

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

**MICHAEL DOUGLAS PEÇANHA DE SOUZA**

ADAPTAÇÃO E VALIDAÇÃO DE MÉTODO ELETROANALÍTICO NA  
DETECÇÃO DO COMPLEXO  $\text{Fe}^{(II/III)}$ -AMINA PARA MONITORAMENTO DA  
CORROSÃO EM AÇO CARBONO

Rio de Janeiro

2019



## CIP - Catalogação na Publicação

PS729a  
a Peçanha de Souza, Michael Douglas  
ADAPTAÇÃO E VALIDAÇÃO DE MÉTODO ELETROANALÍTICO  
NA DETECÇÃO DO COMPLEXO Fe (II/III)-AMINA PARA  
MONITORAMENTO DA CORROSÃO EM AÇO CARBONO / Michael  
Douglas Peçanha de Souza. -- Rio de Janeiro, 2019.  
85 f.

Orientadora: Simone Louise Delarue Cezar Brasil.  
Coorientador: Rodrigo de Siqueira Melo.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do  
Rio de Janeiro, Instituto Alberto Luiz Coimbra de  
Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.

1. Voltametria de Onda Quadrada. I. Louise  
Delarue Cezar Brasil, Simone, orient. II. de  
Siqueira Melo, Rodrigo, coorient. III. Título.

**MICHAEL DOUGLAS PEÇANHA DE SOUZA**

ADAPTAÇÃO E VALIDAÇÃO DE MÉTODO ELETROANALÍTICO NA  
DETECÇÃO DO COMPLEXO  $\text{Fe}^{(II/III)}$ -AMINA PARA MONITORAMENTO DA  
CORROSÃO EM AÇO CARBONO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Simone Louise Delarue Cezar Brasil

Co-orientador: Rodrigo de Siqueira Melo

Rio de Janeiro

2019

# MICHAEL DOUGLAS PEÇANHA DE SOUZA

## ADAPTAÇÃO E VALIDAÇÃO DE MÉTODO ELETROANALÍTICO NA DETECÇÃO DO COMPLEXO $\text{Fe}^{(II/III)}$ -AMINA PARA MONITORAMENTO DA CORROSÃO EM AÇO CARBONO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovado em: \_\_\_ / \_\_\_ / \_\_\_

Comissão Examinadora:

---

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Simone Louise Delarue Cezar Brasil – Orientadora  
Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ/EQ

---

Prof. Dr. Rodrigo de Siqueira Melo – Co-orientador  
Universidade Federal do Rio de Janeiro – Campus Macaé

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Andrea Medeiros Salgado  
Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ/EQ

---

Prof. Dr. Jorge Amim Júnior  
Universidade Federal do Rio de Janeiro – Campus Macaé

---

Prof. Dr. Ladimir José de Carvalho  
Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ/EQ

*Tudo posso naquele que me fortalece.*

*Filipenses 4.13*

*Dedico ao meu pai Cleiton e minha mãe Rosângela.*

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus que quando supliquei prontamente atendeu, que quando desanimei me mostrou o caminho e me deu forças para seguir até aqui.

A minha mãe, pois sempre colocou meus sonhos a frente dos sonhos dela e fez o impossível para que eles se tornassem realidade, a meu pai que de maneira indireta participou da minha formação social e profissional, e a minha família que sempre me apoiou ao longo desta caminhada.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) que me proporcionou a bolsa de mestrado, sem a qual essa etapa da minha vida não seria possível.

A minha querida orientadora Prof. Dr<sup>a</sup> Simone Brasil, que desde o início acreditou em minhas ideias e me mostrou a direção correta para o sucesso em minhas pesquisas.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Rodrigo Siqueira, que me acompanha em minha caminhada desde minha graduação e sempre me proporcionou ótimas oportunidades.

Ao programa de pós-graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química (UFRJ-EQ) pela formação acadêmica sólida e de excelência.

Gostaria também de agradecer a cada professor que cruzou meu caminho desde a minha pré-escola até o mestrado e que de certa maneira deixou sua marca na minha personalidade acadêmica, profissional e pessoal, sem eles nada disso seria possível. Em especial gostaria de citar o Prof. Dr. Cid Pereira do campus UFRJ-macaé e a Prof. Dr<sup>a</sup> Veronica Calado da Escola de Química – UFRJ.

Não poderia deixar de agradecer também aos meus amigos de todas as horas Paulo e Ana.

Por fim, agradeço a todos que direta ou indiretamente me auxiliaram nesta jornada longa e árdua, levarei todos em meu coração aonde quer que eu esteja.

**Obrigado a todos.**

## RESUMO

Souza, MDP. **Adaptação e validação de método eletroanalítico na detecção do complexo Fe<sup>(II/III)</sup>-Amina para monitoramento da corrosão em aço carbono**. Rio de Janeiro, 2019. Dissertação de Mestrado apresentada do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2019.

A detecção de íons Fe<sup>(II)</sup> e Fe<sup>(III)</sup>, além de importante no controle ambiental, pode ser considerada uma forma de monitorar o processo de corrosão interna de estruturas de aço-carbono. A corrosão dos metais e suas ligas resultam na geração de íons metálicos, que ocorre de forma espontânea e contínua, atingindo o material desde a sua fabricação até o fim de sua vida útil. Visando à integridade de equipamentos e estruturas metálicas, técnicas de prevenção e controle são adotadas, bem como o monitoramento do processo corrosivo. Visto que o método eletroquímico mais eficiente na detecção de ferro é a polarografia que tem como eletrodo de trabalho o eletrodo de gota pendente de mercúrio e com o objetivo de validar um método alternativo para monitoramento de Fe<sup>(II/III)</sup> oriundo do produto de corrosão, baseado em sua característica de complexação com algumas moléculas orgânicas, este trabalho apresenta um estudo eletroquímico para avaliar seu comportamento complexante a cinco aminas: Monoetanolamina (MEA), Dietanolamina (DEA), Trietanolamina (TEA), Monoetilamina (MELA) e Trietilamina (TELA). Testes eletroquímicos foram realizados para otimizar parâmetros fundamentais da voltametria como frequência, modulação de amplitude e número de step. A solução eletrolítica alcalina foi preparada contendo 2 mol.L<sup>-1</sup> de NaOH e 0,8 mol.L<sup>-1</sup> de NaCl. Com exceção da Moetilamina, todas as demais moléculas apresentaram resposta na forma de corrente na presença de Fe<sup>(II)</sup>, sendo que apenas o complexo Fe<sup>(II/III)</sup>-TEA apresentou uma correlação linear com o coeficiente suficientemente satisfatório de R<sup>2</sup>= 0,9946 para o potencial de pico em E<sub>p</sub>= -1,07 V. Os resultados mostraram que a frequência de 60 Hz, amplitude de pulso de 75 mV e o potencial de step de 10 mV são os parâmetros ideais para esta análise. Os resultados indicaram que a reação de oxidação do complexo Fe<sup>(II/III)</sup>-TEA é irreversível, não adsorve na superfície do eletrodo de trabalho e não há formação de espécies químicas para posterior transferência de carga. Além disso, o tratamento

estatístico comprovou que o método proposto é preciso e exato, obtendo-se limites de detecção e quantificação de  $0,096 \text{ mmol.L}^{-1}$  e  $0,32 \text{ mmol.L}^{-1}$  de íons de  $\text{Fe}^{(\text{II/III})}$ , respectivamente. Ainda sobre o tratamento estatístico, os dados ANOVA avaliados também indicam que o método é reprodutível com grau de confiança de 60,4 %. Portanto, essa metodologia pode ser considerada como alternativa para o monitoramento indireto de corrosão através da avaliação do complexo  $\text{Fe}^{(\text{II/III})}$ -TEA.

**Palavras-chave:** Monoetanolamina, Dietanolamina, Trietanolamina, Monoetilamina, Trietilamina, Monitoramento da Corrosão, Voltametria de Onda Quadrada,  $\text{Fe}^{(\text{II})}$ ,  $\text{Fe}^{(\text{III})}$ .

## ABSTRACT

Souza, MDP. **Adaptation and validation of electroanalytical method for detection of Fe<sup>(II/III)</sup> -Amine complex for carbon steel corrosion monitoring.** Rio de Janeiro, 2019. Master's dissertation presented from the Graduate Program in Chemical and Biochemical Process Engineering, School of Chemistry, Federal University of Rio de Janeiro, 2019.

The detection of Fe<sup>(II)</sup> and Fe<sup>(III)</sup> ions, besides the importance in environmental control, can be a way of monitoring the internal corrosion process of carbon steel structures. The corrosion of metals and their alloys result in the generation of metal ions, which occurs spontaneously and continuously, reaching the material from its manufacture to the end of its useful life. Aiming at the integrity of metal equipment and structures, prevention and control techniques are adopted, as well as the monitoring of the corrosive process. Since the most efficient electrochemical method in the detection of iron is the polarography that has as electrode work the drop electrode of mercury and with the objective of validating an alternative method for monitoring Fe<sup>(II/III)</sup> originating from the product of Corrosion, based on its complexation characteristic with some organic molecules, this paper presents an electrochemical study to evaluate its complexing behavior to five amines: Monoethanolamine (MEA), Diethanolamine (DEA), Triethanolamine (TEA), Monoethylamine (MELA) and Triethylamine (TELA). Electrochemical tests were performed to optimize fundamental parameters of voltammetry such as frequency, amplitude modulation and step number. The alkaline electrolyte solution was prepared containing 2 mol.L<sup>-1</sup> NaOH and 0.8 mol.L<sup>-1</sup> NaCl. With the exception of Moetilamina, all other molecules presented response in the form of current in the presence of Fe<sup>(II)</sup>, and only the Fe<sup>(II/III)</sup>-TEA complex presented a linear correlation with the sufficiently satisfactory coefficient of  $R^2 = 0.9946$  For peak potential in  $E_p = -1.07$  V. The results showed that the frequency of 60 Hz, pulse amplitude of 75 mV and the potential of 10 mV step are the ideal parameters for this analysis. The results indicated that the oxidation reaction of the Fe<sup>(II/III)</sup>-TEA complex is irreversible, does not adsorb on the surface of the work electrode and there is no formation of chemical species for contracted. Moreover, the statistical treatment proved that the proposed method is accurate and accurate, obtaining limits of detection and quantification of

0.096 mmol.L<sup>-1</sup> and 0.32 mmol. L<sup>-1</sup> of Fe<sup>(II/III)</sup>, respectively. Still on the statistical treatment, the ANOVA data evaluated also indicate that the method is reproducible with a confidence level of 60.4%. Therefore, this methodology can be considered as an alternative for corrosion monitoring through the evaluation of the Fe<sup>(II/III)</sup>-TEA complex.

**Keywords:** Monoethanolamine, Diethanolamine, Triethylamine, Monoethylamine, Triethylamine, Corrosion Monitoring, Square Wave Voltammetry, Fe<sup>(II)</sup>, Fe<sup>(III)</sup>.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1: Ciclo do estado termodinâmico dos metais. Fonte: Autor. ....27
- Figura 2: Pilha eletroquímica Fonte: Gentil, 2011. ....29
- Figura 3: Voltamograma de onda quadrada genérico, plotado com corrente (A) em função do potencial aplicado (V). ....32
- Figura 4: Forma de aplicação do potencial na voltametria de onda quadrada, onde (a) amplitude do pulso, ( $\Delta E_s$ ) incremento de varredura de potenciais, (2t) período. Fonte: Souza et al, 2004. ....36
- Figura 5: Esquema entre a precisão e exatidão. Fonte: Bottega et al, 2010. ....42
- Figura 6: Desenho esquemático dos corpos de prova utilizados neste trabalho. Onde (A) indica a largura, (B) o comprimento, (C) o diâmetro e (D) a espessura. (I) é o corpo de prova visto de frente e (II) sua lateral. ....48
- Figura 7: Esquema representativo do sistema eletroquímico contendo eletrodo de referência (ER), eletrodo de trabalho (ET) e contra eletrodo (CE). Fonte: Autor. ....51
- Figura 8: Curvas de decapagem das amostras avaliadas de 1 a 6 e suas triplicatas A, B e C. ....59
- Figura 9: Taxa de corrosão (mdd) dos corpos de prova versus o tempo de imersão (horas). ....61
- Figura 10: Diagrama de Pourbaix do ferro onde “i” indica o estado inicial e “f” final. Fonte: Pourbaix 1965. ....63
- Figura 11: Voltamograma das soluções eletrolíticas testas para o método proposto via SWV contendo variavelmente  $1,17 \text{ mol.L}^{-1}$  NaOH e  $1,37 \text{ mol.L}^{-1}$  NaCl.  $E_i$ : -1.5 V;  $E_f$ : 1.5 V;  $f$ : 75 Hz;  $E_{sw}$ : 75 mV;  $\Delta E$ : 5 mV. ....63
- Figura 12: Voltamogramas obtidos de cada amina via SWV (a) (A) MEA ( $6,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ ), (B) DEA ( $4,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ ), (C) TEA ( $3,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ ), (b) (D) MELA ( $13,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) e (E) TELA ( $2,8 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) em solução eletrolítica (pH = 13.7).  $E_i$ : -1,5 V;  $E_f$ : 1,5 V;  $f$ : 75 Hz;  $E_{sw}$ : 75 mV;  $\Delta E$ : 5 mV. ....64
- Figura 13: Voltamograma dos complexos (A)  $\text{Fe}^{(II/III)}$  -MEA,  $\text{Fe}^{(II/III)}$  -DEA,  $\text{Fe}^{(II/III)}$  -TEA e  $\text{Fe}^{(II/III)}$  -TELA, (B) ampliação do voltamograma na região de -1,5 a -0,6 V de potencial.  $f$ : 75 Hz;  $E_{sw}$ : 75 mV;  $\Delta E$ : 5 mV. ....66

Figura 14: Voltamograma do complexo Fe <sup>(II/III)</sup> -MEA com adições sucessivas de Fe <sup>(II)</sup> de 0,018 a 1,042 mmol.L-1. <i>f</i> : 75 Hz; <i>E<sub>sw</sub></i> : 75 mV; $\Delta E$ : 5 mV.....	67
Figura 15: Voltamograma do complexo Fe <sup>(II/III)</sup> -DEA com adições sucessivas de Fe <sup>(II)</sup> de 0,018 a 1,042 mmol.L-1. <i>f</i> : 75 Hz; <i>E<sub>sw</sub></i> : 75 mV; $\Delta E$ : 5 mV.....	67
Figura 16: Voltamograma do complexo Fe <sup>(II/III)</sup> -TEA com adições sucessivas de Fe <sup>(II)</sup> de 0,018 a 1,042 mmol.L-1, (A) pico da região negativa e regressão linear e (B) pico da região positiva e regressão linear. <i>f</i> : 75 Hz; <i>E<sub>sw</sub></i> : 75 mV; $\Delta E$ : 5 mV. ....	68
Figura 17: Voltamograma do complexo Fe <sup>(II/III)</sup> -TELA com adições sucessivas de Fe <sup>(II)</sup> de 0,018 a 1,042 mmol.L-1 e regressão linear entre 0,018 a 0,395 mmol.L-1. <i>f</i> : 75 Hz; <i>E<sub>sw</sub></i> : 75 mV; $\Delta E$ : 5 mV. ....	69
Figura 18: Relação entre a corrente de pico (mA) do voltamograma e tempo de condicionamento do complexo Fe <sup>(II/III)</sup> -TEA ao redor do eletrodo. ....	70
Figura 19: Variação da frequência de 10 a 90 mV, (A) potencial de pico negativo e (B) potencial de pico positivo do complexo Fe <sup>(II/III)</sup> -TEA. <i>f</i> : 10-90 Hz; <i>E<sub>sw</sub></i> : 75 mV; $\Delta E$ : 5 mV.....	71
Figura 20: Variação da amplitude de pulso de 10 a 200 mV, (A) potencial de pico negativo e (B) potencial de pico positivo do complexo Fe <sup>(II/III)</sup> -TEA. <i>f</i> : 60 Hz; <i>E<sub>sw</sub></i> : 10-200 mV; $\Delta E$ : 5 mV.....	71
Figura 21: Variação do potencial de step de 1 a 10 mV, (A) potencial de pico negativo e (B) potencial de pico positivo do complexo Fe <sup>(II/III)</sup> -TEA. <i>f</i> : 60 Hz; <i>E<sub>sw</sub></i> : 75 mV; $\Delta E$ : 1-10 mV.....	72
Figura 22: Avaliação da reversibilidade da reação oxi-redução. <i>f</i> : 60 Hz; <i>E<sub>sw</sub></i> : 75 mV; $\Delta E$ : 10 mV. ....	73
Figura 23: Gráfico de resposta analítica do complexo Fe <sup>(II/III)</sup> -TEA de 0,018 a 1,042 mmol.L-1, (A) potencial de pico negativo e regressão linear e (B) potencial de pico positivo e regressão. <i>f</i> : 60 Hz; <i>E<sub>sw</sub></i> : 75 mV; $\Delta E$ : 10 mV. ....	74
Figura 24: Voltamograma de resposta do complexo Fe <sup>(II/III)</sup> -TEA obtido no ensaio de corrosão de todas as amostras e suas triplicatas com tempo de imersão de 4 a 24 horas.Via SWV: <i>f</i> : 60 Hz; <i>E<sub>sw</sub></i> : 75 mV; $\Delta E$ : 10 mV. ....	79

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Aplicações de SWV em determinação de íons de ferro em diferentes matrizes.....	37
Tabela 2: Dimensões e massa dos corpos de prova utilizados neste trabalho. ....	47
Tabela 3: Composição química de cada solução suporte testada. ....	52
Tabela 4: Parâmetros voltamétricos empregados na verificação da solução suporte. ....	53
Tabela 5: Faixas de variação dos parâmetros voltamétricos empregados e o incremento da variação. ....	54
Tabela 6: Perda de massa e concentração real de ferro dissolvido. ....	60
Tabela 7: Potencial e pH coletados antes e após cada tempo de imersão. ....	61
Tabela 8: Dados de recuperação das amostras quando comparadas com a técnica gravimétrica de perda de massa. ....	75
Tabela 9: Correntes de pico obtidas para o cálculo dos limites de detecção e quantificação. ....	76
Tabela 10: Resultados obtidos da análise de variância ANOVA. ....	76
Tabela 11: Resultado das amostras obtidas via SWV e o fator de diluição que as amostras foram submetidas. ....	77

## LISTA DE SIGLAS

ANVISA - Agencia Nacional de Vigilância Sanitaria

ASTM - American Society for Testing and Materials

ASV - Anodic Stripping Voltammetry

CA/RGO – Calixarene/Reduced Graphene Oxide

CE - Contra Eletrodo

CP - Corpo de Prova

CV - Carbono Vitreo

DEA - Dietanolamina

EGM - Eletrodo Gotejante de Mercúrio

ER - Eletrodo de Referência

ET - Eletrodo de Trabalho

HMDE - Handling Mercury Dropping Electrode

ITO- Óxido de Índio Dopado

IUPAC - Union of Pure and Applied Chemistry

LD - Limite de Detecção

LQ - Limite de Quantificação

MEA - Monoetanolamina

MELA - Monoetilamina

MRC - Material de Referência Certificado

PSA - Potentiometric Stripping Analysis

SWV - Square Wave Voltammetry

TEA - Trietanolamina

TELA - Trietilamina

## LISTA DE SIMBOLOS

A – Ampér

$dm^2$  - Área

$E_h$  – Potencial Redox

$E_{sw}$  – Potencial de Amplitude

f – Frequência

F – Suposição Estatística

H – Hipótese

$I_p$  – Corrente de Pico

Mdd – Taxa de Corrosão

QM – Quadro Médio

S – Coeficiente Angular

$S_b$  – Desvio Padrão do Branco

t - Tempo

V – Volts

$\Delta E$  – Diferença de Potencial de Step

$\Delta m$  – Variação de Massa

$\rho$  – Coeficiente de Correlação

$\varepsilon$  - Erro Observado

## SUMÁRIO

1. Introdução .....	23
2. Revisão Bibliográfica .....	24
2.1 Monitoramento de Metais e sua Importância .....	24
2.2 Especificação Química .....	25
2.3 Corrosão: Uma breve introdução .....	26
2.4 Técnicas Empregadas na Avaliação da Corrosão .....	29
2.4.1 Ensaio Gravimétrico .....	31
2.5 Voltametria e Conceitos Gerais.....	31
2.5.1 Voltametria de Redissolução Anódica ( <i>Anodic Stripping Voltammetry – ASV</i> ) .....	33
2.5.1.1 Eletrodo de Trabalho.....	34
2.5.1.1.1 Agente Quelante (Aminas) .....	35
2.5.1.1.2 Voltametria de Redissolução Anódica com Pulso de Onda Quadrada.....	35
2.5.1.2 Solução Suporte.....	37
2.5.1.4 Desaeração da Solução .....	38
2.6 Validação Estatística do Método Analítico Proposto .....	38
2.6.1 Identificação do Analito .....	40
2.6.2 Curva de Calibração e Intervalo Linear de Trabalho .....	40
2.6.3 Sensibilidade .....	41

2.6.4 Exatidão .....	41
2.6.5 Precisão .....	42
2.6.6 Limite de Detecção e Quantificação.....	42
2.6.7 Análise de Variância (ANOVA).....	43
3. Objetivos .....	45
3.1 Justificativa.....	45
4. Materiais e Métodos .....	47
4.1 Corpos de Prova e Meio Corrosivo .....	47
4.2 Procedimento de Limpeza.....	48
4.3 Reagentes.....	49
4.4 Instrumentação.....	50
4.4.1 Potenciostato.....	50
4.4.1.1 Célula Eletrolítica .....	51
4.5 Adaptação e Validação do Método para Monitoramento de Ferro <sup>(II/III)</sup> ..	51
4.5.1 Ensaio de Imersão para Análise Gravimétrica .....	52
4.5.2 Solução Suporte.....	52
4.5.3 Atividade Eletroquímica e Capacidade de Complexação das Aminas .....	53
4.5.4 Otimização dos Parâmetros Voltamétricos .....	54
4.5.4.1 Tempo de Condicionamento .....	54
4.5.5 Validação do Método Analítico .....	55

4.5.5.1	Curva de Calibração e Intervalo Linear de Trabalho .....	55
4.5.5.2	Exatidão .....	56
4.5.5.3	Precisão .....	56
4.5.5.4	Limite de Detecção e Quantificação .....	56
4.5.5.5	Análise de Variância (ANOVA).....	57
4.6.	Procedimento Voltamétrico para o Monitoramento de Ferro em Amostras Reais .....	57
5.	Resultados e discussão.....	58
5.1.	Análise Gravimétrica .....	58
5.1.1.	Curva de Decapagem .....	58
5.1.2.	Taxa de Corrosão.....	60
5.2.	Solução Eletrolítica.....	63
5.3.	Avaliação da Atividade Redox das Aminas .....	64
5.3.1.	Eletroatividade das Aminas .....	64
5.3.3.	Caracterização Eletroquímica dos Complexos Fe <sup>(II/III)</sup> -MEA, Fe <sup>(II/III)</sup> -DEA, Fe <sup>(II/III)</sup> -TEA e Fe <sup>(II/III)</sup> -TELA .....	65
5.3.4.	Desempenho Analítico dos Complexos.....	67
5.4.	Otimização dos Parâmetros Voltamétricos .....	69
5.4.1.	Tempo de Condicionamento .....	70
5.4.2.	Frequência .....	70
5.4.3.	Amplitude de Pulso .....	71

5.4.4.	Potencial de Step.....	72
5.5.	Validação do Método Analítico.....	73
5.5.1.	Gráfico de Resposta e Intervalo Linear de Trabalho.....	73
5.5.2.	Sensibilidade.....	74
5.5.3.	Exatidão.....	75
5.5.4.	Precisão.....	75
5.5.5.	Limite de Detecção e Quantificação.....	76
5.5.6.	Análise de Variância (ANOVA).....	76
5.6.	Análise das Amostras Reais por Voltametria Anódica com Pulso de Onda Quadrada.....	77
6.	Conclusão.....	80
7.	Perspectivas Futuras.....	81
8.	Anexo.....	82
9.	Referências bibliográficas.....	83

## 1. INTRODUÇÃO

Com os processos antropogênicos cada vez mais avançados, metodologias mais tecnológicas como o monitoramento da poluição através do acompanhamento de metais em aportes biológicos e ambientais têm sido cada vez mais estudadas. O monitoramento de metais pode ser empregado em algumas áreas como: alimentícia, medicinal e ambiental. Devido as consequências negativas ao ambiente e à saúde humana, mesmo quando encontrados em baixas concentrações o monitoramento destes metais é de extrema importância.

