

2 Experimental

2.1 Reagentes materiais diversos

Todos os experimentos foram realizados com reagentes de grau analítico e água ultra-purificada. Os solventes usados foram o diclorometano, o iso-octano e o etanol da Merck (Brasil). A água ultra-purificada foi obtida de um ultra purificador de água Master System 1000 – GEHAKA. Nos estudos que envolveram a acidificação ou a alcalinização do meio, utilizou-se ácido nítrico e hidróxido de sódio, ambos da Merck (Brasil).

Benzo[b]nafto[2,3-d]tiofeno (BNT), dibenzotiofeno (DBT), 7,8-benzoquinolina (78BQ) e carbazol (CB) foram adquiridos da Acros Organics (EUA), Benzotiofeno (BTF), dibenzo(a,j)acridina (DBA) e a 7,9-dimetilbenzo[c]acridina (79DMBA) foram adquiridos da Sigma (USA). Os sais inorgânicos utilizados no preparo das soluções de átomos pesados foram de várias procedências, a saber: Nitrato de tálio (I) da Acros Organics (EUA); nitrato de prata, nitrato de chumbo (II) e cloreto de mercúrio (II) da Vetec (Brasil); iodeto de potássio da Merck (Brasil). O surfactante utilizado como modificador de superfície foi o dodecil sulfato de sódio (lauril sulfato de sódio) 99% proveniente da Merck (Brasil).

O nitrogênio comercial (99,96 %), utilizado para purgar a atmosfera que envolve o substrato sólido no espectrofluorímetro, foi adquirido da AGA (Brasil). Previamente a purga da amostra, o gás foi desoxigenado pela passagem forçada em um sistema constituído de dois frascos lavadores contendo solução de metavanadato de amônio (Química Moura, Brasil) em ácido clorídrico (Merck, Brasil), onde foi colocada uma amalgama de zinco em pó (Vetec, Brasil) e mercúrio metálico (F. Maia, Brasil). Após a passagem nestas soluções, o gás nitrogênio foi direcionado em fluxo ascendente para duas colunas de sílica (Vetec, Brasil) para remoção da umidade residual.

Uma micropipeta regulável de 1 a 10 μ L da Wheaton (Suíça) foi utilizada para a aplicação das soluções de analitos, de sais de átomos pesados e

surfactantes no substrato de celulose. Para o preparo de soluções foi utilizada micropipeta regulável de 100 a 1000 μ L da Brand (Brasil).

As amostras de gasolina foram coletadas no comércio da cidade de Vassouras (RJ), sempre no mesmo revendedor, e armazenadas em frasco âmbar por, no máximo, uma semana. O sedimento certificado (IAEA 417) foi gentilmente cedido pelo laboratório de estudos marinhos e ambientais (LABMAN) da PUC-RJ, tendo sido obtido da Agência Atômica Européia (IAEA, Áustria)

Os substratos sólidos utilizados para indução de fosforescência nos estudos quantitativos foram o papel Whatman 42 (Whatman Ltda, Inglaterra) e nos estudos qualitativos o papel Qualy (J. Prolab Brasil), sendo ambos previamente tratados para a redução do sinal de fundo.

2.2 Instrumentação

2.2.1 Espectrômetro de luminescência

Os espectros de excitação e emissão fosforescentes foram coletados em um espectrômetro de luminescência comercial da Perkin Elmer modelo LS 55 (Perkin Elmer, EUA). Este equipamento possui como fonte de excitação uma lâmpada pulsátil do tipo descarga de xenônio de 20 kW com 8 μ s de duração de pulso. O detector é um tubo fotomultiplicador R928 com resposta modificada S5 sensível para detectar radiação até em torno de 900 nm. Monocromadores do tipo Monk-Gillieson cobrem as faixas espectrais de 200-800 nm para excitação e 200-900 nm para emissão. Para a realização das medições de fosforescência em substrato sólido, foi utilizado o aparato de medição em superfície sólida que é acoplado no compartimento de amostra do espectrômetro de luminescência, tendo sido adaptado ao mesmo um tubo para insuflar nitrogênio no ambiente ao redor da amostra.

2.2.2 Reator fotoquímico

Para o tratamento fotoquímico das amostras foi utilizado um reator construído no laboratório (Figura 1). O sistema é constituído por seis lâmpadas de vapor de mercúrio de 6W (lâmpadas de esterilização) cuja emissão máxima

($\lambda_{\text{máx}}$) se situa em torno de 300 nm. As lâmpadas foram dispostas na parte superior interna do reator de modo a irradiar as amostras e os substratos com as seis lâmpadas simultaneamente. Para irradiar as soluções de analito foram utilizados tubos de quartzo (1,9 cm de diâmetro e 13,7 cm de altura). Os papéis Whatman 42 e Qualy foram irradiados já cortados em círculos de 18 mm de diâmetro.

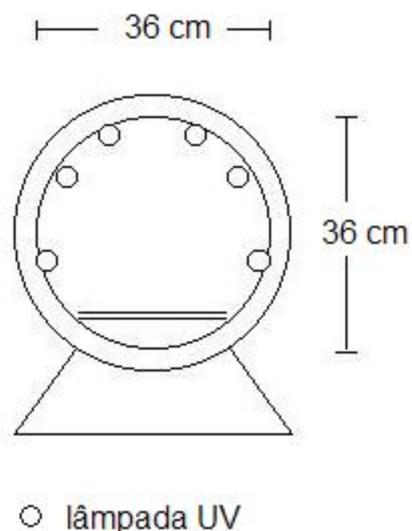


Figura 1: Reator fotoquímico

2.2.3 Sistema de lavagem dos papéis

O tratamento dos papéis utilizados como substrato sólido para medição de fosforescência foi realizado em três etapas. Primeiramente os papéis foram lavados por duas horas em extratores Soxhlet. Após secagem sob luz de lâmpada infravermelha de 150 W (Phillips, Brasil), os papéis foram cortados em círculos de 18 mm de diâmetro e irradiados por duas horas no reator fotoquímico.

