UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

**EXPLORANDO A ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO
ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA E
AMOSTRAGEM DIRETA EM SUPERFÍCIE METÁLICA PARA A
DETERMINAÇÃO DE BÁRIO**

Daniela de Santi Scatamachia

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

ORIENTADOR

Pedro Vitoriano de Oliveira

**SÃO PAULO
03/02/2006**

“O que é preciso para construir?

A vontade de fazer”.

Wernher von Braun (1912-1977)

Aos meus queridos pais Marilene e Leonelo

e irmãos Fernando e Marcelo

Pela felicidade de ter uma família tão especial

Dedico

Ao meu amado e eterno companheiro Julian

Pela compreensão, paciência, carinho e,

principalmente, pelo incentivo

Dedico

Aos meus familiares

Nonna Stella, Luisa, Edison,

Jean e Bettina

Pela torcida

Dedico

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Pedro Vitoriano de Oliveira pela orientação, paciência e apoio durante o desenvolvimento do presente trabalho.

À Prof^a Dr^a Elisabeth de Oliveira por ser tão solícita comigo e por contribuir na minha formação com seus conhecimentos.

Ao Prof. Dr. Paulo Rogério Miranda Correia pelas conversas, contribuições e pelos questionamentos feitos durante o Exame de Qualificação.

Ao Prof. Dr. Joaquim Araújo da Nóbrega pelo empréstimo do material de tungstênio que deu início ao trabalho.

Aos docentes da Área de Química Analítica do IQ-USP pelos ensinamentos oferecidos que contribuíram para a minha formação durante esses dois anos.

Aos colegas de laboratório; Alexandre, Angerson, Cassiana, Danielle, Juliana e Kalil pelo acolhimento, ensinamentos e incentivo desde o início.

Ao CNPq pela bolsa de estudo concedida (Processo n° 130755/2004-4).

Aos amigos e familiares pelo apoio emocional.

Sumário

Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas	vii
Glossário	viii
Resumo	ix
Abstract	x
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Bário: ocorrências e aplicações	6
1.2 Determinação de bário por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica	8
<i>1.2.1 Atomizador de grafite</i>	<i>9</i>
<i>1.2.2 Atomizador metálico</i>	<i>11</i>
2. OBJETIVO	13
3. PARTE EXPERIMENTAL	14
3.1 Instrumentação	14
3.2 Reagentes e soluções	15
3.3 Amostras analisadas	16
3.4 Procedimento	17
<i>3.4.1 Confecção das plataformas metálicas</i>	<i>18</i>
<i>3.4.2 Eletrodeposição de irídio no tundo de grafite</i>	<i>20</i>

3.4.3 Digestão das amostras em forno de microondas para a determinação por ETAAS	21
3.4.4 Procedimento analítico para a determinação de bário	22
3.4.4.1 Curvas de temperatura de pirólise e de atomização	22
3.4.4.1.1 Curvas de temperatura de pirólise e de atomização na presença da água de mar e da água mineral	23
3.4.4.1.2 Curvas de temperatura de pirólise e de atomização na presença do óleo e do petróleo digeridos	24
3.4.4.1.3 Estudo do tempo de pirólise	24
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
4.1 Considerações gerais	26
4.2 Plataforma de tungstênio modificada com ródio	29
4.3 Curvas de temperatura de pirólise e atomização de bário	32
4.3.1 Curvas analíticas obtidas utilizando Ar e a mistura de Ar + H ₂ como gás de purga	36
4.4 Determinação de bário em água mineral e em água de mar	40
4.5 Determinação de bário em óleo lubrificante e petróleo	45
4.5.1 Determinação de bário em óleo lubrificante	45
4.5.2 Determinação de bário em petróleo	49
4.6 Determinação de bário por ETAAS utilizando a plataforma de grafite modificada termicamente com irídio	53

5. CONCLUSÃO	63
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

Lista de Figuras

Figura 1. Fotografias do sistema utilizado para eletrodeposição de ródio na plataforma de tungstênio (a) e da célula eletroquímica (b).

Figura 2. Representação esquemática da célula eletroquímica de fluxo: (a) entrada da solução; (b) suporte de acrílico; (c) eletrodo de referência; (d) rolha de PVC; (e) eletrodo de trabalho (tubo de grafite); (f) eletrodo auxiliar; (g) tubo de polietileno; (h) saída da solução; (i) tudo de silicone.

Figura 3. Imagens realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MeV) da superfície da plataforma de tungstênio sem pré-tratamento, ampliadas 400 vezes: antes de aquecer (a), após 12 ciclos de aquecimento; a borda da plataforma (b) e a parte central da plataforma (c).

