

2

Materiais e métodos.

2.1.

Reagentes.

A água utilizada foi ultrapurificada (resistividade abaixo de $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) em um Ultra Purificador de água Master System 1000 – GEHAKA (São Paulo, Brasil). Os reagentes utilizados foram: 1-propanol, ácido nítrico, ácido clorídrico, xileno e 1-butanol, todos da Merck (Darmstadt, Alemanha). Soluções padrões inorgânicas (ambos de 1000 mg L^{-1}) de Pb e de Bi também foram adquiridos da Merck. O padrão metalo-orgânico de Pb ($0,1000 \text{ mol L}^{-1}$) foi o CH-9101 fornecido pela Herisau, Suíça. O material de referência de óleo lubrificante foi o NIST 1085a (Trace metals in used lubricating oil) adquiridos do National Institute of Standards (Maryland, EUA). Querosene de aviação foi gentilmente cedido pelo centro de Pesquisas da Petrobrás (Rio de Janeiro, Brasil).

2.2.

Instrumentação.

2.2.1.

Analizador polarográfico.

O método foi desenvolvido em um potenciostato/galvanostato BASi Epsilon EC Epsilon (Figura 4^a), acoplado a um módulo BASi CGME (Figura 4b) ambos da Bio Analytical System Inc (Indiana, EUA). O instrumento é interfaceado a um microcomputador pessoal. Os eletrodos de trabalho foram o de carbono vítreo (GCE) ou um de gota pendente de mercúrio (HMDE) modelo MF 2090 de $150 \mu\text{m}$. Um eletrodo de Ag/AgCl ($3 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$) e um fio de platina foram usados respectivamente como eletrodo de referência e eletrodo auxiliar. O esquema de montagem dos eletrodos na cela de trabalho é mostrado na Figura 5. As celas de trabalho foram copos de borosilicato que comportam 15 mL de volume de solução.

O analisador polarográfico consiste de dois circuitos: um que aplica o potencial à cela eletroquímica (mais exatamente, entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência) e um que monitora a corrente na cela (entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar) (Wang,1985/Strobel,1973). Esse esquema produz um controle de potencial do eletrodo de trabalho, minimizando os erros e flutuações da resistência da cela. (Cardoso, 2003). Na cela, os eletrodos são conectados a um amplificador operacional (Figura 6), pertencente ao circuito eletrônico do instrumento. O amplificador operacional atua quando é aplicada uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, fazendo com que a resistência do eletrodo de referência aumente e a do eletrodo auxiliar diminua. Assim, a corrente passará entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar, evitando que ocorram distúrbios (como eletrólise, por exemplo) no eletrodo de referência. Com este recurso, o eletrodo de referência realizará o seu papel, que é o de manter o seu potencial constante durante as medidas.

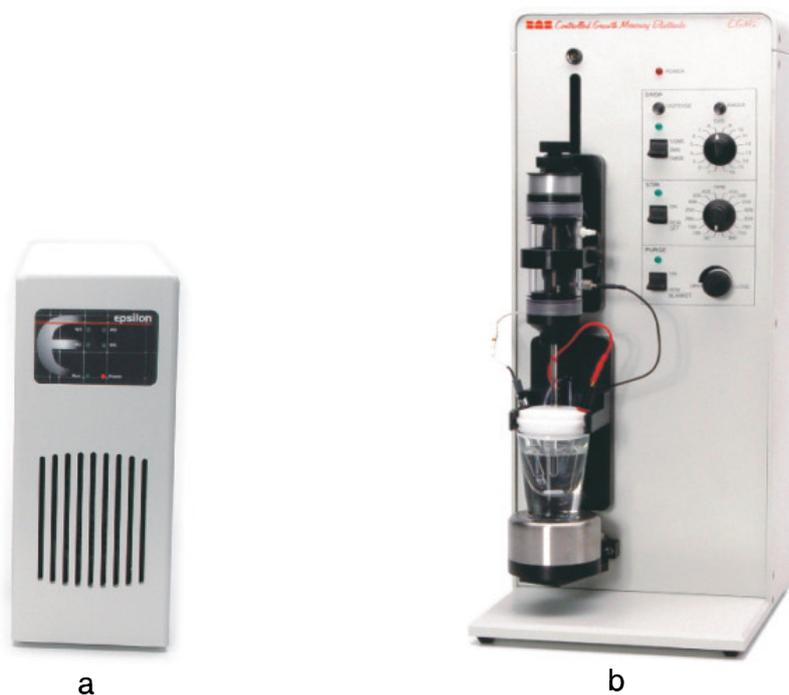


Figura 4- a) Potenciostato/galvanostato BASi Epsilon EC Epsilon; b) Torre da BAS CGME mostrando o eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE) e a cela de borosilicato montada com o eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência e eletrodo auxiliar (Fonte www.bioanalytical.com).

