

ABSTRACT

Voltammetric studies of Pb^{+2} in the presence of ligands such as humic acid, fulvic acid and tannic acid as well as chloride ion were undertaken in the search of a possible model for the behaviour of Pb^{+2} ion in sea and estuarine water systems. The results obtained indicate that Pb^{+2} is linked to labile ligands, so according to the model of Florence⁽¹⁾, and this can mean that there is a possible disponibility to the biota of the lead species.

I. INTRODUÇÃO

I.1. Aspectos Gerais

Os ions Pb^{+2} , bem como outros metais presentes nos ambientes aquáticos naturais podem provocar profundas alterações na biota⁽¹⁾. Os níveis desses metais, bem como a forma química na qual se encontram são de significativa importância para se obter informações sobre acúmulo, transporte, etc. Nesse sentido, a voltametria de redissolução anódica é adequada⁽¹⁾ ao estudo dos metais pesados em águas.

I.2. Discriminação entre o Metal Lábil e Inerte

A determinação do metal lábil (i.e. reativo), envolve a medida da concentração do metal numa amostra de água, que pode ser reduzido eletroquimicamente e depositado num eletrodo de mercúrio, numa solução em agitação⁽¹⁻³⁾.

O metal lábil é expresso normalmente como uma porcentagem do metal total dissolvido. Esta fração é constituída do ion do metal livre, e o metal que, complexado, pode sofrer dissociação na superfície do eletrodo de mercúrio. A diferença entre o metal total e o metal lábil = metal inerte. As considerações teóricas a respeito dos processos de eletrodo das espécies lábeis e inertes têm sido abordadas na literatura⁽¹⁻³⁾.

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1. Instrumentação

Foram realizadas determinações voltamétricas e polarográficas num equipamento Metrohm (polarógrafo E-506 com célula conjugada VA-663). A técnica voltamétrica utilizada foi a voltametria de redissolução anódica com pulso diferencial (stripping), com eletrodo de gota pendente de mercúrio, auxiliar Pt e referência Ag/AgCl.

As condições de trabalho foram:

	"Stripping"	Polarografia
Tempo de Botejamento (s)	---	1
Potencial de Pré-eletrólise	-0,8 V	---
Razão de Varredura (mV/s)	4,0	8,0
Amplitude de Pulsos (mV)	50	50
Tempo de Pré-eletrólise (s)	180	---

As determinações por voltametria cíclica foram realizadas em equipamento PAR-175, com eletrodo de carbono vítreo e referência Ag/AgCl. As varreduras de estudo escolhidas foram: 20, 50 e 100 mV/s, nos intervalos de (0,0)-(-1,0) V (sentido catódico) e (-1,0)-(0,0) V (sentido anódico).

II.2. Soluções

Estudos foram efetuados na presença de várias espécies: $NaHCO_3$ (0,1 M), ácido húmico (25 ppm), ácido fúlvico (25 ppm), ácido tânico (100 ppm), NaCl (0,55 M), $NaClO_4$ (0,1 M) e tampão HAC/ Ac^- (0,1 M).

As soluções de $NaHCO_3$ (0,1 M e NaCl (0,55 M) foram utilizadas para simular as condições naturais de pH (8,2), força iônica da água do mar (0,6), proporção natural metal: ligante também foi mantido (25 ppb do metal e 25 ppm de ácido húmico e de ácido fúlvico).

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os sistemas de referência adotados como sistemas lábeis de estudo foram: $Pb(ClO_4)_2$ e $Pb(Ac)_2$. Na figura 1 encontram-se os voltamogramas dos mesmos.

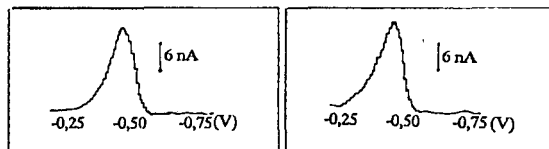


Figura 1. Voltamogramas dos sistemas: $Pb(ClO_4)_2$ e $Pb(Ac)_2$

As alturas encontradas para os picos foram: $Pb(ClO_4)_2$ ($i_p = 21,9 \pm 0,60$ nA) e $Pb(Ac)_2$ ($21,8 \pm 0,37$ nA), respectivamente (média de 5 determinações). Já os potenciais de pico foram os mesmos, iguais a -0,36 V. A partir destes resultados, o sistema $Pb(Ac)_2$ passou a ser adotado como referência para as medidas de labilidade dos outros sistemas do metal. O efeito da depressão dos picos das espécies em relação à espécie lábil é mostrado na tabela I.

Tabela I. Efeito dos ligantes no sinal voltamétrico do ion Pb^{+2}

Ep(V)	Ácido Húmico	Ácido Fúlvico	Ácido Tânico	EDTA	HCO_3^- HAC/ Ac^-
4,7	-0,31	-0,33	-0,33	-	-0,34
8,2	-0,46	-0,48	-0,57	-	-0,44
% do Metal Lábil por Stripping (pH = 4,7)	99	92	97	0	100
(pH = 8,2)	93	73	70	0	80

O sistema $Pb/EDTA$ foi escolhido como modelo de referência de inércia para o chumbo, não apresentando onda voltamétrica. Em pH = 4,7 não houve depressão do pico do chumbo na presença de nenhum ligante, nem aconteceram diferenças de valores dos potenciais de pico das espécies, o que indica um possível favorecimento da dissociação dos complexos na superfície do eletrodo, neste pH.

Em pH = 8,2 ocorreram depressões dos picos, especialmente nos complexos de ácido fúlvico (27%), ácido tânico (30%) e com HCO_3^- (20%). Os valores dos potenciais foram deslocados de 100 a 150 mV dos valores determinados em pH 4,7, no sentido catódico.

Os efeitos dos ligantes no sinal voltamétrico do metal em pH e força iônica naturais estão na tabela II.

Tabela II. Efeito dos ligantes no sinal voltamétrico do ion Pb^{+2} em condições naturais de pH (8,2) e força iônica (0,6)

Ep(V)	Ácido Húmico	Ácido Fúlvico	Ácido Tânico	Cl^- I=0,6	HCO_3^- pH=8,2
	-0,45	-0,42	-0,40	-0,42	-0,44
% do Metal Lábil por Stripping (pH = 8,2)	100	96	100	70	80

Nas condições acima, a % do metal lábil foi elevada para todos os complexos, com exceção do sistema Pb^{+2}/Cl^- , este com 30% de depressão do sinal. A presença dos ions Cl^- e HCO_3^- juntos, causa uma diminuição no sinal voltamétrico do metal lábil, o que indica que os complexos naturais com ácidos húmicos e fúlvicos apresentam elevada labilidade eletroquímica nas condições de simulação natural.