Figura 4. Imagens das plataformas de grafite pirolítico: plataforma utilizada em amostragem direta de sólidos (a), plataforma integrada ao tubo de grafite (b).

Figura 5. Imagens realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MeV) da superfície da plataforma de tungstênio eletrodepositada por ródio após o condicionamento térmico, ampliada 100 vezes (a) e 400 vezes (b). Gráficos de Espectrometria Dispersiva Eletrônica (EDS) do ponto 1 (c) e do ponto 2 (d).

Figura 6. Imagens realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MeV) da superfície da plataforma de tungstênio eletrodepositada por ródio após 200 ciclos de aquecimento: parte central da plataforma, ampliada 30 vezes (a) e 400 vezes (b); borda da plataforma, ampliada 100 vezes (c).

Figura 7. Curvas de temperatura de pirólise e atomização do bário obtidas com plataforma de W/Rh (▪) e gráfitica, PIN (▪).

Figura 8. Curvas analíticas de calibração do bário em meio de 0,1% de HCl.

Figura 9. Curvas analíticas de calibração do bário com a plataforma metálica usando Ar (◼) e 10% (v v⁻¹) H₂ + 90% (v v⁻¹) Ar (◼) como gás de purga.

Figura 10. Curvas de temperatura de pirólise e atomização do bário com o uso de 10 µg de (NH₄)₂HPO₄ em meio a amostra de água mineral e de água de mar.

Figura 11. Curvas analíticas de calibração para a determinação de bário sem o uso do modificador químico, (NH₄)₂HPO₄.

Figura 12. Curva analítica de calibração para a determinação de bário em água mineral utilizando 10 µg de (NH₄)₂HPO₄.

Figura 13. Curva analítica de calibração para a determinação de bário em água de mar utilizando 10 µg de (NH₄)₂HPO₄.

Figura 14. Curvas de temperatura de pirólise e atomização do bário.

Figura 15. Curva analítica de calibração para a determinação de bário em óleo lubrificante.

Figura 16. Curvas de temperatura de pirólise e atomização do bário.

Figura 17. Curva analítica de calibração para a determinação de bário em petróleo.

Figura 18. Imagem do filme de irídio termodepositado sobre a plataforma de grafite após 327 ciclos de aquecimento utilizando 10% H₂ + 90% Ar como gás de purga: (a) 100 vezes ampliada e (b) 1500 vezes ampliada.

Figura 19. Curvas de temperatura de pirólise e atomização do bário, utilizando 10% (v v⁻¹) H₂ + 90% (v v⁻¹) Ar como gás de purga.

Figura 20. Perfil analítico de 50 µg L⁻¹ de bário em 0,1% (v v⁻¹) de HCl na presença da amostra de água de mar.

Figura 21. Curva analítica de calibração para a determinação de bário em presença da amostra de água de mar sem o uso do modificador químico.

Figura 22. Curva analítica de calibração para a determinação de bário em água de mar utilizando 10 µg de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Figura 23. Curva analítica de calibração para a determinação de bário em água mineral utilizando 10 µg de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Figura 24. Efeito de memória de uma solução de 200 µg L⁻¹ de bário em 0,1% (v v⁻¹) HCl utilizando a plataforma de grafite termodepositada por irídio (▪) e a plataforma metálica modificada eletroquimicamente por Rh com o tubo revestido internamente por irídio (◼).

Lista de Tabelas

Tabela 1. Propriedades físicas dos metais em comparação ao carbono.

Tabela 2. Programa de digestão das amostras.

Tabela 3. Programa de aquecimento geral.

Tabela 4. Sinais de absorbância de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de bário em 0,1% (v v⁻¹) de HCl na plataforma gráfica, recoberta com W+Rh, e na plataforma de W/Rh (linha vermelha = sinal analítico da absorção atômica, linha azul = sinal de fundo).

Tabela 5. Programa de aquecimento utilizado para a determinação de bário em amostras de água mineral e água de mar.

Tabela 6. Resultados das análises de bário em água mineral por ETAAS e ICP OES.

Tabela 7. Resultados das análises de bário em água de mar por ETAAS e ICP OES.

Tabela 8. Programa de aquecimento utilizado para a determinação de bário em óleo lubrificante.

Tabela 9. Resultados das análises de bário em óleo lubrificante por ETAAS e ICP OES.

Tabela 10. Programa de aquecimento utilizado para a determinação de bário em petróleo.

Tabela 11. Programa de aquecimento utilizado para a termodeposição de irídio sobre a plataforma de grafite.

