% a 90% do valor limite, dependendo do valor de n .

Tabela 3. Efeito da amplitude do impulso no valor $(1 - \sigma)/(1 + \sigma)$, adaptado de [2].

$ \Delta E_i $, mV	$(1 - \sigma)/(1 + \sigma)$		
	n = 1	n = 2	n = 3
10	0,0971	0,193	0,285
50	0,453	0,750	0,899
100	0,750	0,960	0,995
150	0,899	0,995	-
200	0,960	-	-

A voltametria de impulso diferencial pode ser realizada facilmente com eléctrodos estacionários, como os eléctrodos sólidos de carbono ou platina, entre outros, ou com os eléctrodos líquidos de mercúrio de gota suspensa ou de filme, mesmo que tais sistemas não permitam a renovação física da solução perto do eléctrodo, em cada ciclo de medição. Nos eléctrodos sólidos, a corrente de fundo raramente é dominada pela corrente capacitiva, mas é frequentemente dominada pelos processos faradaicos que envolvem o material do eléctrodo, o solvente ou o eletrólito de suporte. A voltametria de impulso diferencial permite a minimização das contribuições de fundo, devido ao processo subtrativo que se realiza entre os dois valores medidos. Mesmo assim, a corrente residual de fundo é tipicamente mais elevada neste tipo de eléctrodos do que nos eléctrodos de mercúrio referidos [9]. Por isso, é que os eléctrodos de mercúrio de gota suspensa ou de filme são frequentemente a melhor opção, para realizar a deteção e determinação voltamétrica de analitos (em especial metais) em quantidades vestigiárias. Neste caso, por mais reduzida que seja a quantidade de analito e a intensidade de corrente faradáica associada, uma corrente residual de fundo diminuta poderá não constituir qualquer problema à determinação voltamétrica.

2.3 – Voltametria de redissolução

A voltametria de redissolução (*SV- stripping voltammetry*) é uma excelente técnica para a determinação de espécies químicas em níveis vestigiários e tem sido vastamente aplicada para esse fim, em diversos tipos de matriz: em meios naturais como a água de rios, lagos, etc. e matrizes alimentares, biológicas e farmacêuticas [4,10].

Os métodos voltamétricos de redissolução estão entre as técnicas eletroquímicas mais eficientes para análises de espécies em quantidade traço e análises de especiação. A alta sensibilidade e seletividade são baseadas no facto de que uma fração significativa do analito é acumulada num eléctrodo antes da sua determinação e que ambas, acumulação e determinação, são processos de eléctrodo cujo progresso pode ser controlado [5].

Fundamentalmente a voltametria de redissolução baseia-se em dois passos importantes: o de pré-concentração e o de redissolução. No primeiro é efetuada uma pré-concentração por deposição ou adsorção das espécies num eléctrodo de trabalho de área/volume muito reduzido, durante um determinado período de tempo (etapa que ocorre sob controlo do potencial ou em circuito aberto, e com agitação da solução de modo levar à acumulação de uma fração significativa do analito no eléctrodo). No segundo passo, o analito acumulado é redissolvido eletroquimicamente na solução através de uma técnica de varrimento de potencial, registando-se um pico de intensidade de corrente que é devido à reação faradáica do analito e proporcional à sua concentração. Os dois passos anteriores são normalmente separados no tempo por uma etapa de equilíbrio, em que eléctrodo e solução devem estabilizar. Em algumas situações é ainda necessário realizar uma etapa intermédia em que se efetua uma mudança para um meio eletrolítico inerte após o passo de pré-concentração [4,10].

Atendendo à quantidade relativamente pequena de analito que é possível acumular e redissolver no eléctrodo e aos valores de intensidade de corrente que é possível medir durante o último dos processos, consegue-se em consequência uma diminuição significativa dos limites de deteção, para as espécies químicas em causa (para alguns

metais, $\sim 10^{-10} - 10^{-11}$ M) [5]. Além desta característica, este tipo de voltametria apresenta as vantagens de capacidade de análise e especificação de multi-elementos, possibilidade de medições *in-situ*, simplicidade e baixo custo relativo, quando comparada com outras técnicas não eletroquímicas modernas [4].

A análise por redissolução possui duas variantes principais, a voltametria de redissolução catódica (CSV – *cathodic stripping voltammetry*, que pode apresentar-se numa versão normal, ou nas versões voltametria de redissolução catódica adsortiva ou voltametria de redissolução catódica adsortiva catalítica, [9] e a voltametria de redissolução anódica (ASV – *anodic stripping voltammetry*) [5]. Atendendo à simplicidade e eficácia desta última voltametria para dosear chumbo(II) dissolvido em águas naturais, o presente trabalho centrar-se-á nas suas potencialidades e aplicação.

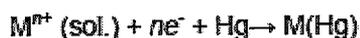
2.4 – Voltametria de redissolução anódica

A voltametria de redissolução anódica (ASV) é uma técnica analítica muito conhecida e muito apropriada, para a quantificação de quantidades vestigiárias de metais e de espécies orgânicas devido: à sua elevada sensibilidade analítica, à instrumentação relativamente simples, ao baixo custo do equipamento e da manutenção e simplificação de procedimentos (*p.e.*, por vezes a amostra nem carece de pré-tratamento) [5].

Os eléctrodos de gota de mercúrio e os eléctrodos de filme de mercúrio são os mais populares para este tipo de voltametria. No entanto muitos outros materiais têm sido utilizados para eléctrodo de trabalho, tais como: ouro, platina, bismuto e várias formas de carbono. Na maioria dos casos, em que podem ser utilizados estes materiais ou o mercúrio, nenhum deles possui um desempenho eletroanalítico tão bom como o deste último [5].

A voltametria de redissolução anódica é utilizada para a análise de catiões metálicos em solução, nomeadamente de catiões de metais pesados. Na primeira etapa de pré-concentração é provocada a deposição catódica do analito no eléctrodo de trabalho (que nesta etapa comporta-se como cátodo, i.e., o eléctrodo é mantido a um potencial suficientemente negativo relativamente ao potencial formal do par redox em estudo). Esta etapa corresponde na prática, a um intervalo de tempo pré-estabelecido no qual uma pequena fração dos catiões metálicos em estudo, numa solução, é reduzida ao estado metálico respetivo, na superfície do eléctrodo de trabalho de uma célula eletroquímica.

No eléctrodo de trabalho forma-se uma amálgama do metal no caso do eléctrodo de trabalho ser um eléctrodo de mercúrio (Equação 5) ou um filme do metal quando o eléctrodo de trabalho é um eléctrodo sólido [2]:



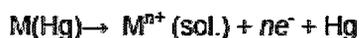
Equação 5

Esta etapa é realizada em condições de convecção forçada da solução, de modo a garantir que uma fração significativa de analito metálico seja reduzido e acumulado no eléctrodo de trabalho. Enquanto isso, para que o oxigénio dissolvido não interfira, porque também pode ser reduzido, desareja-se a solução em estudo com azoto purificado.

Na parte final desta etapa e antes de passar à seguinte, interrompe-se a convecção forçada. Deste modo permite-se que as correntes de convecção diminuam até um nível desprezável e que decorra o tempo necessário, para a amálgama ou a camada de metal depositada na superfície do eléctrodo sólido estabilizarem, bem como a solução externa que foi agitada durante toda a etapa de pré-concentração.

A segunda etapa mais importante, é aquela em que se aplica a medição voltamétrica, na qual o potencial do eléctrodo de trabalho deixa de ser constante. Nesta etapa, também designada de redissolução, o analito é oxidado de volta à sua forma original, à medida que o eléctrodo de trabalho se comporta crescentemente como um ânodo.

A este eléctrodo é imposto um potencial variável no sentido anódico. A um dado valor de potencial, característico, o potencial formal do par redox em estudo, o metal amalgamado (equação 6) ou depositado na superfície do eléctrodo é oxidado. Os catiões resultantes regressam à solução, daí o termo de redissolução anódica no nome da técnica.



Equação 6

A figura 9 mostra esquematicamente as etapas da voltametria de redissolução anódica e o resultado da medição voltamétrica, quando dois analitos diferentes são redissolvidos anodicamente.

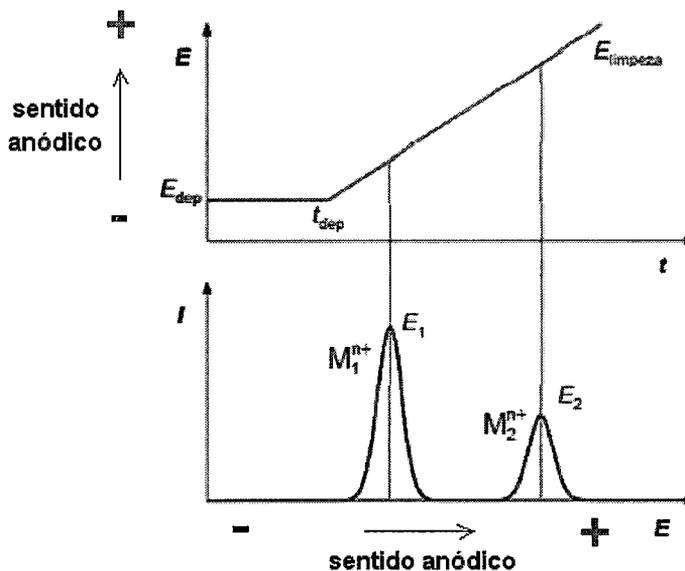


Figura 9. Modo de aplicação do potencial em função do tempo e o voltamograma resultante, para o caso de dois analitos (adaptado de [3]).

A resposta registada, i vs E , permite identificar e quantificar os iões metálicos presentes em solução, dado que a cada espécie química corresponde um potencial bem definido e a intensidade do pico está relacionada com a sua concentração.

