

1

Introdução: a análise de metais em petróleo e derivados

1.1.

O petróleo e seus derivados.

O petróleo não é uma substância homogênea e suas características variam muito de acordo com o campo de origem. A American Society for Testing and Materials (ASTM, 2002) o define como uma mistura de ocorrência natural e que consiste predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados, a qual é ou pode ser removida da terra, em geral, no estado líquido. O petróleo bruto está comumente acompanhado por quantidades variáveis de substâncias estranhas tais como água, matéria inorgânica e gases, sendo que a remoção destas substâncias estranhas não modifica a condição de mistura do petróleo cru. No entanto, se houver qualquer processo que altere apreciavelmente a sua composição original, o produto resultante não poderá mais ser considerado petróleo.

O termo petróleo vem do latim onde *petra* (pedra) e *oleum* (óleo) (Triggia *et al*, 2001) encontrando-se em fraturas, em geral de rochas sedimentares, em estados que variam desde formas mais fluidas até o estado sólido. Nos depósitos onde se encontra o petróleo existe também água salgada e misturas de gases responsáveis pela pressão que provoca a ascensão do petróleo através de poços perfurados. Os elementos mais importantes dessa mistura são o carbono e hidrogênio, que estão combinados em diferentes tipos de hidrocarbonetos: parafinas (de 15 a 60% em massa), naftenos (de 30 a 60% em massa), substâncias aromáticas (de 3 a 30% em massa) e asfaltenos (até 10% em massa).

Os óleos parafínicos são excelentes para a produção de querosene de aviação (QAV), diesel, lubrificantes e parafinas. Os óleos naftênicos produzem frações significativas de gasolina, nafta petroquímica, QAV e lubrificantes, enquanto que os óleos aromáticos são mais indicados para a produção de gasolina, solventes e asfaltos (Triggia *et al*, 2001). Essas classes de hidrocarbonetos apresentam características bem distintas entre si, o que reflete

sobre as propriedades físicas dos petróleos, podendo estas variarem bastante de acordo com o tipo de hidrocarbonetos predominantes.

Através do refino do petróleo pode-se obter diversos produtos com amplas aplicações em diversos seguimentos. As frações básicas de refino são aquelas obtidas pelo processo de destilação (gás liquefeito de petróleo, nafta, querosene, diesel, gasóleo de vácuo e resíduo de vácuo) e que vão servir de base para se produzir os principais derivados do petróleo. Podemos dividir esta grande diversidade de produtos em duas classes principais: (i) os combustíveis ou energéticos de uso doméstico, industrial, automotivo e na aviação e (ii) os não-combustíveis ou não-energéticos usados como lubrificantes, matéria-prima para petroquímica, fertilizantes, asfaltos, coque, extrato aromático e outros. Na Tabela 1 são mostrados os principais produtos provenientes do refino dos diferentes tipos de petróleo e suas características principais. Já na Tabela 2, são indicados como se distribuem as frações de petróleo em função da faixa de destilação durante o refino e as principais aplicações desses produtos.

Tabela 1 - Produtos do refino dos diferentes tipos de petróleo e suas características.

Família	Produto	Característica
Parafínicos	QAV	Combustão limpa
	Diesel	Facilidade de ignição
	Lubrificantes	Constância da viscosidade com temperatura
	parafinas	Facilidade cristalização
	Gasolina	Ótima resistência à detonação
Aromáticos	Solventes	Solubilização de substâncias
	Asfaltos	Agregados moleculares
	Coques	Elevado conteúdo de carbono
Naftênicos	Gasolina	Solução de compromisso entre a qualidade e a quantidade do derivado
	Nafta petroquímica	
	QAV lubrificantes	

Tabela 2 - Produtos provenientes do refino do petróleo por faixa de destilação e principais aplicações (Doyle, 2001).

Produto	Faixa de destilação	Principais aplicações
GLP	C ₃ e C ₄	Intermediário na manufatura de petroquímicos, combustível industrial ou doméstico, corte de metais, aerossóis.
Nafta ou gasolina	C ₅ a C ₉₋₁₂ (140 – 220°C)	Petroquímica (nafta leve) Combustível (nafta média e pesada).
Querosene	C ₁₀ a C ₁₈ (150 – 300°C)	Abastecimento de aeronaves pesadas, iluminante.
Óleo diesel	C ₁₀ a C ₂₁ (170 – 370°C)	Abastecimento de veículos pesados, instalações de aquecimento de pequeno porte.
Gasóleo	250 – 550°C	Combustível na metalurgia, combustível industrial leve.
Óleo combustível	Produto de fundo	Combustível industrial, combustível para navios, veículo para inseticida agrícola.
Asfalto	Produto de fundo	Pavimentação, impermeabilização, pinturas.
Parafinas	Não saem na destilação	Fabricação de fósforos, aditivo na fabricação de pneumáticos e em curtumes, indústria de velas, papéis, vinhos, borrachas e certos produtos químicos.
vaselinas	Não saem na destilação	Produtos de beleza

Apesar da composição do petróleo variar de acordo com o poço, todos produzem análises elementares semelhantes, sendo que a composição típica é: carbono (de 83 a 87% em massa), hidrogênio (de 11 a 14% em massa), nitrogênio (de 0,11 a 1,7% em massa), oxigênio (de 0,1 a 2,0% em massa), enxofre (de 0,06 a 8,0% em massa) e metais (até 0,3% em massa).

1.1.1.

Metais (em especial o chumbo) em combustíveis e em óleo lubrificante.

Os metais e metalóides também são encontrados na maioria dos petróleos em concentrações que vão do ng g^{-1} ao $\mu\text{g g}^{-1}$, apresentando-se basicamente em duas formas: (i) como compostos metalo-orgânicos, que são microconstituintes geralmente ligados às resinas sob a forma de complexos heteronucleares (como as porfirinas) e (ii) como sais inorgânicos dispersos em argila ou dissolvidos na água associada ao óleo bruto (água de formação e/ou de produção). Os sais inorgânicos são facilmente removidos através do processo de dessalgação do petróleo (Reyes, 2003). Somente uma parte das espécies contendo metais e metalóides encontrados nos destilados são provenientes do petróleo, sendo que uma porção substancial é incorporada durante o processo de produção/processamento (por exemplo, contaminação pelas paredes da torre de destilação e uso de catalisadores), estocagem e manuseio (Synchra,1981/Reynolds,2001/Reyes,2003). Nesse caso, a corrosão química que ocorre nos equipamentos de processamento, transporte e armazenamento tem um papel importante. Na Tabela 3 são indicadas as faixas típicas de concentração de três metais encontrados em frações combustíveis.