Tabela 12. Programa de aquecimento utilizado para a determinação de bário em amostras de água mineral e água de mar.

Tabela 13. Resultados da análise de amostras de água mineral por ETAAS e ICP OES.

Tabela 14. Resultados da análise de amostras de água do mar por ETAAS e ICP OES.

Tabela 15. Comparação geral entre os métodos desenvolvidos para a determinação de bário em águas.

Glossário

AAS: do inglês, Atomic Absorption Spectrometry

FAAS: do inglês, Flame Atomic Absorption Spectrometry

ETAAS: do inglês, Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry

STPF: do inglês, Stabilized Temperature Platform Furnace

SS-ETAAS: do inglês, Solid Sample - Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry

WETA: do inglês, Wolfgang Electrothermal Atomizer

GFAAS: do inglês, Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

PIN: do inglês, Platform Integrated

ICP OES: do inglês, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy

Resumo

A eficiência de atomização do bário, em superfície gráfica, é fortemente afetada pela formação de espécies refratárias, como carbetos e óxidos. Várias tentativas vêm sendo propostas no sentido de melhorar o limite de detecção do bário em espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. Nesse sentido, o presente trabalho teve como objetivo estudar a viabilidade de se utilizar uma plataforma de tungstênio adaptada ao tubo de grafite do espectrômetro de absorção atômica, visando melhorar a eficiência de atomização do bário bem como a sua determinação em petróleo, óleos lubrificantes, água do mar e água mineral. O sistema proposto constituiu-se de uma plataforma de tungstênio com superfície modificada eletroliticamente com ródio, adaptada a um tubo de grafite com parede interna modificada com irídio. A mistura de 10% (v v⁻¹) H₂ + 90% (v v⁻¹) Ar como gás de purga aumentou a eficiência de atomização, o tempo de vida do tubo de grafite e da plataforma. O uso de 10 µg de (NH₄)₂HPO₄ como modificador químico foi indispensável para a determinação de bário em água mineral e de mar. O limite de detecção foi de 3,5±0,3 µg L⁻¹ e a massa característica de 2,1 pg. Com a plataforma de tungstênio modificada com ródio foi possível gerar um sinal transiente de absorbância com temperatura de atomização de 2400 °C, com tempo de residência de, aproximadamente, 0,5 s, contra uma temperatura de atomização de 2600 °C para o forno de grafite, com tempo de residência de 15 s. A vida útil da plataforma de tungstênio, modificada com ródio, e do tubo de grafite foram, respectivamente, 200 e 750 ciclos de aquecimento.

Abstract

The atomization efficiency of barium in graphite furnace is strongly affected by the refractory species formation, such as, carbides and oxides. Several attempts have been done to overcome these drawbacks and to improve the sensitivity of barium in electrothermal atomic absorption spectrometry. Thus the aim of the present work was to propose a tungsten platform inserted into the graphite tube of the atomic absorption spectrometer for the determination of barium in petrol, lubricating oil, drinking water and seawater. The proposed system consisted of a tungsten platform electrolytically modified with rhodium and a graphite tube with the internal wall modified with iridium. The mixture of 10 % (v v⁻¹) H₂ + 90% (v v⁻¹) Ar was used as purge gas, increasing the atomization efficiency, the graphite tube and the tungsten platform lifetime. The use of 10 µg de (NH₄)₂HPO₄ as chemical modifier was imperative for the determination of barium in drinking water and seawater. After the optimization, the detection limit was 3.5±0.3 µg L⁻¹ and the characteristic mass was 2.1 pg. By using the tungsten platform modified with rhodium it was possible to obtain a transient absorbance signal at 2400 °C atomization temperature, with residence time of 0.5 s, against 2600 °C atomization temperature in graphite tube platform, with residence time of 15 s. The lifetimes of the tungsten platform modified with rhodium and the graphite tube were 200 and 750 heating cycles, respectively.

1. INTRODUÇÃO

A espectrometria de absorção atômica (AAS) é uma técnica analítica que foi proposta no início dos anos 50 por Alan Walsh, o qual sabendo que a maioria dos átomos livres na chama se encontravam no estado fundamental, muito pouco ionizado ou excitado, propôs a utilização de uma chama, composta de ar/acetileno, para promover os íons e/ou moléculas de elementos da amostra em átomos livres no estado gasoso, os quais interagiriam com o feixe de radiação específico, absorvendo-o¹. Nascia, assim, a espectrometria de absorção atômica com atomização por chama (FAAS) que, atualmente, é uma técnica bem estabelecida e difundida para aplicação de diversas áreas da química e outras.