Durante a etapa de redissolução podem ser aplicados diferentes perfis de variação de potencial, incluindo varrimento linear, impulso diferencial, onda quadrada ou técnicas de corrente alternada. Um destes perfis de potencial vastamente utilizado é o de impulso diferencial, apresentado no sub-capítulo anterior, pelo que é a técnica de redissolução é frequentemente denominada por voltametria de redissolução anódica de impulso diferencial (DPASV – *differential pulse anodic stripping voltammetry*) [5]. Esta será a técnica voltamétrica a usar neste trabalho, para detetar e quantificar o chumbo (II) dissolvido nas amostras a analisar.

Bibliografia

[1] - L. Isaque, “Estudo voltamétrico de citroflavonóides”, Dissertação de Mestrado, Universidade de Coimbra, 2010.

[2] - F. Scholz (Ed.), *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*, 2nd Ed., Springer-Verlag Berlin, 2010.

[3] - D. De Souza, S. A. S. Machado, and L. A. Avaca, “Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos”, *Quim. Nova*, 26, 2003, 81 - 89.

[4] – C. Caridade, “Eléctrodos de filme de carbono – caracterização e aplicação em sensores e biossensores electroquímicos” Dissertação de Doutoramento, Universidade de Coimbra, 2008.

[5] – L. Silva, “ Voltametria adsortiva com redissolução catódica e pulso diferencial em misturas de ions metálicos: uma análise exploratória”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, 2007.

[6] - D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, “Principles of Instrumental Analysis”, 5^a Ed, Saunders College Publishing, 1992.

[7] – A. Rodrigues, ”Desenvolvimento de um método voltamétrico para a avaliação do crescimento microbiano”, Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho, 2002.

[8] – S. Falcão, “Avaliação da actividade electroquímica em cogumelos silvestres comestíveis”, Dissertação de final de curso, Universidade do Porto, 2008.

[9] - Joseph Wang, *Analytical Electrochemistry*, 3rd Ed., Wiley-VCH, New Jersey, 2006.

Mapeamento do teor de chumbo em aquíferos da Mina de Neves Corvo por técnicas voltamétricas

[10] - A. Ribeiro, “Aplicação de técnicas electroquímicas na determinação de poluentes em amostras ambientais de minas metalíferas”, Relatório de Estágio da Licenciatura de Química, Universidade de Évora, 2007.

3- Parte experimental

3.1- Amostragem

Na mina da SOMINCOR foi efetuada uma primeira fase de amostragem, a 17 de abril de 2013. A segunda fase de amostragem foi efetuada três meses mais tarde, a 9 julho. Na altura da primeira amostragem a Ribeira de Oeiras apresentava um caudal muito elevado devido às fortes chuvas que se fizeram sentir durante as duas semanas anteriores, enquanto na segunda amostragem o caudal da ribeira era muito mais baixo, daí dois dos pontos desta amostragem não coincidirem com a amostragem anterior. Ao longo da área em estudo, recolheram-se várias amostras de água em diferentes pontos de recolha que foram assinalados num mapa (ver figura 10). As amostras foram recolhidas, ao longo da secção da ribeira onde é lançado o efluente da mina (ribeira de Oeiras). Algumas amostras foram recolhidas em duplicado.

Para garantir que estas eram representativas, da zona de amostragem, foram recolhidas em pontos diferentes ao longo da linha de água, estabelecidos pelo setor de ambiente da mina, registando-se cada ponto de recolha no mapa. Nenhuma das amostras foi submetida a qualquer tratamento físico-químico prévio, sendo armazenadas até ao momento da análise num local fresco e escuro, para evitar a sua degradação.

Mapeamento do teor de chumbo em aquíferos da Mina de Neves Corvo por técnicas voltamétricas



Figura 10. Mapa da ribeira de Oeiras, com os pontos de recolha das amostras assinalados.

3.2 - Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados neste trabalho, mais particularmente soluções, tinham um grau de pureza analítico elevado. O ácido nítrico utilizado para preparar o eletrólito de suporte foi uma solução do ácido com grau de pureza Suprapur® (65% m/m, $d = 1.4$, da Merck). A solução de chumbo utilizada para preparar as soluções padrão de trabalho foi uma solução padrão 1000 ppm (padrão para Absorção Atômica, da Panreac).

Na preparação das soluções aquosas usou-se água com o grau de pureza eletroquímica necessário, *i.e.*, água bidestilada e desionizada (condutividade $\leq 0.055 \mu\text{Scm}^{-1}$). Foi obtida num aparelho adequado para o efeito, da marca Millipore Milli-Q system (Simplicity®UV, Millipore Corp., France).

Em algumas partes do trabalho utilizou-se água bidestilada (condutividade aproximadamente $2 \mu\text{Scm}^{-1}$), obtida através do aparelho Aquatron A4D, da BIBBY.

Nos estudos realizados utilizou-se a solução de eletrólito de suporte de ácido nítrico $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Foi também preparada uma solução padrão 10 ppm em Pb(II).

As soluções, já na célula, foram desarejadas durante 10 a 15 minutos com azoto de pureza elevada (tipo C-50 da marca Gasin, com pureza de 99.995% e $\text{O}_2 < 4 \text{ ppm}$), antes de cada medição voltamétrica.

Como solução auxiliar para as medições de potencial redox foi ainda preparada uma solução de Zobell ($0.1408 \text{ g K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 0.1098 \text{ g K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 0.7456 \text{ g KCl}$ dissolvidos em 100 mL de água desionizada).

3.3- Instrumentação eletroquímica

3.3.1 Potencióstato e posto eletroquímico

A técnica voltamétrica utilizada neste trabalho foi realizada com a ajuda de um potenciostato/galvanostato da marca AUTOLAB (Eco-Chemie B.V), modelo PGSTAT20 (Figura 11 (b)), sendo a interface de ligação com o potencióstato assim como o controlo de desarejamento e agitação da solução na célula, feita pelo IME663 (da METROHM) (figura 11 (a)).

Este potenciostato é controlado por um computador, no qual está instalado o programa GPES (*General Purpose Electrochemical System*), versão 4.9 [1]. O programa de *software* foi concebido, não só para controlar o potencióstato, mas também para se proceder à aquisição, armazenamento e análise dos resultados.

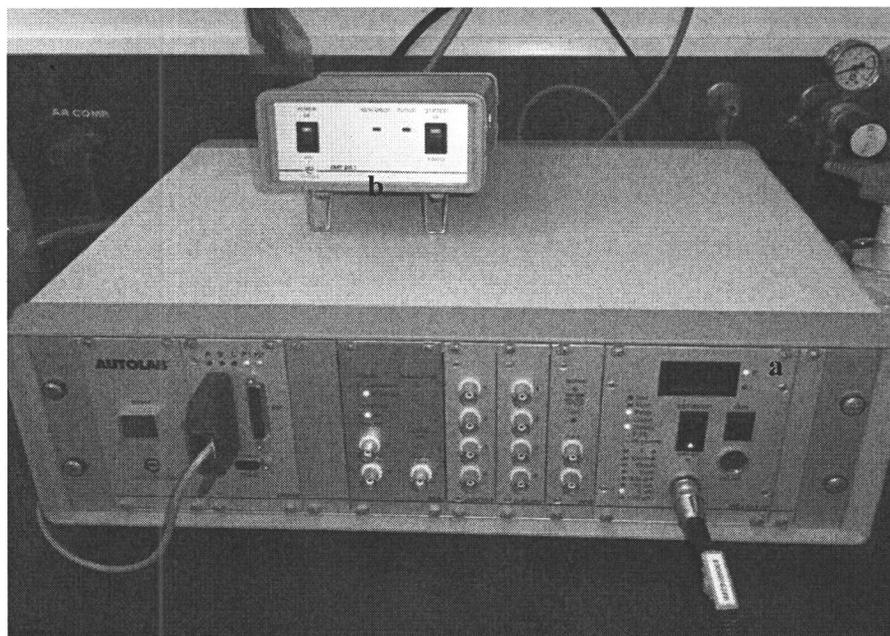


Figura 11. (a) Potenciostato/galvanostato PGSTAT20, utilizado neste trabalho; (b) Interface, entre o PGSTAT 20 e o posto electroquímico, IME663 (também da Eco Chemie)

que serve sobretudo para controlar a formação de eléctrodos de gota de mercúrio e o desarejamento das soluções.

O posto eletroquímico utilizado, no qual foram montados a célula e um sistema de três eléctrodos, foi o aparelho da marca METROHM, modelo 663 VA Stand (Figura 12) [2].



Figura 12. Posto eletroquímico

3.3.2 Célula

No decorrer do trabalho experimental os ensaios voltamétricos foram realizados numa célula eletroquímica, com um sistema convencional de três eléctrodos (figura 13): eléctrodo de trabalho, eléctrodo de referência e eléctrodo auxiliar.

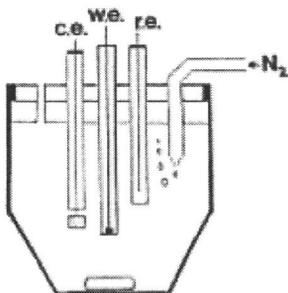


Figura 13. Diagrama esquemático da célula eletroquímica e da disposição dos elétrodos: w.e., elétrodo de trabalho, r.e., elétrodo de referência e c.e., contra-elétrodo ou elétrodo auxiliar. Os elétrodos são introduzidos na tampa da célula eletroquímica, através de orifícios (adaptado de 3).

A célula (figura 14(a) utilizada tem a forma de um vaso e é da marca METROHM (ref. 6.1415.210). Na figura 14(b) é visível a célula já colocada no suporte 663 VA Stand, assim como os três elétrodos.

A célula, depois de colocada num suporte próprio, é tapada por uma tampa de PTFE. Nesta tampa existem orifícios, onde se introduziram e adaptaram os elétrodos, o tubo para desarejamento com azoto e também uma rolha (em PTFE) amovível, quando se pretende adicionar à solução, uma alíquota de outra solução.

Após a conclusão da montagem, da célula e dos elétrodos, tem-se a célula eletroquímica preparada. Em contacto com a solução eletrolítica, além dos elétrodos, também ficavam imersos, um tubo em PVC de dimensões reduzidas (diâmetro: interno de 4 mm e externo de 7 mm) por onde o azoto borbulhava, bem como uma ponta cilíndrica em PTFE, que servia de agitador da solução.