Um processo químico que resulta na formação de íons metálicos é a própria corrosão dos metais e suas ligas que ocorre de forma espontânea e contínua, degradando o material desde a sua fabricação até o fim de sua vida útil. A corrosão pode ocasionar a deterioração do metal afetando sua composição química e estrutural. Deste modo a durabilidade e resistência de um material exposto à corrosão podem variar significativamente.

Visando à integridade de equipamentos e estruturas metálicas, técnicas de prevenção e controle são adotadas, bem como o monitoramento do processo corrosivo. A intensidade do processo corrosivo depende do meio ao qual o material está exposto e processos de monitoramento podem ser aplicados para sua quantificação e avaliação das técnicas de proteção adotadas. Devido ao difícil acesso físico de alguns ambientes industriais, ou até mesmo a necessidade de avaliação de um material por métodos não destrutivos, técnicas indiretas de monitoramento podem ser aplicadas.

O presente estudo tem por objetivo a elaboração e adaptação de um método eletroanalítico para quantificação de íons de ferro oriundos da corrosão em aço carbono. Nesse trabalho é proposta uma metodologia eletroanalítica de monitoramento indireto da corrosão através da avaliação de ferro solúvel complexado com uma amina. Para isso, o método analítico foi aplicado à quantificação do complexo ferro-amina de corpos de prova em laboratório imersos em meio corrosivo e assim quantificar indiretamente a corrosão.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Monitoramento de Metais e sua Importância

Estudos recentes citados abaixo, mostram que um dos fatores importantes na avaliação de poluição e da atividade antropogênica em geral é a quantificação de metais em concentrações diferentes (NASCIMENTO *et al*, 2015), que pode auxiliar em estudos ambientais, médicos, alimentícios entre outros.

Nascimento (2015) e Dias (2018) apresentaram em seus trabalhos o monitoramento de metais, capaz de avaliar a poluição local de águas para consumo humano. O trabalho de Nascimento (2015) comprova que as águas do Rio do Sino (Rio Grande do Sul, Brasil), utilizadas no abastecimento à população, não estão contaminadas por metais como cromo, níquel e chumbo, mas, no entanto, ressalta que o sedimento da mesma bacia possui quantidades superiores às máximas permitidas, com isso deve-se realizar um processo de monitoramento constante a fim de averiguar se o sedimento pode poluir a coluna d'água. Já o trabalho de Dias, que analisou as águas do Rio Doce (Minas Gerais, Brasil) após o acidente da barragem de Mariana e comparou com os valores anteriores ao acidente, ressalta que metais como alumínio, ferro, manganês e arsênio encontravam-se acima do permitido após o acidente. Dias lembra que antes do acidente os níveis de metais já estavam altos, no entanto, o evento potencializou a concentração de metal na água (NASCIMENTO *et al*, 2015; DIAS *et al*, 2018).

O monitoramento de metais como chumbo, cádmio, cobre, cromo, ferro, manganês e zinco pode ser empregada na análise de diversas matrizes como: suplementos minerais para bovinos (MARCAL *et al*, 2015); aquíferos (UECHI *et al*, 2017); apresentação de valores de referência de qualidade (VRQ's) (PRESTON *et al*, 2014) e água de abastecimento (WEGIEL *et al*, 2017).

Processos antropogênicos, como utilização de biocidas e pesticidas, atividades mineradoras, queima de combustíveis fósseis e tratamento inadequado de efluentes industriais, têm contribuído significativamente para o aumento da concentração de íons metálicos no solo, nas águas fluviais e subterrâneas. Além disso, devido à alta biodisponibilidade destes metais frente ao organismo humano faz com que se tornem mais prejudiciais ao organismo (MORSELLI *et al.*, 2004).

Metais como cobre, zinco, chumbo, cádmio, níquel, mercúrio, cromo e arsênio são utilizados na indústria em larga escala e podem ocasionar problemas à saúde humana, bem como aos ecossistemas, mesmo quando encontrados em baixas concentrações (MORSELLI *et al.*, 2004). Alguns dos problemas são: Cobre (Cu) quando encontrados em quantidades superiores a 1,01 mg/dm<sup>3</sup> no sangue pode ocasionar diarreia, icterícia, náuseas entre outros sintomas (TRINDADE *et al.*, 2012). Além disso, o estudo relatado por LEONE aponta que o acúmulo de Cobre no organismo pode ocasionar danos ao DNA se a concentração total acumulada for superior a 75 mg para uma pessoa de 70 Kg (LEONE *et al.*, 2006). Cádmio (Cd) quando ingerido pode ocasionar câncer e também é tóxico em concentrações acima de 0,7 mg/Kg, enquanto chumbo (Pb) pode ocasionar alterações no aspecto cognitivo, neurocomportamental e neurofisiológico quando encontrado em concentração superior a 32 mg/Kg. O ferro (Fe) por outro lado é um metal que é eliminado diariamente do nosso organismo a uma taxa média de 1,0 mg/dia, no entanto, quanto encontrado em limites acima de 20 mg/dia pode ocasionar diversos danos a órgãos como coração, fígado e pâncreas (GOLDHABER *et al.*, 2003). Com isso monitorar os metais nas mais variadas matrizes se torna cada vez mais necessário e, conseqüentemente, estudar novos métodos que possam realizar este monitoramento de maneira prática, eficaz e rápida.

## 2.2 Especificação Química

Segundo a *Internacional Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), especificação química consiste na distribuição de um elemento entre espécies químicas definidas em um sistema. Simplificando, especificação química de um elemento é definida como a diferença na composição isotópica, estado eletrônico ou de oxidação. Com isso, ainda de acordo com a IUPAC, pode-se definir como análises de especificação aquelas capazes de quantificar diferentes espécies em uma mesma solução.

A análise de especificação tem importância em diversas áreas da ciência, pois de acordo com a especificação química de uma determinada substância ou metal podem-se definir diferentes características químicas ou reativas. LADEIRA e colaboradores (2014) apresentam um exemplo em que a especificação do arsênio deve ser avaliada a fim de informar quanto sua toxicidade. Apesar de se considerar

que todas as substâncias que contenham o elemento químico arsênio são tóxicas existem substâncias, como os compostos orgânicos, que mesmo contendo arsênio não são tóxicas para o corpo humano, tais como açúcares de arsênio e arsenocolina. Estes possuem uma composição isotópica diferente em relação dos compostos inorgânicos formados com arsênio que são considerados altamente tóxico, o arsênio pentavalente (arsenato) é um exemplo destes compostos inorgânicos (LADEIRA *et al.*, 2014).

Neste trabalho, será considerada a especiação química dos íons  $Fe^{(II)}$  e  $Fe^{(III)}$ , oriundos de produto de corrosão. Em processos de corrosão a oxidação do ferro se inicia quando o elemento perde elétrons transformando-se em uma espécie química na forma oxidada (Equação 1). No entanto, o ferro, por possuir dois estados de oxidação, pode ainda perder mais um elétron (Equação 2) (GENTIL, 2011).



Os íons  $Fe^{2+}$  e  $Fe^{3+}$  em solução aquosa formam complexos metálicos com a água e estes complexos podem interagir com outras substâncias para formar compostos de ferro, como os hidróxidos de acordo com o pH (Equação 3).



No entanto, em soluções aquosas a concentração de  $Fe^{3+}$  é pequena, pois a dissolução de  $Fe(OH)_{3(s)}$  não é tão rápida quanto a taxa de oxidação do metal, fazendo com que a solução, dependendo do pH, contenha mais íons  $Fe^{2+}$  dissolvidos ou mais óxidos formados (GENTIL, 2011). Com isso, a escolha da técnica de análise do produto de corrosão deve levar em consideração a capacidade de realizar a especiação entre íons férricos e ferrosos.

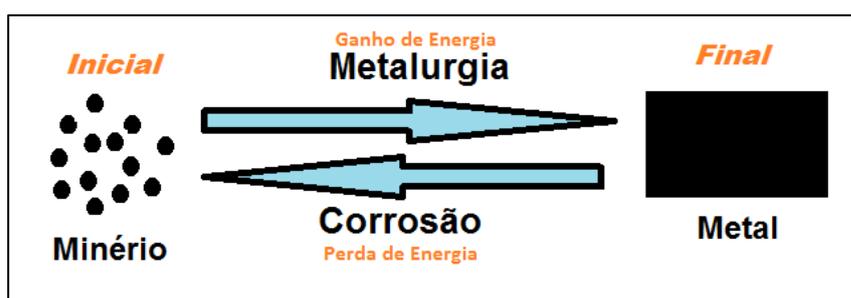
### 2.3 Corrosão: Uma breve introdução

A corrosão é um processo espontâneo ocorrendo nos metais e ligas, sendo influenciado diretamente pelo meio ao qual o material será exposto. A definição mais difundida na literatura para esse processo e a descrita por Vicente Gentil, (2011): “a corrosão é a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou

eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos”. Gentil ainda afirma que essa deterioração causa alterações indesejáveis, que podem vir a gerar desgaste, variações químicas e/ou modificações estruturais, tornando o material inadequado para o uso.

Processos corrosivos podem ser analisados de acordo com as reações que ocorrem e com a morfologia. Quanto às reações, a corrosão pode ser química ou eletroquímica. Segundo Gentil (2011) estudar o meio é fundamental para a compreensão dos mecanismos de ataque e velocidade, no entanto, para avaliar os danos ocasionados ao material atacado, é necessário verificar a morfologia do processo.

A morfologia do processo corrosivo pode ser considerada a forma em que o ataque ocorre. Tanto a corrosão química (onde ocorre por transição de íons) quanto à eletroquímica (transição de elétrons) podem ocorrer de maneira uniforme ou localizada. Nesse caso, diferentes morfologias podem ser observadas como corrosão seletiva, intergranular ou transgranular. As formas de corrosão mais comuns em aço carbono são: por pites, frestas, uniforme e por placas. No entanto, nem sempre a morfologia de um ataque é única, mas pode ocorrer mais de uma das formas de corrosão simultaneamente (Jambo, 2008). Para alguns casos da corrosão, simplificada, pode-se considerar que a corrosão é representada por um processo de retorno do material ao seu estado termodinâmico inicial como



**Figura 1:** Ciclo do estado termodinâmico dos metais. Fonte: Autor.

mostra a Figura 1 abaixo.

O processo de corrosão faz parte do ciclo da vida útil da maioria dos metais e ligas. Ocorrendo em meio aquoso e não aquoso, apresentando diferentes mecanismos. Os processos de corrosão em meio aquoso são os mais estudados e foco deste trabalho, visto serem os que ocorrem na maior parte das vezes sobre os

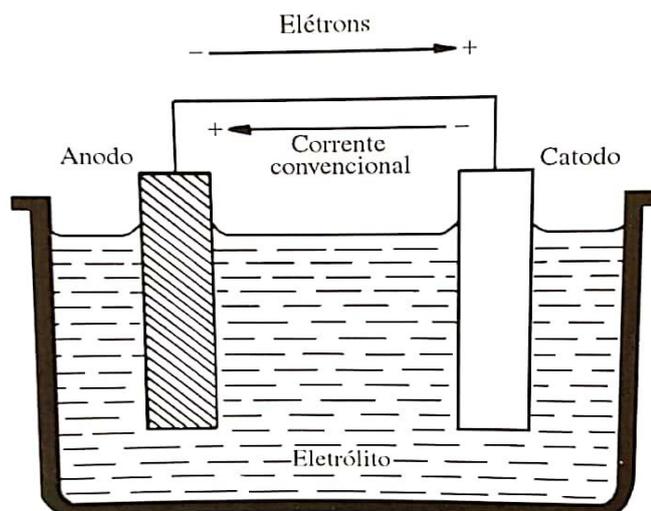
materiais metálicos, com a formação de produtos de corrosão distintos (SHOESMITH, 1987).

A corrosão eletroquímica se trata de um fenômeno químico e elétrico que ocorrem simultaneamente. Gentil, (2011), afirma que para um processo eletroquímico se inicie é necessário que haja a presença de um eletrólito que permita a passagem de íons. Com a passagem de elétrons por um condutor metálico, é possível estabelecer uma diferença de potencial fechando o circuito de uma célula eletroquímica.

Na corrosão aquosa é gerada uma diferença de potencial entre metais diferentes ou em um mesmo metal com a ocorrência de um fluxo de elétrons de uma região (anódica) a outra (catódica) do metal, sendo esse um processo eletroquímico (MARE, 1987). Assim durante um processo de corrosão o seu potencial elétrico se torna cada vez mais negativo, até que atinja o equilíbrio com a solução. Ao final do processo o metal terá perdido parcialmente sua massa para a solução, ou seja, corroído. O contrario também pode ocorrer, caso a solução possua potencial elétrico maior que o metal imerso, os íons irão migrar da solução para o metal, aumentando então sua massa (Fontana, 1986).

Quando ocorrem os dois casos citados anteriormente onde a passagem de íons do metal para a solução acontece devido à diferença de potencial causada pela conexão de dois metais diferentes ou entre regiões anódicas e catódicas do mesmo material, há formação de uma pilha eletroquímica (Figura 2) que apresenta os seguintes componentes:

- Anodo: eletrodo onde ocorre reação de oxidação.
- Catodo: eletrodo onde ocorrem reações de redução de espécies presentes no meio.
- Eletrólito: meio eletrolítico onde ocorre passagem de íons do anodo para o catodo.
- Circuito metálico: componente metálico responsável pela passagem de elétrons entre anodo e catodo, fechando o circuito elétrico (GENTIL, 2011).



**Figura 2:** Pilha eletroquímica Fonte: Gentil, 2011.

Com a formação de uma pilha eletroquímica em um sistema corrosivo pode-se monitorar o processo de corrosão indiretamente através da quantificação de ferro liberado no eletrólito.

#### **2.4 Técnicas Empregadas na Avaliação da Corrosão**

Os ensaios de corrosão podem ser divididos em duas classes: ensaios de campo e ensaios de laboratório. Os ensaios de campo, apesar de apresentarem resultados mais próximos da realidade, podem ser longos e onerosos, o que faz com que sua aplicação seja inviável em determinados casos. Nos ensaios de laboratório, simulam-se as condições reais podendo-se acelerar o processo de corrosão. Nesse caso, é possível controlar variáveis como: tipo de material, composição da solução corrosiva e parâmetros operacionais como, por exemplo, temperatura, pressão e condutividade de trabalho. Para evitar resultados que não reproduzam a realidade, o planejamento do ensaio de laboratório deve representar as condições reais para futuras aplicações. (GENTIL, 2011).

De acordo com Gentil (2011) ensaios de corrosão são realizados a fim de caracterizar a agressividade de um determinado meio corrosivo e também fornecer dados básicos para o controle de corrosão. Os ensaios de corrosão em laboratório podem ser realizados de diferentes formas com o objetivo de simular situações reais de corrosão. Dentre os ensaios, podem-se citar: imersão com ou sem agitação;

imersão-emersão alternada; ensaios em câmara de névoa salina, entre outros. Para avaliação qualitativa ou quantitativa de corrosão podem ser empregadas diversas técnicas, dentre as quais: inspeção visual; método gravimétrico; métodos eletroquímicos; métodos óticos; métodos eletrométricos.

Técnicas de monitoramento são cada vez mais aplicadas na engenharia de corrosão, sendo capazes de medir de forma sistemática a corrosão de um equipamento ou peça específica, a fim de auxiliar no entendimento dos processos corrosivos. O monitoramento tem como principais objetivos:

- Caracterizar a natureza do ataque corrosivo;
- Determinar taxa de corrosão;
- Avaliar se processo anticorrosivo está sendo eficiente no controle da corrosão;
- Diagnosticar possíveis falhas pontuais no equipamento “*on-line*”;
- Avaliar testes e comportamento de materiais, inibidores, revestimentos etc.

O monitoramento de corrosão pode ser subdividido quanto a sua interação entre o meio e o corpo de prova, ou seja, monitoramento destrutivo ou não destrutivo. Métodos não destrutivos consistem na avaliação do material sem que o mesmo seja destruído ou sua composição alterada. Como exemplos, o método de ultrassom e exame visual. Os métodos analíticos são importantes aliados quando o meio corrosivo também necessita ser avaliado e não só o material que está sofrendo corrosão. Os métodos de engenharia de corrosão que englobam todos os métodos não eletroquímicos são importantes aliados uma vez que sua caracterização permite classificar o estado eletroquímico (se ativo ou passivo) e ainda podendo ser aplicados em análises em tempo real, ou seja, *on-line* (GENTIL, 2011).

Nesse trabalho foi adotado o ensaio em imersão contínua seguindo a especificação definida pela ASTM G31 (2004), intitulada “Prática padrão para testes de corrosão por imersão em laboratório de metais”, além de ensaio gravimétrico que está incluído nos métodos de monitoramento de engenharia de corrosão e é um dos métodos mais utilizados nos processos industriais. O método analítico envolvido nesse estudo foi um método eletroquímico, voltamétrico, que permite monitorar a corrosão através da avaliação indireta, ou seja, a partir do estudo do meio corrosivo.

### 2.4.1 Ensaio Gravimétrico

A avaliação da corrosão uniforme pode se dar de diversas formas, no entanto, a técnica mais comumente aplicada é a avaliação gravimétrica, onde um corpo de prova (CP) bem definido e com área determinada é colocado em uma solução corrosiva com características conhecidas e após um determinado tempo de exposição a variação de massa é mensurada (ASTM G31, 2004).

A perda de massa esta relacionada ao tempo de exposição e à área, sendo possível determinar a taxa de corrosão (Equação 4):

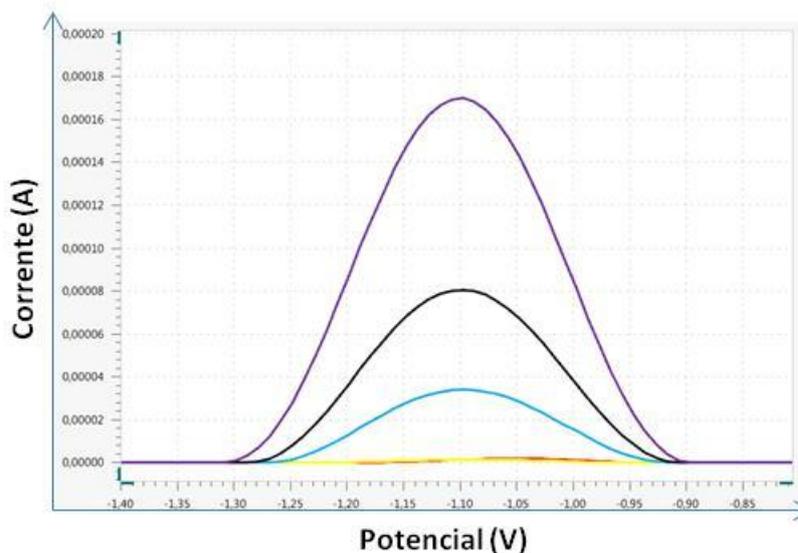
$$mdd = \frac{\Delta m}{dm^2 \times t} \quad (4)$$

Onde: mdd representa a taxa de corrosão em miligramas por decímetro quadrado de área exposta por dia;  $\Delta m$  é a variação da massa em miligramas;  $dm^2$  a área exposta do CP e t o tempo em dias (ASTM G31, 2004).

## 2.5 Voltametria e Conceitos Gerais

Os métodos voltamétricos têm sido muito estudados para aplicação em análises químicas de metais e sua especiação química. Van den Berg e colaboradores em 2006 realizaram a especiação do ferro na coluna de água do pacífico utilizando métodos voltamétricos. Gode e colaboradores, em 2017 conseguiram detectar Fe(III), Cd(II) e Pb(II) com método voltamétrico e eletrodo modificado com óxido de grafeno. As principais vantagens vistas nestes trabalhos são: possibilidade de analisar em diferentes matrizes e sem tratamento prévio, além de baixos limites de detecção e quantificação.

Os conceitos básicos de voltametria são discutidos por Harris (2012), onde é definido em seu livro que a voltametria obtém as informações de um dado analito através da medida de uma corrente produzida em função da variação de potencial aplicada. Os potenciostatos, a partir da aplicação de um potencial em um eletrodo de trabalho são capazes de registrar a corrente de resposta. Ao mesmo tempo, os dados são plotados em gráfico que relaciona corrente com o potencial aplicado, conhecido como voltamograma ou polarograma (caso o eletrodo de trabalho seja mercúrio gotejante) (HARRIS, 2012). A Figura 3 mostra um voltamograma genérico onde a corrente de pico (ip) é proporcional à concentração do analito.



**Figura 3:** Voltamograma de onda quadrada genérico, plotado com corrente (A) em função do potencial aplicado (V).

O sistema eletroquímico deve ser constituído no mínimo por dois eletrodos, um eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência. Sendo a área dos eletrodos desiguais, o eletrodo de trabalho se polarizará ao potencial aplicado, enquanto o eletrodo referência, por possuir maior área manterá seu potencial de origem.

Na primeira vez que um método eletroanalítico foi empregado, utilizou-se eletrodo de gotejante mercúrio (EGM) como eletrodo de trabalho. Esta técnica desenvolvida por Heyrovky e Kuceras em 1922, recebeu o nome de polarografia. Atualmente, o eletrodo de trabalho é em geral constituído de material inerte, como ouro, platina, carbono vítreo (CV), mercúrio entre outros (ALEIXO *et al.*, 2009). A polarografia, é um tipo de voltametria específica onde o eletrodo de trabalho é um eletrodo gotejante de mercúrio. Este caso particular da voltametria sempre se destacou por apresentar os menores limites de detecção e quantificação, além de possuir uma superfície de trabalho sempre renovável. O método de análise começa com a aplicação de um potencial negativo no eletrodo de trabalho de maneira que toda espécie metálica seja atraída para próximo do eletrodo e assim aumentando o sinal analítico do método (SKOOG *et al.*, 2013).