2.2.4 Outros equipamentos auxiliares

Todas as massas necessárias para o preparo das soluções foram pesadas em balança analítica (0,1 mg – modelo 210A), fornecida pela BEL Equipamentos Analíticos (Brasil). Para solubilização de alguns solutos foi utilizado um banho

ultra-sônico, modelo USB124 de potência 50 W, fornecido pela CTA do Brasil (Minas Gerais, Brasil). Para a secagem dos substratos de celulose, após deposição das diversas soluções, foi usado um dessecador a vácuo acoplado a uma bomba da Fisatom (Brasil), modelo 820 de 300 W.

2.3 Procedimentos

2.3.1 Procedimentos gerais

O material utilizado em todos os procedimentos foi previamente enxaguado com água destilada, sendo então imerso em solução de ácido nítrico 20% por um período mínimo de 24 horas. O material descontaminado foi novamente enxaguado, seco e mantido em recipientes hermeticamente fechados.

Para os estudos iniciais das características fosforescentes, soluções $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ dos analitos foram preparadas em balões volumétricos de 10 mL pela diluição de soluções-estoque $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, utilizando como solvente o etanol.

Para os estudos das características fosforescentes em meio ácido e em meio básico, foram utilizadas, respectivamente, soluções de ácido nítrico e hidróxido de sódio em concentrações finais de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Soluções estoque de AgNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, TlNO_3 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, HgCl_2 $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, KI $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e de dodecil sulfato de sódio (SDS, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foram preparadas em balões volumétricos utilizando água ultra purificada como solvente. Para os estudos envolvendo as otimizações univariadas, estas soluções foram diluídas de acordo com o necessário.

Para estudar o efeito do tratamento prévio com radiação ultravioleta no sinal fosforescente dos analitos (derivação fotoquímica), soluções destes foram colocadas em tubos de quartzo (1,9 cm de diâmetro e 13,7 cm de altura) e posicionadas no centro do reator fotoquímico por 30 min.

Na construção das curvas analíticas foram preparadas soluções padrões em etanol, em diclorometano ou em iso-octano, de acordo com o estudo, cujas concentrações variaram de $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ a $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Na determinação dos analitos em amostras de gasolina, esta foi enriquecida como uma quantidade conhecida do composto, geralmente $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, e diluída numa proporção de 1:1 (v/v) com iso-octano.

A massa de amostra de sedimento para análise foi de 2,0 g e o material foi armazenado no escuro e sob refrigeração. A amostra de sedimento foi preparada pela extração de 2,0 g deste com 6 mL de uma mistura de diclorometano:etanol (2:1, v/v). Posteriormente, uma massa de 100 mg deste extrato foi solubilizada em etanol e a solução avolumada para 10 mL. Esta solução foi enriquecida com os analitos de interesse ou misturas destes, de forma a se obter a concentração final de $2,5 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ (cerca de 24 ng, conforme o caso). Nesta situação, a massa dos demais hidrocarbonetos poliaromáticos, presentes no sedimento certificado (ANEXO 1), encontra-se nesta mesma faixa (15 a 40 ng) quando da deposição da solução de sedimento no substrato.

Nos estudos de interferência, foram preparadas soluções com diferentes proporções (v/v) de interferente:analito e os sinais fosforescentes comparados com aqueles obtidos em soluções padrões de referência.

2.3.2

Procedimento de preparação de substrato de celulose de baixo sinal de fundo

Para reduzir o sinal de fundo dos substratos de celulose, os mesmos foram lavados por duas horas com água quente em extrator Soxhlet. Após secagem sob lâmpada infra-vermelha (15 min), os papéis foram cortados em círculos de 18 mm de diâmetros e expostos à radiação ultravioleta em um reator fotoquímico por duas horas.

2.3.3

Procedimento para medição do sinal fosforescente

Para as medições de sinal fosforescente, volumes de 5 µL das soluções de surfactante (quando necessário), solução de sal de metal pesado (quando utilizado) e solução de amostra ou branco foram depositados no centro do substrato sólido (nessa ordem), com o auxílio de micropipeta. Em seguida, os substratos sólidos foram secos sob vácuo em dessecador protegido da ação da luz externa por um período de duas horas. No momento da medição de sinal, cada substrato foi colocado no suporte adequado que, por sua vez, foi acoplado ao aparato de medição em superfície sólida localizado na parte frontal do equipamento. A posição onde as soluções foram depositadas no substrato foi previamente estabelecida levando em consideração a incidência de radiação de

excitação. Após três min de purga do ambiente em torno do substrato com fluxo de nitrogênio seco, foram obtidos os espectros fosforescentes, ainda sob fluxo de gás inerte.

2.4 Aplicativos para tratamento dos dados

Todos os espectros foram manipulados no aplicativo FL Winlab Versão 4.00.02 (USA) da Perkin Elmer. Neste pacote foram também processadas as derivadas de ordem superior dos espectros e os espectros de varredura de fosforescência total. A calibração multivariada foi feita no The Unscrambler[®] 6.11 da CAMO (Noruega). As retas de regressão e as análises de variância das curvas analíticas foram obtidas no aplicativo Microcal Origin 6.0[®] (Northampton, USA).