Figura 14. (a) Célula de vidro utilizada nas medições voltamétricas (b) Célula já colocada no posto voltamétrico 663 VA Stand.

3.3.3 Elérodos utilizados nos ensaios voltamétricos

No desenvolvimento de métodos voltamétricos para a determinação do chumbo em efluente é de primordial importância a escolha do material do eletrodo de trabalho, tendo em vista a zona de potencial que é necessário utilizar para a detecção e quantificação deste metal pesado. A seleção do eletrodo de referência e do eletrodo auxiliar obedece apenas a alguns critérios de compatibilidade química com o sistema em estudo.

Na análise voltamétrica deste metal, os eletrodos de trabalho que podem ser selecionados são normalmente usados numa região de potencial suficientemente negativa, em que é necessário reduzir eletroquimicamente o chumbo (II) dissolvido, mas em que também é possível provocar o processo redox inverso [9-22]. Ou seja, são eletrodos com a capacidade de funcionarem como cátodos para a redução do chumbo(II) e ânodos para a oxidação de chumbo metálico eventualmente formado no primeiro processo. O tipo de eletrodos de trabalho conhecidos para a análise deste metal é variado [9-22], bem como as vantagens e limitações que possuem relativamente uns aos outros. Entre os eletrodos de trabalho que apresentam vantagens importantes, como a possibilidade de fazer inúmeras determinações num curto espaço de tempo e com repetibilidade elevada, encontra-se o eletrodo de mercúrio de gota suspensa (HMDE). Por outro lado este eletrodo, como a maioria de outros, apresenta como limitação o facto de poder ocorrer a adsorção de espécies interferentes na sua superfície, que afeta a transferência eletrónica entre o próprio eletrodo e o analito eletroativo, e em consequência, o valor do sinal analítico que se pretende medir. Neste sentido, há que avaliar durante a sua utilização o possível efeito dos interferentes e o nível de tolerância a estes, que pode ser admitido.

Elétrodo de trabalho

O elétrodo de trabalho utilizado nas determinações voltamétricas foi o elétrodo de mercúrio de gota suspensa (HMDE), conforme mostra a figura 15.

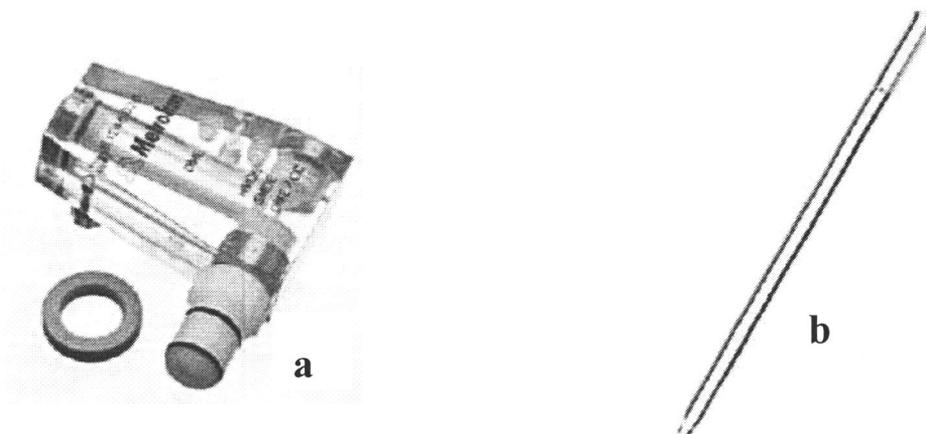


Figura 15. (a) Multi-Mode Electrode (dispositivo da marca METROHM, ref. 6.1246.020) onde é colocado o mercúrio e (b) capilar de vidro (também da METROHM, ref. 6.1246.020), onde fica suspensa a gota de mercúrio. (Material fotográfico retirado do catálogo eletrónico da METROHM), adaptado de 4.

A variação de potencial controlada do elétrodo de trabalho é imposta pelo potenciostato. As dimensões deste elétrodo devem ser pequenas, para aumentar a sua polarizabilidade e o material do elétrodo deve ser, em regra, de um material química e eletroquimicamente inerte. Na sua superfície ocorrem as reações redox do analito em estudo. Durante uma medição, o elétrodo de trabalho comporta-se como um ânodo, quando na sua superfície ocorrem reações de oxidação do analito. Por outro lado, comporta-se como cátodo, quando na sua superfície ocorrem reações de redução do analito [6].

O elétrodo de mercúrio foi utilizado na determinação de chumbo (II) dissolvido. Este elétrodo é produzido com a ajuda de um dispositivo desenvolvido pela METROHM, que complementa o aparelho 663 VA Stand [6]. Neste dispositivo (Figura 15 (a)), designado por

Multi-Mode Electrode (MME), existe um reservatório para o mercúrio e uma parte onde é acondicionado o capilar de vidro (Figura 15 (b)). O *MME* está ligado à garrafa de azoto de modo que, a uma pressão controlada do gás (aproximadamente, 1 bar) é possível a formação da gota de mercúrio na extremidade livre do capilar. A área superficial da gota de mercúrio depende da pressão de azoto, no interior do dispositivo [6].

O procedimento habitual, para a determinação da grande maioria de metais pesados, envolve frequentemente a utilização do eléctrodo de mercúrio de gota suspensa [7]. Primeiro, porque o mercúrio permite que se trabalhe numa região de potencial relativamente negativa, na qual estes metais são eletroativos. Segundo, porque no modo de gota suspensa é possível proceder à etapa de pré-concentração dos respetivos elementos. E em terceiro lugar, porque a sua superfície é mais uniforme e reprodutível que a de um eléctrodo sólido, ou mesmo que a de um eléctrodo de filme de mercúrio, e porque a rapidez com que é disponibilizado, em relação aos outros eléctrodos, é maior. Como desvantagens principais, a toxicidade do mercúrio, o seu limite anódico, e a menor sensibilidade, quando comparada com a do eléctrodo de filme de mercúrio [6]. No entanto, tal como se pode observar na literatura [9] este eléctrodo continua a ser recomendado na análise voltamétrica de rotina do chumbo(II).

Eléctrodo de referência

O eléctrodo de referência utilizado foi um eléctrodo de Ag/AgCl, KCl 3 mol dm⁻³ da marca METROHM (figura 16 (a)).

Este eléctrodo possui um potencial constante e reprodutível (independente da composição da amostra), em relação ao qual o potencial do eléctrodo trabalho é comparado. O potencial deste eléctrodo é relativamente estável, devido à composição constante de ambas as formas dos seus pares redox, neste caso Ag/AgCl, e da solução com concentração constante em ião cloreto. Para minimizar a contaminação da solução da amostra e do próprio eléctrodo, o eléctrodo de referência é colocado numa ponte salina (figura 16 (b)) [3].

O conjunto eletrodo de referência e a ponte salina também foi montado no aparelho 663 VA Stand [2].

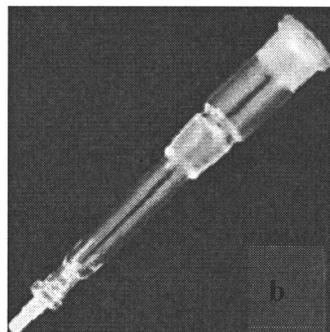
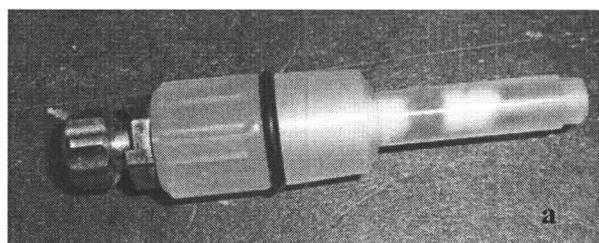


Figura 16. a) Eletrodo de referência de Ag/AgCl, da marca METROHM (ref. 6.0728.000), com eletrólito interno de KCl 3mol dm⁻³. O diafragma deste eletrodo, situado na parte inferior, tem 1mm de diâmetro e é do tipo D. b) Vaso para solução de eletrólito e montagem (na parte superior) do eletrodo de referência. É utilizado como uma ponte salina e também é da marca METROHM (ref. 6.1245.000).

Eléttrodo auxiliar

O eléttrodo auxiliar, ou contra-eléttrodo, é utilizado para fechar o circuito elétrico com o eléttrodo de trabalho, evitando que correntes anormalmente elevadas percorram o eléttrodo de referência e alterem a sua composiçãõ e, em consequência o seu potencial [7].

Este eléttrodo tem de ser de um material condutor e inerte do ponto de vista químico e eletroquímico, como a platina ou o carbono vítreo [8].

As determinações voltamétricas foram realizadas utilizando uma vareta de carbono vítreo como eléttrodo auxiliar (Figura 17), com 65 mm de comprimento e 2 mm de diâmetro. A vareta de carbono vítreo é montada depois num suporte também da marca METROHM e depois, introduzida na célula.

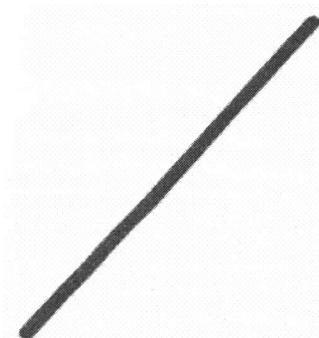


Figura 17. Eléttrodo auxiliar de carbono vítreo

3.3.4. Procedimento experimental utilizado nos ensaios voltamétricos

Ao longo de todo o trabalho experimental, os elétrodos e a célula eletroquímica foram lavados criteriosamente, com água destilada, bidestilada e desionizada, antes e depois da sua utilização diária. A utilização do mercúrio bidestilado e com uma superfície extremamente limpa, foi sistematicamente controlada, pois a sua pureza e a limpeza da sua superfície são extremamente importantes, para a obtenção de bons resultados.

O procedimento seguinte descreve o método adotado, para a preparação da célula eletroquímica e para a introdução de todas as soluções no seu interior, aquando da determinação do chumbo com o HMDE.