Esse trabalho pioneiro de Walsh foi publicado em 1955¹, despertando interesse de outros pesquisadores, entre eles, o russo Boris V. L'Vov². Em 1959, L'Vov propôs uma variação para a técnica de Walsh, a qual consistia na substituição da chama por um forno de grafite, com um tubo aquecido resistivamente, para atomizar os elementos contidos na amostra. Com isso, L'Vov introduziu o conceito e a técnica de espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS)³.

Em 1965, Hans Massmann simplificou drasticamente o aparato proposto inicialmente por L'Vov. O tubo de grafite se transformou em uma peça única, em torno do qual circulava um fluxo de gás inerte (argônio) para proteção da superfície externa e que também fluía pelo interior do tubo para a eliminação dos produtos gasosos gerados durante o programa de aquecimento⁴.

Na tentativa de tornar o tubo de grafite mais isotérmico, L'Vov propôs a inserção de uma plataforma de grafite no seu interior, a qual era aquecida por condução, permitindo que a atomização ocorresse em uma atmosfera com temperatura constante espacial e temporalmente. Desse modo, com a utilização dessa plataforma, que passou a ser conhecida como plataforma de L'Vov, garantiu-se um ambiente mais isotérmico ao tubo de grafite, minimizando interferências na fase vapor como a recombinação.

Outra importante contribuição para o desenvolvimento da ETAAS foi a utilização de uma substância química, adicionada juntamente com uma alíquota da solução da amostra, com capacidade de aumentar a estabilidade térmica do analito ou reduzir a estabilidade térmica dos concomitantes presentes na matriz. Surgiu aí, o conceito de modificador de matriz, inicialmente proposto por Ediger em 1975⁵. Mais tarde, tais substâncias foram denominadas modificadores químicos e tornaram-se um requisito importante para melhorar a qualidade dos resultados analíticos obtidos por ETAAS.

Algumas outras importantes contribuições referem-se à proposição de tubos de grafite revestidos piroliticamente com plataforma integrada e aquecimento transversal⁶, a correção de fundo baseada no efeito Zeeman⁷ ou fonte contínua e os detectores com resposta rápida para registro dos sinais transientes⁸. Essas inovações instrumentais e experimentais foram consolidadas em 1981, quando Walter Slavin e colaboradores propuseram o conceito STPF ("Stabilized Temperature Platform Furnace"), o qual reúne pré-requisitos instrumentais e operacionais necessários para assegurar as condições analíticas mais adequadas na utilização da técnica de ETAAS⁹.

O crescente interesse por métodos analíticos que possibilitem determinações multielementares de elementos em níveis de traço e ultra-traço em diversas amostras,

implicando em maior frequência analítica e redução de custos, incentivaram as pesquisas no sentido de tornar a espectrometria de absorção atômica capaz de realizar determinações multielementares seqüenciais ou simultâneas. Os modernos equipamentos seqüenciais com atomizador de chama munido de válvula Hammer, que permite rápido e eficiente controle de gases e os simultâneos com atomização em forno de grafite, monocromadores com arranjo Echelle e detectores de estado sólido proporcionaram um grande avanço na absorção atômica nesta última década¹⁰⁻¹².

Considerando a geometria dos tubos de grafite e o programa de aquecimento que pode ser estabelecido, uma outra vertente que merece destaque foi o desenvolvimento dos espectrômetros de absorção atômica com dispositivo que permite a amostragem direta de sólido^{13,14}. As pesquisas que culminaram em um modelo de forno de grafite designado para análise direta de sólidos por SS-ETAAS se intensificaram a partir da década de 80^{13,15}. Dois fatores podem ser atribuídos a esse crescente interesse: o surgimento dos tubos de grafite com aquecimento transversal, os quais permitem maior isothermicidade durante a atomização, e o uso de corretores de radiação de fundo baseados no efeito Zeeman, os quais apresentam melhor eficiência do que os corretores com lâmpada de deutério¹⁵.

Passados esses anos, a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS) é, hoje em dia, considerada uma técnica espectroanalítica bem estabelecida por apresentar alta especificidade e sensibilidade, tornando possível a determinação de vários elementos em uma grande variedade de amostras^{16,17}. Adicionalmente, devido às etapas de secagem e pirólise do programa de aquecimento, a técnica permite pré-tratamento das amostras "*in situ*", no interior do tubo de grafite,

minimizando o tempo de preparo das amostras gastos com reagentes e possíveis erros provocados por perdas ou contaminações. Devido à sofisticada instrumentação, os equipamentos atuais permitem medidas semi-automatizadas, exigindo menor participação do analista ao longo das determinações.

