

UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA DE FLUXO PARA MODIFICAÇÃO PERMANENTE DE TUBO DE GRAFITE EMPREGADO EM ABSORÇÃO ATÔMICA**Ruben G. M. Moreno, Elisabeth de Oliveira, Pedro V. Oliveira***

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, 05508-901 São Paulo - SP

Jairo J. Pedrotti

Departamento de Química, Faculdade de Ciências Biológicas, Exatas e Experimentais, Universidade Presbiteriana Mackenzie, R. Itambé, 45, 01239-900 São Paulo - SP

Recebido em 20/7/00; aceito em 29/9/00

AN ELECTROCHEMICAL FLOW CELL FOR PERMANENT MODIFICATION OF GRAPHITE TUBE EMPLOYED IN ATOMIC ABSORPTION. A flow cell assembled on the original geometry of a graphite tube to achieve permanent chemical modifier is proposed. The graphite tube operates as the working electrode. A stainless steel tube, positioned downstream from the working electrode, was used as the auxiliary electrode. The potential value applied on the graphite electrode was measured against a micro reference electrode (Ag/AgCl) inserted into the auxiliary electrode. Palladium solutions in acetate buffer (100 mmol L⁻¹, pH = 4.8), flowing at 0.5 mL min⁻¹ for 60 min was used to perform the electrochemical modification. A mercury solution (1 ng) was used to evaluate the performance of the permanent palladium modifier.

Keywords: graphite tube flow cell; permanent modifier; atomic absorption spectrometry.

INTRODUÇÃO

O uso de modificadores químicos durante uma análise por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS) é, na maioria das vezes, condição essencial para reduzir ou eliminar a volatilização do elemento de interesse e interferências na fase vapor¹. O modificador químico converte o analito em uma forma menos volátil, permitindo maiores temperaturas de pirólise e/ou os concomitantes em uma forma mais volátil, promovendo a separação dos mesmos. Diversas substâncias vem sendo usadas como modificadores químicos, porém a mistura Pd + Mg(NO₃)₂ ficou conhecida no começo dos anos 90 como o "modificador universal", por apresentar um bom desempenho para grande maioria dos elementos determinados por ETAAS². Geralmente, altas concentrações da solução do modificador químico, de alta pureza, são acrescentadas às soluções analíticas de referência e às soluções das amostras com o auxílio de um amostrador automático. A solução do modificador químico também pode ser introduzida no tubo de grafite, sofrer um tratamento térmico adequado, promovendo a modificação da superfície gráfica para a amostragem da solução a ser analisada. Nesses casos, a modificação da superfície do tubo deve ocorrer antes de cada amostragem, se o elemento a ser determinado necessitar de altas temperaturas de atomização, o que provocaria a volatilização do modificador³. Se a temperatura de atomização utilizada for menor do que a temperatura de vaporização do modificador, diversas amostragens podem ser feitas com uma única modificação do tubo de grafite, tornando possível a execução de vários ciclos de aquecimento antes que um outro procedimento de modificação do tubo seja efetuado⁴⁻⁷. Nesse caso o modificador é considerado permanente.

Além do processo térmico, sistemas eletroquímicos a potencial controlado⁸ e a corrente controlada⁹⁻¹² também vem sendo utilizados para a modificação permanente da superfície de fornos de grafite⁷⁻¹⁰. Em todos os procedimentos eletroquímicos, utilizam-se células convencionais (em banho) em que o tubo de grafite é imerso na solução eletrolítica. Este

procedimento acarreta, no entanto, a modificação da parede interna e externa do tubo de grafite. Em alguns casos, a superfície externa do tubo é protegida do contato eletrolítico com fita de PTFE⁷.

Tubos de grafite com superfície modificada vem despertando interesse crescente na determinação de mercúrio por ETAAS em solução aquosa^{4,11} e com geração de vapor a frio⁸, mediante pré-concentração e detecção após vaporização eletrotérmica. Os filmes de paládio ou ródio obtidos por eletrodeposição a partir de células convencionais (tubo de grafite como eletrodo de trabalho imerso na solução eletrolítica) foram utilizados na determinação de Hg em solução aquosa, suportando mais de 400 ciclos de aquecimento¹¹.