Tabela 3 - Concentrações típicas de alguns metais-traço em combustíveis destilados (Sella,1990).

Combustível	V ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
Querosene	< 0,0 – 3,0	0,0 – 3,0	0,0 – 4,0
Querosene de aviação (QAV)	< 0,01 – 0,05	< 0,05 – 2,0	< 0,01 – 0,1
Óleo diesel	< 0,01 – 0,5	< 0,01 – 5,0	< 0,01 – 1,0

São vários os elementos metálicos e metalóides de interesse na análise de frações de petróleo, estando eles classificados como contaminantes indesejados que afetam o desempenho dos derivados, metais tóxicos que são emitidos para o ambiente, por causa do uso dos derivados, e os metais adicionados propositalmente na forma de espécies químicas e que melhoram as características dos derivados. O chumbo é concentrado nas frações pesadas e nos resíduos durante a destilação do óleo bruto (Synchra,1981/Reyes,2003),

apesar disso a sua presença tem sido detectada em várias frações cujas fontes são a contaminação ou a adição proposital.

No caso dos combustíveis, algumas das substâncias presentes, tais como pirróis, mercaptanas e ácidos naftênicos, reagem com metais (Cu, Fe, Pb, Zn e Pb, entre outros) permitindo suas solubilizações sob a forma de sais metalo-orgânicos, o que facilita a ação catalisadora desses metais nas reações de oxidação, principalmente em altas temperaturas (Synchra,1981), degradando a estabilidade térmica, causando a formação de goma e grumos e com isso, prejudicando seu uso como combustível. A degradação do produto por oxidação se inicia com a formação de peróxidos, seguido pela polimerização do produto.

Outros metais, desde os mais naturalmente abundantes (Ni, V e o Fe) até os presentes em quantidades muito menores mas muito tóxicos (Pb, Cd e Hg), são liberados extensivamente no ambiente devido à queima de óleo e de derivados em automóveis, aeronaves e na produção de energia por termelétricas. A legislação de vários países vem limitando a emissão dessas espécies químicas por causa do comprovado efeito deletério no meio ambiente e na saúde humana (Cardarelli,1986). Em especial, os níveis de elementos tais como Hg, Cd e Pb devem ser monitorados por causa do impacto causado pela emissão dos mesmos no ambiente mesmo em quantidades ínfimas.

Muitos compostos metalo-orgânicos são adicionados como aditivos nos derivados para melhorar características. O caso clássico é o do chumbo na forma de derivados orgânicos (como o tetraetil e o tetrametil-chumbo) que eram geralmente adicionados aos combustíveis como agentes antidetonantes (Cardarelli,1986/Reyes,2003). Contudo, esses compostos de Pb são altamente tóxicos e contribuem para o aumento da poluição atmosférica, o que incentivado pelo rigor das modernas legislações ambientais, motivou sua substituição por outros aditivos automobilísticos (por exemplo, os metalo-orgânicos de Mn). No entanto, o chumbo tetraetila (TEL) ainda é o único aditivo antidetonante autorizado em vários países para querosene de aviação e gasolina de aviação ([HTTP://www.csgnetwork.com/jetfuel.html](http://www.csgnetwork.com/jetfuel.html) acessado em 28/12/07).

No caso dos óleos lubrificantes, o interesse na detecção de metais é mais focado nas medições de pequenas variações das concentrações dos mesmos. O aumento repentino da concentração de metais-chave no óleo lubrificante indica corrosão física ou química em componentes específicos, sendo um indicador para avaliação das condições de motores e turbinas. Por exemplo, um aumento da quantidade de Fe indica corrosão generalizada em várias partes, o aumento repentino do Na indica contaminação do óleo com fluido anti-congelante. Já

grandes variações de Ni, Sn ou Cr indicam corrosão em válvulas e pistões e, no caso do Pb, a sua presença pode ser relacionada com o desgaste de rolamentos (Synchra,1981).

1.1.2.

Querosene de Aviação (QAV).

Segundo Synchra,1981, o querosene é uma mistura complexa de hidrocarbonetos (parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos, dependendo do tipo de querosene), destilados entre 130°C e 280°C, consistindo de compostos na faixa de C₁₂ a C₁₈ aproximadamente. Os constituintes menores, não hidrocarbonetos, são compostos de S, N, e O. Já por querosene de aviação (QAV), entende-se que é o derivado de petróleo de faixa de ebulição compreendida entre 150 e 250°C, com predominância de hidrocarbonetos parafínicos na faixa entre C₉ a C₁₃ que pode ser utilizado em turbinas aeronáuticas (Farah,2006). Esse produto deve apresentar requisitos de permanecer líquido e homogêneo até a zona de combustão das turbinas das aeronaves, possuir poder calorífico elevado e apresentar resistência física e química às variações de temperatura e pressão, além de possuir boas características lubrificantes.

No Brasil, são produzidos três tipos de QAV: (i) o querosene de aviação especial para a Marinha do Brasil, (ii) o querosene de aviação de uso geral (QAV-1) e (iii) o BR Jet Plus, que é acrescido de aditivos com propriedades anticongelantes e fungicidas (Petróleo Brasileiro S.A. – Petrobrás acessado em 22/11/07). O produto conhecido como querosene de aviação que, com as especificações brasileiras é designado por QAV-1, é constituído de hidrocarbonetos parafínicos (em torno de 57% m/m), naftênicos (em torno de 26% m/m), aromáticos (em torno de 17% m/m) e oleifínicos (até 1% m/m). Além dos diversos hidrocarbonetos, podem estar presentes nesses combustíveis para turbina composto de enxofre, oxigênio e nitrogênio que, nesses casos, são considerados contaminantes. O querosene especial de aviação militar apresenta características mais rígidas que o QAV-1, usado na aviação civil, por causa das súbitas variações de pressão proporcionadas por manobras características da aviação militar.

Dentre as várias exigências de qualidade do QAV quando utilizado em turbinas aeronáuticas, as seguintes são diretamente e evidentemente

relacionadas com a presença de espécies metais e metalóides: (i) ter mínima tendência a produzir gomas, resíduos e depósitos em geral, (ii) ser não-corrosivo aos materiais constituintes da máquina, (iii) ser estável química e termicamente (Farah,2006). Para garantir as características de desempenho requeridas, vários aditivos são adicionados ao QAV visando inibir a formação de gomas (anti-oxidantes), dissipar carga estática, servir como anti-detonantes, inibir corrosão, melhorar a lubricidade e inibir a formação de gelo.