Paralelamente à evolução da ETAAS com forno de grafite, alguns grupos de pesquisa testaram superfícies metálicas como atomizadores¹⁷⁻²⁰. Suzuki & Ohta¹⁹, em artigo de revisão, enfocando os atomizadores metálicos, destacam como características favoráveis desses atomizadores:

- não formação de carbetos;
- elevada vida útil;
- rápido aquecimento através de fonte elétrica de baixa potência;
- menor emissão de radiação nas regiões visível e ultravioleta do espectro eletromagnético.

Outras características favoráveis a esses atomizadores e que os tornam atraentes podem estar associadas ao baixo calor específico, alto ponto de fusão e ebulição, a baixa reatividade química e resistividade elétrica, menor custo e ausência de efeito de memória¹⁹⁻²¹ (Tabela 1). Além disso, o gradiente de temperatura que se desenvolve durante o aquecimento de superfícies metálicas é menor do que aquele observado em superfícies gráficas¹⁶.

Entre os metais utilizados como superfície atomizadora pode-se destacar a platina, o tântalo, o molibdênio, o tungstênio, o ródio, o irídio e algumas ligas desses elementos.

O tungstênio dentre esses metais é o que apresenta o maior ponto de fusão, menor pressão de vapor e elevada resistência química¹⁷. Devido a essas características, o tungstênio foi um dos metais mais empregados nos estudos de atomizadores metálicos.

Tabela 1. Propriedades físicas dos metais em comparação ao carbono.

Elemento	Calor		Resistividade	
	Ponto de fusão	específico	Densidade	elétrica
	(K)	(J/g K)	(g/cm ³)	(10 ⁻³ Ω.m)
CARBONO	3820	0,711	2,25	13750
MOLIBDÊNIO	2890	0,251	10,2	52
PLATINA	2045	0,133	21,45	106
TÂNTALO	3269	0,140	16,6	124,5
TUNGSTÊNIO	3680	0,133	19,35	174

*Donega & Burgess*²² foram os precursores no emprego de superfícies de tungstênio como atomizadores eletrotérmicos. O forno baseava-se no emprego de uma tira de 6 mm de largura e 50 mm de comprimento, com uma depressão no centro, fixada por dois eletrodos de cobre.

Outros pesquisadores utilizaram em seus estudos o tungstênio para a confecção de atomizadores em forma de tubos, como o WETA 90²³⁻²⁵ ou a partir de filamentos^{26,27} adaptados a fornos convencionais²⁰ ou com concepção bastante diferente, operando em equipamentos dedicados^{21,28-30}.

Os trabalhos desenvolvidos mostraram um bom desempenho analítico dos fornos metálicos, muitas vezes, até superiores aos tubos de grafite convencionais para diversos tipos de amostras. Uma melhoria significativa no desempenho dos fornos metálicos em relação aos fornos de grafite pode ser observada, particularmente, para aqueles elementos formadores de carbetos refratários, o que provoca, na maioria das vezes, uma degradação da sensibilidade e do limite de detecção³¹⁻³³.

1.1 Bário: ocorrências e aplicações

A determinação da concentração de bário é de importância em estudos ambientais, médicos, como em algumas aplicações industriais, pois o seu uso, bem como o uso de seus compostos é amplo.

O bário na sua forma pura tem poucas aplicações, porém uma aplicação interessante é na radiotécnica, na qual, durante a fabricação dos tubos eletrônicos (válvulas), o bário é depositado sobre os filamentos para reagir com eventuais resquícios de ar, eliminando-os na forma de óxidos ou nitretos. Entre os compostos de bário, o sulfato de bário é utilizado na formulação de tintas, na fabricação de vidros e de artefatos de borracha e, também, como substância de contraste em exames por raios X³⁴. O sulfato de bário na forma de minério (barita) é usado em fluidos para perfuração de poços de petróleo e na obtenção de hidróxido de bário, o qual, por sua vez, é usado em pigmentos, na fabricação de papéis e no refino de açúcar. O carbonato de bário é empregado, principalmente, em venenos para ratos e o nitrato de bário é usado em artefatos pirotécnicos para produzir cores.

Compostos metálicos de bário juntamente com outros compostos são amplamente empregados em óleos lubrificantes como aditivos e, também, como catalisadores no processamento das frações do petróleo.

A ocorrência de bário em algumas matrizes industriais afeta a qualidade e o desempenho dos processos. Em tecidos de viscose, o bário em baixas concentrações pode causar irregularidade nas fibras³⁵. O petróleo, contendo concentrações significantes de bário, ao ser refinado pode contribuir para a formação de incrustações na tubulação do destilador, devido a formação de sulfatos insolúveis, atrapalhando, assim, o bom funcionamento do equipamento.