Após o acondicionamento da célula eletroquímica, no posto 663 VA Stand, introduziu-se na mesma a solução do eletrólito de suporte. Depois tapou-se a célula, ao mesmo tempo que eram introduzidos na solução, o capilar de vidro onde se forma o HMDE, o eléctrodo auxiliar, o tubo de desarejamento com azoto e o vaso que serve de ponte salina. De imediato, deu-se início ao desarejamento, o qual prosseguiu durante aproximadamente 20 minutos. Na parte final deste período encheu-se o eléctrodo de referência com o eletrólito interno (KCl, 3 mol dm⁻³) e, de seguida, montou-se o eléctrodo no vaso que serve de ponte salina; depois, formaram-se e dispensaram-se algumas gotas de mercúrio.

Depois de seleccionadas as condições instrumentais básicas, empregues em cada método eletroquímico (descritas genericamente na tabela 4) formou-se a gota de mercúrio suspensa (HMDE), aguardaram-se alguns segundos e, de imediato procedeu-se à medição. Após terminar esta medição, dispensou-se a gota de mercúrio, observou-se e guardou-se (em formato digital) o resultado obtido. Na realização de mais medições, com a mesma solução, formou-se uma nova gota de mercúrio e repetiu-se o procedimento atrás referido.

Sempre que se procedeu à adição de solução padrão do chumbo(II) à amostra (de acordo com a técnica da adição padrão), desarejou-se a solução resultante na célula durante alguns

**Mapeamento do teor de chumbo em aquíferos da Mina de Neves Corvo por técnicas
voltamétricas**

segundos e depois repetiu-se a medição, tantas vezes quanto as consideradas necessárias (réplicas).

A tabela 4 apresenta as condições experimentais utilizadas na determinação do chumbo.

Tabela 4. Condições experimentais utilizadas na voltametria de impulso diferencial de redissolução anódica, para a determinação do chumbo (II).

<u>Parâmetro</u>	<u>Gama de valores</u>
Potencial de deposição (V)	-0,6
Tempo de deposição (s)	180
Tempo de equilíbrio (s)	15
Potencial de espera (V)	-0,6
Potencial inicial (V)	-0,6
Potencial final (V)	-0,2
Degrau de potencial (mV)	2,55
Duração do degrau de potencial (ms)	250
Amplitude do impulso (mV)	50,1
Duração do impulso (ms)	50

3.3.4 Potenciómetro e elétrodos utilizados na medição de pH e potencial redox

O pH e o potencial redox de todas as amostras foram medidos no laboratório, com um potenciómetro METROHM 632 - pH/E. Na medição de pH usou-se um eléctrodo comum de vidro combinado e na medição do potencial redox usou-se um eléctrodo indicador redox de platina em conjunto com um eléctrodo de referência de calomelanos saturado (ECS, Hg/Hg₂Cl₂, KCl sat). Para aferir a exatidão do sistema de medida do potencial redox, foi usada uma solução de ZoBell (a 25°C, espera-se que o potencial do sistema Pt vs ECS nesta solução seja próximo de 186 mV [23,24]).

3.3.5 Condutímetro e célula condutimétrica

A condutividade eléctrica de todas as amostras foi medida no laboratório, usando um condutímetro Crison micro CM 2202 e uma célula condutimétrica com elétrodos de platina platinizada.

Bibliografia

- [1] - L. Isaque, “Estudo voltamétrico de citroflavonóides”, Dissertação de Mestrado, Universidade de Coimbra, 2010
- [2] - Instructions for use of 663 VA Stand, Metrohm (ref. 8.663.1003), Herisau, Suíça, 1995.
- [3] – J. Wang, “Analytical Electrochemistry”, 2º Ed., Wiley-VCH, New-York, 2000
- [4] - <http://www.metrohm.com>, acedido em Junho de 2013
- [5] - D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, “*Principles of Instrumental Analysis*”, 5º Ed, Saunders College Publishing
- [6] - D.A. Skoog, D.M. West , F.J. Holler, S. R. Crouch, “*Fundamentos de Química Analítica*”, 8ª Edição, Thomson, 2005.
- [7] - A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, 2ª Ed., Wiley-Interscience, New York, 2001, Ch. 7.
- [8] - A. Ribeiro, “Aplicação de técnicas electroquímicas na determinação de poluentes em amostras ambientais de minas metalíferas”, Dissertação de Mestrado, Universidade de Évora, 2007
- [9] - Application Bulletin 176/4 e, Determination of lead and tin by anodic stripping voltammetry, Metrohm.
- [10] - G.D. Pierini, A.M. Granero, M.S. Di Nezio, M.E. Centurión, M.A. Zon, H. Fernández, *Microchemical Journal* 106 (2013) 102–106.
- [11] - Y. Wanga, Y. Wua, J. Xie, X. Hu, *Sensors and Actuators B* 177 (2013) 1161–1166.
- [12] - S. Intarakamhang, W. Schuhmann, A. Schulte, *J Solid State Electrochem* 17 (2013) 1535–1542.
- [13] - I.-M. Simionca, A. Arvinte, R. Ardeleanu, M. Pinteala, *Electroanalysis* 24 (2012) 1995 – 2004.

- [14] - A. Afkhami, H. Bagheri, H. Khoshshafar, M. Saber-Tehrani, M. Tabatabaee, A. Shirzadmehr, *Analytica Chimica Acta* 746 (2012) 98– 106.
- [15] - K.C. Honeychurch, *Insciencas J.* 2 (2012) 1-51.
- [16] - T. Lou, D. Pan, Y. Wang, L. Jiang, W. Qin, *Analytical Letters*, 44 (2011) 1746-1757.
- [17] - A. Mohadesi, Z. Motallebi, A. Salmanipour, *Analyst*, 135 (2010) 1686-1690.
- [18] - X. Jia, J. Li, E. Wang, *Electroanalysis* 22 (2010) 1682 – 1687.
- [19] - P. Chooto, P. Wararatananurak, C. Innuphat, *ScienceAsia* 36 (2010) 150–156.
- [20] - J. Li, S. Guo, Y. Zhai, E. Wang, *Analytica Chimica Acta* 649 (2009) 196–201.
- [21] - K.E. Toghill, L. Xiao, G.G. Wildgoose, R.G. Compton, *Electroanalysis* 21 (2009) 1113 – 1118.
- [22] - W. Yantasee, L.A. Deibler, G.E. Fryxell, C. Timchalk, Y. Lin, *Electrochemistry Communications* 7 (2005) 1170–1176.
- [23] - D.K. Nordstrom, F.D. Wilde, REDUCTION OXIDATION POTENTIAL (ELECTRODE METHOD), Section 6.5 of Chapter A6. Field Measurements,
- [24] - U.S. Geological Survey – National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data (TWRI Book 9), 4/98 (<http://water.usgs.gov/owq/FieldManual/index.html>, consultado em 27/03/2013)

4. Apresentação e discussão de resultados

Neste capítulo apresentar-se-ão os resultados do estudo realizado em torno de algumas propriedades físico-químicas das amostras de água da Estação de Tratamento de Água da Mina (ETAM) e da Ribeira de Oeiras, e em especial, os resultados das análises voltamétricas referentes à concentração de chumbo(II) dissolvido nestas amostras. O estudo eletroanalítico do Pb(II), como já foi referido, foi efetuado por voltametria de redissolução anódica de impulso diferencial.

De modo a tornar o texto mais elucidativo, a apresentação e a discussão destes resultados serão realizadas, num primeiro instante, de modo independente, relativamente a cada um dos parâmetros físico-químicos estudados. No final discutir-se-á o tipo de correlação que pode haver, entre alguns destes parâmetros e a concentração de Pb(II) dissolvido nas amostras em análise.

4.1 Determinação de pH

Os valores de pH das amostras de água recolhidas à entrada e saída da ETAM e ao longo da Ribeira de Oeiras, desde o ponto de descarga até pontos mais a jusante desta, são representados no gráfico da Figura 18. Neste gráfico representam-se os valores de pH médios de amostras recolhidas nos mesmos pontos, mas em dois dias diferentes, intervalados de um período de cerca de três meses (17 de abril e 9 julho de 2013, respetivamente).

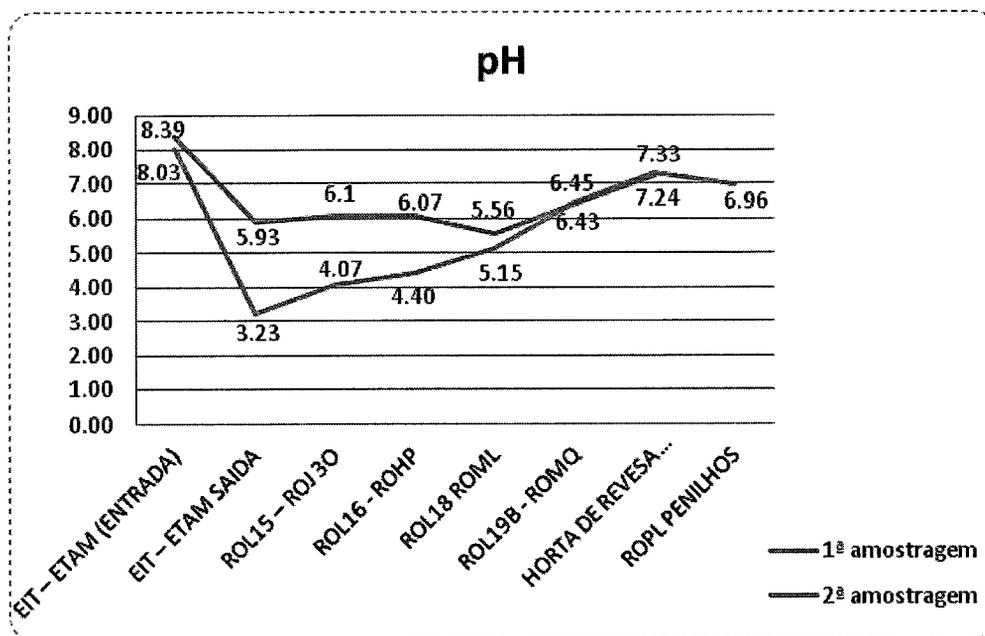


Figura 18. Variação do pH das amostras de água em função do tratamento na Estação de Tratamento de Água da Mina e da sua localização ao longo da Ribeira de Oeiras, desde o ponto de descarga até pontos mais a jusante desta.