1.1.3. Óleo lubrificante.

Os óleos lubrificantes básicos, que são os derivados do petróleo, têm natureza orgânica e são constituídos essencialmente por hidrocarbonetos do tipo alcanos e ciclo-parafinas, podendo ainda conter parcelas menores de alcenos e até mesmo de compostos aromáticos. Essa composição está diretamente ligada ao tipo do petróleo bruto de qual provêm. Nem todos os petróleos brutos são produtores de óleos lubrificantes básicos em nível econômico, sendo a faixa de compostos a imediatamente seguinte à fração do óleo diesel e do gasóleo.

Os óleos lubrificantes básicos destacam-se dentro da classe de produtos não energéticos e podem ser obtidos por duas rotas diferentes: solvente ou hidro-refino. Na rota solvente são obtidos os lubrificantes básicos e diversos subprodutos entre eles o asfalto. Esse processo tem menor custo operacional, quando comparado à rota de hidro-refino, portanto obtém-se menores rendimentos de óleos básicos e produtos com limitações de qualidade. Assim sendo, na rota solvente deve-se partir de petróleos selecionados com razoável conteúdo de hidrocarbonetos parafínicos (Farah,2006). Independentemente da rota de obtenção, para se ter o produto comercial (óleo lubrificante comercial), o óleo deve ser acrescido de vários aditivos que melhoram ou corrigem a sua resistência à oxidação, seu ponto de fluidez e sua oleosidade. Muitos dos aditivos são compostos metalo-orgânicos que também podem atuar como antioxidantes, anti-corrosivos, dispersantes, anti-desgastes e outros.

Quando os óleos básicos puros, mesmo os acrescidos de aditivos, não possuem características adequadas para atender às necessidades mecânicas dos vários tipos e modelos de equipamentos (automotivos, industriais, marítimos e ferroviários) desenvolvidos pela indústria mecânica, torna-se necessário combinar os óleos básicos para conjugar características e produzir graus de

viscosidade convenientes para cada aplicação ou ainda se valer de misturas com óleos sintéticos ou mesmo o uso de óleos lubrificantes comerciais de origem puramente sintética (que são preparados a partir de outras matérias primas) Esses óleos sintéticos são preparados de modo a cumprir exigências específicas de desempenho.

A função dos óleos lubrificantes é a de minimizar o desgaste contínuo dos componentes de motores e turbinas, que por sua vez, podem ser de dois tipos: o desgaste físico e o desgaste químico (Aucélio,2007). O processo de desgaste do tipo físico envolve a fricção entre partes metálicas e o efeito causado por altas temperaturas e pressão. Isso gera fragmentos metálicos de tamanhos variados (acima de alguns micrômetros) que podem não ser retidos nos filtros e coletores, causando danos potenciais quando transportado pelo óleo através do sistema (Belman,1986). Já no processo do tipo químico, a corrosão é o fenômeno dominante, produzindo não somente partículas metálicas como também espécies metalo-orgânicas solúveis (McElroy, 1998/ Varnes,1985).

A necessidade de manutenção preventiva de mecanismos e turbinas antes da ocorrência de danos irreversíveis pode ser feito pelos diagnósticos baseados em análise elementar de óleos lubrificantes. Além de trazer benefícios econômicos, esse tipo de diagnóstico salva vidas. O programa pioneiro baseado no monitoramento de metais em óleos lubrificantes foi o da Força Aérea dos Estados Unidos, que fez uso das técnicas espectroanalíticas atômicas.

1.1.4.

Determinação de Pb em querosene e em óleo lubrificante.

Pelos níveis de concentração de metais tipicamente encontrados em derivados de petróleo fica clara a necessidade de métodos analíticos sensíveis para a quantificação dessas espécies químicas nesse tipo de amostra. Mais ainda, a complexidade da matriz de derivados de petróleo (no caso, óleo e querosene), sua viscosidade e a alta carga orgânica impõem sérias dificuldades para a análise de elementos/traço. Nesses casos, métodos seletivos e procedimentos de preparação de amostras específicos são necessários para a minimização de potenciais interferências e determinação da concentração efetiva dos metais independentemente das formas nas quais estes estejam presentes na amostra.

A maioria dos métodos analíticos para a determinação de Pb em querosene e em óleo lubrificante descritos na literatura é baseada em técnicas espectrométricas tais como espectrometrias de absorção atômica (AAS), de fluorescência atômica (AFS), emissão atômica (principalmente ICP-OES) e espectrometria de massas utilizando plasma (ICP-MS). Recentemente, Aucélio *et al.* publicaram um trabalho de revisão sobre métodos espectrométricos atômicos para determinação de metais, incluindo Pb, em óleo lubrificante indicando os problemas práticos relacionados com a análise desse tipo de amostra e abordagens para viabilizar as determinações elementares em níveis traço (Aucélio, 2007). A maior preocupação nesses casos é o de transformar as amostras em formas compatíveis com os sistemas de medição, isto é, os atomizadores. A literatura indica várias alternativas, entre elas a queima e redissolução da amostras em ácido, diluição direta em solventes orgânicos, emulsificação e mais recentemente a microemulsificação do tipo o/w das amostras. Nesse último caso, as microemulsões (MEs) do tipo w/o foram preparadas (adição de pequena quantidade de ácido nítrico em solução de óleo lubrificante em xileno) apenas para permitir a homogeneização da amostra e isoformação de espécies, sendo impossível usar a mesma em determinação direta de metais por voltametria, por causa das suas características desfavoráveis (meio demasiadamente orgânico). A aplicação de métodos eletroanalíticos na determinação de Pb em óleos lubrificantes é feita de modo tradicional e por isso realizada após tedioso processo de digestão das amostras a fim de transformá-las em soluções aquosas (Munhoz, 2005/Munhoz, 2006).

No caso do querosene, a literatura reporta poucos artigos que envolvem a determinação de Pb. A principal abordagem é a queima de amostra seguida de redissolução em ácido mineral forte ou a extração líquido-líquido do Pb usando meio aquoso com agente complexante para Pb (Rosell, 1998) previamente à determinações por AAS ou AFS. Um artigo em especial, aponta a preparação do querosene na forma de ME utilizando propanol como co-solvente previamente à introdução no atomizador eletrotérmico de um espectrômetro de absorção atômica (Silva, 1986). A abordagem descrita nesse artigo foi usada como ponto de partida no presente trabalho na busca de MEs apropriadas para as análises voltamétricas.