Além disso, no processo de perfuração dos reservatórios para a obtenção de petróleo e gás³⁶ é comum utilizar um fluido que possui alto teor de bário, o qual é injetado no interior do reservatório para manter a pressão e auxiliar no transporte do óleo³⁷. Esse fluido mistura-se com a água naturalmente presente no reservatório e, devido a presença de um alto teor salino e baixo pH, ocorrem alterações químicas e conseqüentemente a precipitação de sulfatos³⁸. Por fim, essa água é descartada, sem prévio tratamento, nos oceanos, ocasionando uma contaminação do ambiente marinho, principalmente ao redor das plataformas petrolíferas^{38,39}.

Em geral, as fontes antrópicas de bário são primeiramente industriais e como alguns compostos do bário dissolvem-se na água é possível encontrar concentrações significativas de bário em lagos, rios, córregos e oceanos³⁹. O monitoramento desses ambientes é importante, pois os peixes e alguns organismos aquáticos possuem a capacidade de acumular bário³⁹.

O bário não é considerado um elemento essencial para a nutrição humana. Em concentrações elevadas, o bário pode causar disfunção cardíaca, convulsão, paralisia seguido da estimulação do sistema nervoso. Dependendo da dose e da solubilidade do composto de bário, o óbito pode ocorrer em poucas horas ou em alguns dias. A dose letal de bário para o ser humano é de 3 a 4 g, dependendo do sexo e do peso do indivíduo^{40,41}. Estudos estimam que a ingestão diária de bário por meio de alimento e água é de 1,33 mg/dia⁴¹. Entretanto, o consumo de água mineral potável pode contribuir significativamente na ingestão diária de bário, uma vez que, o nível de bário na água mineral pode ser elevado, em torno de 600 $\mu\text{g L}^{-1}$, dependendo, principalmente, das características geológicas da região de exploração. A associação entre a concentração de bário contida na água mineral potável e a mortalidade por problemas cardiovasculares está sendo observada em diversos estudos epidemiológicos⁴¹. No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária estipula como nível máximo a concentração de 1,0 mg L^{-1} de bário em água mineral potável, enquanto que a Organização Mundial de Saúde (WHO) propõe um valor de 0,3 mg L^{-1} ⁴⁰.

1.2 Determinação de bário por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica

Na determinação de elementos traço, a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica tem sido a técnica de escolha nas análises de diferentes tipos de amostras.

No entanto, levando-se em conta a complexidade das matrizes, o tipo de elemento de interesse e a sua concentração na amostra, o sucesso da análise, depende, na maioria das vezes, da experiência do analista.

Apesar do excelente desempenho da espectrometria de absorção atômica para muitos elementos, alguns apresentam baixa eficiência de atomização devido a formação de carbetos refratários, afetando diretamente a sensibilidade^{31,42,43}.

A ocorrência de espécies de alta estabilidade térmica, como BaC_2^+ , que se formam a partir da interação com a superfície gráfitica do forno, reduz consideravelmente a sensibilidade do bário. Segundo *Sturgeon & Berman*⁴⁴, a eficiência de atomização do bário em forno de grafite é de apenas 6%.

Nesses casos específicos a escolha da técnica analítica e do método a serem utilizados é crucial para que se obtenha sensibilidade suficiente para a determinação de interesse.

O desenvolvimento de métodos para espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica, visando a determinação de elementos formadores de carbetos refratários é importante, não só do ponto de vista analítico, mas também, devido a importância de conhecer as suas concentrações em várias matrizes. Entre os elementos formadores de carbeto de grande interesse biológico, ambiental, tecnológico, entre outros, estão o Ba, Cr, Mo, Si, V, etc³¹.

Apesar das dificuldades associadas à formação de carbetos, tais como; elevada temperatura de atomização, efeito de memória, pequena vida útil do tubo de grafite, muitos pesquisadores se empenham no desenvolvimento de métodos para a determinação de bário por espectrometria de absorção atômica com atomizador

eletrotérmico, seja com superfície gráfica ou metálica.