Neste trabalho, apresenta-se uma célula eletroquímica tubular, robusta e de fácil construção que possibilita a modificação permanente da superfície interna do forno de grafite sob fluxo contínuo de solução.

PARTE EXPERIMENTAL**A célula eletroquímica de fluxo**

A célula eletroquímica tubular desenvolvida para modificação de superfícies de tubos de grafite está apresentada na Figura 1A. Um tubo de grafite convencional de 19 mm de comprimento e 5,5 mm de diâmetro é usado como eletrodo de trabalho. A solução em fluxo contendo a espécie metálica de interesse é conduzida à célula através de um tubo de PTFE de 0,8 mm fixado sob pressão a uma das extremidades do tubo de grafite com o auxílio de um anel de silicone. Na extremidade oposta do tubo de grafite, posicionou-se um tubo de aço inoxidável de 2,5 mm de diâmetro interno e 10 mm de extensão que promove a saída da solução e opera como eletrodo auxiliar. O microeletrodo de referência de Ag/AgCl¹³ (saturado com NaCl), confeccionado sobre uma ponteira descartável de micropipeta de 10 µL (Cole Parmer n° cat. 25710-06), foi inserido perpendicularmente ao fluxo de solução com o auxílio de um orifício de 1,5 mm de diâmetro efetuado sobre o eletrodo auxiliar. Um anel de silicone de 5 mm de extensão, posicionado sobre o tubo de aço inoxidável, assegura a fixação do eletrodo auxiliar junto ao canal da

* e-mail: pvolivei@quim.iq.usp.br

célula. Para evitar vazamento de solução, o orifício sobre o tubo de grafite ($d = 1,5 \text{ mm}$), originalmente projetado para a introdução de soluções foi vedado com um fino tarugo de PVC fixado sob pressão com o auxílio de um tubo de silicone. O volume geométrico da célula (volume de solução necessário para unir os três eletrodos) é da ordem de $190 \mu\text{L}$.

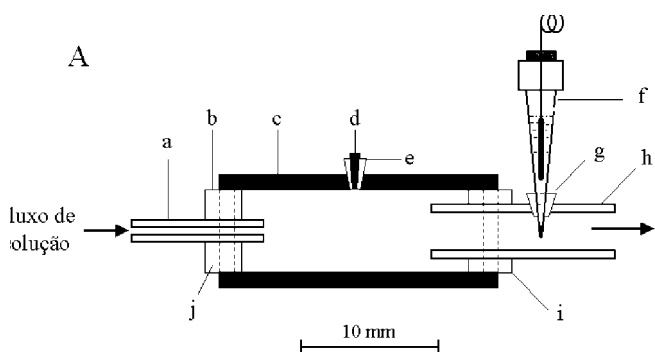


Figura 1. A. Diagrama esquemático da célula eletroquímica de fluxo: a) Tubo de PTFE; b), e), g), i) e j) Tubos de silicone; c) Eletrodo de trabalho (Tubo de Grafite); d) Cilindro de PVC; f) Eletrodo de referência; h) Eletrodo auxiliar.

Instrumentação

Os estudos voltamétricos com soluções de paládio em diferentes eletrólitos foram efetuados com um sistema eletroanalítico Autolab/GPES modelo PSG AT/20 Eco Chemie. Os experimentos para modificação do forno de grafite foram efetuados com a célula eletroquímica acima descrita combinada a um potenciostato de baixo custo desenvolvido no laboratório e centrado em amplificadores operacionais do tipo LF351. Os valores de potencial aplicados na célula eletroquímica e o valor do sinal de corrente que circula no eletrodo de trabalho foram monitorados por um mostrador digital de $3^{1/2}$ dígitos (resolução de $\pm 1 \text{ mV}$). O fluido transportador foi impulsionado por uma bomba peristáltica Ismatec modelo MS-REGLO. Um diagrama esquemático do sistema de fluxo empregado para modificação dos tubos de grafite é apresentado na Figura 1B. Os tempos de deposição para formação dos filmes metálicos foram controlados manualmente. Todas as modificações eletroquímicas foram efetuadas sob temperatura ambiente ($25 \pm 2^\circ\text{C}$).