Conforme se pode observar no gráfico da figura 18, o valor de pH das duas amostras recolhidas na ETAM (à entrada e à saída) difere substancialmente um do outro, independentemente do período de amostragem. Como já foi reportado no sub-capítulo 1.1, o

valor de pH mais elevado da amostra recolhida à entrada da ETAM deve-se principalmente aos materiais usados nas atividades de enchimento das frentes da mina, após a exploração. Entretanto, o valor de pH mais ácido da amostra à saída da ETAM é justificado pelos tratamentos corretivos de pH (normalmente com dióxido de carbono). Na verdade, a variabilidade do pH neste momento do tratamento pode ser de 2-3 unidades, dependendo da composição química original do lixiviado do enchimento e da época de recolha. No caso em consideração pode ver-se que o pH das duas amostras (ETAM Saída) recolhidas em datas diferentes difere em cerca de 2 unidades de pH.

Quando estas águas são descarregadas e diluídas na Ribeira de Oeiras, o valor de pH, tal como é observado nas duas amostragens, tende a aumentar até atingir valores normais aceitáveis para este tipo de águas (de acordo com a Tabela 1 apresentada no sub-capítulo 1.3, valores de pH 6,5 – 8,5). Considerando os valores de pH medidos ao longo da Ribeira de Oeiras, pode inferir-se que as condições existentes não são favoráveis à solubilização do chumbo [1-3]. Nestas condições, a existir Pb(II) será numa forma menos solúvel. Neste sentido, pode-se admitir que o impacto da exploração mineira, no pH natural das águas da Ribeira de Oeiras, é desprezável e que os tratamentos levados a cabo na ETAM são eficientes e não promovem a solubilização de metais pesados.

4.2 Determinação da condutividade

Adotando o mesmo formato de apresentação, realizado para a medição do pH, apresentam-se na Figura 19 os valores de condutividade elétrica média das amostras de água recolhidas à entrada e saída da ETAM e ao longo da Ribeira de Oeiras. Neste gráfico representam-se os valores de condutividade elétrica de amostras recolhidas nos mesmos pontos e nos dois dias diferentes.

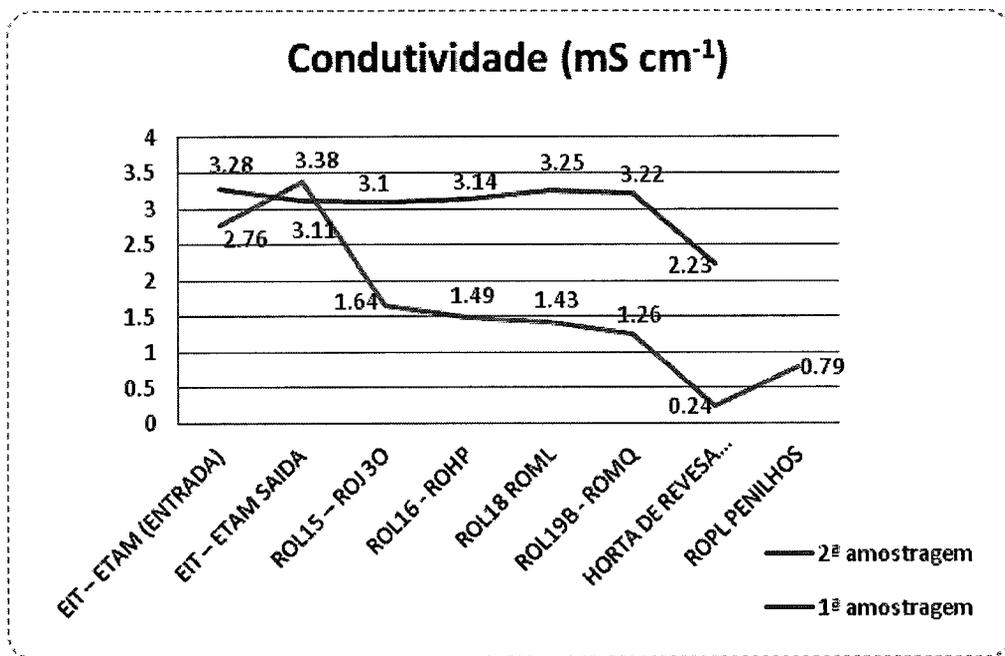


Figura 19. Variação da condutividade elétrica das amostras de água em função do tratamento na Estação de Tratamento de Água da Mina e da sua localização ao longo da Ribeira de Oeiras, desde o ponto de descarga até pontos mais a jusante desta.

Conforme se pode observar no gráfico da figura 19, o valor de condutividade elétrica das duas amostras recolhidas na ETAM é elevado, não difere substancialmente um do outro e é praticamente independentemente do período de amostragem. Estes valores são indicativos de uma concentração elevada de iões dissolvidos, como é de esperar para este tipo de águas.

Mapeamento do teor de chumbo em aquíferos da Mina de Neves Corvo por técnicas voltamétricas

Quando estas águas são descarregadas e diluídas na Ribeira de Oeiras, o valor de condutividade elétrica, tal como é observado nas duas amostragens, tende a diminuir. No entanto, pode observar-se que a condutividade elétrica neste curso de água mantém-se relativamente elevada, quando comparada com os valores considerados normais para este tipo de águas (de acordo com a Tabela 1 apresentada no sub-capítulo 1.3, valores de 0,002 – 0,100 mS cm⁻¹). Neste caso é difícil saber se esta contribuição é devida apenas ao rejeitado líquido da ETAM ou se é devida também à natureza particular da envolvente da Ribeira e da formação geológica que esta corta.

4.3 Determinação do potencial redox

Os valores de potencial redox, E_{redox} , das amostras de água recolhidas à entrada e saída da ETAM e ao longo da Ribeira de Oeiras são representados no gráfico da Figura 20. Tal como para os parâmetros apresentados anteriormente, também se representam neste gráfico os valores de E_{redox} de amostras recolhidas nos mesmos pontos, e nos dois dias diferentes.

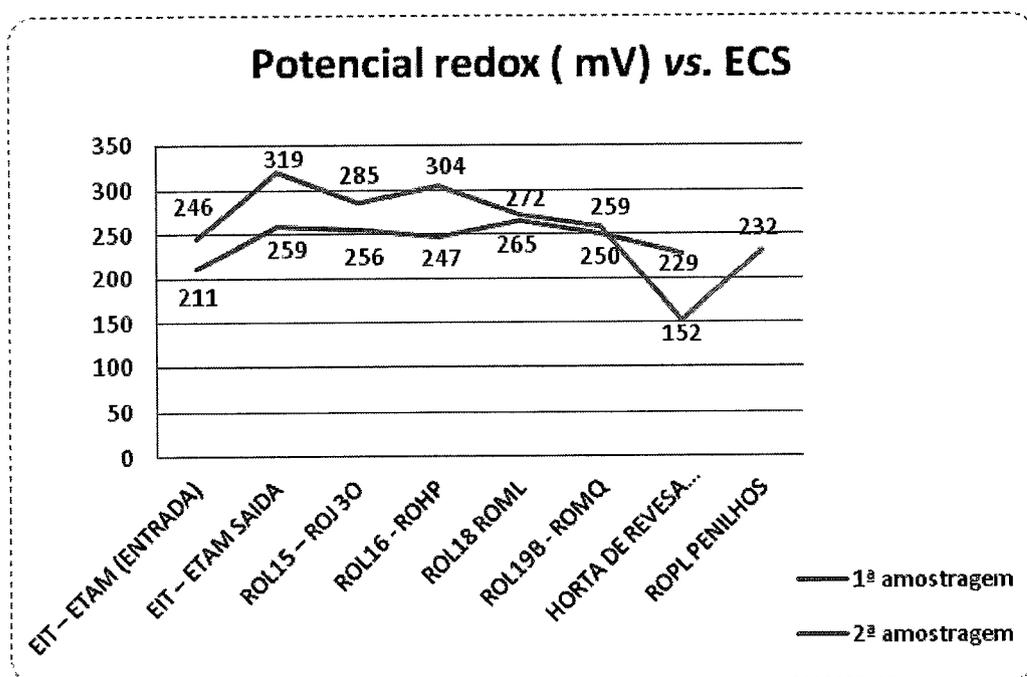


Figura 20. Variação do E_{redox} das amostras de água em função do tratamento na Estação de Tratamento de Água da Mina e da sua localização ao longo da Ribeira de Oeiras, desde o ponto de descarga até pontos mais a jusante desta.

Conforme se pode observar no gráfico da figura 20, o valor de E_{redox} das duas amostras recolhidas na ETAM é moderado, não difere substancialmente um do outro e é praticamente independentemente do período de amostragem. Estes valores são indicativos de condições moderadamente oxidantes. Quando estas águas são descarregadas e diluídas na Ribeira de

Oeiras, o valor de E_{redox} , tal como é observado nas duas amostragens, tende a manter-se ao mesmo nível e a valores comuns para este tipo de águas (de acordo com a Tabela 1 e figura 20 apresentada no sub-capítulo 1.3, valores de E_{redox} de 58 a 258 *versus* ECS, ou 300 a 500 mV *versus* ENH). Considerando os valores de E_{redox} medidos ao longo da Ribeira de Oeiras, pode inferir-se que, a existir chumbo as condições existentes são favoráveis à sua presença no estado de oxidação (II) [1-3], conforme sugere o Diagrama de Pourbaix apresentado para o chumbo, na figura 5 do sub-capítulo 1.3. Atendendo aos valores de E_{redox} obtidos pode-se admitir que o impacto da exploração mineira nas propriedades redox das águas da Ribeira de Oeiras é no entanto desprezável.