1.2.1 Atomizador de grafite

O uso de atomizadores eletrotérmicos de grafite são atrativos para análises de diferentes tipos de amostras, como derivados de petróleo, materiais biológicos, águas, entre outras³¹. Esses atomizadores são compatíveis com uma grande variedade de solventes, aceitam amostras com alto teor orgânico e de diferentes viscosidades. O processo de aquecimento em etapas (programa de temperatura) ajuda a eliminar seletivamente componentes da matriz, minimizando interferências e facilitando o procedimento de calibração. No entanto, esses atomizadores eletrotérmicos podem gerar problemas relativos a baixa eficiência de atomização dos elementos refratários, como é o caso do bário. Essa ineficiência é decorrente das altas temperaturas exigidas para a vaporização e dissociação dos carbetos e/ou óxidos metálicos que são formados durante o programa de aquecimento, sobretudo pirólise e atomização.

Porém, mesmo com essas dificuldades na determinação dos elementos refratários por GFAAS, é possível encontrar na literatura vários trabalhos propondo mecanismos para a formação dos átomos e métodos para determinações. No geral, a idéia central desses trabalhos é obter resultados com boas precisão e exatidão.

Nos trabalhos realizados por *Styris*^{45,46}, nos quais utilizam-se um GFAAS acoplado a um espectrômetro de massa, os autores, além de estudar os mecanismos de

atomização do bário, elucidaram os mecanismos responsáveis para a atomização dos elementos do Grupo IIA e comprovaram, também, a formação de carbetos.

Em 1984 *Roe & Froelich*⁴⁷ propuseram uma metodologia para a determinação de bário em água de mar utilizando NH_4NO_3 como modificador químico. Os autores comentaram os problemas de emissão do tubo a 3000 °C e também a perda da superfície pirolítica após 10 injeções de água do mar. Trabalhando com o mesmo tipo de amostra (água do mar) e utilizando vanádio e silício como modificadores químicos *Bishop*⁴⁸ obteve um aumento significativo da vida útil do tubo de grafite (100 injeções) e uma melhora de 10-20% na sensibilidade para a determinação do bário, em comparação aos resultados retratados por *Roe & Froelich*.

Amostras de água do mar também foram utilizadas durante o desenvolvimento do trabalho de *Monteiro & Curtius*⁴⁹, no qual estudaram o efeito de diferentes superfícies atomizadoras de grafite (parede do tubo e plataforma, com e sem modificador permanente), bem como o uso de nitrogênio e de argônio como gás de purga. Os autores concluíram que a melhor condição para determinar bário, além de utilizar argônio como gás de purga, é realizar a atomização a partir da parede do tubo de grafite pirolítico sem modificação. Vale ressaltar que outros autores preferem sacrificar a isotermicidade do sistema, deixando de utilizar a plataforma de L'Vov, como forma de contornar a dificuldade de atomização do bário em GFAAS⁴⁹.

*Lásztity et al*⁵⁰ realizaram estudos para a determinação de bário em amostras sólidas. Esses estudos foram realizados de acordo com a volatilidade e as diferentes temperaturas de atomização do bário na presença de diversos compostos, sem prévio tratamento.

1.2.2 Atomizador metálico

Os atomizadores metálicos, principalmente o de tungstênio, surgiram como uma alternativa para a determinação de elementos formadores de carbetos.

*Silva et al*⁵¹, empregando um filamento de tungstênio de 150W em sistema aberto, desenvolveram uma metodologia para a determinação de bário em águas e obtiveram bons valores de limite de detecção (2 pg) e de massa característica (3,6 pg).

*Camero & Alvarado*⁵² determinaram Ba e Cr em águas potáveis utilizando o filamento de tungstênio como uma plataforma introduzida no tubo de grafite. O limite de detecção (38,6 pg) e a massa característica (19 pg) foram ruins, quando comparados com os valores obtidos por *Silva et al*⁵¹. Isso pode estar relacionado com a interação direta do analito com o carbono da superfície gráfica ou com reações entre átomos de bário e carbono volatilizado durante a atomização.

*Sychra et al*⁵³⁻⁵⁵ dedicaram-se à construção de um tubo metálico para a determinação de elementos refratários. Esse tubo era composto por duas placas moldadas de tungstênio com 0,13 mm de espessura. Em 1991, *Sychra et al* publicaram a versão final desse atomizador metálico, o qual recebeu o nome de WETA-90⁵⁶. Nesse trabalho, como nos anteriores, os autores discutiram o desempenho do atomizador para a determinação de alguns elementos, entre eles o bário. A massa característica obtida foi de 1,5 pg, contrapondo ao forno de grafite (4,5 pg). Esse estudo comparativo de massa

característica entre os dois tipos de atomizadores foi realizado para mais 22 elementos e, para praticamente todos, essa diferença foi observada.