1.2. Microemulsão (ME).

Quando dois líquidos imiscíveis são misturados sob regime de agitação constante, estes tendem a formar duas fases caracterizadas por gotículas de um dos componentes dispersos no seio do outro componente. Terminada a agitação, as gotículas, a princípio dispersas, tendem a coalescer com conseqüente separação dos líquidos. Pode-se dizer então que o tempo de vida desses sistemas é o tempo decorrido desde o momento em que os líquidos estão completamente homogeneizados até a separação total do sistema. (Oliveira,2004).

As MEs e as emulsões são definidas como dispersões líquidas de dois líquidos imiscíveis (por exemplo água e óleo), estabilizados por moléculas anfifílicas que são geralmente detergentes (surfactantes) e/ou moléculas de álcool ou amina (co-solventes) utilizadas para se atingir uma baixa tensão interfacial necessária para a formação desses sistemas estáveis. As MEs possuem características físicas distintas sendo transparentes, opticamente isotrópicas e termodinamicamente muito estáveis. (Libster,2006) Essas características vêm fazendo das MEs sistemas químicos interessantes do ponto de vista analítico, em especial na espectroanalítica. No caso das emulsões, o sistema formado possui estabilidade limitada resultando em separação dos componentes imiscíveis. Porém a homogeneidade desses sistemas pode eventualmente ser mantida por meios mecânicos (agitação dos componentes). As emulsões, na maioria das vezes também são opacas ou de transparência limitada e não necessariamente opticamente isotrópicas. Na Tabela 4 podemos ver as principais diferenças entre MEs e emulsões.

Tabela 4 - Principais diferenças entre microemulsões e emulsões

Emulsão	Microemulsão (ME)
Instáveis, com separação de fases	Termodinamicamente estáveis
Gotículas de tamanho relativamente grande (1-10 μ m)	Agregados pequenos (da ordem de poucas dezenas de nanômetros)
Sistemas relativamente estáveis	Sistemas altamente dinâmicos
Área interfacial moderadamente grande	Área interfacial bastante grande
Pouca quantidade de tensoativo é requerida para estabilização	Grande quantidade de tensoativo é necessária
Pequena curvatura da interface água-óleo	O filme interfacial pode estar altamente curvado

As MEs podem ser classificadas de três maneiras com base nas suas propriedades estruturais: água em óleo (w/o); bicontínuas; e óleo em água (o/w). Nas MEs do tipo (o/w), microgotas de óleo são estabilizadas por moléculas anfífilas e dispersas na fase contínua, nesse caso a água. As bicontínuas são aquela que tem quantidades similares de água e óleo. Já as do tipo (w/o) são caracterizadas por microgotas de água estabilizadas por uma camada de moléculas anfífilas e dispersas no meio contínuo, óleo como mostra a Figura 1.

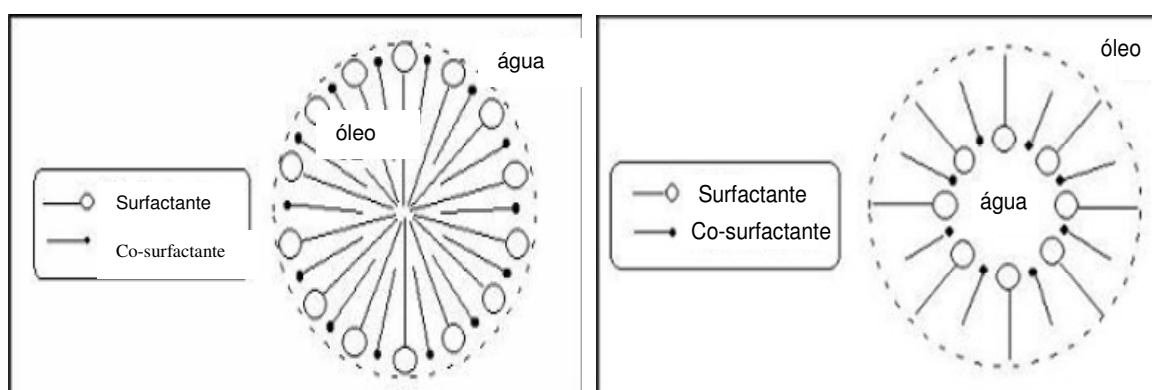


Figura 1- Estrutura das microemulsões.

Outro modo de classificação de MEs indica como sendo um sistema Winsor I (W I) aquele que consiste de ME o/w que está em equilíbrio com uma fase contendo excesso de óleo, enquanto um sistema Winsor II (W II) é aquele

cuja ME w/o está em equilíbrio em excesso de fase aquosa. Outras classificações Winsor existem para denominar outros tipos de MEs (por exemplo, as bicontínuas) (Capek,2004).

Os surfactantes ou co-solventes (agentes tensoativos) utilizados para promover a formação de MEs dispersam uma fase orgânica e uma fase aquosa imiscíveis. Eles devem exercer as seguintes funções: (i) reduzir as tensões interfaciais a níveis muito baixos; (ii) promover interações variadas na camada interfacial e (iii) melhorar a fluidez do filme interfacial. Esses agentes devem também apresentar alta estabilidade, baixa tensão interfacial, ter habilidade de estabilizar grandes quantidades de líquidos imiscíveis em uma única fase macroscopicamente homogênea e grande área interfacial. (Pcserver.iqm.unicamp.br/~wloh/cursos/qp832/aula_micro_alex.pdf) Acesso em 18/06/07).

Poucos trabalhos envolvendo aplicações voltamétricas de MEs foram reportados. Pode-se citar o de Andrade *et al.* que fez uso do que ele chamou de sistemas homogêneos ternários de solventes para a determinação de Mo em aço, no entanto, a única aplicação de microemulsões em amostras de derivados de petróleo (gasolina) foi o reportado por Cardoso *et al.*, que desenvolveu um método para determinação voltamétrica de Cu (II) e Pb(II) (Cardoso,2007).

1.3. Voltametria.

1.3.1. Conceitos básicos.

Métodos eletroanalíticos fazem uso das propriedades elétricas mensuráveis (corrente, potencial e carga) de um analito presente uma cela eletroquímica de trabalho. Estes métodos podem ser baseados na medição de corrente em uma cela eletroquímica em potencial fixo ou na medição de diferença de potencial de uma cela enquanto a corrente é fixada em um valor constante. Normalmente esse processo permite ao pesquisador o controle de somente uma das variáveis (o potencial da cela ou a corrente) (Skoog,2002). Os métodos eletroanalíticos oferecem vantagens tais como: (i) seletividade e especificidade das determinações resultantes da oxirredução das espécies analíticas de interesse em um potencial aplicado específico; (ii) seletividade decorrente dos processo de oxirredução do analito em eletrodo de trabalho feito

com material específico; (iii) grande sensibilidade e baixos limites de detecção resultante das técnicas de pré-concentração e modos de aquisição de sinal que proporcionam ambiente com baixo sinal de fundo, (iv) custo baixo se comparado com outros tipos de técnicas analíticas (Pacheco,2004).