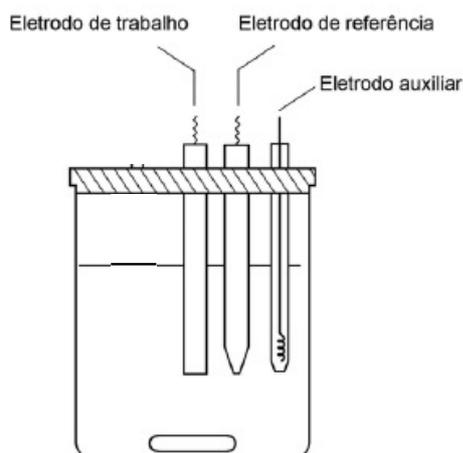


Figura 5 - Representação esquemática da cela de trabalho com três eletrodos (adaptado Aleixo, L. M.).

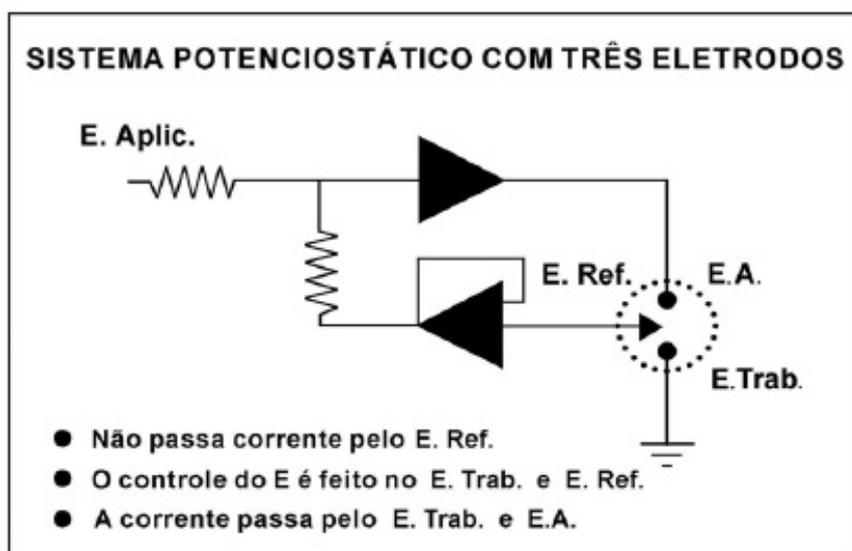


Figura 6 - Esquema do circuito do operador operacional do potenciostato/galvanostato de três eletrodos (adaptado de Aleixo, L. M.).

2.2.2. Equipamentos auxiliares.

Um agitador do tipo vórtex (Phoenix, São Paulo, Brasil) foi usado para agitação durante a preparação das MEs. Um banho ultra-sônico, modelo USB 124 da CTA do Brasil (São Paulo, Brasil), foi utilizado para auxiliar na homogeneização das MEs ao final do preparo. Duas micropipetas automáticas reguláveis foram utilizadas. A primeira regulável entre 100 e 1000 μL foi usada

na preparação das MEs e a segunda, regulável entre 10 e 100 μL (certificado de calibração em anexo) foi usada para adição de padrões na cela eletroanalítica. Um espectrômetro de absorção atômica, modelo 1100 (Perkin Elmer, Connecticut, EUA) foi usado. O sistema de atomização foi o eletrotérmico com forno de grafite pirolítica munido de plataforma. Chumbo foi determinado usando a linha espectral 283,3 nm proveniente de uma lâmpada de cátodo oco (Perkin-Elmer) e banda espectral de passagem de 0,1 nm. A adição de amostra branco e analito (20 μL) foi feita por meio de um amostrador automático modelo AS 72 (Perkin Elmer). O programa de temperatura utilizado consistiu de quatro etapas caracterizadas pelos valores rampa (s)/temperatura ($^{\circ}\text{C}$)/tempo de espera (s) e indicado a seguir: secagem 1 (90/1/20), secagem 2 (120/20/20) pirólise (800/10/20), resfriamento (20/1/5), atomização (2000/0/6) e limpeza (2600/1/3) .

2.3. Procedimentos.

2.3.1. Lavagem do material.

Todo o material (vidraria, celas, barras magnéticas) foi previamente enxaguado com água destilada, sendo então imerso em solução de ácido nítrico 10% por um período mínimo de 24 horas. Em seguida, esse material foi lavado com água destilada e com água ultrapurificada. O material limpo foi mantido em recipientes hermeticamente fechados até serem utilizados.

A limpeza do eletrodo de referência foi feita separando a membrana do tubo que contém solução de KCl saturado. A membrana porosa foi imersa em solução de HNO_3 10% por 24 h e o tubo foi lavado com a mesma solução de HNO_3 , seguido de uma lavagem com água ultrapurificada. O eletrodo era novamente montado com substituição da solução de KCl saturado. A limpeza do eletrodo de trabalho de GCE foi realizada de duas maneiras diferentes. Primeiro, quando era detectada grande contaminação com Pb, o mesmo era polido com uma pasta de alumina e lavado com água ultrapurificada. Ao final de cada dia de trabalho, o eletrodo era mergulhado na cela voltamétrica contendo HCl 0,1 mol L^{-1} potencial de +100 mV aplicado por 240 s. O processo era repetido até que a linha base do voltamograma fosse a característica de um sistema limpo.