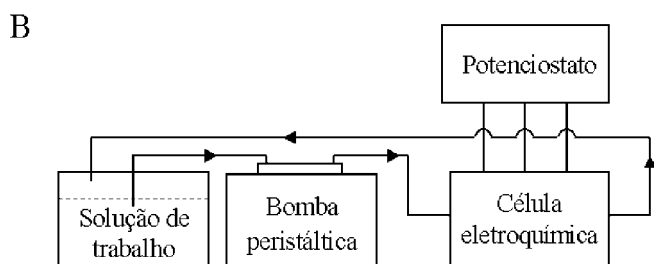


Figura 1. B. Diagrama do sistema de fluxo contínuo para a modificação de tubos de grafite.

Os filmes metálicos obtidos na superfície do tubo de grafite foram observados por Microscópio Eletrônico Panasonic, modelo GP-KR222.

Um espectrômetro de absorção atômica Analytik Jena-Carl Zeiss modelo AAS 6vario equipado com lâmpadas de cátodo de mercúrio do mesmo fabricante, forno de grafite com aquecimento transversal e corretor de fundo com lâmpada de deutério foi utilizado para as medidas espectroscópicas.

Reagentes e Soluções

Todas as soluções foram preparadas empregando água destilada e desionizada em sistemas de purificação do tipo Milli-Q. Os ácidos, HNO_3 ou HCl (Merck) utilizados na preparação das soluções de referência e diluições, foram purificados por destilação abaixo do ponto de ebulição em subdestiladores de quartzo Marconi Equipamentos de Laboratório, modelo 075. Toda a vidraria e recipientes para armazenagem de soluções foram lavados com detergente, água destilada e guardados cheios com ácido nítrico 10% v/v. Antes de serem utilizados, a vidraria e os recipientes eram enxaguados com água desionizada.

Solução 1 mmol L^{-1} de paládio, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (Merck), foi preparada em meio 100 mmol L^{-1} de tampão acetato ($\text{pH} = 4,8$), CH_3COOH e $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+$ (Merck). Soluções de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+} em HNO_3 0,1% v/v ou HCl 0,1% v/v foram preparadas a partir de diluições sucessivas da solução estoque de Hg^{2+} 1000 mg L^{-1} (Hg^0 dissolvido em HNO_3 concentrado).

Metodologia

A eletrodeposição de paládio sobre o grafite foi efetuada em potencial controlado de $-0,600\text{V}$, medido em relação ao eletrodo de Ag/AgCl . As deposições foram efetuadas sob vazão de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ durante 60 minutos.

Após a eletrodeposição o tubo de grafite foi introduzido no forno de grafite e submetido ao seguinte programa de aquecimento para condicionamento térmico (rampa, patamar): 90°C (30°C/s ; 15s), 110°C (30°C/s ; 15s), 800°C (4°C/s ; 10s) e 2000°C (50°C/s ; 5s).