Com o avanço das pesquisas, a polarografia foi sendo adaptada a fim de atingir limites de detecção e quantificação cada vez menores. Com isso, surgiu a polarografia com redissolução (*stripping*), que tinha como objetivo a análise de íons pré-concentrados por redução ou adsorção sobre um reagente específico (ALEIXO *et al.*, 2009). No entanto, a polarografia apresenta algumas desvantagens como alto custo de análise e poluição ambiental, uma vez que a cada análise uma gota de mercúrio é utilizada e, posteriormente descartada. De forma a buscar uma

alternativa ao uso do mercúrio, no presente trabalho foi feita uma adaptação do método utilizando carbono vítreo como eletrodo de trabalho.

A voltametria possui diversos métodos de aplicação de corrente de análise, dentre eles os mais utilizados são: varredura linear, varredura cíclica, pulso diferencial e pulso quadrado. Os dois primeiros consistem na aplicação de uma faixa de potencial constante em um período de tempo fixo e as duas últimas na aplicação de uma faixa de potencial em forma de pulso, fornecendo então a técnica maior sensibilidade frente às técnicas de corrente contínua (ALEIXO *et al.*, 2009).

### **2.5.1 Voltametria de Redissolução Anódica (*Anodic Stripping Voltammetry – ASV*)**

Barker e Jenkins (1952) descobriram a possibilidade de pré-concentrar espécies eletroativas sobre o eletrodo de trabalho, onde era utilizado o eletrodo de gotejante mercúrio. Com essa etapa de pré-concentração notou-se um grande aumento de sensibilidade, o que tornou na época a polarografia uma técnica muito utilizada e de grande eficiência. (BARKER *et al.*, 1952). O processo de pré-concentração pode ser estendido para outros eletrodos, assim sensibilidade maiores na ordem de 100 a 1000 vezes, e diminuindo seu limite de detecção em 2 a 3 ordens de grandeza, podendo chegar a concentrações menores que  $10^{-10}$  mol.L<sup>-1</sup> (WANG, *et al.*, 1999).

O processo de pré-concentração empregado por Baker e Jenkins para a análise de metais traço é chamada de análise por redissolução (*Stripping Analysis*). Com a sensibilidade conferida a esta técnica, foi possível analisar matrizes que antes não poderiam ser analisadas, como: amostras ambientais, biológicas, alimentícias, mediante o baixo custo, fácil aplicabilidade e seletividade esta técnica tornou-se bastante utilizada na Química Analítica (WANG *et al.*, 1999).

Foi por meio de Jagner e Granéli que surgiu a determinação de metais por meio de redissolução química, em 1976, técnica esta denominada Análise Potenciométrica e Redissolução (PSA – *Potentiometric Stripping Analysis*). Essa técnica foi considerada vantajosa devido à facilidade operacional, sensibilidade, rapidez e baixo custo, além de não ter interferências com outras substâncias com possibilidade de participar das reações de oxi-redução ou atividade superficial. Anos mais tarde surge a segunda técnica que utiliza a etapa de pré-concentração,

chamada de voltametria de redissolução anódica. As duas diferem na etapa de redissolução onde, na PSA é empregado um agente químico responsável pela oxidação das espécies no eletrodo, enquanto que na ASV uma corrente é utilizada como agente oxidante. (JAGNER *et al.*, 1976).

No estudo realizado por Jagner e Granéli, foi proposta a comparação entre a técnica de potenciometria de redissolução anódica (PSA) e voltametria de redissolução anódica (ASV). Este estudo mostrou que a técnica de PSA, por utilizar como agente oxidante químico, não sofre interferência de compostos orgânicos, podendo assim ser empregada em diversas matrizes, mesmo com poluentes orgânicos. O mesmo não ocorre para a ASV, em que deve-se tomar um cuidado com agentes orgânicos para que os mesmos não apontem falsos positivos (JAGNER *et al.*, 1976).

### **2.5.1.1 Eletrodo de Trabalho**

Para que as análises via PSA e ASV sejam realizadas faz-se necessário utilizar um eletrodo de trabalho que, de acordo com a literatura, na maior parte das análises é constituído de um material inerte e bom condutor, sendo mais comuns atualmente os eletrodos feitos à base de mercúrio, carbono, ouro, prata, vidro dopado com índio e estanho (ITO) e diamante. Dentre esses, os mais utilizados são o eletrodo de mercúrio e de carbono vítreo. Isso se deve ao fato de que o mercúrio permite a formação de amálgamas com diversos metais de transição como Cromo, Cobre, Chumbo, Ferro e Cádmio assim tornando-o o principal eletrodo na determinação de metais traço. Além disso, os eletrodos de mercúrio apresentam uma extensa faixa de potencial para análise na região catódica, sendo o eletrodo de mercúrio de gota pendente o mais utilizado (HMDE, do inglês *Handling Mercury Dropping Electrode*) (WANG *et al.*, 1999).

A utilização do HMDE como eletrodo de trabalho consiste em uma instrumentação básica, na qual se tem um reservatório de mercúrio de onde sai um capilar no qual uma gota de mercúrio é suspensa dentro do sistema eletroquímico. O sistema, com exceção da extremidade por onde sai a gota, é todo fechado a fim de evitar a entrada de ar. (ALEIXO *et al.*, 2009). A HMDE possui diversas vantagens, dentre as quais pode-se citar a extensa faixa de potencial de redução e baixa corrente residual. Porém, possui desvantagens como a obrigatoriedade de agitação

baixa e o fato de ser poluente ambiental devido à gota suspensa ser descartada após cada análise. Com isso, o eletrodo de carbono vítreo, que possui eficientes estudos recentes quando utilizado em conjunto com um agente quelante, é uma alternativa ao eletrodo de HMDE. (ALEIXO *et al.*, 2009).

Visando a utilização do eletrodo de carbono vítreo como substituto para o HMDE e visto que o eletrodo de carbono vítreo possui melhor desempenho na presença de um agente quelante o trabalho proposto avaliou qual é o agente quelante mais adequado para que a troca entre os eletrodos seja bem sucedida.

#### **2.5.1.1.1 Agente Complexante (Amina)**

De acordo com os trabalhos de WEN e WENGIEL as aminas possuem características eficientes quando empregadas como agente quelante de uma análise. Wegiel e colaboradores (2017) relatam a trietalonamina (TEA) sendo empregada com sucesso na complexação com íons de  $Fe^{(III)}$ . Wen e colaboradores (2006) relatam também o sucesso da complexação da TEA com íons de  $Fe^{(II)}$  e  $Fe^{(III)}$  quando adicionados em solução alcalina. (WEN *et al.*, 2006; WEGIEL *et al.*, 2017).

O emprego das aminas como agente quelante é extremamente necessário, uma vez que a finalidade desses agentes é a formação de quelatos, ou seja, formar complexos com metais hidrossolúveis em determinada faixa de pH, onde o íon metálico é aprisionado por ligações covalentes. No entanto, nem todo agente quelante é capaz de complexar com íons de ferro, para isso faz-se necessário o teste da capacidade de complexação do agente quelante escolhido.

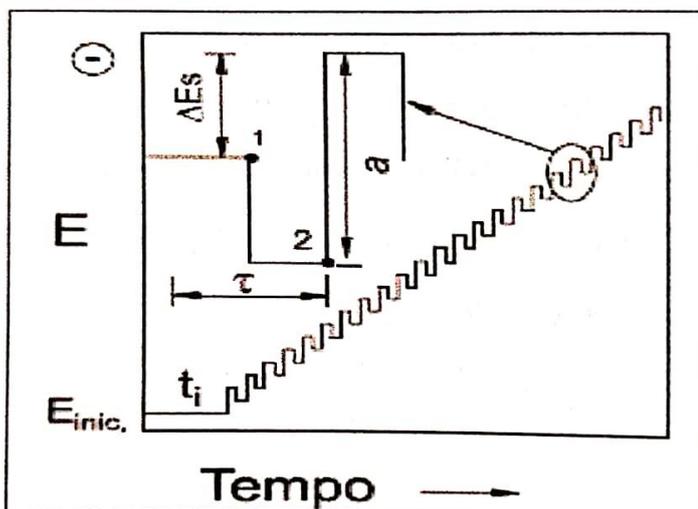
Nesse estudo, as aminas testadas quanto à capacidade de complexação com ferro e sua atividade eletroquímica, foram: Monoetanolamina (MEA), Dietanolamina (DEA), Trietanolamina (TEA), Monoetilamina (MELA) e a Trietilamina (TELA).

#### **2.5.1.1.2 Voltametria de Redissolução Anódica com Pulso de Onda Quadrada**

Para o estudo proposto envolvendo a detecção do complexo ferro-amina, a análise por voltametria de redissolução anódica com pulso de onda quadrada pode ser dividida em duas etapas: na primeira etapa o agente quelante é colocado na presença do analito, onde ocorre o processo de complexação entre eles e simultaneamente um potencial catódico é aplicado para que o complexo seja concentrado em torno do eletrodo de trabalho (condicionamento) na segunda etapa,

uma faixa de potencial é aplicada na direção anódica, de forma que o complexo amina-ferro seja reoxidado/redissolvido para a solução por força de um agente químico. Durante esta etapa, o potenciostato registra o potencial aplicado em função da corrente obtida pela redissolução do complexo (BONFIL *et al.*, 2002). O potencial aplicado durante este tipo de análise é pulso de onda quadrada (*Square Wave Voltammetry* - SWV). É umas das técnicas de pulso mais utilizadas na voltametria, pois possui alta sensibilidade, reprodutibilidade e rapidez (Souza *et al.*, 2004).

Nas análises voltamétricas, a concentração do analito é proporcional ao pico de corrente ( $i_p$ ) resultante, e na SWV a corrente de pico é a sobreposição de pulso de potencial de altura “a” (amplitude de pulso) em degraus de potenciais de largura “ $\Delta E$ ” e duração de tempo “ $2t$ ”, como mostra a Figura 4. As correntes de pico são medidas ao fim de cada aplicação de pulso. Sem dúvida essa é uma das técnicas de pulso mais sensíveis, visto que ao medir a corrente no final da aplicação do pulso, a corrente capacitiva, que pode ser considerada uma corrente interferente, é quase nulo. Além disso, essa técnica apresenta análises com altas velocidades de resposta (Souza *et al.*, 2004).



**Figura 4:** Forma de aplicação do potencial na voltametria de onda quadrada, onde (a) amplitude do pulso, ( $\Delta E_s$ ) incremento de varredura de potenciais, ( $2t$ ) período. Fonte: Souza *et al.*, 2004.

Nas análises voltamétricas de metais em geral a técnica mais utilizada é a SWV, devido à possibilidade de avaliação direta sem tratamento da amostra, sua sensibilidade e seletividade (Souza *et al.*, 2004). A Tabela 1 apresenta alguns

trabalhos relatados na literatura em que a SWV é utilizada para analisar ferro em diferentes matrizes e sua especiação química.

**Tabela 1:** Aplicações de SWV em determinação de íons de ferro em diferentes matrizes.

<b>Analito</b>	<b>Matriz</b>	<b>Agente Quelante</b>	<b>Solução Suporte</b>	<b>Referência</b>
Fe, Mn, O <sub>2</sub> e S(II)	Água marinha e sedimento de água doce	X	X	Brendel, J.P., 1995.
Fe(III), Cd(II), Pb(II)	Formulações farmacêuticas	CA/RGO	Sódio acetato/Ácido acético	Gode, C., 2017.
Fe(III)	Água do mar	1-(2-piridylazo)-2-naphthol	Tampão de acetato	Segura, R., 2008.

Os artigos mencionados na Tabela 1 relatam que a maior vantagem dessa técnica é a velocidade de varredura do potencial que, dependendo do equipamento utilizado, pode chegar a  $250 \text{ mV.s}^{-1}$ . No entanto, altas velocidades de varredura podem ocasionar um alargamento da base do pico, diminuindo a seletividade. Com isso, os parâmetros fundamentais dessa técnica, frequência ( $f$ ), modulação de amplitude ( $E_{sw}$ ) e potencial de step ( $\Delta E$ ), devem ser estudados em mais detalhes.

### 2.5.1.2 Solução Suporte

A adaptação de um método eletroquímico cujo principal objetivo é utilizar eletrodo de trabalho acessível requer estudos a cerca da solução suporte a ser utilizada, uma vez que a sensibilidade primária das técnicas voltamétricas ocorre por meio do eletrodo de trabalho e/ou por meio da solução eletrolítica utilizada (MOLINA et al, 2013). A solução suporte também chamada de solução eletrolítica tem como principal função ser facilitadora da passagem de corrente pelo sistema eletroquímico, e como todo sistema eletroquímico, quanto maior a carga difusa, maior a sensibilidade do método (Skoog, 2013).

A análise de ferro com eletrodos de alta performance é realizada em soluções eletrolíticas com diversas características químicas como: ácido (JAGNER et al, 1993 e WOTER, 2010), básico (WEGIEL *et al*, 2017 e WEN et al, 2006), tampões (GODE *et al*, 2017 e SEGURA *et al*, 2008) e hidroetanóico (SILVA, 2013).

Antes da escolha final do tipo de eletrólito empregado, deve-se garantir que o mesmo pode ser utilizado em conjunto com o agente quelante sem prejudicar a capacidade de coordenação com o centro metálico. Estudos realizados por Wen (2006) e Segura (2008), relatam a utilização dos agentes quelantes (TEA e TELA) escolhidos para este estudo sendo empregados com sucesso em soluções suporte de caráter alcalino, tais como: hidróxido de sódio e cloreto de sódio.

#### 2.5.1.4 Desaeração da Solução

As determinações voltamétricas normalmente são antecedidas de desaeração da solução a ser analisada. Em soluções alcalinas isso se deve ao fato de que oxigênio presente na solução pode sobrepor os sinais emitidos pela amostra, interferindo na análise diretamente. A atividade eletroquímica do oxigênio quando presente em solução alcalina pode ser expresso na equação química 5:



A redução do peróxido de hidrogênio forma íons hidroxilas ( $OH^-$ ) em solução favorecendo a precipitação dos íons metálicos, diminuindo então o sinal analítico gerado como resposta. Portanto, a remoção do oxigênio dissolvido é de extrema importância em determinações voltamétricas (WOTTER, 2010).

O método mais eficiente e prático de remoção de oxigênio dissolvido ocorre através do borbulhamento de gás inerte, podendo ser utilizados neste processo:  $N_2$ ; Ar; Ne e He. O mais comum é o borbulhamento com nitrogênio, devido ao seu baixo custo e grau de pureza (BUTLER *et al*, 1994).

## 2.6 Validação Estatística do Método Analítico Proposto

Quando um novo método analítico é proposto, é imprescindível que os resultados gerados sejam submetidos à validação estatística. Com isso, a validação estatística de um método analítico tem como objetivo comprovar que os dados expressos são os mais verdadeiros possíveis (ALMEIDA, 2012).

Para que a avaliação estatística seja realizada, uma série de parâmetros devem ser testados e cálculos de análise estatística devem ser aplicados sobre os resultados gerados. Isso é necessário devido ao fato de que ao manipular amostras para ensaios químicos, erros acumulativos são gerados e somados, podendo interferir significativamente no resultado da análise. Através da validação estatística é possível verificar se estes erros são ou não aceitáveis à qualidade de análise pretendida (ANVISA, 2017).

Os parâmetros a serem avaliados devem ser escolhidos de acordo com cada tipo de método pretendido, amostra e seguimentos. Os parâmetros a serem analisados são:

- Identificação do Analito;
- Especificidade/ Seletividade;
- Faixa de Trabalho;
- Linearidade;
- Sensibilidade;
- Limite de Detecção e Quantificação;
- Precisão;
- Exatidão.

O processo de validação estatística segue a avaliação dos parâmetros acima que podem ser diretamente ou indiretamente. A princípio, devem ser avaliados todos os parâmetros ainda que já comprovados em literatura (ALMEIDA, 2012).

Segundo a ANVISA (2017), quando há a elaboração de um novo método, adaptação ou implementação, deve-se fornecer evidências suficientes de que o método é ideal para o objetivo da análise. Com isso, as seguintes figuras de mérito devem ser analisadas: Especificidade, Gráfico de Resposta, Intervalo de Trabalho, Linearidade, Sensibilidade, Exatidão, Precisão, Limite de detecção, Limite de Quantificação (BRITO *et al*, 2003).

O conjunto de tratamentos estatísticos de um determinado método é chamado de validação analítica que deve garantir que os resultados obtidos durante as análises sejam os mais próximos possíveis do valor real, mesmo que esse ainda seja acrescido de um erro experimental (ANVISA, 2017). Com isso, abaixo será discutido as figuras de mérito avaliadas neste trabalho.

### 2.6.1 Identificação do Analito

A composição do aço carbono descrita por Chiaverini (2005) apresenta o aço carbono como uma liga de ferro-carbono, que pode apresentar em sua composição de 0,008% a 2,11% de carbono e também outros elementos químicos contaminantes em pequena proporção resultantes de sua fabricação (Chiaverini, 2005).

Tendo em vista que a liga aço-carbono é formada em sua grande parte pelo elemento ferro, o monitoramento indireto da corrosão de uma amostra de aço carbono pode ser realizado através da avaliação da presença de íons de ferro em solução.

### 2.6.2 Curva de Calibração e Intervalo Linear de Trabalho

As curvas de calibração são obtidas a partir das médias das triplicatas e plotadas, sendo em geral a ordenada (x) correspondente à concentração conhecida da solução adicionada e a abscissa (y) correspondente à corrente de pico obtida. O coeficiente de correlação “ $\rho$ ” das variáveis pode ser calculado para avaliar a relação entre as duas variáveis quantitativas, conforme Equação 6.

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2][\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2]}} \quad (6)$$

O valor de “ $\rho$ ” indica se a relação entre duas variáveis é estatisticamente diferente de zero. A partir desta suposição pode-se considerar que o método é linear se o coeficiente de correlação da reta obtida estiver entre 0,91 e 0,99. Para a elaboração e cálculos da curva de calibração pode-se utilizar a suposição clássica dada na equação 7 abaixo: (BRITO *et al*, 2003)

$$y = a + bx \quad (7)$$

Onde: “a” é onde ocorre a interceptação no eixo y e “b” a inclinação da reta.

No entanto, a curva de calibração pode não estar exatamente em linha reta, gerando erros no modelo proposto. Para isso, acrescenta-se a equação anterior “ $\varepsilon$ ” que representa o erro observado. Segue então:

$$y = a + bx + \varepsilon \quad (8)$$

Através da observação da curva de calibração também é possível obter o intervalo linear de trabalho do método, o qual pode ser considerado uma faixa onde o limite inferior corresponde a menor concentração que é possível detectar do analito (LD) e o limite máximo a concentração em que a curva começa a desviar em 5% da linearidade (SKOOG, 2013).

### 2.6.3 Sensibilidade

De acordo com Almeida, (2012), a sensibilidade de um determinado método é um parâmetro importante a ser analisado, pois métodos sensíveis são capazes de diferenciar duas concentrações próximas com alto grau de confiança. Sob o ponto de vista da técnica em questão, diz-se que o método é sensível se pequenas mudanças de concentração ocasionar variações significativas no sinal analítico, ou seja, na corrente de pico.

Estatisticamente a sensibilidade pode ser expressa como o coeficiente angular “S” do gráfico de calibração, representada pela expressão a seguir (Equação 9).

$$S = \frac{dy}{dx} \quad (9)$$

### 2.6.4 Exatidão

Um determinado método pode ser dito exato quando os valores individuais obtidos pelo método apresentarem grau de concordância com os valores obtidos por um método de referência (ALMEIDA, 2012). O estudo de validação analítica através do parâmetro exatidão pode proceder de acordo com quatro métodos: uso de material de referência certificado (MRC); comparação do método proposto com uma técnica de referência; comparação da matriz de estudo com estudos colaborativos e ensaios de fortificação de amostras (BRITO, 2003).

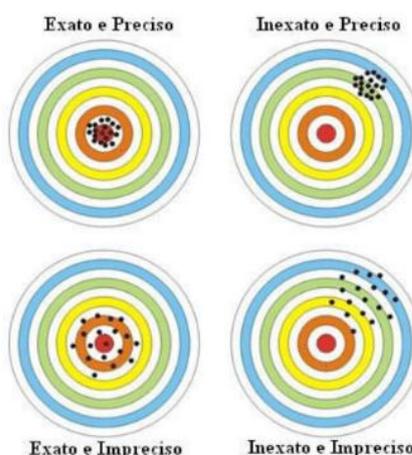
Quando disponíveis os MRC são os preferidos devido a sua alta confiabilidade e certificação emitida por vários laboratórios, no entanto, em sua ausência o método mais utilizado é a comparação do método proposto com uma

técnica referência, desta forma a perda de massa é utilizada neste trabalho como técnica referência (BRITO, 2003).

A análise da exatidão de um método consiste na comparação do valor real de uma amostra com o valor obtido pelo método em questão. A exatidão junto com a precisão constitui o principal parâmetro para o processo de validação (BRITO *et al*, 2003). A escolha de qual tratamento adotar deve ser realizada de acordo com cada método e suas limitações.

### 2.6.5 Precisão

A determinação da precisão pode ser realizada por meio da comparação dos resultados obtidos entre várias medidas realizadas na mesma amostra e nas mesmas condições, em triplicata (WOTTER, 2010). A Figura 5 abaixo representa o esquema de exatidão e precisão.



**Figura 5:** Esquema entre a precisão e exatidão. Fonte: Bottega et al, 2010.

Na Figura 5 é possível observar quatro condições de resultados obtidos em uma metodologia; exato/preciso, inexato/preciso, exato/impreciso e inexato/impreciso. Para que uma metodologia possa ser aplicada ela deve apresentar resultados exatos e precisos.

### 2.6.6 Limite de Detecção e Quantificação

Segundo Martins, (2016), o limite de detecção (LD) é o menor sinal que a metodologia pode detectar com confiança que apresente um sinal diferente e maior do que o sinal do branco ou ruído do equipamento. Para realizar o cálculo do limite

detecção, deve-se obter inicialmente a calibração analítica do item 2.6.2. Assim o limite de detecção pode ser calculado através da Equação 10:

$$LD = \frac{3.S_b}{S} \quad (10)$$

Onde  $S_b$  representa o desvio padrão do sinal analítico gerado por cinco brancos e  $S$  o coeficiente angular da curva de calibração.

O limite de quantificação (LQ) é definido como o menor sinal que pode ser determinado com precisão e exatidão aceitável e pode ser calculado similarmente ao LD, com a equação 11 abaixo:

$$LQ = \frac{10.S_b}{S} \quad (11)$$

Onde  $S_b$  representa o desvio padrão do sinal analítico gerado por cinco brancos e  $S$  o coeficiente angular da curva de calibração.