2.3.2. Preparação de amostras e padrões.

Os padrões de chumbo, nas formas inorgânica e metallo-orgânica, foram usados no enriquecimento das amostras ou para a adição nas celas eletroanalíticas durante a construção das curvas de adição de analito. As MEs foram preparadas em tubo descartável de polietileno de 15 mL. O volume final das MEs foi 10 mL. Para a ME de querosene, a composição foi 77/13/10% v/v/v onde primeiro colocou-se 1 mL de querosene seguido da adição de 0,8 mL de água. Levou-se o tubo para o vórtex onde agitou-se a mistura vigorosamente durante 2 min. Adicionou-se, logo em seguida, 2,7 mL de 1-propanol seguido de 2 min de agitação. Em seguida adicionou-se 0,5 mL de ácido nítrico concentrado levando-se para agitação por mais 2 min. Logo após foi colocado 5,0 mL de 1-propanol e levado para o vórtex para agitação durante 2 min. Nesse ponto a ME já estava formada mantendo-se límpida e homogênea. Uma homogeneização final foi feita em banho ultra-sônico (5 min) para garantir completa mistura dos componentes.

No preparo da ME de óleo lubrificante (10 mL) a composição foi 80/10/10% v/v/v. O primeiro passo foi pesar 0,2 g de óleo no tubo de polipropileno seguida da adição de 5 mL de xileno. Essa mistura foi agitada no vórtex por 30 s somente para garantir a diluição de todo o óleo. A seguir, uma alíquota de 1 mL foi retirada e colocada em outro tubo de polipropileno. Adicionou-se 0,5 mL de água, levando a mistura para agitação no vórtex (2 min). Em seguida adicionou-se 3,0 mL de butanol e agitou-se por mais 2 min. Um volume de 5 mL de ácido nítrico concentrado foi então adicionado e a mistura agitada por 2 min. Finalmente, colocou-se 5,0 mL de butanol e agitou-se (2 min) para a formação de uma ME de coloração amarelada, porém límpida e estável por mais de 48h. Finalmente, a agitação em banho ultra-sônico (5 min) foi feita para garantir a completa mistura de seus componentes. Na fase de otimização, as MEs foram fortificadas com padrão inorgânico de Pb (II). Em alguns experimentos, as amostras de querosene também foram enriquecidas com padrão metallo-orgânico.

2.3.3. Procedimentos para a medida eletroquímica.

Todas as varreduras foram feitas no modo de onda quadrada sendo a purga do sistema com gás nitrogênio desnecessária. Para as medições voltamétricas com o HMDE, potencial de -1200 mV foi aplicado (durante 240 s usando regime de agitação constante da microemulsão) com o objetivo de acumular Pb na gota de mercúrio. Em seguida, a agitação do sistema era desligada e após 10 s (tempo de equilíbrio), a varredura no sentido catódico era realizada até o final do pulso de Pb (II), em torno de -300 mV. O sinal do Pb (II) foi medido pela integração da área do pulso (que tinha potencial de pico em torno de -400 mV). Para se realizar novo processo de medição, a gota de mercúrio de tamanho 12 (300 ms de tempo de energização do solenóide) era automaticamente trocada e o processo repetido. No caso do eletrodo de trabalho do tipo BiFE, a adição prévia de 40 μL de solução 1000 $\mu\text{g g}^{-1}$ de Bi(III) foi realizada antes e somente antes da primeira varredura da amostra microemulsionada. Em seguida, um potencial de -1200 mV foi aplicado durante 240 s, usando regime de agitação constante da microemulsão, para se fazer a formação do filme de bismuto na superfície do GCE e a simultânea acumulação de Pb. A agitação do sistema era então desligada e após 10 s, a varredura no sentido catódico era realizada até o final do pulso de Pb (II) em torno de -300 mV. Nesse caso, o sinal do Pb (II) também foi feito pela integração da área do pulso que tinha potencial de pico em torno de -400 mV. Para o BiFE, uma limpeza foi necessária antes da realização da nova varredura. Isto foi feito por meio da aplicação de um potencial a -300 mV durante 240 s para limpeza do Pb seguida de uma aplicação de potencial a +100 mV durante 240 s para remoção do filme de bismuto.

As determinações voltamétricas foram realizadas por curvas de calibração construídas por procedimento de adição de analito. Para tal, adição de volumes crescentes de Pb (II) foram realizadas. Para a medição de sinal de Pb (II), pelo menos três medições foram realizadas. As determinações por espectrometria de absorção atômica foram feitas pela adição direta de ME no forno de grafite e a quantificação realizada usando curva analítica preparada em soluções aquosas com padrão inorgânico de Pb (II). As medições foram feitas em triplicata.