Curvas de temperatura de pirólise para $20 \mu\text{L}$ de Hg^{2+} $50 \mu\text{g L}^{-1}$ em HCl 0,1 % v/v foram obtidas na ausência e presença de paládio como modificador químico. O paládio foi empregado de três maneiras diferentes: adição de $10 \mu\text{L}$ de solução contendo $5 \mu\text{g}$ do metal juntamente com a solução aquosa de mercúrio, depositados térmica ou eletroliticamente sobre a superfície do tubo de grafite. O programa de aquecimento utilizado foi o seguinte (rampa, patamar): secagem 1 = 90°C (30s, 20s); secagem 2 = 120°C (6s, 10s); pirólise = 250°C (13s, 20s); atomização = 1300°C (0s, 4s); limpeza = 1400°C (50s, 2s). A temperatura de pirólise (T_p) foi variada de 100°C até 900°C para a obtenção das curvas de pirólise. O desempenho do modificador químico também foi avaliado com base no número de ciclos de aquecimento, da massa característica e do limite de detecção.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Embora o arranjo instrumental para a deposição sob corrente controlada seja mais simples (trabalha-se apenas com dois eletrodos e um galvanostato) e talvez por isso preferido por alguns autores⁹⁻¹² para a modificação permanente de fornos de grafite, a eletrodeposição sob controle potenciostático permite a deposição seletiva da espécie de interesse a partir da escolha criteriosa do valor do potencial aplicado à célula eletroquímica. No entanto, para assegurar o controle preciso do potencial na interface eletrodo-solução é necessário, além de um potenciostato, uma célula com baixa resistência interna e geometria que assegure a distribuição uniforme da corrente sobre o eletrodo de trabalho. Outro fator a ser considerado é o posicionamento do eletrodo de referência próximo ao eletrodo de trabalho e fora da região de circulação de corrente, entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar¹⁴. Em células eletroquímicas tubulares em que os eletrodos são posicionados dentro do canal por onde flui a solução, a configuração eletroquímica ideal, muitas vezes, é sacrificada em favor de propriedades hidrodinâmicas favoráveis. Nesta célula, a junção microporosa do eletrodo de referência foi inserida junto ao eletrodo auxiliar, na saída da célula eletroquímica. O afastamento da idealidade foi tolerado a fim de assegurar que durante a etapa de finalização do processo de eletrodeposição a

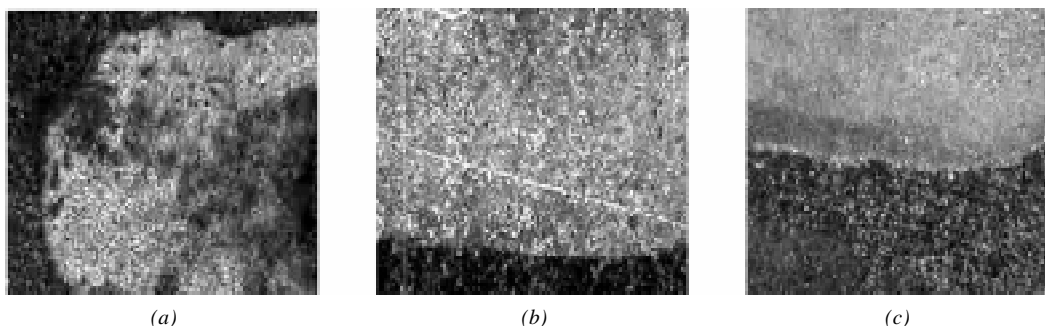


Figura 2. Microscopia eletrônica da superfície modificada do tubo de grafite após diferentes tempos de eletrodeposição de paládio: (a) 8 min.; (b) 15 min.; (c) 30 min. Fator de ampliação: 600 vezes; Concentração de paládio: 1 mmol L⁻¹; Eletrólito suporte: tampão acetato 100 mmol L⁻¹ (pH = 4,8); Vazão: 0,5 mL min⁻¹; Potencial de deposição: - 0,600 V vs Ag/AgCl (saturado com NaCl).

solução no interior do tubo de grafite fosse removida, através da aspiração de ar pela bomba peristáltica, sem a ocorrência de perturbação no potenciostato, evitando danos ou mesmo a remoção parcial do filme eletrodepositado. Na ocorrência da saturação do potenciostato (interrupção do contato eletrolítico entre os eletrodos auxiliar e de referência) efetua-se imediatamente a transferência dos eletrodos para uma célula de referência interna (posição de repouso do potenciostato).

A otimização do sistema para eletrodeposição foi efetuada a partir de estudos voltamétricos com solução de paládio 1 mmol L⁻¹ em tampão acetato 100 mmol L⁻¹ (pH = 4,8) utilizado como eletrólito suporte. Na escolha deste eletrólito considerou-se a concentração hidrogeniônica necessária para evitar a hidrólise do íon Pd(II) e a faixa útil de trabalho do eletrodo de grafite na região negativa de potencial (limitada pela descarga do íon H⁺ em meio ácido). O valor do potencial de trabalho selecionado (-0,600 V vs Ag/AgCl) correspondeu a região de potencial em que se assegura a redução do Pd(II) a Pd(0), sem ocorrência de descarga significativa dos íons H⁺.