A voltametria é uma técnica que consiste em aplicar sobre o eletrodo de trabalho uma diferença de potencial cuja taxa (velocidade de varredura) é pré-estabelecida pelo analista dentro dos limites permitidos pelo instrumento. A diferença de potencial aplicada ocasiona reações de oxidação e de redução nas espécies químicas presentes na solução, resultando em correntes elétricas que carregam informações qualitativas e quantitativas. Os resultados são representados em uma curva de corrente-potencial chamado de voltamograma. Os primeiros estudos do gênero foram feitos por Heyrovsky e Kuceras em 1922, utilizando um eletrodo gotejante de mercúrio como eletrodo de trabalho e, um eletrodo de calomelano saturado (como referência) sendo esta abordagem chamada de polarografia (Aleixo,2003).

O ajuste do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho permite ao analista algum controle sobre o processo, em especial, na seleção de qual espécie eletroativa vai reagir. A espécie eletroativa é aquela que pode ser oxidada ou reduzida em um eletrodo. Os eletrodos metálicos (metais sólidos, filmes metálicos ou gota de mercúrio) são facilmente polarizáveis, o que significa que os seus potenciais variam facilmente quando uma pequena corrente flui. Os eletrodos usados como referência, tal como o eletrodo de calomelano ou o eletrodo de Ag/AgCl, são considerados como sendo não-polarizáveis, pois seu potencial não varia, a menos que uma corrente significativa esteja fluindo. O ideal é realizar a medição do potencial de um eletrodo de trabalho polarizável em relação a um eletrodo de referência não-polarizável, ficando isso mais simples se um terceiro eletrodo, o contra-eletrodo ou eletrodo auxiliar, for introduzido no sistema. O contra-eletrodo é o parceiro do eletrodo de trabalho que suporta a passagem de corrente, que nesse arranjo de três eletrodos, flui entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. A corrente que flui através do eletrodo de referência é desprezível, de modo que o seu potencial não é afetado pela queda ôhmica, mantendo um potencial de referência constante. A queda ôhmica é a diferença de potencial elétrico necessária para superar a resistência elétrica (R) da solução na cela eletroquímica quando da passagem de corrente elétrica (I). A polarização de concentração e sobretensão (diferença de potencial necessária para superar a energia de ativação de uma reação num eletrodo) podem ocorrer tanto no eletrodo de trabalho como no contra-eletrodo.

O potencial aplicado no eletrodo de trabalho mergulhado em solução atua como força motriz para a reação eletroquímica, possibilitando às espécies químicas eletroativas presentes na cela de trabalho serem oxidadas ou reduzidas na superfície do eletrodo. No caso de potenciais mais positivos, a oxidação das espécies será favorecida. Já quando o potencial se torna mais negativo, o eletrodo se torna uma fonte de elétrons favorecendo a redução das espécies na interface solução- eletrodo. Por isso, quando se aplica uma taxa de variação de potencial (varredura de potencial) no sentido negativo usa-se a denominação de varredura catódica, enquanto que uma varredura de potencial no sentido positivo é a varredura anódica (Barek,2001). A corrente de interesse analítico na voltametria é a corrente faradaica, que surge devido ao processo redox do analito no eletrodo de trabalho. Uma outra corrente chamada de corrente capacitiva (ou corrente de armazenamento) interfere em cada medição analítica que é feita.

A corrente capacitiva tem origem no processo de transferência de elétrons do potenciostato para o eletrodo de trabalho, fazendo com que o potencial deste eletrodo fique mais negativo. Como consequência, os cátions presentes na solução se deslocam na direção do eletrodo enquanto que os ânions se afastam do eletrodo. Este fluxo de íons e elétrons do meio gera a corrente capacitiva que por sua vez não é proveniente de reações redox das espécies químicas de interesse. A corrente capacitiva é um ruído limitante da sensibilidade da detecção da corrente da espécie de interesse (corrente faradaica). A redução das superfícies ativas dos eletrodos (por exemplo em microeletrodos) promovem a redução desse ruído capacitivo.

Uma espécie química eletroativa pode chegar à superfície de um eletrodo de trabalho por três diferentes processos: (i) difusão através de um gradiente de concentração; (ii) convecção, que é o movimento no seio do líquido devido a um processo físico como a agitação; e (iii) migração, que é a atração ou repulsão de um íon provocada por uma superfície eletricamente carregada (Harris,2005). Em voltametria, as condições experimentais são ajustadas para que o transporte por migração e por convecção seja minimizado. No caso da migração, o uso de um grande excesso de eletrólito não reativo na solução de trabalho (eletrólito suporte) impede a formação de um campo elétrico devido a um gradiente de cargas. Já o transporte convectivo é minimizado ao se cessar o distúrbio mecânico da solução (agitação mecânica e borbulhamento de gás) antes de se aplicar o potencial de trabalho. Por tudo isso, o transporte de massa é feito basicamente por difusão.

Quando a superfície do eletrodo de trabalho, imerso na solução de eletrólito suporte, se encontra carregado (positiva ou negativamente) ela irá alterar a camada de solução imediatamente vizinha da superfície do eletrodo ([Plambeck,1982). Helmholtz descreveu que a distribuição de cargas ao longo do eletrodo de trabalho produz uma orientação das moléculas do solvente que encontram-se vizinhas ao eletrodo de maneira a formar uma contra camada elétrica com carga e densidade de carga igual à do eletrodo de trabalho, porém com sinal oposto para manter a neutralidade elétrica do sistema. Essa interface formada por duas lâminas de carga oposta é chamada de dupla camada elétrica, sendo que as moléculas do solvente na camada adjacente não possuem mobilidade, estando adsorvidas no eletrodo (plano interno de Helmholtz ou camada interna). Em outra camada mais externa, denominada de plano externo de Helmholtz ou de camada difusa, espécies eletroativas de interesse solvatados estão presentes, mas devido ao seu raio de hidratação, não conseguem atingir a superfície do eletrodo. A camada externa é mais larga que a camada interna e nessa última, as espécies químicas eletroativas solvatadas possuem certa mobilidade e sofrem atração do eletrodo por interações de longa distância. Na camada difusa a concentração de analito é proporcional à concentração de analito no seio da solução, propiciando um aspecto analítico quantitativo na medida de corrente gerada pela interação do analito com o eletrodo. A largura da camada externa depende da composição da solução e é limitada por convecção variando entre 0,3 a 0,5 mm num ambiente sem agitação mecânica. Mantendo-se a solução sob agitação, a largura dessa camada diminui significativamente variando os valores entre 0,01 a 0,001 mm. Existe além dessa camada externa, o seio da solução, onde as espécies químicas eletroativas não sofrem nenhum tipo de interação com o eletrodo.