### 2.6.7 Análise de Variância (ANOVA)

A ferramenta estatística ANOVA, (do inglês: *Analysis of variance*), é o principal teste de significância utilizada na comparação de médias populacionais que utiliza a distribuição F para demonstrar diferenças estatísticas entre as variâncias das médias utilizadas (ALMEIDA, 2012). Isto é, a ferramenta ANOVA tem por objetivo estudar a homogeneidade das variâncias e das distribuições dos dados além de avaliar se os dados foram obtidos de maneira independente e de forma aleatória.

A homogeneidade das variâncias é avaliada através de três suposições, são elas: suposição das hipóteses, suposição estatística de F e valor crítico de F.

#### ✓ *Suposição das Hipóteses*

Hipótese nula ( $H_0$ ): Todos os conjuntos de dados avaliados apresentam a mesma média.

Hipótese alternativa ( $H_1$ ): Pelo menos um conjunto de dados apresenta média diferente.

✓ *Suposição Estatística (F)*

$$F_{cal} = \frac{S_F^2}{S_{res}^2} = \frac{QM_F}{QM_{Res}} \quad (12)$$

Onde:

$QM_F$  é o quadrado médio dos fatores que é equivalente a sua variância.

$QM_{Res}$  é o quadrado médio dos resíduos, equivalente a variância dos resíduos.

✓ *Suposição do Valor Crítico de F*

O Valor crítico de **F** é conhecido pela literatura (Anexo 1). Sendo considerado o  $\alpha = 5\%$  e os respectivos graus de liberdade dos fatores e resíduos. De fato, a decisão que deve ser tomada em relação à adaptação do método é se os dados obtidos seguem a hipótese nula ou alternativa. Caso o valor de **F** supere o valor de **F crítico** a hipótese nula, deve ser rejeitada e a hipótese alternativa aceita, caso contrário, a hipótese nula deve ser aceita e a alternativa rejeitada.

### 3. OBJETIVOS

- Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo geral adaptar um método já existente para o monitoramento do complexo  $\text{Fe}^{(II/III)}$ -Amina, com ferro oriundo de produto de corrosão, através da Voltametria de Redissolução Anódica com Pulso de Onda Quadrada.

- Objetivos Específicos

- I. Adaptar a técnica de polarografia empregada na quantificação de  $\text{Fe}^{(II/III)}$  de maneira a ser mais simples para aplicação no monitoramento de íons de ferro utilizando a voltametria de onda quadrada.
- II. Verificar a complexação de cinco aminas diferentes, (Moetanolamina (MEA), Dietanolamina (DEA), Trietanolamina (TEA), Monoetilamina (MELA) e Trietilamina (TELA)), na presença de íon de ferro em solução suporte alcalina.
- III. Validar estatisticamente o método voltamétrico proposto para determinação do complexo  $\text{Fe}^{(II/III)}$ -Amina.
- IV. Aplicar o método adaptado e validado no monitoramento de  $\text{Fe}^{(II/III)}$  gerado em processo de corrosão.

#### 3.1 Justificativa

O monitoramento da corrosão de metais e seus íons tem grande relevância nos processos industriais e cotidianos. Com isso, o estudo de novos processos de monitoramento e metais tem ganhado grandes dimensões. O presente trabalho se concentrou nos íons de ferro, dado a grande utilização de materiais ferrosos nas indústrias e sua tendência termodinâmica em sofrer corrosão.

O monitoramento de processos corrosivos que compromete os equipamentos industriais é de grande relevância para garantia de sua integridade. A determinação da taxa de corrosão nem sempre é possível a partir de uso de corpos de prova, uma vez que alguns sistemas industriais são de difícil acesso físico, ou seja, não permitem espaço para a colocação de um corpo de prova. Nos casos em que o equipamento é protegido por um inibidor, os ensaios convencionais não são capazes

de avaliar a corrosão. Desta forma, a busca por novos métodos para a determinação indireta da taxa de corrosão é cada vez mais necessário.

O presente trabalho apresenta a adaptação da técnica de polarografia para a detecção de  $\text{Fe}^{(II/III)}$  de maneira a não utilizar o eletrodo de mercúrio gotejante como eletrodo de trabalho, mas utilizar carbono vítreo que é mais acessível e prático. Para que pudesse ser realizada a troca do eletrodo de mercúrio gotejante pelo de carbono vítreo fez-se necessária à utilização de um agente quelante capaz de complexar com os íons de  $\text{Fe}^{(II/III)}$  e serem quantificados indiretamente. A revisão bibliográfica indicou que as aminas seriam a melhor opção. Nesse trabalho também foi estudado a capacidade de complexação e resposta das aminas em relação ao método proposto.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são descritos os procedimentos de obtenção e coleta de amostras, limpeza de vidrarias e eletrodos, preparação de soluções e instrumentação analítica.

### 4.1 Corpos de Prova e Meio Corrosivo

Com o objetivo de analisar ferro oriundo de produto de corrosão utilizou-se como meio corrosivo água do mar sintética, preparada de acordo com a ASTM D1141, e com pH final ajustado em 8,0.

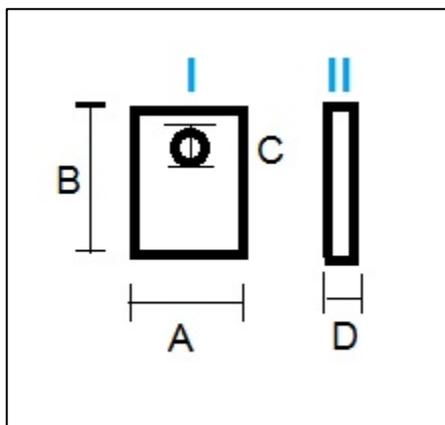
O sistema para ensaio de corrosão foi estruturado utilizando-se tubos falcom e corpos de prova de aço carbono (1020), o volume de solução corrosiva foi adicionado conforme descrito na norma ASTM G31, que apresenta como a melhor relação entre volume de solução corrosiva e área do corpo de prova de  $0,2 \text{ mL.mm}^{-2}$  para ensaios realizados em laboratório.

O acompanhamento da corrosão ocorreu durante o período de 24 horas, onde uma triplicata de amostra foi removida do sistema a cada 4 horas, resultando em 6 amostras no final do período. A Tabela 2 apresenta as dimensões e massa de cada corpo de prova utilizado no trabalho e a Figura 6 apresenta um modelo geral dos corpos de prova.

**Tabela 2:** Dimensões e massa dos corpos de prova utilizados neste trabalho.

Corpo de Prova	Largura (mm)	Comprimento (mm)	Espessura (mm)	Diâmetro (mm)	Massa (g)
1A	19,2	19,4	1,7	2,6	5,6715
1B	20,4	19,3	1,8	2,8	6,0586
1C	20,0	19,4	1,8	2,8	5,8527
2A	19,2	19,8	1,8	2,8	5,7249
2B	20,4	19,0	1,9	2,7	5,9487
2C	18,5	21,0	1,8	2,7	5,8364
3A	19,3	19,5	1,8	2,6	5,8551
3B	18,4	20,5	1,8	2,7	5,8347
3C	18,8	19,5	1,8	2,8	5,5947
4A	20,5	20,0	1,8	2,7	6,2635
4B	17,8	18,7	1,8	2,7	5,1460
4C	18,8	20,7	1,8	2,9	5,9012
5A	18,5	20,7	1,8	2,7	5,8738
5B	18,7	18,4	1,8	2,7	5,2818

<b>5C</b>	18,3	19,0	1,8	2,9	5,3284
<b>6A</b>	19,8	19,3	1,8	2,8	5,7201
<b>6B</b>	19,1	19,3	1,8	2,8	5,6097
<b>6C</b>	19,1	20,8	1,8	2,8	6,0829



**Figura 6:** Desenho esquemático dos corpos de prova utilizados neste trabalho. Onde (A) indica a largura, (B) o comprimento, (C) o diâmetro e (D) a espessura. (I) é o corpo de prova visto de frente e (II) sua lateral.

A cada 4 horas de exposição os corpos de prova foram retirados e separados para decação química com solução de Clark para avaliação gravimétrica como descrita no item 4.5.1. Já as soluções onde os corpos de prova ficaram imersos (amostras) foram armazenadas e refrigeradas a 5° C para posterior análise eletroquímica.

## 4.2 Procedimento de Limpeza

Toda a vidraria utilizada neste trabalho passou por um processo de limpeza controlado. Primeiramente lavadas com sabão neutro, bucha e água deionizada em abundância. Posteriormente imersas em solução de ácido clorídrico (HCl; P.A. 3,0 mol.L<sup>-1</sup>; Merck®) e submetidas a banho ultrassônico Q335D (QUIMIS, Brasil), operando na frequência de 25kHz e potência de 120W, durante vinte minutos. Posteriormente retiradas do banho ácido e enxaguadas três vezes com água deionizada. Armazenadas então dentro de potes com tampas até o momento da utilização.

O eletrodo de trabalho de carbono vítreo também foi submetido ao mesmo processo de lavagem citado anteriormente, com exceção de que antes de ser lavado

o mesmo foi polido manualmente com uma solução de suspensão de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 1,0  $\mu$ ; Arotec), sobre um pano de polimento metalográfico e em movimentos circulares até obter brilho sobre sua superfície.

### 4.3 Reagentes

Todos os reagentes utilizados no trabalho foram de grau analítico e as soluções preparadas com água deionizada, com resistividade menor que 18,2 M $\Omega$ . cm a 25 °C, sendo esta utilizada também na limpeza de todas as vidrarias.

#### ✓ Solução Padrão de Ferro (II) (1000 mg.L<sup>-1</sup>)

A solução de ferro (II) utilizada, tanto na construção da curva de calibração quanto nos testes de parâmetros voltamétricos, foi preparada a partir do sal sulfato de ferro II heptahidratado, ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), adicionando-se 0,25g do sal, 500  $\mu\text{L}$  de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ; P.A.; 65%; Merck<sup>®</sup>) e o balão avolumado com água deionizada até o volume final de 50 mL.

#### ✓ Monoetanolamina (MEA; 20%)

A solução com o agente quelante Monoetanolamina (Sigma-Aldrich<sup>®</sup>) foi preparada a partir da adição de 20 mL da solução orgânica concentrada em um balão volumétrico (100 mL) e o volume completado com água deionizada até o menisco.

#### ✓ Dietanolamina (DEA; 20%)

A solução com o agente quelante Dietanolamina (Sigma-Aldrich<sup>®</sup>) foi preparada a partir da adição de 20 mL da solução orgânica concentrada em um balão volumétrico (100 mL) e o volume completado com água deionizada até o menisco.

#### ✓ Trietanolamina (TEA; 20%)

A solução com o agente quelante Trietanolamina (Sigma-Aldrich<sup>®</sup>) foi preparada a partir da adição de 20 mL da solução orgânica concentrada em um balão volumétrico (100 mL) e o volume completado com água deionizada até o menisco.

#### ✓ Monoetilamina (MELA; 20%)

A solução com o agente quelante Monoetilamina (Vetec<sup>®</sup>) foi preparada a partir da adição de 20 mL da solução orgânica concentrada em um balão volumétrico (100 mL) e o volume completado com água deionizada até o menisco.

✓ **Trietilamina (TELA)**

A solução com o agente quelante Trietilamina (Vetec<sup>®</sup>) foi preparada a partir da adição de 20 mL da solução orgânica concentrada em um balão volumétrico (100 mL) e o volume completado com água deionizada até o menisco.

✓ **Solução Suporte**

A solução suporte primária utilizada no trabalho foi preparada a partir da dissolução de 4,0 g de hidróxido de sódio (NaOH; Merck<sup>®</sup>) e 2,34 g de cloreto de sódio (NaCl; Merck<sup>®</sup>) em 50 mL de água deionizada. Obtendo-se concentrações finais respectivas de 2,0 mol.L<sup>-1</sup> e 0,8 mol.L<sup>-1</sup>. A solução suporte final foi preparada a partir da adição de 10 mL da solução suporte primária, descrita anteriormente, na célula eletrolítica e 200 µL do agente quelante com 20 % de concentração final.

✓ **Solução de Clark**

As decapagens dos corpos de prova (CP) foram feitas com solução de Clark, preparada a partir de 20 g/L de trióxido de antimônio (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e 50 g/L de cloreto estano (SnCl<sub>2</sub>) em ácido clorídrico (HCl).

Todos os reagentes foram armazenados sob-refrigeração, (T=5 °C) a fim de garantir a qualidade da análise.

#### **4.4 Instrumentação**

Para as medidas de perda de massa empregou-se a utilização da balança analítica (Shimadzu, AY220, Brasil). Para as análises de pH utilizou-se o pHmetro (Simpla, PH140, Brasil).

##### **4.4.1 Potenciostato**

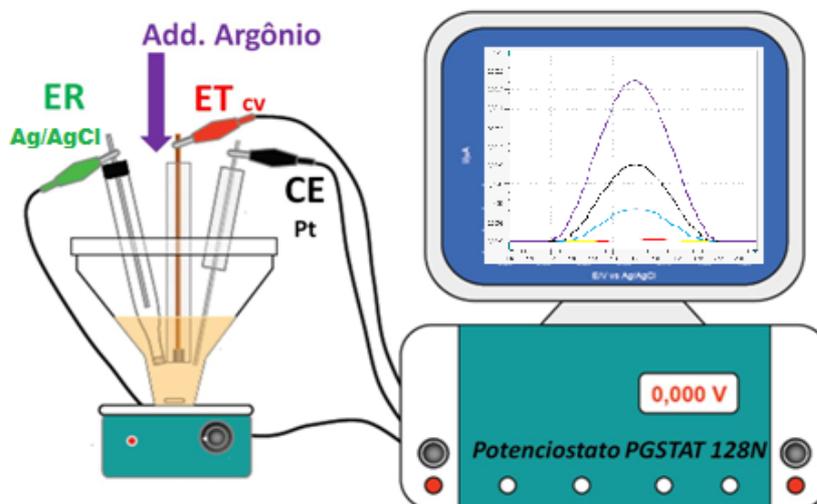
Para as determinações voltamétricas do complexo Fe<sup>(II/III)</sup>-Amina deste trabalho empregou-se um potenciostato Autolab (Metrohm Autolab, PGSTAT128N, Holanda), interfaceado a um microcomputador, utilizando o software NOVA 2.1.4

(Figura 7). A célula eletrolítica é constituída de um eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência e um contra eletrodo. A agitação de cada determinação foi realizada com o auxílio de um agitador magnético (IKA-RH basic, Alemanha) com barras magnéticas de 2 mm de diâmetro x 10 mm de comprimento..

#### 4.4.1.1 Célula Eletrolítica

Um eletrodo de carbono vítreo (CV), com 2 mm de diâmetro, foi utilizado como eletrodo de trabalho para a determinação do complexo  $\text{Fe}^{(II)}$ -Amina. O eletrodo de referência utilizado foi de prata cloreto de prata (Ag/AgCl) e um eletrodo de platina foi utilizado como eletrodo auxiliar, com área ativa de  $1,0 \text{ cm}^2$ .

O arranjo de eletrodos foi inserido em uma célula de vidro, com capacidade máxima de aproximadamente 40 mL, utilizando suporte da célula eletroquímica. Após a montagem o sistema foi desaerado com gás argônio para desaerá-lo, como mostra o esquema na Figura 7.



**Figura 7:** Esquema representativo do sistema eletroquímico contendo eletrodo de referência (ER), eletrodo de trabalho (ET) e contra eletrodo (CE). Fonte: Autor.

#### 4.5 Adaptação e Validação do Método para Monitoramento de Ferro <sup>(II/III)</sup>

A validação do método proposto neste trabalho ocorreu através da comparação entre os resultados obtidos pela técnica de análise gravimétrica, item 4.5.1, considerada como uma técnica de referência, e o método adaptado descrito a partir do item 4.5.2.

#### 4.5.1 Ensaio de Imersão para Análise Gravimétrica

A análise gravimétrica, que consiste na quantificação da perda de massa do material após período de imersão no meio corrosivo, (perda de massa), é utilizada amplamente devido a sua simplicidade em converter a diferença de massa ( $\Delta m$ ) de um corpo de prova em taxa de corrosão. Visto que o corpo de prova utilizado no trabalho é de aço carbono e possui aproximadamente 99,9% de ferro, a sua taxa de corrosão por ano pode ser estimada a partir de sua variação de massa conforme equação 4 (Gentil 2011).

Para avaliar a taxa de corrosão por perda de massa os corpos de prova retirados do sistema corrosivo descrito no item 4.1, foram submetidos à decapagem química com solução de Clark como descrito na norma de ensaios de corrosão ASTM G31. Os corpos de prova foram imersos por cinco segundos na solução de decapagem, lavado em água destilada, seco com secador e pesado. Este processo foi repetido até que a massa do corpo de prova permanece-se constante. As massas obtidas a cada pesagem foram colocadas em um gráfico em função do tempo, (curva de decapagem), para observar em qual tempo de imersão a massa se tornaria constantes.

#### 4.5.2 Solução Suporte

A escolha da solução suporte utilizada neste trabalho ocorreu após a realização de estudos preliminares, que tiveram por objetivo estudar os efeitos eletroquímicos e ruídos a partir da preparação de diversas soluções com diferenças na sua composição química.

As soluções suportes foram preparadas a partir de diferentes combinações entre os reagentes: hidróxido de sódio ( $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ) e o cloreto de sódio ( $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$ ). As combinações de cada solução suporte são apresentadas na Tabela 3, além de seu pH.

**Tabela 3:** Composição química de cada solução suporte testada.

Solução	Composição	pH
S1	NaCl	9,5
S2	NaOH	13,5
S3	NaCl + NaOH	13,5

Para verificar os ruídos e interferências que cada solução suporte poderia apresentar realizou-se a voltametria de onda quadrada de acordo com os parâmetros pré-fixados pelo equipamento e manual da Metrohm. Segue a Tabela 4 abaixo com os parâmetros de trabalho.

**Tabela 4:** Parâmetros voltamétricos empregados na verificação da solução suporte.

<b>Parâmetros Voltamétricos</b>	
Potencial Inicial (V)	-1,5
Potencial Final (V)	1,5
Frequência (Hz)	75
Amplitude de Pulso (mV)	75
Número de Step (mV)	5
Tempo de Purga (s)	300

#### 4.5.3 Atividade Eletroquímica e Capacidade de Complexação das Aminas

Visando a adaptação do método para torná-lo mais acessível e com a mesma eficiência analítica que os citados na revisão bibliográfica, (Wegiel, 2017; Wen, 2005), realizaram-se estudos voltamétricos preliminares para avaliar se as moléculas orgânicas (Aminas) quando não complexadas, possuem atividade eletroquímica. As aminas testadas quanto às atividades eletroquímicas foram: Monoetanolamina (MEA), Dietanolamina (DEA), Trietanolamina (TEA), Monoetilamina (MELA) e a Trietilamina (TELA).

Na determinação da atividade eletroquímica de cada uma das cinco aminas foram utilizados os mesmos parâmetros voltamétricos pré-fixados (Tabela 4). Para o teste utilizou-se a técnica de voltametria de redissolução anódica, (ASV), com varredura de onda quadrada (SWV). O eletrólito suporte utilizado foi o estudado no item 4.5.2.

Para o teste da atividade eletroquímica adicionou-se 200  $\mu$ L da amina a célula eletrolítica contendo 10 mL de solução suporte. A amina pode ser considerada ativa eletroquimicamente quando apresentar um ou mais picos redox ao final da análise voltamétrica.

Após verificar a atividade eletroquímica de cada amina, as que apresentaram atividade serão testadas quanto à capacidade de complexação com íons de ferro (III). A célula eletroquímica foi estruturada contendo 10 mL de solução eletrolítica,

200  $\mu\text{L}$  da amina e 200  $\mu\text{L}$  de solução de  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  ( $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ ), obtendo concentração final de ferro (II) em solução de  $19,2 \text{ mg.L}^{-1}$ , e utilizando também os parâmetros da Tabela 4.

#### 4.5.4 Otimização dos Parâmetros Voltamétricos

As avaliações qualitativas estabelecidas anteriormente foram realizadas de acordo com parâmetros voltamétricos pré-estabelecidos em literatura (Tabela 4). No entanto, para a validação estatística do método adaptado é essencial que sejam reavaliados todos os parâmetros voltamétricos. Verificar os parâmetros voltamétricos mais influentes que possam interferir direta ou indiretamente no resultado quantitativo da análise, assim, como foi descrito WOTER, (2010), a avaliação dos parâmetros voltamétricos, frequência (f), amplitude de pulso ( $E_{\text{sw}}$ ) e potencial de Step ( $\Delta E$ ), são imprescindíveis para afirmar que o método realmente está em suas melhores condições de análise.

Para isso, variou-se estes três parâmetros fundamentais da técnica de voltametria adsortiva de redissolução anódica com pulso de onda quadrada, na faixa de trabalho operacional do potenciostato, como descrito na Tabela 5 abaixo. Os parâmetros foram variados individualmente e em triplicatas.

**Tabela 5:** Faixas de variação dos parâmetros voltamétricos empregados e o incremento da variação.

<b>Parâmetro Voltamétrico</b>	<b>Faixa</b>	<b>Incremento</b>
Frequência (Hz)	10-90	10
Amplitude de Pulso (mV)	10-200	10
Potencial de Step (mV)	1-10	1

A célula eletroquímica para cada variação de parâmetro continha 10 mL da solução eletrolítica, 200  $\mu\text{L}$  da amina que apresentou capacidade de complexação e 200  $\mu\text{L}$  de solução de  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  ( $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ ), com concentração final de  $0,35 \text{ mmol.L}^{-1}$ .

##### 4.5.4.1 Tempo de Condicionamento

Para que o complexo ferro-amina fosse concentrado o máximo possível ao redor do eletrodo de trabalho utilizou-se neste trabalho a cronoamperometria, um recurso muito utilizado na técnica de polarografia como descreve Woter (2010), onde um potencial de condicionamento suficientemente negativo é aplicado no sistema

eletroquímico durante um tempo de condicionamento ( $t_c$ ), para que o máximo da espécie a ser analisada seja atraído para a superfície do eletrodo de trabalho.

Na cronoamperometria, valores de  $t_c$  muito longos, acima de um minuto, não são empregados, pois geram sinais voltamétricos descontínuos (WOTER, 2010). Assim, foram testados diferentes tempos de condicionamento para avaliar o seu efeito: 0, 5, 15, 20, 25, 30 e 60 s.

#### **4.5.5 Validação do Método Analítico**

O conjunto de tratamentos estatísticos de um determinado método é chamado de validação analítica, que visa a garantir que os resultados obtidos durante as análises são os mais próximos possíveis do valor real, mesmo que esse ainda seja acrescido de um erro experimental (ANVISA, 2017). No caso particular deste estudo, a validação foi feita de forma a garantir que o sinal de pico de corrente coletado ao final de cada análise teve relação direta com a concentração do complexo  $Fe^{(ii/III)}$ -Amina na amostra.

Neste trabalho para realizar a comprovação que a adaptação do método é válida para o objetivo, foram determinados: Curva de Calibração, Intervalo de Trabalho, Sensibilidade, Exatidão, Precisão, Limite de Detecção (LD), Limite de Quantificação (LQ) e Análise da Variância (ANOVA).