4.4 Determinação voltamétrica da concentração de chumbo (II) no eletrólito de suporte

Atendendo ao limite de deteção extremamente baixo da técnica voltamétrica, relativamente ao chumbo(II) presente na célula voltamétrica, é preciso considerar a contribuição proveniente do eletrólito de suporte. Neste caso, apesar de ter sido selecionado um reagente com um grau de pureza elevado (ácido nítrico *suprapur*) e água ultra-pura para preparar a solução do eletrólito de suporte (HNO₃ 0,1 M), desde logo verificou-se que a contribuição em Pb(II) não deveria ser desprezada. Em especial, nos casos em que se tivesse de lidar com amostras com concentração em Pb(II) muito reduzida, como parecia ser o caso das amostras em análise. Assim, determinou-se previamente a contribuição em Pb(II) da solução de HNO₃ 0,1 M, recorrendo à técnica da adição padrão. Para ter em consideração o efeito da matriz comum deste tipo de amostras, esta determinação foi realizada na presença de uma quantidade fixa (1 mL) de amostras sem indícios da presença de Pb(II). Estas últimas foram identificadas como as amostras que não produziram uma alteração significativa da altura do pico do Pb(II), no voltamograma da solução HNO₃ 0,1 M sem amostra. Na figura 21, apresenta-se a série de voltamogramas obtida num destes ensaios. Nesta figura demonstra-se a contribuição em Pb(II) da solução HNO₃ 0,1 M (ver pico a cerca de - 390 mV, no *voltamograma a*) e o efeito da adição de uma quantidade fixa de amostra, cuja contribuição em Pb(II) é considerada nula (ver em particular, o pico a cerca de - 390 mV no *voltamograma b*). Representando a respetiva curva de adição padrão (Figura 21) retira-se por extrapolação da reta até $i_p = 0$ ou utilizando a equação da reta, a concentração em Pb(II) na solução eletrólito de suporte + amostra ($[Pb(II)]_{es+a}$). Em seguida, e admitindo que $[Pb(II)]_{amostra}$ é nula, calcula-se a concentração aparente em Pb(II) no eletrólito de suporte, com base na seguinte equação:

$$[Pb(II)]_{es} = \{ [Pb(II)]_{es+a} \times 0.025 \text{ L} - [Pb(II)]_{amostra} \times 0.001 \text{ L} \} / 0.024 \text{ L} \quad \text{Equação 7}$$

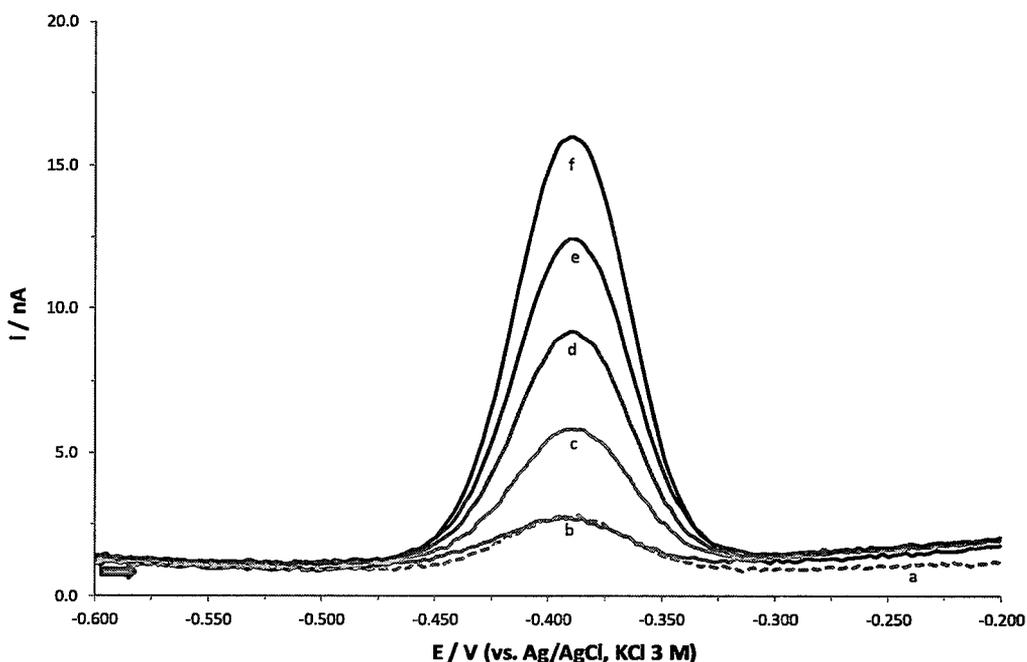


Figura 21. Voltamogramas de redissolução anódica de impulso diferencial de (a) eletrólito de suporte (24 mL HNO₃ 0,1 M); (b) após adição de 1 mL de amostra “sem” Pb(II) (ROL18-ROML); (c-f) após adições sucessivas de 5 µL de padrão Pb(II) 10 ppm.

Através da realização de vários ensaios com a mesma amostra e amostras diferentes, obteve-se um valor médio de concentração aparente em Pb(II) no eletrólito de suporte de 0,9 ppb. Com base neste valor e no volume de solução de eletrólito de suporte selecionado neste ensaio, e adotado para os ensaios voltamétricos subsequentes, estimou-se que a contribuição mássica média em Pb(II) da solução HNO₃ 0,1 M é 21,6 ng por cada 24 mL.

Deve ainda acrescentar-se, que o volume de amostra fixado para realizar estes ensaios voltamétricos foi o volume máximo limite de 1 mL. Na seleção deste volume atendeu-se ao facto das amostras a analisar não serem submetidas a qualquer tratamento físico-químico prévio, para eliminar ou reduzir o efeito de interferentes orgânicos (por exemplo, por digestão com radiação ultra-violeta; as digestões ácidas foram desde logo colocadas de parte, porque exigem o uso de reagentes que possuem teores em chumbo(II) facilmente

Mapeamento do teor de chumbo em aquíferos da Mina de Neves Corvo por técnicas voltamétricas

detetados pela técnica voltamétrica em uso). Para volumes de amostra sem chumbo(II) maiores que 1 mL (apesar da diluição poder ser menor e a quantidade de analito na célula maior) verificou-se que o sinal voltamétrico, de soluções com concentração em Pb(II) da ordem de 1 – 5 ppb, decrescia e a sensibilidade da análise diminuía desde os 1,653 nA/ppb (conforme declive da equação da reta, apresentada na Figura 22) até valores um pouco acima da unidade de nA/ppb. Este efeito foi atribuído a interferentes orgânicos presentes na amostra, que tendem a adsorver no elétrodo de trabalho usado (HMDE), bloqueando a sua superfície e a consequente acumulação catódica do chumbo. Neste sentido, a digestão direta das amostras com radiação ultra-violeta deve ser uma opção em aberto, especialmente quando a carga de matéria orgânica for maior.

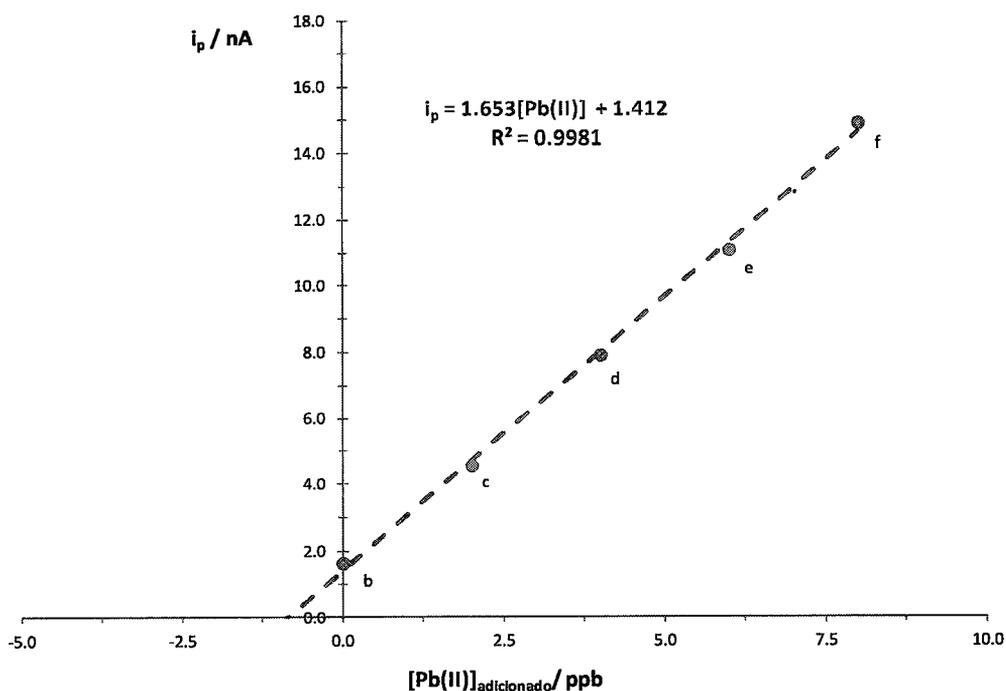


Figura 22. Curva da adição padrão correspondente à análise voltamétrica de Pb(II) no eletrólito de suporte HNO₃ 0,1 M, representada na Figura 21.

4.5 Determinação voltamétrica da concentração de chumbo (II) nas águas em análise

De modo a ter em conta os efeitos de matriz das amostras não tratadas, a determinação voltamétrica do Pb(II) nas águas em análise foi realizada através da técnica da adição padrão. Para calcular os valores de concentração em Pb(II) nas amostras, a partir destes ensaios, foi necessário descontar a contribuição em metal proveniente do eletrólito de suporte. Para o efeito, utilizou-se o valor da massa de Pb(II) existente em 24 mL de solução de eletrólito de suporte (determinado na secção anterior), subtraindo-o de seguida ao valor total encontrado na solução eletrólito de suporte + amostra. A equação utilizada no cálculo da concentração de chumbo(II) da amostra, $[Pb(II)]_{amostra}$, expressa em ppb ($\mu\text{g L}^{-1}$) foi:

$$[Pb(II)]_{amostra} = \{ [Pb(II)]_{es+a} \times 0.025 \text{ L} - [Pb(II)]_{es} \times 0.024 \text{ L} \} / 0.001 \text{ L} \quad \text{Equação 8}$$

em que, $[Pb(II)]_{es+a}$ é a concentração total em Pb(II) na solução eletrólito de suporte + amostra e $[Pb(II)]_{es}$ é a concentração em Pb(II) na solução de eletrólito de suporte (*i.e.*, 0.9 ppb), ambas expressas em ppb. Os valores numéricos na expressão correspondem aos volumes destas soluções utilizados no ensaio, conforme referido na parte experimental.