A inspeção visual da parede interna do tubo de grafite, após recobrimento por eletrodeposição durante 8, 15 e 30 min, sob vazão de 0,5 mL min⁻¹ de paládio, foi feita através de ampliação por microscopia eletrônica (Figura 2). As manchas de cor cinza claro, ilustradas na Figura 2 (a), (b) e (c), representam o paládio depositado eletroquimicamente. Essas ampliações revelaram que filmes homogêneos podem ser obtidos após 30 minutos de eletrólise, Figura 2 (c). O sinal de absorvância de Hg²⁺ 50 µg L⁻¹ em HNO₃ 0,1 % v/v foi constante acima de 50 µg de paládio depositado sobre o tubo de grafite. Porém, para garantir a formação de um filme mais espesso, que aumentou a vida útil da superfície modificada, proporcionando mais ciclos de aquecimento, o tempo de eletrólise utilizado foi de 60 min. Nas condições adotadas para a eletrólise, a corrente gerada foi de 550 µA.

O condicionamento térmico do tubo de grafite após a modificação por eletrodeposição foi necessário para aumentar a estabilidade térmica do paládio e diminuir a radiação de fundo observada nas primeiras queimas, provavelmente provocada pela evaporação de espécies de paládio e pela umidade do tubo. Quando esta etapa não foi executada o número de ciclos de aquecimento suportado pelo filme e a sensibilidade foram prejudicados. Provavelmente compostos de intercalação são formados entre o grafite e o paládio durante o condicionamento térmico¹⁵.

As curvas de pirólise obtidas com soluções aquosas mostraram que na ausência do modificador químico (Figura 3a) as perdas por volatilização ocorreram progressivamente a partir de 120°C. No entanto, quando 10 mL de solução contendo paládio 500 mg L⁻¹, foi introduzida simultaneamente com a solução analítica de mercúrio (Figura 3b), perdas do analito por volatilização ocorreram a partir de 120°C, com a formação de um patamar que se estendeu até 350°C, indicando a formação de algum composto estável nesta região de temperatura. Nessa condição, entre 120°C e 350°C, a perda de sensibilidade foi de 20%. Por outro lado, na

presença do modificador químico de paládio, depositado eletroliticamente (Figura 3c) ou termicamente (Figura 3d), as temperaturas de pirólise suportadas pelo mercúrio foram de 250°C. O mecanismo envolvido para a estabilização térmica do mercúrio deve estar relacionado a formação de compostos intermetálicos com o paládio⁵. As massas características obtidas com o tubo de grafite modificado térmica ou eletroliticamente foram 151 µg e 150 µg, respectivamente. Esses valores de massas características são melhores do que aqueles reportadas na literatura¹¹, com os cálculos feitos a partir de 20 mL de solução, com o modificador de paládio obtido térmica (230 µg) ou eletroliticamente (220 µg). O número de ciclos de aquecimento, para temperaturas de limpeza de 1400°C foi de 50 (RSD = 1,0%) e superiores a 400 (RSD = 1,5%) para o tubo recoberto termicamente com 50 mg e eletroquimicamente com 1000 mg de paládio, respectivamente. O maior número de ciclos de aquecimento suportado pelo modificador permanente, obtido por eletrólise, pode ser devido a maior massa do paládio depositada⁵.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A célula eletroquímica proposta é robusta e facilmente implementada para a modificação homogênea da parede interna de tubos de grafite com aquecimento longitudinal e transversal, podendo ser utilizada com soluções em fluxo ou com soluções em regime estacionário.

