

Determinação de Pb²⁺ e Cu²⁺ em microemulsão de gasolina por voltametria de onda quadrada e eletrodo de filme de bismuto.

Carlos E. Cardoso^{1,2*} (PG), Wagner F. Pacheco¹ (PG), Rangel Sarubi² (IC), Márcio L. N. Ribeiro² (IC), Pércio A. M. Farias¹ (PQ) e Ricardo Q. Aucélio¹ (PQ)

¹ Depto de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ), Rio de Janeiro, RJ 22453-900.

² Centro de Ciências Exatas, Tecnológicas e da Natureza, Universidade Severino Sombra (USS), Vassouras, RJ 27700-000.

* E-mail: cardoso@uss.br

Palavras Chave: Voltametria de Onda Quadrada, Eletrodo de Filme de Bismuto, Metais em gasolina.

Introdução

Existe uma crescente demanda pelo desenvolvimento de metodologias analíticas para a determinação de elementos traço em amostras de derivados de petróleo¹, já que certas espécies metálicas catalisam reações oxidativas, reduzem a estabilidade térmica dos combustíveis e provocam a formação de gomas². Assim, este trabalho teve como objetivo desenvolver e avaliar o desempenho de uma metodologia baseada na voltametria de onda quadrada (SWV) utilizando eletrodo de filme de bismuto (BiFE), depositado em carbono vítreo, para a determinação simultânea de chumbo (Pb²⁺) e cobre (Cu²⁺) em amostras de gasolina. Como o uso de amostra orgânica microemulsionada ainda não foi explorado em voltametria, este trabalho propôs a avaliação do uso de microemulsões (ME's) sem detergente como solução eletroanalítica de trabalho, de maneira a permitir o uso de uma maior quantidade da amostra e evitar os procedimentos de extração do analito para o meio aquoso. Uma cuidadosa otimização da composição da ME foi feita no sentido de se obter estabilidade superior a 24h, intenso sinal analítico e baixo sinal de fundo. Parâmetros experimentais e instrumentais foram otimizados, visando maior sensibilidade na determinação dos analitos de interesse no BiFE.

Resultados e Discussão

O método foi desenvolvido em um analisador polarográfico EG&G Princeton Applied Research, PAR-384B acoplado a um eletrodo de carbono vítreo (GCE). Celas de vidro de borossilicato de 10 mL foram empregadas e os voltamogramas obtidos foram registrados em um registrador digital da PAR-RE0093. A amostra foi introduzida na cela eletroanalítica na forma de ME (gasolina:propanol:água, 25:60:15 v/v/v). Ácido nítrico concentrado foi utilizado como componente da fase aquosa para promover a conversão das espécies metalo-orgânicas de Pb e Cu nos respectivos íons. A eficácia desta conversão foi avaliada pela comparação de sinais analíticos produzidos pela adição de sulfonato de chumbo (Conostan[®]) na ME, o qual

forneceu resultados comparáveis ao padrão inorgânico do analito. Bi³⁺ foi adicionado à cela ($6 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) e o filme formado *in situ* através da aplicação de -1200 mV durante 240s. Uma varredura anódica no modo SWV permitiu a medição da corrente em -470 mV para o Pb²⁺ e +104 mV para o Cu²⁺ no BiFE. Os parâmetros instrumentais frequência (f), amplitude de pulso (H) e velocidade de varredura (s) foram otimizados e, após um planejamento fatorial 2³, verificou-se que f e H possuem efeito aditivo na intensidade de corrente medida, obtendo-se melhores resultados com 120 Hz e 150 mV, enquanto o sistema independe da velocidade de varredura aplicada. Para 240 s de deposição, os limites de detecção (3s/m) foram $9 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ para o Cu e $8 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ para o Pb e os limites de quantificação (10s/m) foram $3 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ para o Cu e $2,5 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ para o Pb. A repetitividade foi de 8 % (10 determinações). A metodologia foi testada em ME's preparadas com gasolina comercial do tipo C e enriquecidas com os analitos de interesse. A estratégia de quantificação usando adição de analito permitiu recuperações de $120 \pm 18 \%$ para o Cu e $110 \pm 12 \%$ para o Pb.

Conclusões

Um método voltamétrico para determinação simultânea de Pb²⁺ e Cu²⁺ em gasolina foi desenvolvido. A otimização das ME's permitiu que medições eletroanalíticas fossem feitas diretamente em um meio com alta carga de matéria orgânica. Após as otimizações experimentais e instrumentais, a metodologia foi testada em gasolina comercial do tipo C enriquecida com os analitos. Os parâmetros de mérito foram compatíveis com os objetivos do trabalho.

Agradecimentos

CNPQ, USS.

¹ A.W. Varnes; Spectroscopy, 1, 1995, 28-33.

² V. Sychra, I. Lang, G. Sebor; Program Anal. At. Spectrosc., 1981, 4, 341-426.