Na Figura 23 apresenta-se a série de voltamogramas obtidos na determinação de [Pb(II)] em uma das amostras, utilizando a técnica da adição padrão. Nestes voltamogramas é possível observar um pico bem definido a cerca de -395 mV, atribuível à eletro-oxidação anódica do Pb pré-concentrado no HMDE. Nos voltamogramas correspondentes à presença da amostra pode observar-se outro pico a potenciais mais anódicos, que deve ser devido à presença de outro metal originalmente presente nesta amostra (não identificado). De resto, verificou-se que nem esta nem outras amostras continham quantidades detetáveis de outros

metais (por exemplo, tálio (I) e cádmio(II)), que normalmente dão uma resposta voltamétrica na janela de potencial utilizada no estudo do Pb(II).

No sentido de demonstrar que a amostra contém Pb(II) e que contribui para a quantidade total na célula voltamétrica (*voltamograma b*), apresenta-se também na figura o voltamograma da solução de eletrólito de suporte (*voltamograma a*). A partir da altura dos picos voltamétricos (i_p , localizados a cerca de -395 mV) dos voltamogramas *b - f*, e da respetiva concentração de Pb(II) adicionada na célula, construiu-se o gráfico que se apresenta na Figura 24. Desta representação gráfica retirou-se, por extrapolação da reta até $i_p = 0$ ou utilizando a equação da reta, o valor de $[Pb(II)]_{es+a}$ necessário para calcular o valor de $[Pb(II)]_{amostra}$ a partir da equação 6. Para todas as amostras, em que foi notório o aumento da altura do pico do respetivo *voltamograma b*, em relação ao correspondente *voltamograma a*, procedeu-se de igual modo. Nos casos em que esse aumento relativo não foi notório, considerou-se que o metal não era detetável nas amostras nas condições utilizadas. Ainda assim, nos ensaios com as amostras em que se considerou não ser detetável o chumbo(II), para confirmar que não havia nenhum interferente na amostra capaz de inibir o sinal voltamétrico do analito, procedeu-se à adição de solução padrão de Pb(II). Nestes casos verificou-se sempre, que um aumento da quantidade de Pb(II) na célula voltamétrica produzia um sinal que aumentava proporcionalmente.

Na Tabela 5 apresenta-se, quando possível, o valor de $[Pb(II)]$ amostra de cada amostra analisada. Analisando esta tabela, é possível verificar que a concentração relativa do metal na totalidade das amostras é muito reduzida e muito inferior aos valores recomendados e admissíveis para o tipo de águas em análise [4,5].

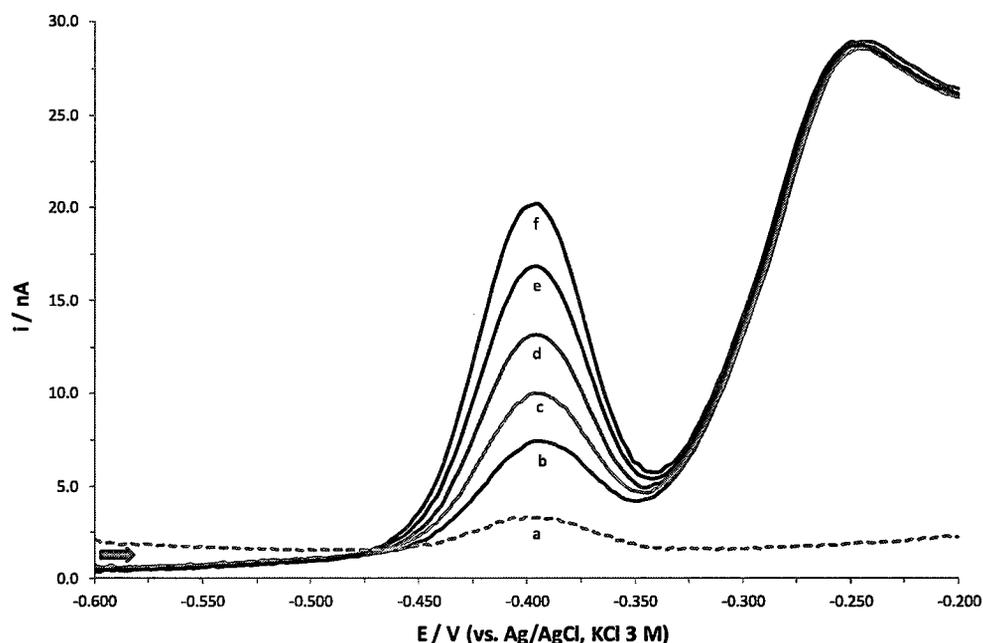


Figura 23. Voltamogramas de redissolução anódica de impulso diferencial de (a) eletrólito de suporte (24 mL HNO₃ 0,1 M); (b) após adição de 1 mL de amostra EIT-ETAM saída (r); (c-f) após adições sucessivas de 5 µL de padrão Pb(II) 10 ppm.

As concentrações em Pb(II) encontradas nas amostras da ETAM diferem entre si, e dependem quer do tipo de amostra (entrada ou saída) quer do valor de pH. Na verdade, esta discrepância parece ser devida principalmente à diferença de pH que as diferentes amostras apresentam entre si. Em condições mais alcalinas (como é o caso de todas as amostras à entrada da ETAM e das amostras à saída na 2^a amostragem), como já se referiu, a quantidade de chumbo na forma solúvel tende a ser menor (nestas condições tende a precipitar na forma de compostos pouco solúveis, como o hidróxido de chumbo(II)). Em condições mais ácidas, como aquelas que se verificam nas amostras à saída da ETAM (1^a amostragem), a solubilidade do Pb(II) é promovida e por isso a sua deteção na fração líquida é também mais fácil. Supostamente, durante o processo de correção de pH na ETAM, algum do chumbo na fase sólida (incluindo aquele que está na forma particulada em suspensão) tende a dissolver-se na água. Neste último caso pôde-se confirmar que os valores determinados para a concentração em Pb(II) dissolvido na amostra à saída da ETAM através

da técnica voltamétrica (1ª amostragem: 25,5 ppb e 45,8 ppb), estão de acordo com os valores determinados para a concentração de chumbo total, obtidos por espectrometria de absorção atômica em análises de rotina no Laboratório da Somincor. Tomando como referência os valores obtidos em dois dias próximos (2 de Abril e 4 de Junho de 2013) do período da 1ª amostragem considerada neste trabalho, estes valores foram respetivamente 60 ppb e < 50 ppb. O valor superior obtido nas análises de espectrometria de absorção atômica pode justificar-se pelo facto de nesta técnica ser quantificado o elemento total presente na amostra, enquanto na técnica voltamétrica só a fração solúvel é quantificada. Deve ainda salientar-se o facto de a técnica voltamétrica permitir a deteção e determinação de quantidades mais reduzidas de chumbo(II) dissolvido nas amostras.

No caso das amostras recolhidas, já na zona da Ribeira de Oeiras, pode observar-se que na maior parte delas não é detetável qualquer chumbo(II) dissolvido, utilizando a técnica voltamétrica. São muito poucas as que apresentam valores relativamente residuais, não sendo de descartar que este facto pode ser devido a uma contaminação natural, em vez da contaminação resultante da atividade mineira na região. Em todo o caso, quando as amostras apresentam uma concentração detetável, esta condição parece correlacionar-se muito bem com o valor de pH mais ácido que estas apresentam. Nestas condições, a concentração em catião Pb(II) na solução pode aumentar e permanecer inalterada. Portanto, apesar dos níveis de chumbo(II) não serem preocupantes, é importante monitorar o pH do sistema hídrico em estudo, pois este parâmetro parece ter aqui um papel importante, na presença e disseminação deste metal pesado no sistema.

Atendendo a que a concentração em Pb(II) dissolvido na maioria das amostras foi muito baixa ou não detetável, optou-se por não realizar qualquer ensaio analítico paralelo, usando a espectrometria de absorção atômica.

Na figura 25, está representada um Mapa da ribeira de Oeiras, com os pontos de recolha das amostras assinalados e os respetivos resultados obtidos por voltametria de redissolução anódica de impulso diferencial, de forma a ilustrar mais facilmente o mapeamento do chumbo ao longo do curso de água.