##### **4.5.5.1 Curva de Calibração e Intervalo Linear de Trabalho**

A curva de calibração (gráfico de resposta) foi elaborada com a adição sucessiva de solução padrão de ferro II ( $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ ) em solução eletrolítica previamente preparada.

Foram realizadas dez adições sucessivas de 50  $\mu\text{L}$  da solução de ferro (II) na célula eletrolítica contendo 10 mL da solução suporte e 200  $\mu\text{L}$  da amina selecionada. As adições foram realizadas em triplicatas e individualmente para cada amina testada, assim como as coletas do pico de corrente. As concentrações finais de Fe (II) em solução são: (0,018; 0,035; 0,053; 0,14; 0,23; 0,31; 0,40; 0,48; 0,56; 0,64; 0,73; 0,81; 0,88; 0,96 e 1,04  $\text{mmol.L}^{-1}$ ).

Como visto na literatura a construção da curva de calibração também fornece o dado de sensibilidade, ou seja, a capacidade do método de diferenciar

concentrações muito próximas com um grau de confiança. A sensibilidade foi obtida pelo coeficiente angular de cada curva de calibração (Equação 9) (ALMEIDA, 2012).

#### 4.5.5.2 Exatidão

Para o método de monitoramento proposto, utilizou-se a comparação com uma técnica de referência, o ensaio de imersão com medição de perda de massa, para comprovar sua exatidão. O cálculo da exatidão foi realizado de acordo com a Equação 14, onde quanto mais próximo de 100% mais exato é o método.

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{C_1}{C_2} \cdot 100 \quad (14)$$

Onde  $C_1$  é o valor da amostra obtido no método voltamétrico e  $C_2$  o valor da amostra obtido na técnica de perda de massa.

#### 4.5.5.3 Precisão

A determinação da precisão é realizada por meio da comparação dos resultados obtidos entre várias medidas realizadas na mesma amostra e nas mesmas condições, em triplicata (WOTTER, 2010).

A precisão da metodologia foi calculada através do programa XLSTAT que analisa a repetibilidade dos dados calculados e é dada em termos de coeficiente de variação (CV), Equação 15.

$$CV = \frac{100 \cdot D_p}{X} \quad (15)$$

Onde  $D_p$  representa o desvio padrão e  $X$  a média aritmética dos dados.

#### 4.5.5.4 Limite de Detecção e Quantificação

Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) das análises voltamétricas foram realizados adicionando ao sistema eletrolítico 10 mL da solução suporte com 200  $\mu\text{L}$  da amina selecionada. Adicionou-se então sucessivamente 20  $\mu\text{L}$  da solução padrão de ferro (II) ( $1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) na solução eletrolítica. As correntes de pico obtidas foram utilizadas para calcular o LD e LQ através das equações 10 e 11, apresentadas na revisão bibliográfica.

#### 4.5.5.5 Análise de Variância (ANOVA)

A realização dos cálculos foi feita pelo recurso suplementar do programa Excel 2007 utilizando o tratamento ANOVA de fator único. Os dados gerados pelo programa foram interpretados de acordo com as suposições e equações: (ALMEIDA, 2012).

✓ *Suposição das Hipóteses*

Hipótese nula ( $H_0$ ): Todas as curvas de calibrações avaliadas apresentam a mesma média.

Hipótese alternativa ( $H_1$ ): Pelo menos uma curva de calibração apresenta média diferente.

✓ *Suposição Estatística ( $F$ )*

✓ *Suposição do Valor Crítico de  $F$*

O método de monitoramento de ferro será considerado válido para aplicação neste trabalho caso a hipótese nula ( $H_0$ ) seja aceita e a alternativa rejeitada.

#### 4.6. Procedimento Voltamétrico para o Monitoramento de Ferro em Amostras Reais

Para as análises das amostras adicionou-se 200  $\mu\text{L}$  da amostra à célula eletroquímica contendo 10 mL da solução suporte e 200  $\mu\text{L}$  da amina. O sistema eletroquímico foi submetido à voltametria de redissolução anódica com pulso de onda quadrada com os parâmetros ótimos de trabalho estudado no item 4.5.

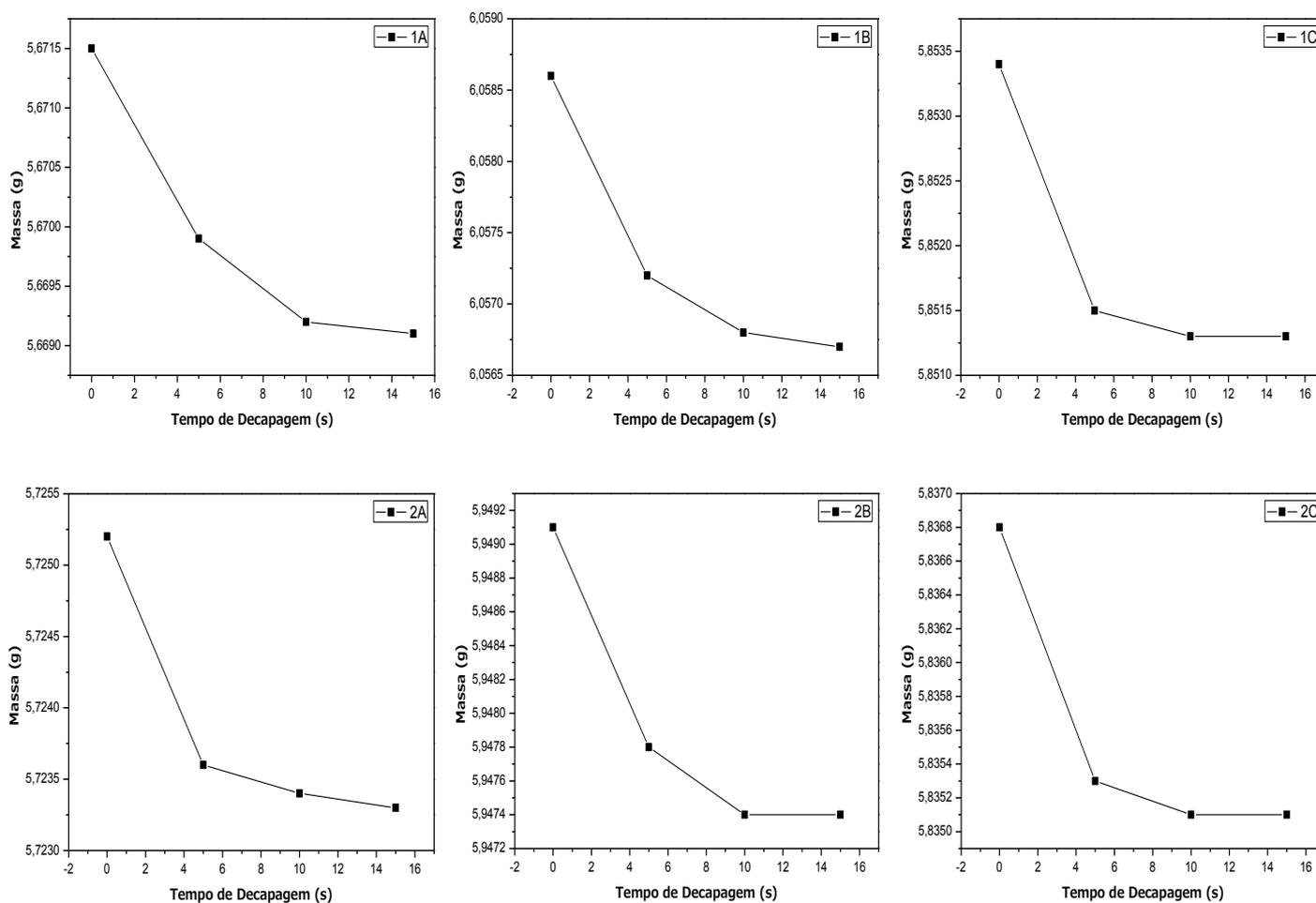
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Análise Gravimétrica

Os dados obtidos pela técnica de análise gravimétrica foram separados em dois subitens, onde o primeiro item apresentará a curva de decapagem e o segundo a taxa de corrosão e previsão do diagrama de Pourbaix.

#### 5.1.1. Curva de Decapagem

A curva de decapagem é construída sempre que o ensaio de imersão é realizado, pois é necessário retirar do corpo de prova qualquer óxido formado no processo de imersão, para que seja possível determinar a perda de massa real de acordo com o tempo de exposição na solução de decapagem. Segue abaixo a Figura 8 com a curva de decapagem de todos os corpos de prova e suas triplicatas (Souza, 2010).



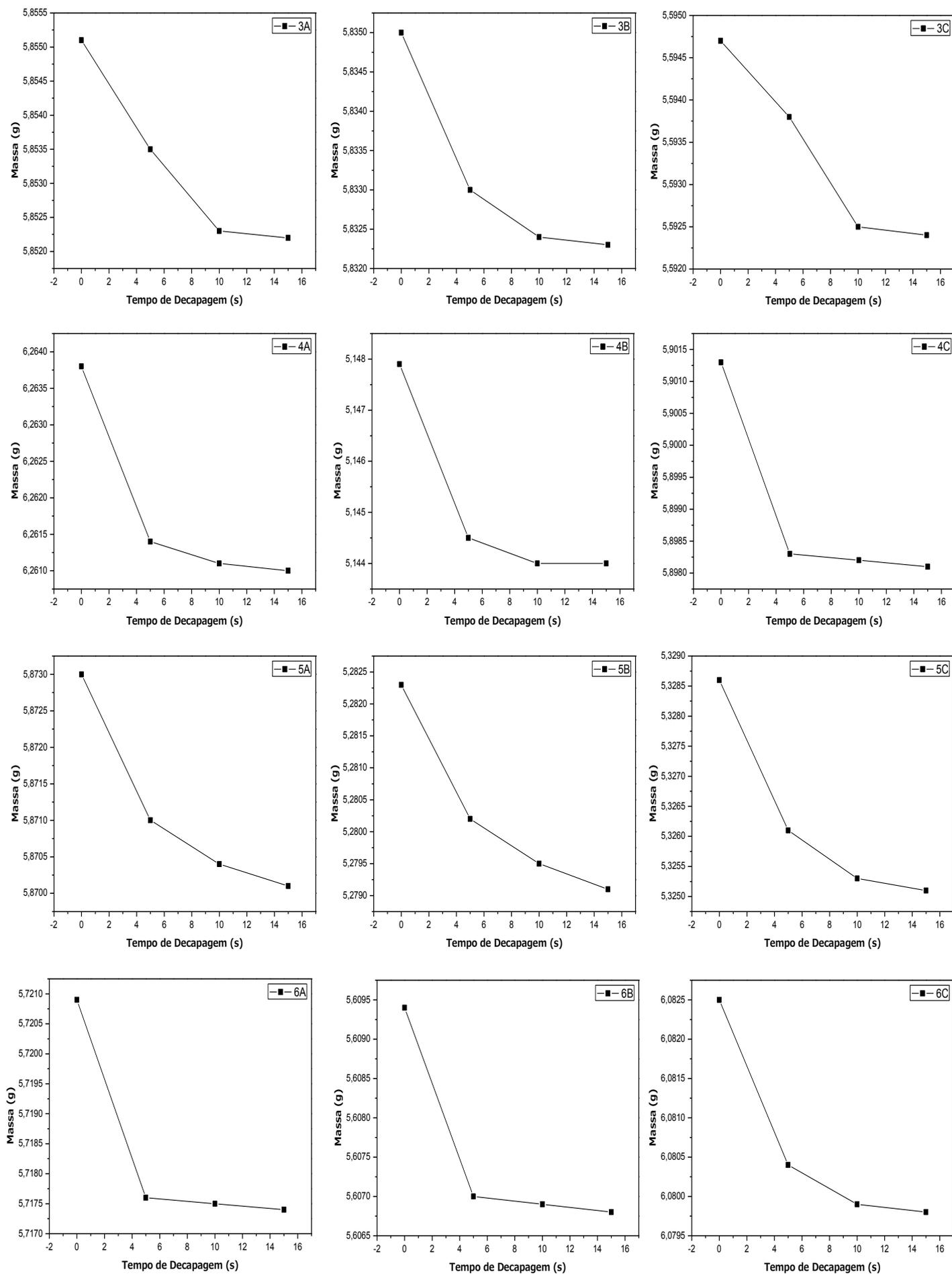


Figura 8: Curvas de decapagem das amostras avaliadas de 1 a 6 e suas triplicatas A, B e C.

De acordo com as curvas de decapagem (Figura 8) foi possível verificar que após 10 segundos de imersão em solução de Clark, a variação de massa passou a valores bem reduzidos, sendo esse o tempo definido para decapagem dos corpos de prova.

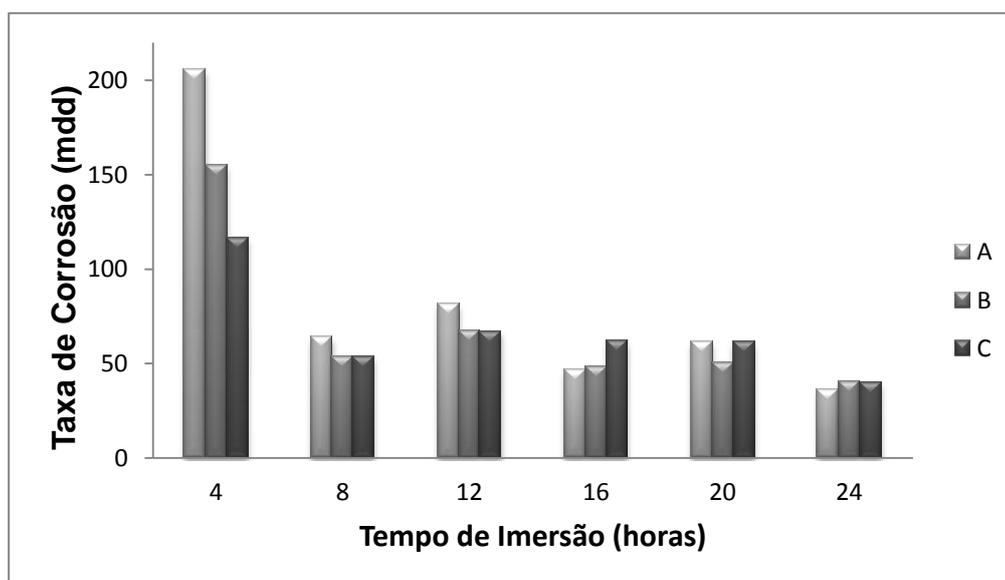
### 5.1.2.Taxa de Corrosão

A Tabela 6 abaixo contém os resultados de perda de massa obtidos nas seis amostras avaliadas e a concentração real de ferro convertida em  $\text{mmol.L}^{-1}$  e a área total de cada CP.

**Tabela 6:** Perda de massa e concentração real de ferro dissolvido.

<b>Amostra</b>	<b>Perda de Massa (mg)</b>	<b>Concentração de Fe<sub>total</sub> (<math>\text{mmol.L}^{-1}</math>)</b>	<b>Área do Cupom (<math>\text{dm}^2</math>)</b>
1A	2,4	1,074	0,070
1B	1,9	0,850	0,074
1C	1,4	0,627	0,073
2A	1,5	0,671	0,071
2B	1,3	0,582	0,073
2C	1,3	0,582	0,073
3A	2,9	1,298	0,071
3B	2,4	1,074	0,071
3C	2,3	1,030	0,068
4A	2,4	1,074	0,077
4B	2,0	0,895	0,062
4C	3,0	1,343	0,073
5A	3,7	1,656	0,072
5B	2,7	1,209	0,064
5C	3,3	1,477	0,064
6A	2,6	1,164	0,072
6B	2,8	1,253	0,069
6C	3,0	1,343	0,075

Com os dados apresentados na Tabela 6 e com a Equação 4 foi possível calcular a taxa de corrosão de cada amostra versus o tempo de imersão como apresentado na Figura 9.



**Figura 9:** Taxa de corrosão (mdd) dos corpos de prova versus o tempo de imersão (horas).

Com os dados apresentados na Figura 9 é possível notar que durante o experimento de corrosão avaliado por 24 horas consecutivas as taxas foram bem reduzidas, o que era o objetivo inicial do experimento, além disso, é possível notar que a corrosão diminuiu ao longo das horas sugerindo a passivação ou imunidade da superfície do corpo de prova, o que só pode ser concluído após verificar o potencial e pH final do experimento (RODRIGUES *et al.*, 2013).

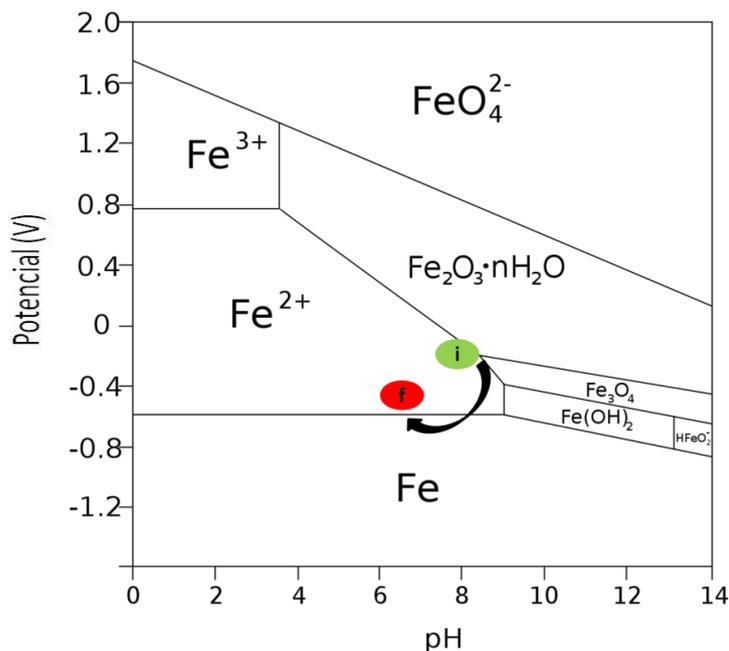
Por fim, o potencial inicial foi medido a fim de acompanhar no diagrama de Pourbaix o estado da corrosão tanto inicial quanto final. A Tabela 7 abaixo apresenta o potencial final e inicial obtido e o pH final ( $\text{pH}_f$ ), onde as amostras foram nomeadas de 1 a 6 para diferentes tempos de imersão (4, 8, 12, 16, 20 e 24 horas) em água do mar sintética com pH inicial em 8,0 e A, B e C representam suas triplicatas.

**Tabela 7:** Potencial e pH coletados antes e após cada tempo de imersão.

Amostra	Potencial Inicial (mV)	Potencial Final (mV)	$\text{pH}_f$
1A	-306	-429	6,5
1B	-273	-434	7
1C	-259	-439	7,1
2A	-199	-443	7,5

2B	-209	-442	7,4
2C	-259	-423	7,9
3A	-275	-475	6,9
3B	-268	-468	7,3
3C	-264	-454	7,9
4A	-273	-443	6,1
4B	-271	-441	6,2
4C	-274	-474	6,8
5A	-279	-479	6,8
5B	-280	-480	6,7
5C	-271	-481	6,6
6A	-270	-470	6,5
6B	-267	-464	6,6
6C	-268	-462	6,8

A Figura 10 abaixo apresenta o diagrama de Pourbaix com o potencial e pH inicial e final médio de todas as amostras analisadas. Embora a taxa de corrosão tenha reduzido no ensaio gravimétrico observa-se que ainda continua na região termodinâmica de predominância da formação de  $Fe^{(II)}$  (Tabela 7) (POURBAIX, 1965).

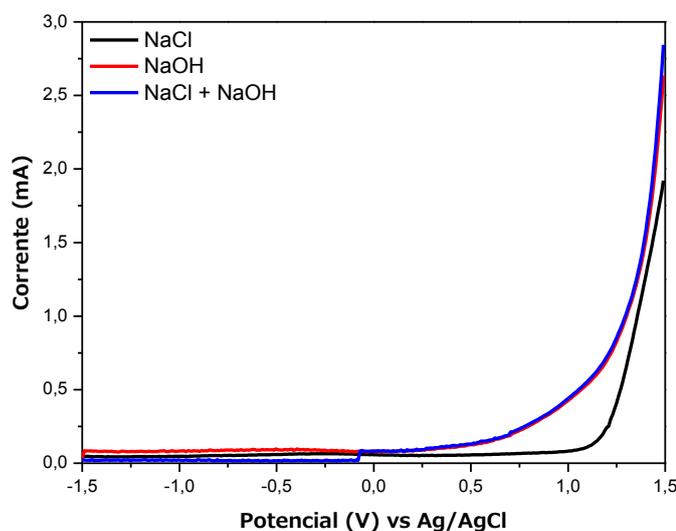


**Figura 10:** Diagrama de Pourbaix do ferro onde “i” indica o estado inicial e “f” final. Fonte: Pourbaix 1965.

## 5.2. Solução Eletrolítica

O eletrólito suporte foi construído a partir da mistura de hidróxido de sódio (NaOH) e o cloreto de sódio (NaCl) visto que, de acordo com relatos na literatura as aminas possuem melhor eficiência de trabalho em pH alcalino (WEN *et al*, 2006).

Para cada solução suporte (Tabela 3) foi realizada voltametria de redissolução anódica com pulso de onda quadrada de acordo com os parâmetros da Tabela 4. Abaixo a Figura 11 mostra os voltamogramas obtidos para cada solução individualmente.



**Figura 11:** Voltamograma das soluções eletrolíticas testadas para o método proposto via SWV contendo variavelmente  $1,17 \text{ mol.L}^{-1}$  NaOH e  $1,37 \text{ mol.L}^{-1}$  NaCl.  $E_i$ : -1.5 V;  $E_f$ : 1.5 V;  $f$ : 75 Hz;  $E_{sw}$ : 75 mV;  $\Delta E$ : 5 mV.