A transferência de carga se dá normalmente quando o analito atinge a camada externa (difusa), mas em alguns casos, onde ocorre adsorção específica, o analito pode chegar até a camada interna (compacta) se adsorvendo ao eletrodo e substituindo moléculas do solvente (Bard,2001).

A corrente faradaica, i , proveniente do processo redox do analito na superfície do eletrodo é dada por:

$$i = zF (dn/dt) \quad (1)$$

Onde: z é um número inteiro de sinal e magnitude da carga iônica da espécie eletroativa; F é a constante de Faraday ($96.485 \text{ C mol}^{-1}$); dn/dt é a taxa de variação de mols da espécie eletroativa.

Considerando dn/dt como o produto entre o fluxo de espécies eletroativas (J) e a área da seção reta (A), tem-se que a corrente instantânea é:

$$i = zFAJ \quad (2)$$

Na voltametria com eletrodo estático, onde a área do eletrodo se mantém constante, tem-se que A é independente do tempo. As espécies ativas chegam ao eletrodo primariamente por difusão, pois outras formas de transporte de massa são propositalmente limitadas. Assim sendo, J é dependente do tempo e é descrito pela lei de Fick, que descreve J como o produto entre o coeficiente de difusão D , multiplicado pela variação de concentração na interface eletrodo-solução (onde a distância “ x ” entre a superfície do eletrodo e a solução é zero)

$$J = D \, dc^0/dx \quad (3)$$

Dessa maneira a corrente é limitada por difusão ou está sob controle difusional. Sendo as espécies envolvidas no processo são iônicas (fluxo envolvendo transferência de carga) e a corrente pode ser expressa por:

$$i = zFA D(dc^0/dx) \quad (4)$$

Se no fluxo de espécies para o eletrodo não está envolvida transferência de carga (transferência de cátions ou ânions), mas envolve adsorção, tem-se um processo heterogêneo, cineticamente controlado. A adsorção é um processo heterogêneo e o fluxo de espécies eletroativas pode ser descrito como uma etapa cinética de primeira ordem Equação 5. Nesse caso tem-se também uma relação onde a corrente é proporcional à concentração da espécie de interesse.

$$i = zFAK_h C^0 \quad (5)$$

Onde: K_h é uma constante de velocidade heterogênea e C^0 é a concentração superficial na superfície do eletrodo em um dado instante.

Existe um gradiente de concentração aproximadamente constante na camada externa onde dc^0/dx é igual à diferença entre a concentração de analito

na dupla camada e a concentração no seio da solução ($c - c^0$) dividido por dx que equivale à largura da camada difusa (δ) como mostrado na Equação 6.

$$dc^0/dx = (c - c^0)/\delta \quad (6)$$

Substituindo a Equação 6 na Equação 4, tem-se:

$$i = zFAD(c - c^0)/\delta \quad (7)$$

O material que chega à superfície do eletrodo quando a corrente é limitada por difusão é imediatamente reduzido ou oxidado e mantém sua concentração, c^0 , nula. No caso do processo anódico Equação 8, tem-se:

$$i = -zFAD_{ox} c_{ox}/\delta \quad (8)$$

Desde que δ é limitado por convecção, pode ser considerada constante, e no processo catódico é representado na Equação 9:

$$i = zFAD_{red} c_{red}/\delta \quad (9)$$

Pela equação de Nerst Equação 10, o potencial do eletrodo (E) pode ser usado para estabelecer a concentração da espécie eletroativa na superfície do eletrodo para sistemas controlados pelas leis da termodinâmica.

$$E = E^0 + 2,3RT/nF \times \log (C_{ox}/C_{red}) \quad (10)$$

Onde: E^0 é o potencial padrão da reação; R é a constante dos gases ($4,18J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$); T é a temperatura absoluta; n é o número de mol de elétrons transferidos na reação; C_{ox} e C_{red} são as concentrações superficiais das espécies oxidada e reduzida respectivamente.

No processo redox, a corrente resultante é faradaica (a reação de n mols de substância envolve a transferência de $n \times 96.485 \text{ C mol}^{-1}$), e esta reação não é homogênea em toda a solução, pois todo esse processo acontece na interface entre a solução e o eletrodo de trabalho. Então a corrente depende de dois fatores, o primeiro é a velocidade na qual as espécies se movem do seio da solução para a superfície do eletrodo (transporte de massa) e no segundo a velocidade na qual os elétrons são transferidos do eletrodo para a espécie em

solução e vice-versa (transferência de carga). Como a concentração das espécies ativas é proporcional à corrente, tem-se:

$$E = E^0 + 2,3RT/nF \times \log [(-i_{ox}\delta/zFAD_{ox}) i_{Red}\delta/zFAD_{Red})] \quad (11)$$

Como D_{ox} é aproximadamente igual a D_{Red} , tem-se a Equação 12 que é uma relação entre o potencial aplicado e a corrente de difusão ou faradaica que por sua vez pode ser relacionada com a concentração das espécies de interesse.

$$E = E^0 + 2,3RT/nF \times \log (-i_{ox}/i_{Red}) \quad (12)$$

Os vários tipos de voltametria são determinados pela forma na qual o potencial é aplicado em função do tempo, e por conseqüência, pela forma como o sinal analítico (corrente) é adquirido. O modo de aquisição repercute na sensibilidade do método devido principalmente à magnitude da corrente capacitiva observada para cada caso e repercute também na seletividade devido ao formato do voltamograma e à largura dos pulsos de respostas medidos. Os métodos voltamétricos variam também de acordo com as etapas utilizadas antes ou durante a medição do sinal, tais como a pré-concentração de analito (proveniente da capacidade do analito em reagir ou adsorver com o material do eletrodo de trabalho) ou a direção ou inversão da direção da varredura de potencial. O tipo e a qualidade de informação quantitativa/qualitativa que se quer obter a respeito do analito ou do processo que envolve a interação entre o analito e o eletrodo de trabalho depende da escolha da técnica voltamétrica a ser utilizada (Pacheco,2004).