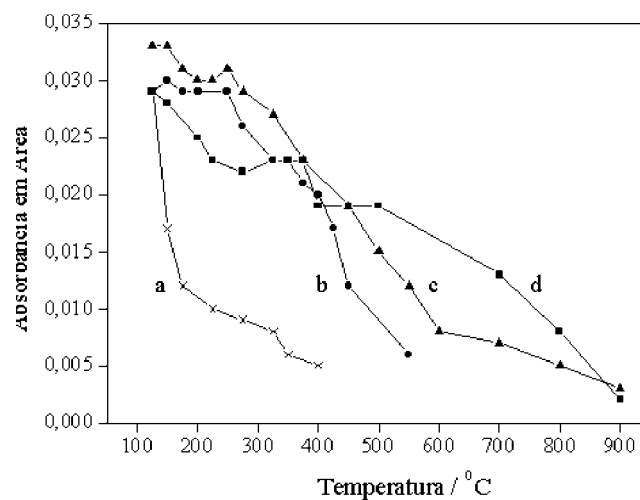


Figura 3. Curvas de temperatura de pirólise de Hg²⁺ 1 ng em diferentes condições, fixando a temperatura de atomização em 1300°C: (a) Sem modificador; (b) Com modificador de paládio adicionado junto com a solução; (c) Modificador permanente de paládio eletroquimicamente depositado; (d) Modificador permanente de paládio termicamente depositado.

Embora as sensibilidades para soluções aquosas de mercúrio, expressa em termos das massas características (m_0), sejam comparáveis, os filmes de paládio obtidos eletroliticamente permitiram maior número de ciclos de aquecimento (acima de 400) do que aqueles obtidos termicamente (50).

Resultados preliminares envolvendo a pré-concentração de mercúrio obtido por geração de vapor a frio mostraram-se promissores, dispensando as tradicionais colunas de ouro utilizadas nos sistemas convencionais com a finalidade de melhorar o limite de detecção, simplificando o sistema.

Além do paládio, outros elementos metálicos podem ser utilizados para modificação da parede interna de tubos de grafite, tais como: Rh, a mistura Rh/Pd e a mistura W/Rh.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP - Processo 99/0970-0) pelo suporte financeiro. Rubén Gregorio Moreno Moreno agradece a (CNPq - Processo 136583/99-7) pela bolsa de mestrado e Pedro Vitoriano de Oliveira agradece à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP - Processo 98/05134-3) pelas bolsa de pós-doutorado.

REFERÊNCIAS

1. Welz, B.; Sperling, M.; *Atomic Absorption Spectrometry*

- 3rd ed, *Completely Revised Edition*, Wiley - VCH; Weinheim, 1999; p 411.
2. Welz, B.; Schelemmer, G.; Mudakavi, J. R.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1992**, 7/8, 1257.
3. Moreira, F. R.; Pivetta, F.; *At. Spectrosc.* **1998**, 19, 137.
4. Welz, B.; Schelemmer, G.; Mudakavi, J. R.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1992**, 7/8, 499.
5. Bermejo-Barrera, P.; Moreda-Pinero, J.; Moreda-Pinero, A.; Bermejo-Barrera, A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, 12, 317.
6. Lima, E. C.; Krug, F. J.; Jackson, K. W.; *Spectrochim. Acta - Part B* **1998**, 53, 1791.
7. Murphy, J.; Schlemmer, G.; Shuttler, I. L.; Jones, P.; Hill, S. J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1999**, 14, 1593.
8. Batley, G. E.; Matousek, J. P.; *Anal. Chem.* **1977**, 49, 2031.
9. Lee, S. H.; Jung, K.; Lee, D. S.; *Talanta* **1981**, 36, 999.
10. Shiowatana, J.; Matousek, J. P.; *Talanta* **1991**, 38, 375.
11. Bulska, E.; Kandler, W.; Hulanicki, A.; *Spectrochim. Acta - Part B* **1996**, 51, 1263.
12. Bulska, E.; Liebert-Ilkowaka, K.; Hulanicki, A.; *Spectrochim. Acta - Part B* **1998**, 53, 1957.
13. Pedrotti, J. J.; Agnes, L.; Gutz, I. G. R.; *Electroanalysis* **1996**, 8, 673.
14. Stulik, K.; Pacáková, V., *Electroanalytical Measurements in Flowing Liquids*, Ellis Horwood, Chichester, 1987; p 111.
15. Volynsky, A. B.; *Spectrochim. Acta - Part B* **2000**, 55, 103.