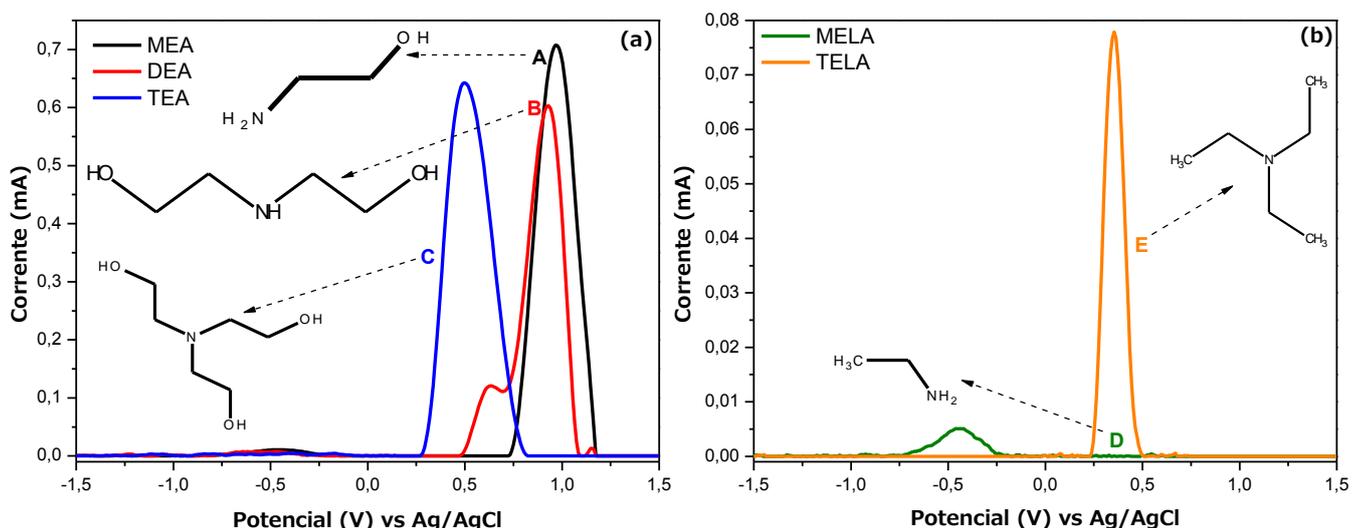
Os voltamogramas da Figura 11 mostram que dentro do intervalo de potencial aplicado a solução eletrolítica não apresenta picos redox causados pela própria solução ou contaminações indesejadas, assim permitindo que qualquer uma das soluções suportes testadas pudessem ser utilizadas. Visto que as aminas adotadas no trabalho necessitam de pH alcalino para que a complexação ocorra de maneira eficaz, adotou-se a solução contendo hidróxido de sódio e cloreto de sódio como visto no trabalho de WEN e colaboradores (2006).

### 5.3. Avaliação da Atividade Redox das Aminas

Ao considerar a utilização de um agente quelante (amina) para uma análise eletroquímica deve-se avaliar a resposta redox do mesmo, pois uma vez que o agente não produza respostas aos estímulos o mesmo não poderá ser aplicado para o método proposto devido a sua baixa sensibilidade eletroanalítica.

#### 5.3.1. Eletroatividade das Aminas

A Figura 12 mostra os voltamogramas das moléculas MEA, DEA, TEA, MELA e TELA em meio eletrolítico.



**Figura 12:** Voltamogramas obtidos de cada amina via SWV (a) (A) MEA ( $6,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ ), (B) DEA ( $4,1 \text{ mmol.L}^{-1}$ ), (C) TEA ( $3,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ ), (b) (D) MELA ( $13,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) e (E) TELA ( $2,8 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) em solução eletrolítica (pH = 13.7).  $E_i$ : -1,5 V;  $E_f$ : 1,5 V;  $f$ : 75 Hz;  $E_{sw}$ : 75 mV;  $\Delta E$ : 5 mV.

Os voltamogramas apresentados na Figura 12 mostram que os picos de oxidação referente à MEA (A) ( $E_p = +0,97\text{V}$ ), DEA (B) ( $E_p = +0,92\text{V}$ ), TEA (C)

( $E_p=+0,50V$  e  $+1,19V$ ) e TELA (E) ( $E_p= +0,36V$ ) não estão relacionados à presença do grupo hidroxila, indicando que estes estão intimamente ligados ao grupo amina (JONES *et al.*, 2006).

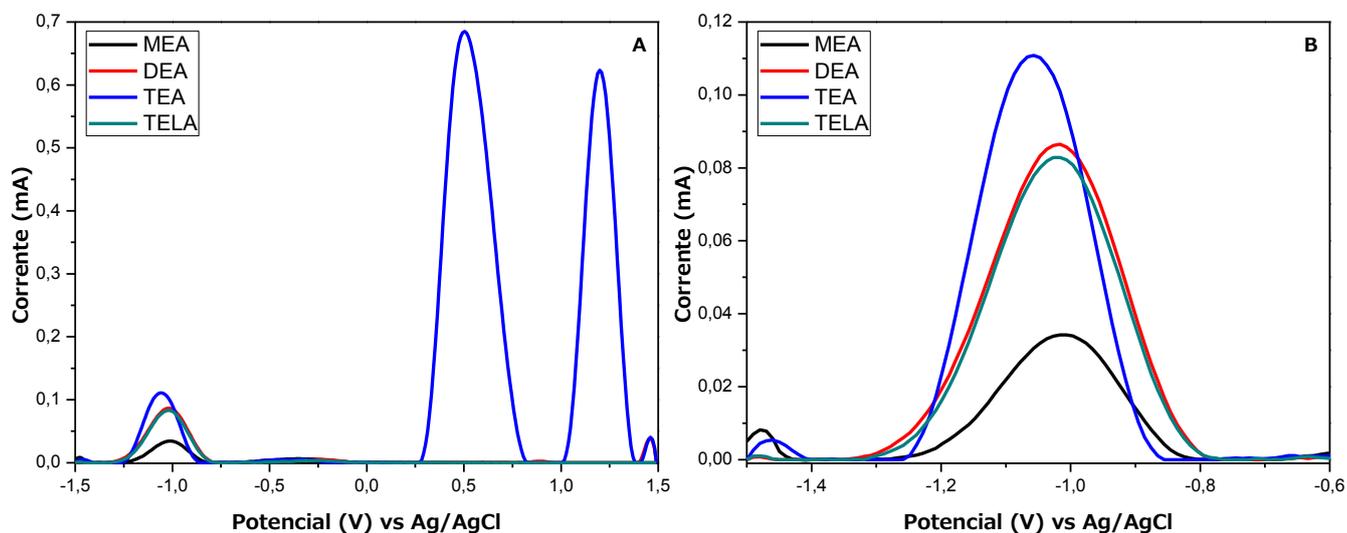
Ainda na Figura 12 é possível observar que a molécula MELA (D) não apresentam picos de oxidação, mesmo sendo amina. Esse fato pode ser explicado por Badocco e colaboradores (2003), indicam que a hidrólise básica da amina produz cátions de amônio  $R_3NH^+$  em solução aquosa de acordo com a equação química abaixo:



O comportamento eletroquímico das aminas está relacionado diretamente ao sinergismo entre as características básicas das moléculas, a solvatação e a extensão da ocorrência da reação de hidrólise. Assim sendo a molécula MELA por ser a mais básica, com um grau mais alto de solvatação e hidrólise, a mesma não apresenta pico de oxidação mesmo se tratando de amina, o que a torna inviável para o método proposto (BADOCCO *et al.*, 2003). As aminas MEA, DEA, TEA e TELA, podem ser classificadas como satisfatória para o estudo proposto.

### 5.3.3. Caracterização Eletroquímica dos Complexos $Fe^{(II/III)}$ -MEA, $Fe^{(II/III)}$ -DEA, $Fe^{(II/III)}$ -TEA e $Fe^{(II/III)}$ -TELA

As caracterizações de todos os complexos foram obtidas com êxito. Os complexos  $Fe^{(II/III)}$ -MEA,  $Fe^{(II/III)}$ -DEA e  $Fe^{(II/III)}$ -TELA apresentaram pico redox na região negativa em  $-1,01 V$ ,  $-1,02 V$  e  $-1,02 V$ , respectivamente, e o complexo  $Fe^{(II/III)}$ -TEA apresentou dois picos, sendo um na região negativa e outro na região positiva do voltamograma,  $-1,06 V$  e  $1,20 V$  respectivamente, como mostra a Figura 13 abaixo.



**Figura 13:** Voltamograma dos complexos (A)  $\text{Fe}^{(\text{II/III})}$ -MEA,  $\text{Fe}^{(\text{II/III})}$ -DEA,  $\text{Fe}^{(\text{II/III})}$ -TEA e  $\text{Fe}^{(\text{II/III})}$ -TELA, (B) ampliação do voltamograma na região de -1,5 a -0,6 V de potencial. f: 75 Hz; Esw: 75 mV;  $\Delta E$ : 5 mV.

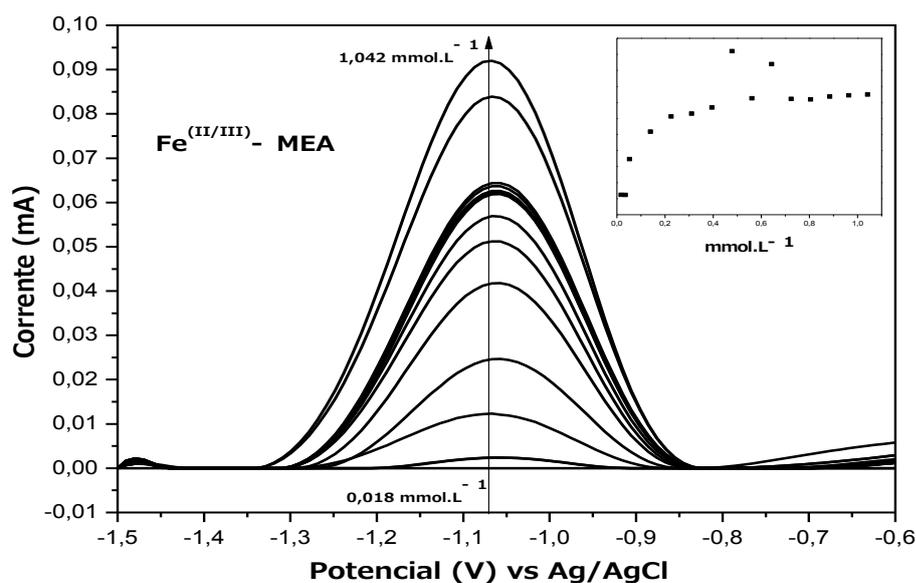
Na figura 13A é possível notar que após a formação do complexo  $\text{Fe}^{(\text{II/III})}$ -TEA a intensidade do pico referente à TEA não complexada diminui de 0,76 mA (Figura 11) para 0,69 mA (Figura 13A), evidenciando sua capacidade de ainda complexar com grandes quantidades de íons de ferro se adicionados ao meio.

A figura 13B acima representa a ampliação da figura 13A na faixa de potencial -1,5 V a -0,6 V, onde a região de oxi-redução do complexo ferro-amina é preferencialmente encontrada. Ainda nesta figura é possível notar que com a mesma concentração de ferro o pico do complexo  $\text{Fe}^{(\text{II/III})}$ -TEA tem uma melhor resolução e intensidade de corrente. Com visto nos estudos de GOUJON e colaboradores (2015) e o estudo do LÊ e colaboradores (2019) o pico redox  $\text{Fe}^{(\text{II/III})}$ -TEA apresenta-se próximo à região de -1,1 V, no entanto, nenhuns dos estudos relatam o pico na região positiva como se observou no presente estudo. (GOUJON *et al.*, 2015; LÊ *et al.*, 2019).

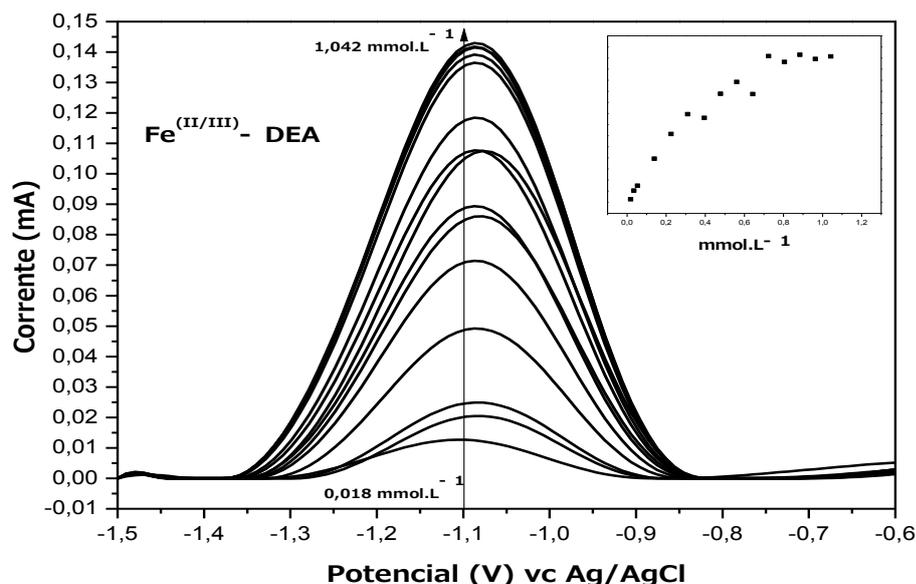
Vale ressaltar que a análise foi realizada em triplicata e o gráfico representa uma média, e que em todas as análises o pico do complexo  $\text{Fe}^{(\text{II/III})}$ -TEA sempre se apresenta maior e com seu perfil gaussiano melhor definido em relação aos demais voltamogramas. Além disso, o complexo  $\text{Fe}^{(\text{II/III})}$ -TEA apresenta um pico oxi-redução na região positiva, o que garante permite aplicar tal complexo em análises em que a região negativa não possa ser analisada.

### 5.3.4. Desempenho Analítico dos Complexos

O desempenho analítico entre as moléculas e seus complexos foi analisado através da comparação da corrente de resposta quando adições sucessivas de um padrão de  $\text{Fe}^{(II)}$  de concentração conhecida foram realizadas. As Figuras 14 e 15 abaixo apresenta os voltamogramas obtidos após as adições sucessivas para o complexo  $\text{Fe}^{(II/III)}$ -MEA e  $\text{Fe}^{(II/III)}$ -DEA.



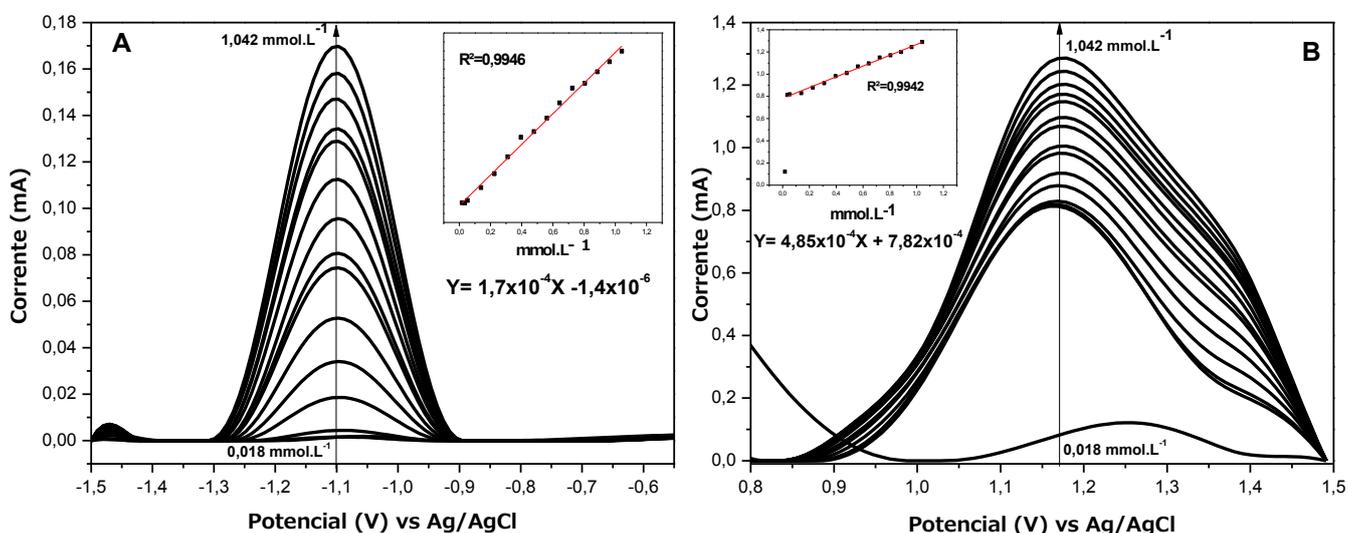
**Figura 14:** Voltamograma do complexo  $\text{Fe}^{(II/III)}$ -MEA com adições sucessivas de  $\text{Fe}^{(II)}$  de 0,018 a 1,042  $\text{mmol.L}^{-1}$ .  $f$ : 75 Hz;  $E_{sw}$ : 75 mV;  $\Delta E$ : 5 mV.



**Figura 15:** Voltamograma do complexo  $\text{Fe}^{(II/III)}$ -DEA com adições sucessivas de  $\text{Fe}^{(II)}$  de 0,018 a 1,042  $\text{mmol.L}^{-1}$ .  $f$ : 75 Hz;  $E_{sw}$ : 75 mV;  $\Delta E$ : 5 mV.

Os voltamogramas dos complexos  $\text{Fe}^{(II/III)}$ -MEA e  $\text{Fe}^{(II/III)}$ -DEA não apresentaram uma relação linear durante as adições sucessivas de ferro (II), com isso não podemos relacionar o pico dos complexos a uma equação linear que possibilite a relação quantitativa em amostras reais, mas ambos complexos podem ser utilizados em relações qualitativas, visto que foram capazes de complexar em varias concentrações de ferro.

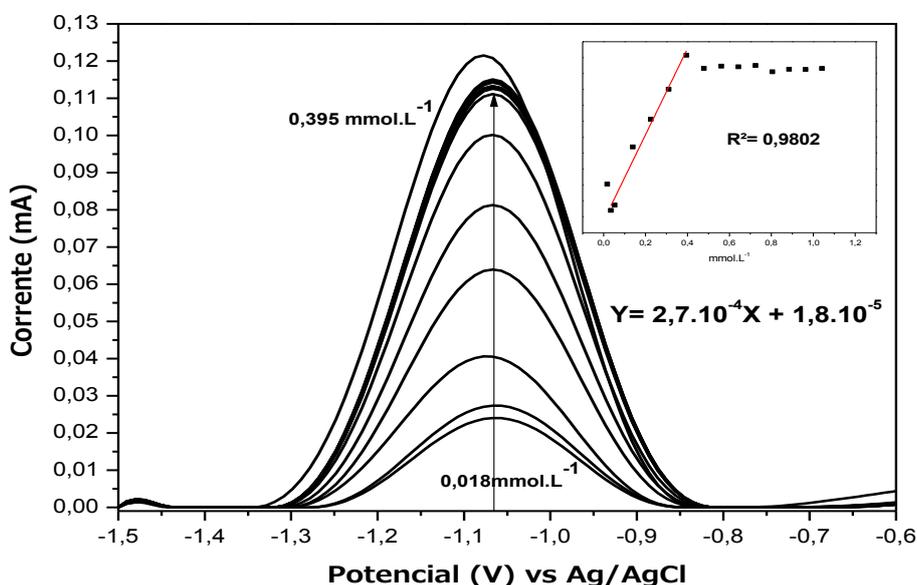
As Figuras 16 A e B apresenta os voltamogramas do complexo  $\text{Fe}^{(II/III)}$ -TEA, como este complexo apresentou dois picos de oxi-redução após a adição de ferro, decidiu-se estudar ambos os picos e avaliar a capacidade linear de suas respostas.



**Figura 16:** Voltamograma do complexo  $\text{Fe}^{(II/III)}$ -TEA com adições sucessivas de  $\text{Fe}^{(II)}$  de 0,018 a 1,042 mmol.L<sup>-1</sup>, (A) pico da região negativa e regressão linear e (B) pico da região positiva e regressão linear.  $f$ : 75 Hz;  $E_{sw}$ : 75 mV;  $\Delta E$ : 5 mV.

Verificou-se que com as adições sucessivas de ferro padrão os dois picos de oxirredução representam o complexo  $\text{Fe}^{(II/III)}$ -TEA, com algumas características diferentes entre si. Na literatura somente o pico na região negativo é relatado como no estudo de GOUJON e colaboradores (2015) que não apresentam a região positiva do voltamograma e não discutem a formação de dois picos. O voltamograma apresentado na Figura 16A possui um perfil gaussiano melhor definido e um  $R^2$  ligeiramente mais alto do que o voltamograma da Figura 16B, no entanto, este apresenta pico com maiores respostas de corrente, para uma mesma adição de ferro, chegando até duas ordens de grandeza maior (GOUJON *et al.*, 2015; LÊ *et al.*, 2019). Com isso, é possível afirmar que ambos os picos poderiam ser empregados em uma análise de ferro.

A Figura 17 abaixo mostra os resultados para as regressão linear do complexo  $\text{Fe}^{(\text{II/III})}$ -TELA.



**Figura 17:** Voltamograma do complexo  $\text{Fe}^{(\text{II/III})}$ -TELA com adições sucessivas de  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  de 0,018 a 1,042 mmol.L<sup>-1</sup> e regressão linear entre 0,018 a 0,395 mmol.L<sup>-1</sup>.  $f$ : 75 Hz;  $E_{\text{sw}}$ : 75 mV;  $\Delta E$ : 5 mV.

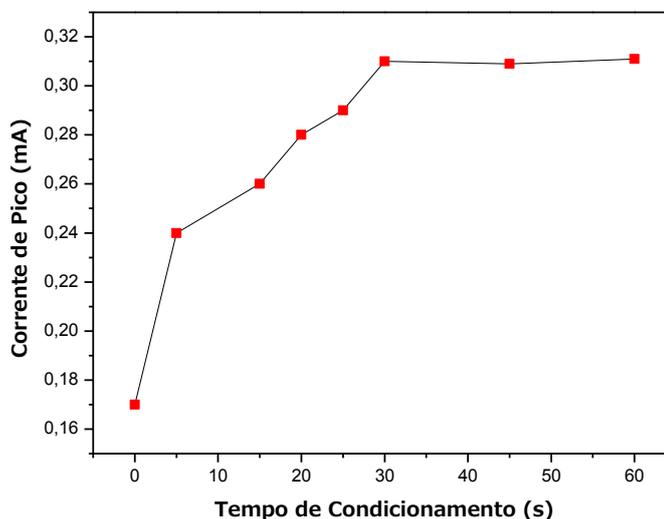
Na Figura 17 é possível observar que o aumento da concentração de  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  no meio causa um aumento constante no pico de corrente até a concentração de 0,40 mmol.L<sup>-1</sup>. No entanto após esta concentração a resposta deixa ser linear. Com isso, é possível afirmar que o complexo  $\text{Fe}^{(\text{II/III})}$ -TEA além de possuir uma maior faixa de linearidade, possui também dois picos que caracterizam o complexo e um  $R^2$  de 0,9946, sendo assim a amina mais eficaz para a metodologia proposta. De acordo com a ANVISA 2017, para adaptações de métodos o valor mínimo aceito para o coeficiente de correlação é de 0,990. Com isso o complexo  $\text{Fe}^{(\text{II/III})}$ -TELA é aceito pela literatura e pode ser aplicado com faixa de trabalho pequena.

#### 5.4. Otimização dos Parâmetros Voltamétricos

Visto que o complexo com melhor estabilidade e reprodutibilidade ao longo dos ensaios realizados anteriormente foi o complexo  $\text{Fe}^{(\text{II/III})}$ -TEA, neste item os parâmetros voltamétricos foram estudados afim de garantir que a resposta analítica estivesse com alta sensibilidade.

### 5.4.1. Tempo de Condicionamento

Segue abaixo a Figura 18 com os dados obtidos com a variação do tempo de condicionamento do complexo  $\text{Fe}^{(II/III)}$ -TEA ao eletrodo de carbono vítreo.