Mapeamento do teor de chumbo em aquíferos da Mina de Neves Corvo por técnicas voltamétricas

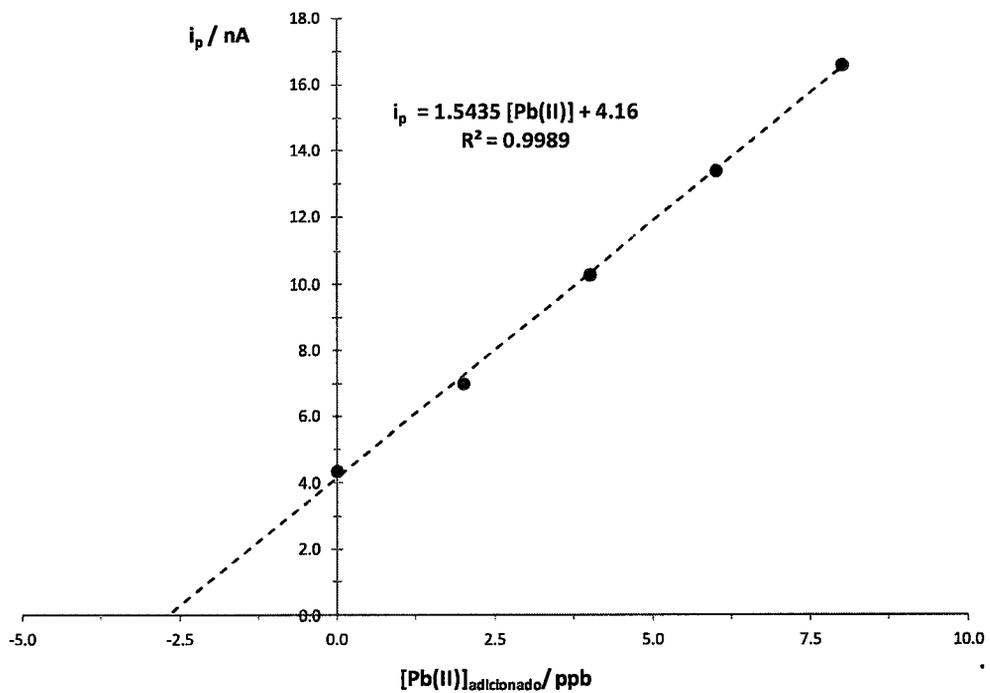


Figura 24. Curva da adição padrão correspondente à análise de Pb(II) da amostra da Figura 23.

Mapeamento do teor de chumbo em aquíferos da Mina de Neves Corvo por técnicas voltamétricas

Tabela 5. Valores de todos os parâmetros analíticos medidos (pH, Eredox, condutividade (κ) e concentração em Pb(II)) para as amostras analisadas, correspondentes a cada amostragem.

Parâmetros medidos Amostra	1ª amostragem (17/4/2013)				2ª amostragem (9/7/2013)			
	pH	Eredox mV	κ mScm ⁻¹	[Pb(II)] ppb	pH	Eredox mV	κ mScm ⁻¹	[Pb(II)] ppb
ROL15 - ROJ30	4,17	287	1,62	12,4	6,1	256	3,10	n.d.
ROL18 ROML	5,19	273	1,43	n.d.	5,61	265	3,24	n.d.
ROL19B - ROMQ	6,45	259	1,26	n.d.	6,43	250	3,22	n.d.
EIT - ETAM (ENTRADA)	7,40	251	2,72	n.d.	8,73	209	3,26	n.d.
EIT - ETAM SAIDA	2,91	319	3,44	25,5	5,84	259	3,09	n.d.
ROL16 - ROHP	4,48	304	1,49	n.d.	6,13	252	3,14	n.d.
HORTA DE REVERSA (MONTANTE)	7,33	152	0,24	n.d.				
ROPL PENILHOS	6,88	229	0,79	n.d.	7,25	224	2,23	n.d.
ROH15, 30m APOS A DESCARGA	3,97	284	1,66	17,7				
ROPL PENILHOS R	7,04	235	0,80	n.d.	7,24	235	2,24	n.d.
EIT - ETAM (ENTRADA) R	8,67	242	2,80	n.d.	8,04	214	3,30	n.d.
EIT ETAM (SAIDA) R	3,55	319	3,32	45,8	6,02	260	3,14	n.d.
ROL18 ROML R	5,12	271	1,43	-	5,51	265	3,27	-
ROL16 - ROHP R	4,33	304			6,02	243	3,14	n.d.

(versus ECS); **n.d. - não detetável

Bibliografia

[1] - J. Casas, J. Sordo, (Eds.), “LEAD Chemistry, Analytical Aspects, Environmental Impact and Health Effects”, Elsevier, 1ª edição, 2006.

[2] - J. E. Marcovecchio, S. E. Botteé, R. H. Freije, Heavy Metals, Major Metals, Trace Elements, Chap. 11 in Leo M. L. Nollet (Ed), Handbook of Water Analysis, 2nd Ed., CRC Press, Boca Raton, 2007.

[3] - S.C. Apte, G. Batley, W. A. Maher, Monitoring of Traces Metals and Metalloids in Natural Waters, Chap. 6 in F.R., Burden, D. Donnert, T. Godish, I. McKelvie (Ed.), Environmental Monitoring Handbook, McGraw-Hill Professional, New York, 2004.

[4] - Decreto-Lei n.º 243/2001 de 5 de Setembro, DIÁRIO DA REPÚBLICA— I SÉRIE-A N.º 206 — 5 de Setembro de 2001

[5] Decreto-Lei n.º 103/2010 de 24 de Setembro, Diário da República, 1.ª série — N.º 187 — 24 de Setembro de 2010.

Conclusão e perspectivas futuras

A detecção e quantificação de chumbo dissolvido, em efluentes da Mina da Somincor e de amostras de água de um aquífero, onde são descarregados os efluentes tratados da Mina (na Ribeira de Oeiras, a jusante), foram realizadas com sucesso usando a voltametria de impulso diferencial de redissolução anódica e uma metodologia experimental otimizada e adaptada às amostras em análise.

Através desta técnica eletroquímica ultrasensível e com base na seleção do HMDE como eléctrodo de trabalho e de uma solução de HNO_3 0,1 M como solução de eletrólito de suporte, verificou-se que a análise voltamétrica das amostras em causa e sem qualquer tratamento físico-químico prévio (amostras que possuem potenciais interferentes orgânicos) podia realizar-se eficazmente, se estas fossem diluídas na célula voltamétrica até um fator máximo de 1/25. Aplicando fatores de diluição superiores, ou seja, diluições menores da amostra, verificou-se que o efeito dos interferentes presentes na matriz das amostras podia comprometer de tal modo a análise voltamétrica de chumbo dissolvido, que o mais recomendável seria proceder ao tratamento físico-químico prévio das mesmas (neste caso, é de admitir que a opção da digestão direta por radiação ultra-violeta, sem adição de qualquer reagente auxiliar, deverá ser especialmente considerada).

Relativamente à quantificação eletroanalítica de Pb(II) dissolvido nas amostras em análise, constatou-se que a concentração relativa do metal numa pequena parte das amostras era consideravelmente baixa (inferior aos valores recomendados e admissíveis para o tipo de águas em análise), sendo que na maior parte das amostras o teor se encontrava abaixo dos limites de detecção da técnica utilizada. Entretanto, verificou-se também que os resultados obtidos por intermédio da técnica voltamétrica para as amostras de efluente da ETAM foram congruentes com os resultados obtidos complementarmente por espectrometria de absorção atómica com chama (EAAC). Por um lado, o conjunto destes resultados permitiu confirmar a importância, aplicabilidade e simplicidade da técnica voltamétrica no domínio da análise química ambiental, ao mesmo tempo que provou a validade e a qualidade da metodologia

eletroanalítica, que foi necessário desenvolver e ajustar para conseguir atingir os objetivos propostos. Por outro lado, os dados obtidos deram a indicação de que a contaminação em chumbo dissolvido na Ribeira de Oeiras, a jusante da Mina da Somincor, é desprezável e que as ações de tratamento de efluentes levadas a cabo pela unidade de gestão ambiental da Somincor são adequadas e obedecem aos requisitos de preservação ambiental vigentes. Esta conclusão, acerca do impacto das ações da Mina nas águas da jusante da Ribeira de Oeiras, também se estendeu a outros parâmetros químicos estudados. Nomeadamente o pH, o potencial redox e em certa medida, a condutividade elétrica, cujos valores obtidos se enquadraram dentro dos valores normais aceitáveis para águas de ribeiras.

Neste estudo pôde ainda observar-se que a deteção e quantificação de chumbo dissolvido numa água podiam correlacionar-se fortemente com o valor de pH da mesma (como se sabe, valores de pH ácidos de sistemas aquosos tendem a promover a presença de chumbo dissolvido nesses sistemas). Por isso, o controlo de pH do efluente durante o seu tratamento e durante a sua descarga deverá ser considerado como um fator crítico na minimização do risco ambiental, associado à contaminação por metais pesados, como o caso do chumbo. Mantendo o pH do efluente tratado para descarga acima de 5-6 unidades, garantir-se-á à partida que o chumbo não se dissolverá facilmente a partir da matéria sólida particulada que o possa conter.

Ainda a respeito da deteção e quantificação voltamétrica do chumbo dissolvido, deve-se acrescentar que as análises realizadas com as amostras em causa foram relativamente simplificadas, devido à ausência de outros metais ou de concentrações significativas destes. Mais concretamente, nas medições voltamétricas não foram observáveis quaisquer sinais analíticos associados a outras espécies metálicas, que pudessem complicar (por sobreposição ou resolução insuficiente) a avaliação do sinal analítico correspondente ao chumbo.

Tendo em conta os resultados obtidos e apesar de o objetivo do trabalho ter sido alcançado, surgiram várias questões e problemas ao longo deste estudo que merecem ser consideradas, porque podem constituir limitações à aplicação da metodologia voltamétrica desenvolvida. De seguida enumeram-se alguns tópicos de interesse que podem ajudar a dar resposta a essas questões e problemas num estudo futuro e servir de guia para melhorar a

análise voltamétrica de chumbo dissolvido em amostras idênticas às que se centrou este estudo:

- Utilizar a DPASV e a metodologia analítica adotada, mas digerindo previamente as amostras através de radiação ultra-violeta, no sentido de eliminar os interferentes orgânicos e permitir o uso de um fator de diluição na análise das amostras maior (*i.e.*, diluir as amostras o menos possível, para aumentar a quantidade de analito na célula voltamétrica);

- Investigar a possibilidade de utilizar outros elétrodos de trabalho para a análise voltamétrica do chumbo no tipo de amostras reais estudado, sem digerir as amostras e sem comprometer os limites de deteção e quantificação;

- Avaliar a presença de outros metais pesados dissolvidos nas amostras, para além do chumbo, e seleccionar e usar os métodos que apresentam maior potencial para a determinação seletiva e efetiva do chumbo dissolvido nessas amostras; e,

- Investigar a possibilidade de utilização de técnicas e métodos voltamétricos *on site*, através do uso de equipamento analítico portátil.