1.4. Voltametria de onda quadrada.

A voltametria de onda quadrada (“SWV – square wave voltammetry”) é uma técnica voltamétrica de pulso onde a forma do pico de corrente resultante é proveniente da sobreposição de pulsos de potencial de altura a (amplitude de pulsos), a uma escada de potenciais de largura ΔE_s (incremento de varredura de potenciais) e duração $2t$ (período τ). No final dos pulsos diretos e reversos as medições de corrente são feitas e o sinal obtido, após derivação, é dado como

intensidade da corrente resultante, apresentando excelente sensibilidade e alta rejeição de correntes capacitivas. O pico voltamétrico resultante apresenta posição, largura e altura características do tipo sistema redox avaliado. A Figura 2 apresenta a forma de aplicação do potencial da SWV (Souza,2004).

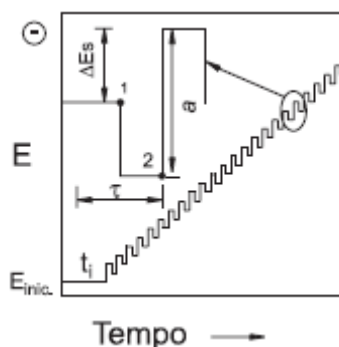


Figura 2 - Forma de aplicação do potencial na voltametria de onda quadrada (adaptado de Souza,2004)

As curvas de corrente-potencial apresentam perfil bem definido e são geralmente simétricos, isto porque as correntes são medidas somente no final de cada semi-período e as variações na altura e na largura do pulso de potencial são sempre constantes para um determinado intervalo de potencial (Souza,2003).

A SWV é uma das técnicas de pulso mais rápidas e sensíveis e os limites de detecção obtidos são, em geral melhores que os obtidos com a varredura de pulso diferencial, principalmente para sistemas reversíveis.

Uma vantagem da SWV em relação às outras técnicas voltamétricas é que sua teoria e os modelos matemáticos utilizados nos critérios de diagnóstico de tipos de processos redox foram desenvolvidos levando-se em conta também, as espécies eletroativas adsorvidas na superfície eletródica e para reações redox completamente irreversíveis podendo ser utilizada no estudo analítico e na obtenção de dados relacionados à cinética e mecanismo de reações químicas, sob as mais variadas condições (Lovric,1987). Esses critérios são muito importantes, principalmente na análise de compostos orgânicos, onde os processos de adsorção provocam um efeito complexo nas respostas voltamétricas.

Na Figura 3 são apresentados voltamogramas SWV teóricos associados a: (1) um sistema reversível e (2) um sistema irreversível, com a separação observada das correntes direta, inversa e resultante.

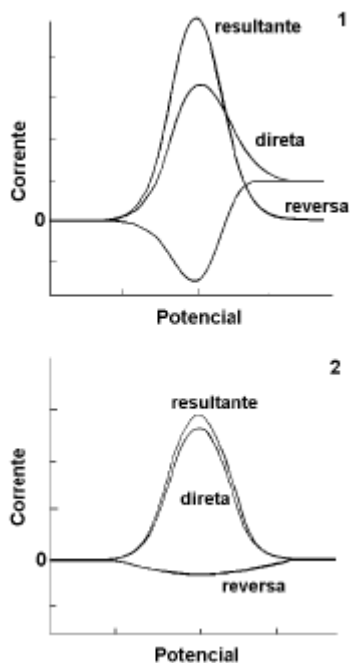


Figura 3 - Voltamogramas esquemáticos de onda quadrada onde (1) representa um processo redox de um sistema reversível e (2) de um sistema irreversível (adaptado de Souza,2003).

Se uma reação redox ocorre a partir de um reagente dissolvido, a corrente faradaica decresce muito mais lentamente que a corrente capacitiva, podendo ser separadas se a medição for realizada ao final de cada pulso. Por outro lado, ocorrendo uma reação redox a partir de um reagente adsorvido, a relação corrente-faradaica-tempo depende do grau de reversibilidade da reação e também do potencial do eletrodo de trabalho (Lovric,1988). A magnitude, perfil e posição dos picos redox dependem do valor do coeficiente de transferência eletrônica da espécie eletroativa e do grau de reversibilidade, sendo que o caráter da reação redox pode causar um aumento ou diminuição significativa na resposta obtida (Nuwer,1991).

A velocidade efetiva para uma análise por SWV é dada em função do incremento de varredura de potencial e a frequência de aplicação dos pulsos de potencial ($f\Delta E_s$). Com isso pode-se obter tempos experimentais muito curtos utilizando-se frequências moderadas, possibilitando que os dados obtidos possam oferecer informações sobre a cinética do processo eletródico.

1.5.

Voltametria de redissolução e voltametria adsortiva de redissolução.

Na voltametria de redissolução o analito é depositado na superfície ativa do eletrodo de trabalho em decorrência da aplicação de uma diferença de potencial (potencial de deposição) geralmente a partir de uma solução sob agitação. Após um determinado período, o processo eletrolítico e o transporte por convecção são interrompidos e o analito que foi pré-concentrado é redissolvido na solução pela aplicação de outro valor de diferença de potencial. Esse processo gera uma corrente faradaica cuja magnitude, idealmente, tende a ser proporcional à quantidade de analito pré-concentrado.

Nos métodos de redissolução anódicos, o eletrodo de trabalho comporta-se como catodo durante a etapa de deposição e como anodo durante a etapa da redissolução, quando o analito é oxidado de volta à sua forma original. Já no método de redissolução catódico, o eletrodo de trabalho comporta-se como um cátodo durante a retirada do analito. A etapa de deposição equivale a uma pré-concentração eletroquímica do analito, proporcionando aos métodos de redissolução o alcance limites de detecção muito mais baixos (Skoog,2002). No caso de íons metálicos em solução, utiliza-se a voltametria de redissolução anódica (ASV) (Panigati,2002).

Quando este processo ocorre em eletrodo de gota pendente de mercúrio, a reação que ocorre entre o analito (A) e o eletrodo é a seguinte:



Durante a varredura anódica dos metais amalgamados, estes são re-oxidados, sendo re-dissolvidos ao eletrodo para a solução, respeitando os seus potenciais padrões. A corrente de pico obtida depende de vários parâmetros das etapas de deposição e redissolução, bem como das características do analito e da geometria do eletrodo.