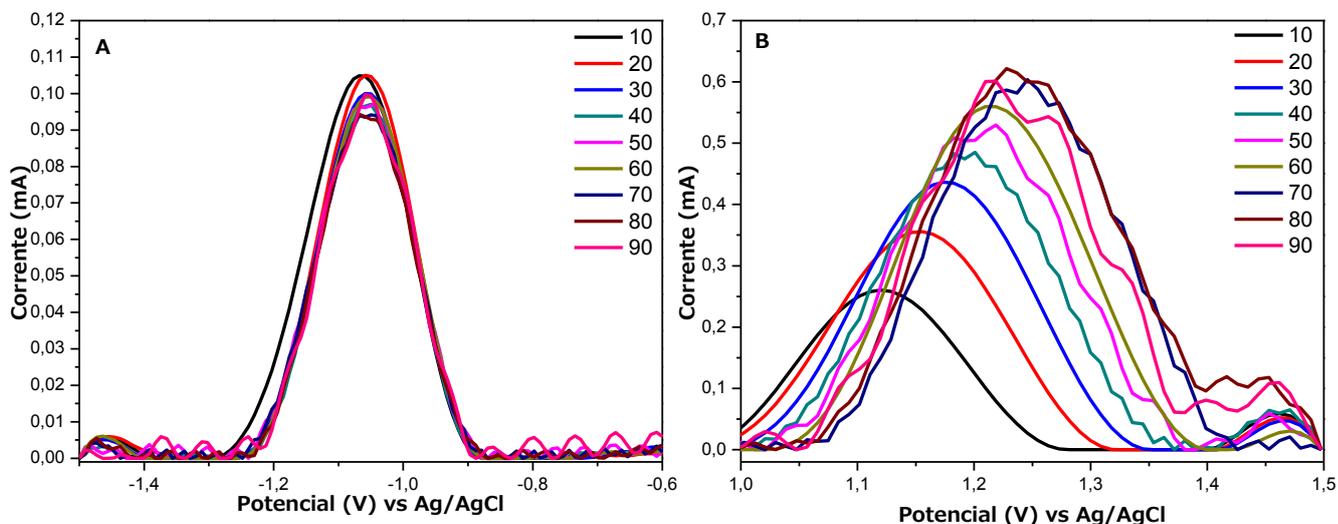
**Figura 18:** Relação entre a corrente de pico (mA) do voltamograma e tempo de condicionamento do complexo  $\text{Fe}^{(II/III)}$ -TEA ao redor do eletrodo.

Na Figura 18 é possível observar que o tempo de condicionamento influencia diretamente na corrente de pico gerada. Além disso, de 0 a 30 s houve um aumento significativo da corrente, no entanto, acima de 30 s o sinal se manteve constante. Definindo então 30 s como o tempo de pré-deposição a ser utilizado durante todas as análises envolvendo ferro. O tempo determinado é apropriado visto que o emprego de tempo de condicionamento superior a 60 segundos pode gerar dados voltamétrico pouco seletivos e com alto ruído (COSTA *et al.*, 2016).

### 5.4.2. Frequência

Neste parâmetro a frequência de 60 Hz foi obtida como a melhor para o método proposto avaliando o pico com potencial de pico positivo do complexo  $\text{Fe}^{(II/III)}$ -TEA (Figura 19B), para o pico de potencial negativo a variação da frequência não causou significativos aumentos na corrente de resposta (Figura 19A). Em 60 Hz obteve-se a maior corrente de pico (ip) com a melhor relação sinal ruído do pico com potencial positivo como mostra a Figura 19B abaixo. Nesta frequência, assim como nas outras, o potencial de oxirredução (E) foi de -1,07 V e 1,21 V.

### Varição da Frequência (Hz)

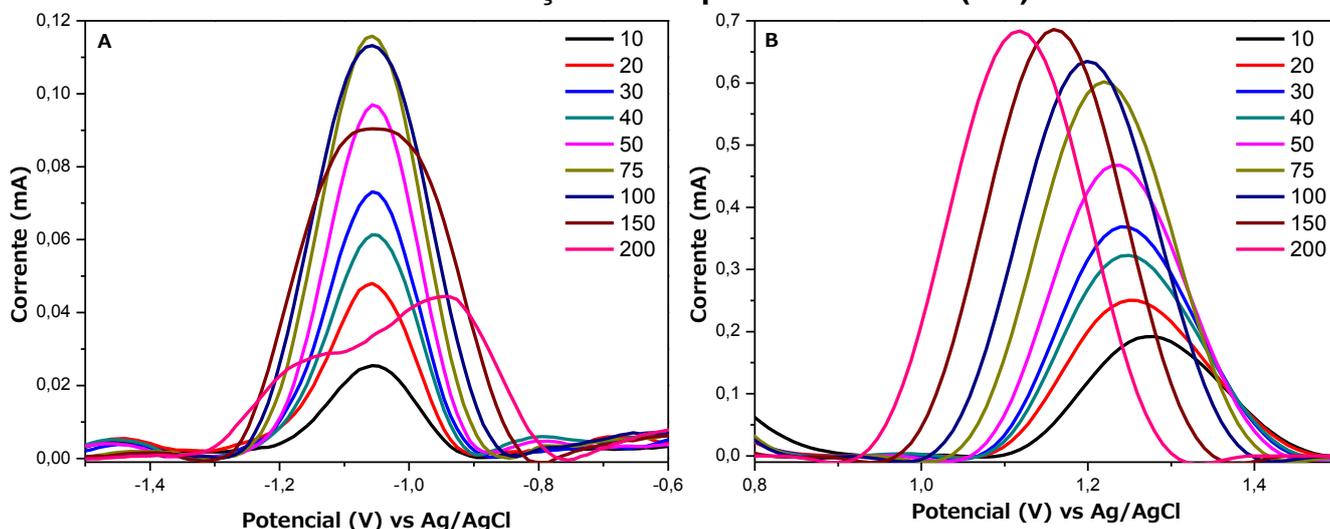


**Figura 19:** Variação da frequência de 10 a 90 mV, (A) potencial de pico negativo e (B) potencial de pico positivo do complexo Fe<sup>(II/III)</sup>-TEA. *f.* 10-90 Hz; *E<sub>sw</sub>*: 75 mV;  $\Delta E$ : 5 mV.

### 5.4.3. Amplitude de Pulso

O aumento da amplitude de pulso se mostrou intimamente relacionado com o aumento da corrente de pico como mostra a Figura 20 A e B. No voltamograma da Figura 20A o aumento da amplitude de pulso aumentou significativamente a corrente de resposta até 75 mV onde obteve-se o maior pico de corrente com 0,12 mA. No entanto no voltamograma 20B o aumento se deu de maneira consecutiva obtendo a maior corrente de pico em 0,68 mA com 200 mV. Com isso adotou-se como a melhor amplitude de pulso 75 mV por se tratar da melhor quando comparado os dois voltamogramas.

### Varição da Amplitude de Pulso (mV)

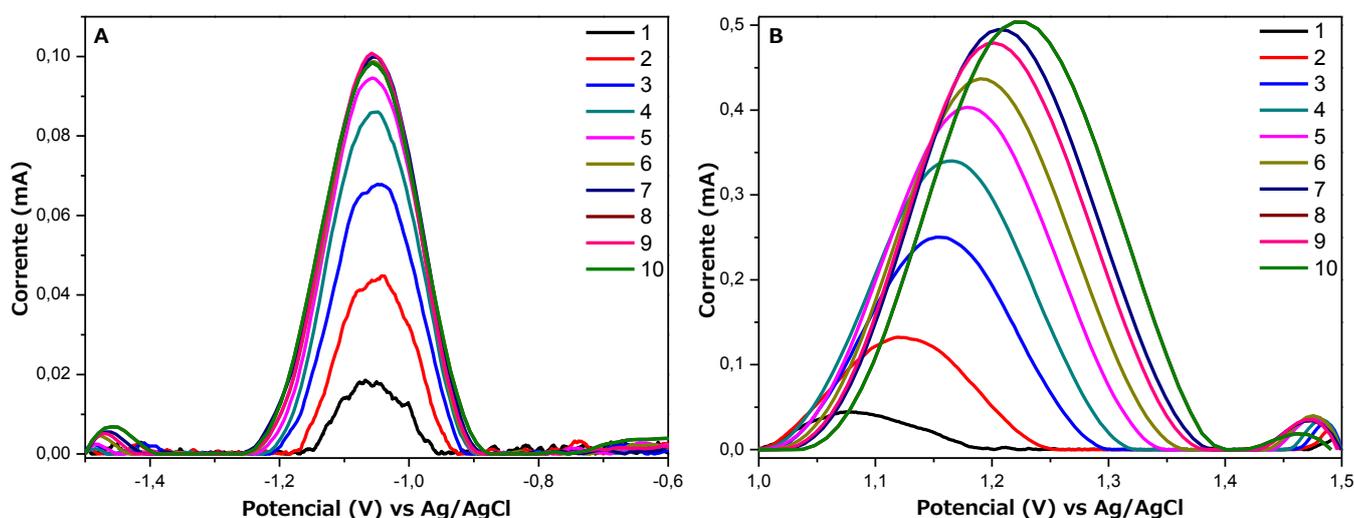


**Figura 20:** Variação da amplitude de pulso de 10 a 200 mV, (A) potencial de pico negativo e (B) potencial de pico positivo do complexo Fe<sup>(II/III)</sup>-TEA. *f.* 60 Hz; *E<sub>sw</sub>*: 10-200 mV;  $\Delta E$ : 5 mV.

#### 5.4.4. Potencial de Step

A Figura 21 abaixo mostra que o ultimo parâmetro voltamétrico testado apresenta um comportamento de aumento linear, ou seja, quanto maior o numero de step aplicado maior a corrente de sinal obtida em ambos os picos. Assim adotou-se como o melhor numero de step 10 mV, que além do fato de apresentar a maior corrente de resposta também é o parâmetro mais rápido entre todos testados.

#### Varição do Potencial de Step (mV)

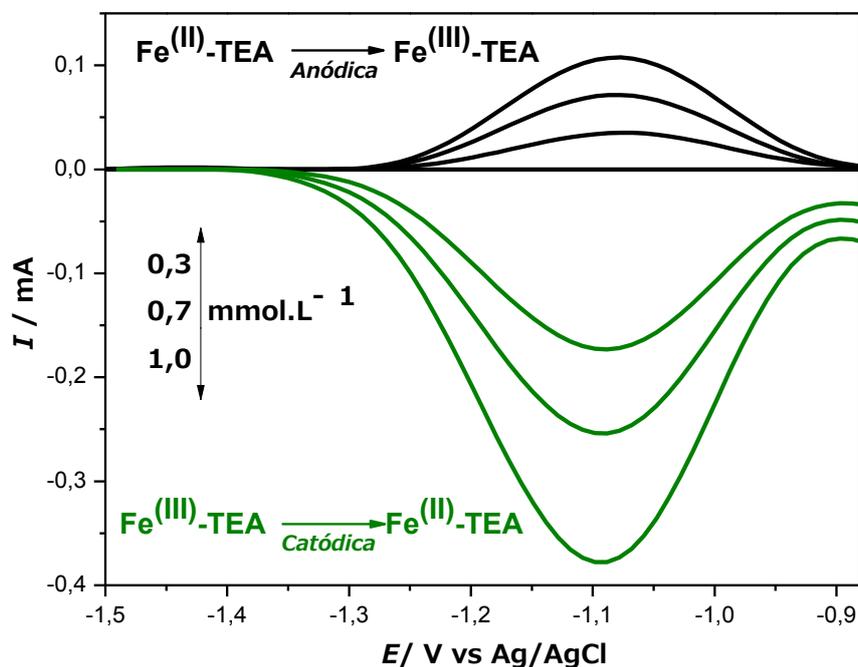


**Figura 21:** Variação do potencial de step de 1 a 10 mV, (A) potencial de pico negativo e (B) potencial de pico positivo do complexo  $\text{Fe}^{(\text{II/III})}$ -TEA.  $f$ : 60 Hz;  $E_{\text{sw}}$ : 75 mV;  $\Delta E$ : 1-10 mV.

Com isso os parâmetros ideais para a metodologia proposta e que se adequou melhor á análise do complexo  $\text{Fe}^{(\text{II/III})}$ -TEA tanto na região do pico negativo quanto na do pico positivo foi com Frequência ( $f$ ) de 60 Hz, Amplitude de Pulso ( $E_w$ ) de 75 mV e Potencial de Step ( $\Delta E$ ) de 10 mV. Como discutido por van den Berg e colaboradores (2001 e 2006) mesmo que os parâmetros voltamétricos já existam em literatura devido à variação de equipamentos e estrutura física do laboratório parâmetros fundamentais como frequência, modulação de amplitude e numero de step devem ser reavaliados. (van den Berg *et al.*, 2001; 2006).

Assim como os parâmetros fundamentais da metodologia são importantes parâmetros a ser estudado o grau de reversibilidade sempre deve ser avaliado, caso a molécula possuir atividade eletrolítica. Como visto anteriormente apenas o complexo  $\text{Fe}^{(\text{II})}$ -TEA foi à única amina que apresentou linearidade significativa, com

isso, estudou-se o grau de reversibilidade da solução como mostra a Figura 22 abaixo.



**Figura 22:** Avaliação da reversibilidade da reação oxidação-redução.  $f$ : 60 Hz;  $E_{sw}$ : 75 mV;  $\Delta E$ : 10 mV.

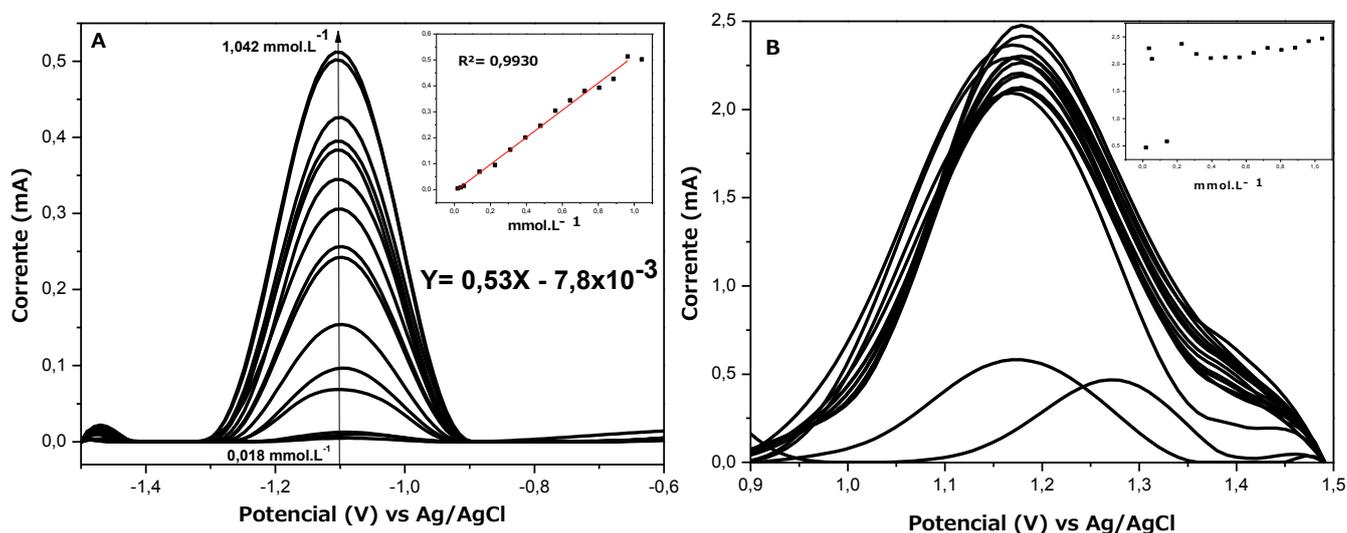
De acordo com a Figura 22 é possível afirmar que a metodologia proposta é capaz de realização a especificação química do ferro tendo em vista a varredura anódica e catódica representando a reversibilidade do complexo  $\text{Fe}^{(II/III)}\text{-TEA}$ . Esta avaliação só é possível de acordo com os parâmetros estudados e adaptados neste método. Autores como WEGIEL e colaboradores (2017) relatam em seu trabalho o uso de agente oxidante, que eleva a sensibilidade, no entanto elimina a possibilidade de realizar a especificação química (WEGIEL *et al.*, 2017).

## 5.5. Validação do Método Analítico

### 5.5.1. Gráfico de Resposta e Intervalo Linear de Trabalho

O gráfico de resposta, também chamado de curva analítica, foi construído pela adição sucessiva de três alíquotas de 10  $\mu\text{L}$  e doze alíquotas de 50  $\mu\text{L}$  de padrão de ferro (II) ( $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ ) em solução eletrolítica contendo a TEA como agente quelante. A Figura 23 A e B abaixo representa a média das três curvas analíticas. A Figura 23A representa o pico negativo do complexo  $\text{Fe}^{(II/III)}\text{-TEA}$ , onde é possível notar que há perda de linearidade em  $0,96 \text{ mmol.L}^{-1}$  de padrão de ferro, além disso durante as análises notou-se que a menor concentração adicionada que

pode ser diferenciada do sinal do branco foi com a adição de 0,018 mmol.L<sup>-1</sup> do padrão de Fe<sup>(II)</sup>. Com isso a faixa linear de análise do pico negativo ficou entre 0,018 mmol.L<sup>-1</sup> e 0,96 mmol.L<sup>-1</sup>, obtendo-se um coeficiente de correlação de 0,9930.



**Figura 23:** Gráfico de resposta analítica do complexo Fe<sup>(II/III)</sup>-TEA de 0,018 a 1,042 mmol.L<sup>-1</sup>, (A) potencial de pico negativo e regressão linear e (B) potencial de pico positivo e regressão.  $f$ : 60 Hz;  $E_{sw}$ : 75 mV;  $\Delta E$ : 10 mV.

A Figura 23B mostra os voltamogramas na região do pico positivo do complexo Fe<sup>(II/III)</sup>-TEA. Apesar de no item 5.3.4 o pico encontrado na região positiva ser correlacionado com o complexo Fe<sup>(II/III)</sup>-TEA ao longo dos experimentos notou-se que o pico não se apresenta de maneira reproduzível, com isso quando feito a média da triplicata da curva seu pico não se mostrou linear, tornando esse pico inviável para determinações quantitativas, mas possibilita ainda trabalhos qualitativos (ANVISA, 2017).

Abaixo segue a Equação 17 linear do gráfico apresentado na Figura 23A.

$$Y = 0,53 X - 7,8 \cdot 10^{-3} \quad (17)$$

### 5.5.2. Sensibilidade

Como visto anteriormente o gráfico analítico do pico negativo do complexo Fe<sup>(II/III)</sup>-TEA possui linearidade e se comporta segundo modelo matemático de equação do primeiro grau. Com isso a sensibilidade pode ser determinada através do coeficiente angular (declive) da curva analítica como relatado no item 2.6.3. Levando em conta os valores obtidos e a equação dada obteve-se a sensibilidade

de  $0,53 \pm 0,012$  (mmol.L<sup>-1</sup>). Podendo afirmar que o método proposto é sensível nas condições de trabalho adotadas (ALMEIDA, 2012; BRITO *et al*, 2003).

### 5.5.3. Exatidão

Com os dados obtidos pela técnica de perda de massa e o método proposto no trabalho, aplicou-se a Equação 7 aos dados e obteve-se os dados da Tabela 8 abaixo:

**Tabela 8:** Dados de recuperação das amostras quando comparadas com a técnica gravimétrica de perda de massa.

Amostra	Recuperação (%)	Erro (±)
1A	97,9	2,1
1B	84,8	15,2
1C	111,9	11,9
2A	96,8	3,2
2B	106,5	6,5
2C	103,3	3,3
3A	92,5	7,5
3B	94,0	6,0
3C	102,5	2,5
4A	97,9	2,1
4B	94,0	6,0
4C	102,5	2,5
5A	97,0	3,0
5B	101,4	1,4
5C	99,0	1,0
6A	98,6	1,4
6B	101,1	1,1
6C	101,5	1,5

Como os dados da tabela acima mostram a comparação entre os dois métodos mostra grande exatidão uma vez que o maior erro foi de aproximadamente 15% da amostra 1B e segundo a literatura em análises traço é aceitável erros de até 15% para os dados de exatidão (BRITO *et al*, 2003).

### 5.5.4. Precisão

A precisão foi avaliada através dos dados obtidos para as três curvas de calibração e sua repetibilidade. As três curvas individuais e a média apresentaram CV inferior a 0,4%. Sabendo que os níveis aceitos de CV variam de acordo com a complexidade da amostra traço e o método, é aceito um coeficiente de variação de

até 15%. Com o CV obtido pode-se afirmar que o método é preciso (BOTTEGA *et al.*, 2010).

### 5.5.5. Limite de Detecção e Quantificação

Os limites de detecção e quantificação foram calculados a partir da equação dada no item 2.6.6 e com dados obtidos de cinco amostras de branco analisadas em dias diferentes. Abaixo segue a Tabela 9 com as correntes de pico (ip) de cada branco e o desvio padrão.

**Tabela 9:** Correntes de pico obtidas para o cálculo dos limites de detecção e quantificação.

Amostra	Corrente de Pico (mA)	Desvio Padrão ( $S_b$ )
Branco 1	0,139	
Branco 2	0,180	
Branco 3	0,144	0,017
Branco 4	0,140	
Branco 5	0,157	

O limite de detecção foi calculado e obteve-se  $0,096 \text{ mmol.L}^{-1}$ , e o limite de quantificação  $0,32 \text{ mmol.L}^{-1}$ , estes valores são considerados satisfatório para a metodologia proposta e o eletrodo de trabalho utilizado, uma vez que esta será aplicada no monitoramento inicial da corrosão sua faixa de linearidade não deve ser baixa quanto apresentada por GODE e colaboradores (2017) na ordem de  $10^{-10} \text{ M}$  e nem altas como apresentadas por WEN e colaboradores (2005) na faixa de  $10^{-1} \text{ M}$  (GODE *et al.*, 2017; WEN *et al.*, 2005).

### 5.5.6. Análise de Variância (ANOVA)

Segue abaixo a Tabela 10 com os dados de ANOVA obtidos com a ferramenta Excel 2007.

**Tabela 10:** Resultados obtidos da análise de variância ANOVA.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	0,009065	3	0,004532	0,509631	0,604384	3,21994
Dentro dos grupos	0,373558	52	0,008894			

Total            0,382623            55

---

Por comparação do valor de teste (F) com o valor (F crítico) é possível notar que o valor de F é inferior a F crítico, o que indica a aceitação da hipótese nula, que afirma que todas as curvas de calibração são iguais. Reforçando tal resultado o valor-p indica que o método adaptado tem 60,4% de probabilidade de a curva analítica ser estável. Segundo ALMEIDA, valores acima de 52% para valor-p e comparados com o valor de F crítico indicam um bom resultado (ALMEIDA, 2012).

### 5.6. Análise das Amostras Reais por Voltametria Anódica com Pulso de Onda Quadrada

Para que as amostra fossem analisadas pelo método realizou-se diluições até que os picos de corrente ficassem próximo ao ponto central da faixa de linearidade, para assim minimizar os erros, com isso cada grupo de amostras foi diluídas e o fator de diluição adicionado ao calculo da concentração total de ferro.

As soluções submetidas à análise eletroquímica obtiveram excelentes resultados quando comparadas aos valores obtidos pela técnica gravimétrica de perda de massa. Abaixo a Tabela 11 apresenta os dados da voltametria com pulso de onda quadrada (SWV) para cada amostra.

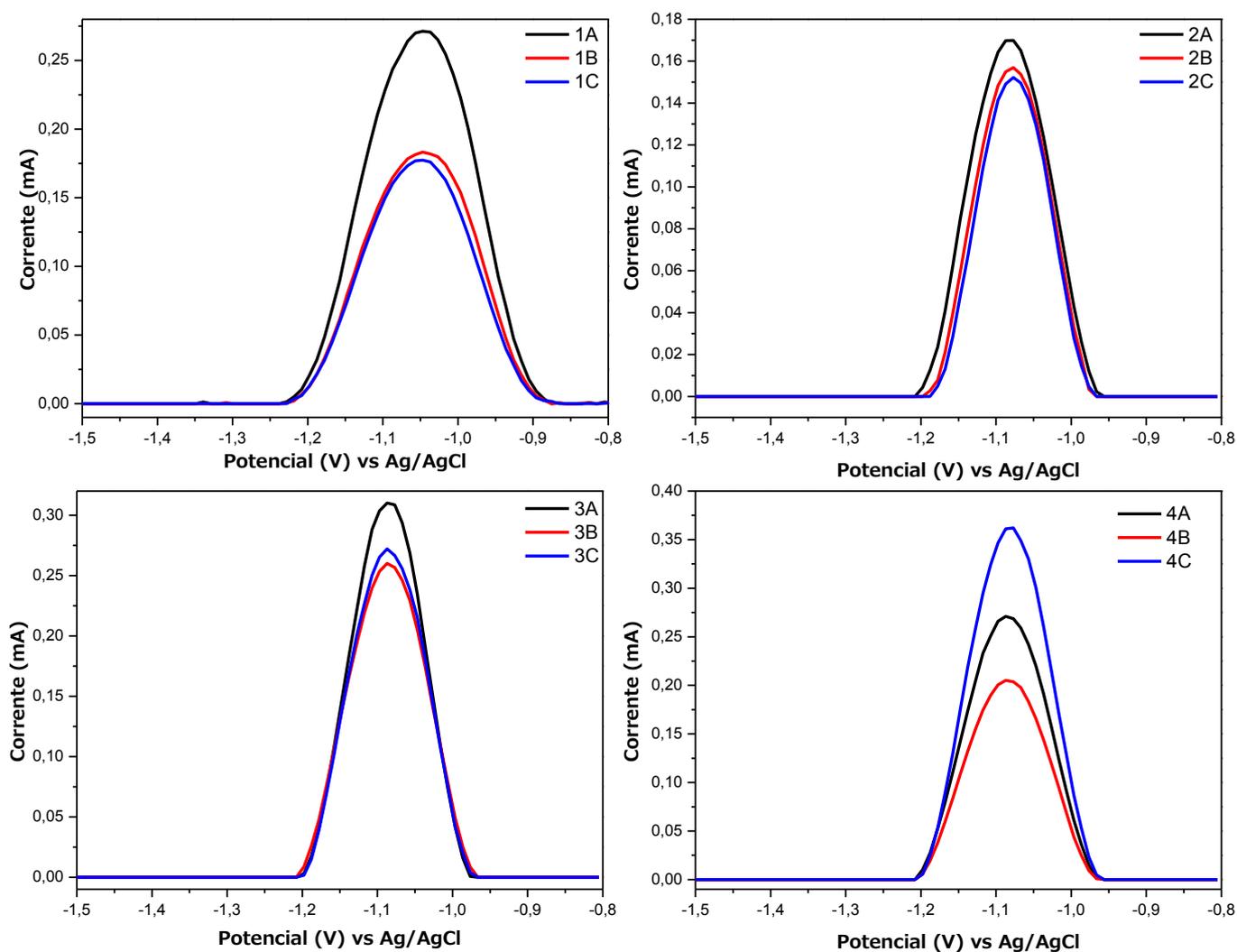
**Tabela 11:** Resultado das amostras obtidas via SWV e o fator de diluição que as amostras foram submetidas.

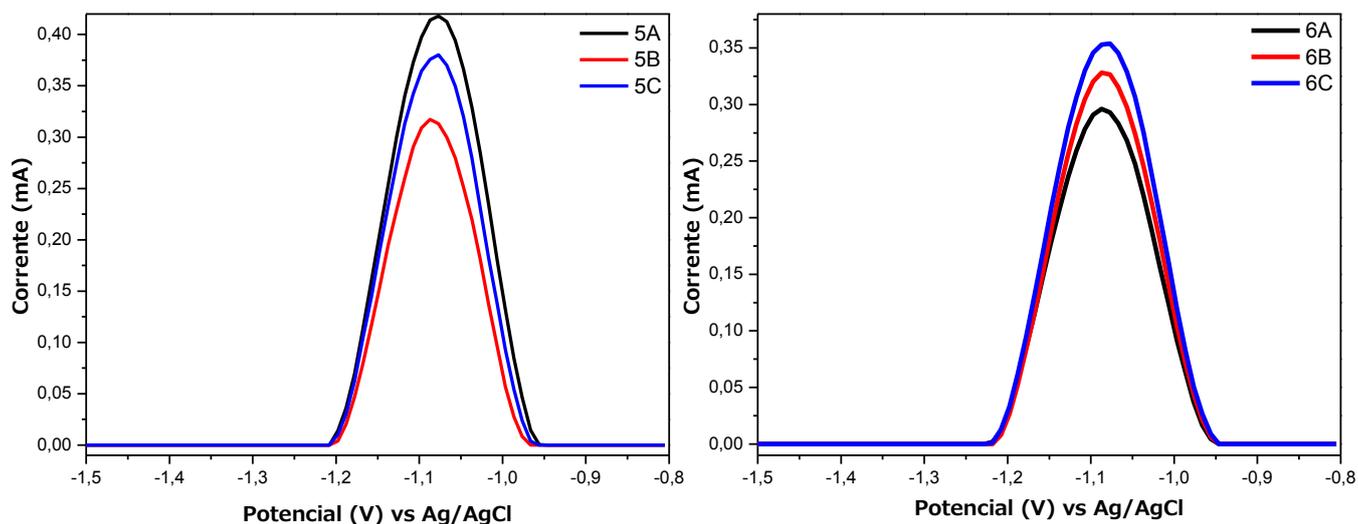
Amostra	Corrente de Pico (mA)	Fator de Diluição	Concentração de Fe <sub>total</sub> (mmol.L <sup>-1</sup> )
1A	0,271	2	1,052
1B	0,183	2	0,721
1C	0,177	2	0,701
2A	0,165	2	0,650
2B	0,157	2	0,615
2C	0,152	2	0,601
3A	0,310	2	1,201
3B	0,260	2	1,010
3C	0,272	2	1,055
4A	0,271	2	1,052
4B	0,205	2	0,803
4C	0,361	2	1,393
5A	0,418	2	1,607

5B	0,317	2	1,225
5C	0,380	2	1,462
6A	0,296	2	1,148
6B	0,328	2	1,267
6C	0,353	2	1,363

Como visto no item 5.6.3 ao comparar os dados obtidos nos dois métodos é possível afirmar que o método adaptado se mostrou preciso, confirmando que o objetivo deste trabalho foi alcançado com êxito.

Abaixo a Figura 24 apresenta os voltamogramas das amostras analisadas em grupos de acordo com as suas triplicatas.





**Figura 24:** Voltamograma de resposta do complexo  $\text{Fe}^{(\text{III})}$ -TEA obtido no ensaio de corrosão de todas as amostras e suas triplicatas com tempo de imersão de 4 a 24 horas. Via SWV:  $f$ : 60 Hz;  $E_{\text{sw}}$ : 75 mV;  $\Delta E$ : 10 mV.

Observa-se na Figura 24 que os voltamogramas obtidos apresentaram-se com sinal analítico com poucos ruídos, apesar das diluições realizadas. Confirmando que a detecção de concentrações acima do limite da curva de calibração de ferro também pode obtida pelo método (SOUZA et al., 2004).

## 6. CONCLUSÃO

Com o presente trabalho foi possível adaptar e validar uma metodologia capaz de avaliar  $\text{Fe}^{(II)}$  e  $\text{Fe}^{(III)}$  em solução através de sua complexação com a trietanolamina. O método proposto obteve limite de detecção e quantificação de 0,096 e 0,32  $\text{mmol.L}^{-1}$ , respectivamente; boa sensibilidade e precisão.

A validação do método foi baseada nos estudos realizados a cerca da capacidade de complexação de cinco aminas com o centro metálico de ferro; foi possível concluir que das cinco aminas estudadas apenas a monoetilamina (MELA) não possui capacidade de coordenar com o ferro, no entanto as demais aminas, monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA) e trietilamina (TELA) são todas capazes de complexar com íons de ferro em solução alcalina. Apesar disso somente o complexo  $\text{Fe}^{(II/III)}$ -TEA apresentou resultados significativos para ser implementado na metodologia proposta e validado.

Por fim, o método se mostrou rápido, eficaz e seletivo, podendo ser utilizado alternativamente no monitoramento da corrosão em aço carbono através da avaliação indireta de ferro em solução corrosiva, como este trabalho relatou este tipo de análise apresenta exatidões acima de 90%.

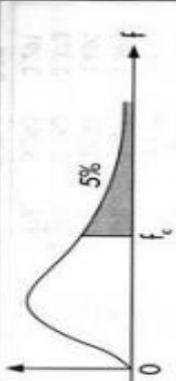
## **7. PERSPECTIVAS FUTURAS**

Tendo em vista que o estudo completo e validação do método proposto por voltametria de onda quadrada com varredura anódica obteve ótimos resultados quantitativos quando empregado com a presença de TEA, e como mostra a figura 22, a perspectiva futura para este trabalho é realizar a validação do mesmo sistema de trabalho em varredura catódica, para assim aumentar a versatilidade de análise do método. Além disso, caso esta validação da varredura catódica apresente resultados satisfatórios semelhantes ao de varredura anódica pretende-se elaborar a construção de um sensor eletroanalítico.

8. ANEXO

Anexo 1

**Tabela VI – Distribuição F**  
Corpo da tabela dá os valores  $f_c$  tais que  $P(F > f_c) = 0,05$ .



Graus de liberdade do denominador de $F: v_2$		Graus de liberdade do numerador de $F: v_1$																							
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	15	16	18	20	24	30	40	60	120	$\infty$		
1	161,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	236,8	238,9	240,5	241,9	243,9	245,4	245,9	246,5	247,3	248,0	249,1	250,1	251,1	252,2	253,3	254,3			
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40	19,41	19,42	19,43	19,43	19,43	19,45	19,45	19,46	19,47	19,47	19,48	19,49	19,50		
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79	8,74	8,72	8,70	8,69	8,67	8,66	8,64	8,62	8,59	8,57	8,55	8,53			
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,91	5,87	5,86	5,84	5,82	5,80	5,77	5,75	5,72	5,69	5,66	5,63			
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74	4,68	4,64	4,62	4,60	4,58	4,56	4,53	4,50	4,46	4,43	4,40	4,36			
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,00	3,96	3,94	3,92	3,90	3,87	3,84	3,81	3,77	3,74	3,70	3,67			
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64	3,57	3,53	3,51	3,49	3,47	3,44	3,41	3,38	3,34	3,30	3,27	3,23			
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35	3,28	3,24	3,22	3,20	3,17	3,15	3,12	3,08	3,04	3,01	2,97	2,93			
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14	3,07	3,03	3,01	2,99	2,96	2,94	2,90	2,86	2,83	2,79	2,75	2,71			
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98	2,91	2,87	2,85	2,83	2,80	2,77	2,74	2,70	2,66	2,62	2,58	2,54			
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85	2,79	2,74	2,72	2,70	2,67	2,65	2,61	2,57	2,53	2,49	2,45	2,40			
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75	2,69	2,64	2,62	2,60	2,57	2,54	2,51	2,47	2,43	2,38	2,34	2,30			
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67	2,60	2,55	2,53	2,52	2,48	2,46	2,42	2,38	2,34	2,30	2,25	2,21			
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60	2,53	2,48	2,46	2,44	2,41	2,39	2,35	2,31	2,27	2,22	2,18	2,13			
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54	2,48	2,42	2,40	2,39	2,35	2,33	2,29	2,25	2,20	2,16	2,11	2,07			
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,42	2,37	2,35	2,33	2,30	2,28	2,24	2,19	2,15	2,10	2,06	2,01			
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45	2,38	2,34	2,31	2,29	2,26	2,23	2,19	2,15	2,10	2,06	2,01	1,96			
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41	2,34	2,29	2,27	2,25	2,22	2,19	2,15	2,11	2,06	2,02	1,97	1,92			
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38	2,31	2,26	2,23	2,22	2,18	2,16	2,11	2,07	2,03	1,98	1,93	1,88			
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35	2,28	2,22	2,20	2,18	2,15	2,12	2,08	2,04	1,99	1,95	1,90	1,84			
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32	2,25	2,20	2,18	2,16	2,12	2,10	2,05	2,01	1,96	1,92	1,87	1,81			
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30	2,23	2,17	2,15	2,13	2,10	2,07	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,78			
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27	2,20	2,15	2,13	2,11	2,08	2,05	2,01	1,96	1,91	1,86	1,81	1,76			
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25	2,18	2,13	2,11	2,09	2,05	2,03	1,98	1,94	1,89	1,84	1,79	1,73			
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24	2,16	2,11	2,09	2,07	2,04	2,01	1,96	1,92	1,87	1,82	1,77	1,71			
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22	2,15	2,09	2,07	2,05	2,02	1,99	1,95	1,90	1,85	1,80	1,75	1,69			
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20	2,13	2,08	2,06	2,04	2,00	1,97	1,93	1,88	1,84	1,79	1,73	1,67			
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19	2,12	2,06	2,04	2,02	1,99	1,96	1,91	1,87	1,82	1,77	1,71	1,65			
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18	2,10	2,05	2,03	2,01	1,97	1,94	1,90	1,85	1,81	1,75	1,70	1,64			
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16	2,09	2,04	2,01	1,99	1,96	1,93	1,89	1,84	1,79	1,74	1,68	1,62			
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08	2,00	1,95	1,92	1,90	1,87	1,84	1,79	1,74	1,69	1,64	1,58	1,51			
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	2,04	1,99	1,92	1,86	1,84	1,81	1,78	1,75	1,70	1,65	1,59	1,53	1,47	1,39			
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,17	2,09	2,02	1,96	1,91	1,83	1,77	1,75	1,72	1,69	1,66	1,61	1,55	1,50	1,43	1,35	1,25			
$\infty$	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,88	1,83	1,75	1,69	1,67	1,63	1,60	1,57	1,52	1,46	1,39	1,32	1,22	1,00			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	15	16	18	20	24	30	40	60	120	$\infty$			

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEIXO, Luiz Manoel. Voltametria: conceitos e técnicas. **Universidade Estadual de Campinas, São Paulo**, 2009.

ALMEIDA, Maria do Rosário da Silva. **Validação de um Método Analítico: Determinação de fósforo total**. 2012. Dissertação de Mestrado.

ANVISA. Guia de tratamento estatístico da validação analítica. 2017.

BONFIL, Y.; KIROWA-EISNER, E. Determination of nanomolar concentrations of lead and cadmium by anodic-stripping voltammetry at the silver electrode. **Analytica chimica acta**, v. 457, n. 2, p. 285-296, 2002.

BOTTEGA, Eduardo Leonel et al. **Avaliação da acurácia de um gps de dupla frequência para implantação de um ponto de apoio imediato (P2) ao georreferenciamento**. **Agrarian**, v. 3, n. 9, p. 233-242, 2010.

BRENDEL, Paul J.; LUTHER, George W. III. Development of a gold amalgam voltammetric microelectrode for the determination of dissolved Fe, Mn, O<sub>2</sub>, and S (-II) in porewaters of marine and freshwater sediments. **Environmental Science & Technology**, v. 29, n. 3, p. 751-761, 1995.

BRITO, Natilene Mesquita et al. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, 2003.

BUTLER, B. I.; SCHOONEN, M. A. A.; RICKARD, D. T. Removal of dissolved oxygen from water. **Talanta**, v41, p. 211-215, 1994.

CHIAVERINI, V. *Aços e Ferros Fundidos*. 7<sup>o</sup> edição, São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 2005.

COSTA, Erivaldo de Oliveira et al. Desenvolvimento de sensor nanoestruturado e biossensor de dsDNA determinação de substâncias de interesse biológico: nitrotirosina, ácido ascórbico e ácido úrico. 2016.

DE SOUZA, Djenaine et al. Voltametria de onda quadrada. Segunda parte: aplicações. **Química Nova**, v. 27, p. 790-797, 2004.

DIAS, Carlos Alberto et al. Impactos do rompimento da barragem de Mariana na qualidade da água do rio Doce. **Revista Espinhaço| UFVJM**, p. 21-35, 2018.

GENTIL, Vicente. Corrosão. 6a edição. **Rio de Janeiro: Livros técnicos e Científicos Editora SA**, 2011.

GÖDE, Ceren et al. A novel electrochemical sensor based on calixarene functionalized reduced graphene oxide: Application to simultaneous determination of Fe (III), Cd (II) and Pb (II) ions. **Journal of colloid and interface science**, v. 508, p. 525-531, 2017.

GOLDHABER, Susan B. Trace element risk assessment: essentiality vs. toxicity. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 38, n. 2, p. 232-242, 2003.

HARRIS, Daniel C. Análise Química Quantitativa, 8ª Edição. **LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora SA, Rio de Janeiro-RJ**, 2012.

JAGNER, D e GRANALI, A. Potentiometric stripping analysis. **Analytica chimica Acta**. 1976, Vol. 83, pp. 19-26.

JAGNER, Daniel; RENMAN, Lars; STEFANSDOTTIR, Svana H. Determination of iron (III) and titanium (IV) as their solochrome violet RS complexes by constant-current stripping potentiometry: part 1. Automated single-point calibration method for iron (III). **Analytica chimica acta**, v. 281, n. 2, p. 305-314, 1993.

JONES, Leigh F. et al. Heptanuclear iron (iii) triethanolamine clusters exhibiting 'millennium dome'-like topologies and an octanuclear analogue with ground spin states of  $S= 5/2$  and 0, respectively. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 26, p. 2690-2697, 2006.

Ladeira, Ana Claudia Queiroz, et al. "Especiação química e sua importância nos processos de extração mineral e de remediação ambiental." *Química Nova na Escola* 8.1 (2014): 18-23.

LEONE, Nathalie et al. Zinc, copper, and magnesium and risks for all-cause, cancer, and cardiovascular mortality. **Epidemiology**, v. 17, n. 3, p. 308-314, 2006.

MARCAL, W. Sachetin; DO NASCIMENTO, Marcos Roberto; MENCK, Maísa Fabiana. Níveis de metais pesados em suplementos minerais para bovinos comercializados em Londrina. Uma Revisão. **Revista Brasileira de Higiene e Sanidade Animal: RBHSA**, v. 9, n. 3, p. 592-601, 2015.

MARTINS, Andreia Filipa Silva. **Implementação e validação de métodos analíticos**. 2016. Dissertação de Mestrado.

MOLINA, A. et al. Analytical solution for the facilitated ion transfer at the interface between two immiscible electrolyte solutions via successive complexation reactions in any voltammetric technique: Application to square wave voltammetry and cyclic voltammetry. **Electrochimica Acta**, v. 106, p. 244-257, 2013.

MORSELLI, L, ET AL. Heavy metals monitoring at a mediterranean natural ecosystem of central Italy. Trends in different environmental matrixes. *Environmental International* 2004, Vol. 30, pp. 173-181.

NASCIMENTO, C. A. et al. Monitoring of metals, organic compounds and coliforms in water catchment points from the Sinos River basin. **Brazilian Journal of Biology**, v. 75, n. 2, p. 50-56, 2015.

PACHECO, Wagner Felipe et al. Voltamétrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013.

POURBAIX, M. **atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. Pergamon press, NY, 1966.

POURBAIX, Marcel. A comparative review of electrochemical methods of assessing corrosion and the behaviour in practice of corrodible material. **Corrosion science**, v. 5, n. 10, p. 677-700, 1965.

PRESTON, Welka et al. Valores de referência de qualidade para metais pesados em solos do Rio Grande do Norte. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 38, n. 3, 2014.

SEGURA, Rodrigo; TORAL, María Inés; ARANCIBIA, Verónica. Determination of iron in water samples by adsorptive stripping voltammetry with a bismuth film electrode in the presence of 1-(2-piridylazo)-2-naphthol. **Talanta**, v. 75, n. 4, p. 973-977, 2008.

SHOESMITH, Roy. **Composition for reinforcing asphaltic roads and reinforced roads using the same**. U.S. Patent n. 4,699,542, 13 out. 1987.

SILVA, Josiel José da. Determinação simultânea de ferro e cobre em etanol combustível utilizando eletrodo de nanotubos de carbono modificados. 2013.

SKOOG, Douglas A. et al. **Fundamentals of analytical chemistry**. Nelson Education, 2013.

TRINDADE, Wallace Magalhães; HORN, Adolf Heinrich; RIBEIRO, Elizêne Veloso. Concentrações de metais pesados em sedimentos do rio São Francisco entre Três Marias e Pirapora-MG: geoquímica e classificação de risco ambiental. **Revista Geonomos**, v. 20, n. 1, 2012.

UECHI, Denise Aguenta; GABAS, Sandra Garcia; LASTORIA, Giancarlo. Análise de Metais pesados no sistema aquífero Bauru em Mato Grosso do Sul. **Eng Sanit Ambient**, v. 22, n. 1, p. 155-167, 2017.

VAN DEN BERG, Constant MG. Chemical speciation of iron in seawater by cathodic stripping voltammetry with dihydroxynaphthalene. **Analytical Chemistry**, v. 78, n. 1, p. 156-163, 2006.

WANG, J, et al. Stripping analysis into 21st century. Faster, smaller, cheaper, simpler and better. *Analytica Chimica Acta*. 1999, Vol. 385, pp. 429-435.

WEĞIEL, Krystian; ROBAK, Justyna; BAŚ, Bogusław. Voltammetric determination of iron with catalytic system at a bismuth bulk annular band electrode electrochemically activated. **RSC Advances**, v. 7, n. 36, p. 22027-22033, 2017.

WEN, Y. H. et al. A study of the Fe (III)/Fe (II)–triethanolamine complex redox couple for redox flow battery application. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 18, p. 3769-3775, 2006.

WOTTER, Sérgio Eloir Teixeira. **Desenvolvimento e validação de método voltamétrico para determinação de ferro e sua especiação química em água intersticial no sedimento da lagoa dos Patos-RS**. 2010. Dissertação de Mestrado.