No caso da utilização de eletrodos de filmes metálicos formados sob a superfície de um substrato, é comum que ocorra perda de linearidade da resposta analítica em concentrações relativamente mais baixas que o observado em eletrodo de gota de mercúrio. Isso é decorrente da saturação do eletrodo.

1.6.

Eletrodo de filme de bismuto (BiFE).

A voltametria de redissolução anódica é uma das melhores técnicas para a determinação de metais-traço, principalmente por causa da possibilidade de pré-concentração de analito no eletrodo de trabalho. Tradicionalmente os eletrodos à base de mercúrio (filme e gota pendente) são os mais adequados para tal fim. No entanto, esforços têm sido feitos no sentido de substituir o mercúrio por um material que seja menos nocivo ao meio ambiente. Uma das alternativas mais interessantes é o eletrodo de filme de bismuto (BiFE) por causa da baixa toxicidade do Bi, da alta capacidade de pré-concentração e janela de operação similar ao do mercúrio (Wang,2000).

O BiFE consiste de um filme de bismuto fino depositado em um substrato adequado. A utilidade do bismuto como um eletrodo é baseado na sua capacidade para formar ligas com metais pesados. Diferentes materiais têm sido usados como substrato para BiFE, sendo o mais usado o carbono vítreo cuja função é fornecer sítios para a formação do filme. O carbono vítreo possui alta condutividade elétrica, boa estabilidade mecânica, baixo custo e disponibilidade além de baixa corrente de fundo (Demetriades,2004).

O BiFE vem sendo introduzido para voltametria de redissolução anódica para metais, porém também têm sido reportado o uso de BiFE em detecção eletroquímica catódica direta. A renovação do filme de bismuto é simples e rápida existindo a possibilidade para modificação do filme (Hutton,2001). Uma outra vantagem do BiFE sobre os eletrodos a base de mercúrio é que em muitos casos, a purga da solução não é necessária.

O filme de bismuto pode ser preparado pelo método *in situ* e *ex situ*. No processo *in situ* o Bi é adicionado à cela de trabalho e formado como a primeira etapa do processo de determinação. Durante a formação do filme, em geral, o analito de interesse é pré-concentrado. A concentração de Bi a ser utilizada deve ser otimizada pois existe uma relação entre esta e o sinal analítico dos analitos que serão determinados. No processo *ex situ*, o filme é formado separadamente em outra cela para que depois, o BiFE seja usado em uma cela de trabalho contendo o analito. Essa abordagem é mais usada quando o pH da solução de analito é básico (Economou,2005).

O BiFE tem sido aplicado na determinação direta de Pb, Cd, Tl, In, Zn e mais recentemente Cu (usando Ga para evitar interferência do Bi). Outros metais (V, Sn, Fe, As) são determinados pela abordagem adsortiva da voltametria após

complexação com ligantes orgânicos apropriados. Na Tabela 5 encontram-se os trabalhos publicados que envolvem o uso do BiFE em voltametria nos anos de 2006 e 2007.

Tabela 5 - Alguns trabalhos publicados a partir do ano de 2006 que fazem uso do BiFE.

Utilização	Referência
Análise de traços de níquel	Legeai S., <i>et al</i> , 2006
Determinação de estanho	Emily A., <i>et al</i> , 2006
Medição de traços de vanádio	Wang J., <i>et al</i> , 2006
Determinação de traços de alumínio	Kefala G., <i>et al.</i> , 2006
Deteção de metalotionina de Zn e de Cd	Yang M. <i>et al</i> , 2006
Determinação de traço de metais Cd, Pb e Zn.	Kefala G., <i>et al.</i> , 2006.
Utilização de gálio para permitir a determinação de cobre	Prior C., <i>et al.</i> , 2007.
Sensor para determinação de tálio	Jorge, E. O., <i>et al</i> , 2007
Determinação de metais pesados em vegetais em pb, Cd e Zn.	He Xu, <i>et al</i> , 2007
Determinação de arsênio (III)	Jiajie, L., <i>et al</i> , 2007
Determinação de ferro em amostras de água	Segura, R., <i>et al</i> , 2007
Determinação de α -glucosidade baseado em BiFE	Timur, S., <i>et al.</i> , 2007
Determinação de traço de metais Pb, Cd, Ni e Co.	Economou, A., <i>et al.</i> , 2007

1.7. Objetivos.

1.7.1. Objetivo geral.

O objetivo deste trabalho foi o de desenvolver metodologia analítica para determinação de Pb(II) em óleo lubrificante e em querosene utilizando a voltametria de redissolução anódica com o eletrodo de bismuto (BiFE) diretamente imerso nas amostras preparadas na forma de ME. Esta nova

abordagem é proposta como alternativa aos procedimentos tradicionais aplicados na voltametria para determinação de chumbo e também alternativa aos métodos espectroanalíticos para a determinação de chumbo em derivados de petróleo. O método propõe a simplificação do processo de preparação de amostras de derivados de petróleo com o uso de ME especialmente otimizada para a aplicação da técnica voltamétrica. Adicionalmente pretendeu-se fazer um estudo crítico de validação, incluindo a avaliação das fontes de incerteza de medição do método.

1.7.2.

Objetivos específicos.

- Otimizar a composição de uma ME para querosene e para óleo lubrificante de modo a permitir medições de correntes faradaicas de redissolução do chumbo;
- Verificar a eficiência do ácido nítrico como fonte de eletrólitos para o meio microemulsionado e para a isoformação de espécies químicas de chumbo;
- Otimização dos parâmetros instrumentais para maximização de sinal analítico de Pb nas MEs de querosene e de óleo lubrificante usando voltametria de redissolução anódica com modo de varredura de onda quadrada;
- Aplicação do eletrodo de filme de bismuto (BiFE) e comparação de desempenho deste com o eletrodo mais tradicional de gota pendente de mercúrio (HMDE);
- Obtenção dos parâmetros analíticos de mérito característicos do processo de *in house validation*.
- Classificação, quantificação e avaliação das fontes de incerteza de medição voltamétrica na metodologia para determinação de chumbo em querosene usando como referência o Guia para Expressão da Incerteza de Medição.
- Aplicação da metodologia desenvolvida para determinação de chumbo em material de referência certificado e em amostras fortificadas usando comparação de resultados com os obtidos por um método de referência (espectrometria de absorção atômica).

- Avaliação dos parâmetros necessários para validação de metodologia analítica (de métodos químicos) (INMETRO).