Uma alternativa utilizada para a determinação de bário foi minimizar a sua interação com a superfície do tubo de grafite. Com isso, *Renshaw*⁵⁷ propôs a inserção de um cilindro de tântalo no interior do tubo de grafite para avaliar a influência sobre o bário. Com esse sistema, o autor observou que a sensibilidade do bário aumentou vinte vezes em relação à superfície gráfrica e concluiu que foi devido a ausência de formação de carbetos metálico estável.

A utilização de modificadores químicos permanentes recobrindo a superfície interna do tubo de grafite é, também, uma maneira de minimizar a interação bário-grafite. *Carnick & Slavin*⁵⁸, utilizaram tório para recobrir a superfície interna do tubo de grafite e, com isso, obtiveram um aumento de 70% de sensibilidade na determinação do bário. *Wang et al*⁵⁹ estudaram cinco metais (lantânio, zircônio, tungstênio, molibdênio e tântalo) como recobrimento interno da parede do tubo de grafite para a determinação de bário em amostras ambientais e concluíram que o tântalo foi o que proporcionou o melhor limite de detecção para o bário (2,1 pg).

2. OBJETIVO

Tendo em vista os atrativos de se utilizar as superfícies metálicas para a determinação de elementos formadores de carbetos, como o bário, e a praticidade de se trabalhar com os atomizadores de grafite que já são bem estabelecidos, o objetivo deste trabalho foi estudar a viabilidade de se utilizar uma plataforma de tungstênio adaptada ao tubo de grafite do espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica,

visando a determinação de bário em amostras de petróleo, óleos lubrificantes, água de mar e água mineral.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Instrumentação

Todas as determinações foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica, modelo ZEE nit[®] 60 (AnalytikjenaAG, Jena, Alemanha) equipado com corretor de fundo por efeito Zeeman com possibilidade de operar em 2 e 3 campos, atomizador recoberto com grafite pirolítico e aquecido transversalmente. O espectrômetro foi operado com lâmpadas de catodo oco de Ba (comprimento de onda de 553,6 nm, corrente de 4,0 mA e resolução espectral de 0,8 nm). Todas as medidas foram baseadas em valores de absorbância integrada. Os gases de purga utilizados foram argônio 99,998% (v v⁻¹) e uma mistura de argônio 90% com hidrogênio 10% (v v⁻¹) (Air Liquide Brasil, São Paulo, Brazil).

As digestões das amostras de óleo e petróleo foram realizadas em forno de microondas com frasco fechado (Anton Paar Microwave 3000).

Os estudos voltamétricos para encontrar as melhores condições de eletrodeposição de Rh e Ir foram efetuados com um potenciostato PAR 273A da marca EG&G (Princeton Applied Research, USA) interfaceado a um microcomputador AT DX 40MHz, como utilizado por Naozuka et al⁶⁰.

Os espectrômetros de emissão ótica com fonte de plasma de argônio (ICP OES):

- Modula Sequencial (Spectro Flame, Spectro, Alemanha), nas condições de potência de 1200 W, fluxo de ar refrigerante de 12,0 L min⁻¹, fluxo de ar auxiliar de 1,2 L min⁻¹, fluxo de ar carregador de 1,0 L min⁻¹, vazão de introdução de amostra de 1,5 mL min⁻¹, altura de observação de 12 mm, linha de emissão do bário de 455,403 nm, com vista radial e o nebulizador Meinhard;

- Spectro Ciros ^{CCD} (Spectro, Alemanha), nas condições de potência de 1400 W, fluxo de ar refrigerante de 12,0 L min⁻¹, fluxo de ar auxiliar e de 1,2 L min⁻¹, fluxo de ar carregador de 1,0 L min⁻¹, vazão de introdução de amostra de 1,5 mL min⁻¹, linha de emissão do bário de 455,404 nm, com vista axial e o nebulizador Crossflow, foram utilizados para a determinação de bário como método comparativo.

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) LCT - Stereoscan 440 (LEO, Inglaterra) foi utilizado para a inspeção da superfície da plataforma metálica e tubo de grafite.

As plataformas metálicas utilizadas foram confeccionadas a partir de placas metálicas de tungstênio de 100x100 mm com 0,05 mm de espessura e 99,9% de pureza (Aldrich, USA).

3.2 Reagentes e soluções

Foram utilizados reagentes de grau analítico como H₂O₂, HCl (Merck, Darmstadt, Alemanha) e HNO₃ (Synth, Diadema, SP, Brazil) sendo esse último purificado por bi-destilação abaixo do ponto de ebulição, realizada em destiladores de quartzo (Marconi, Piracicaba, SP, Brazil).

Soluções analíticas de referência de bário foram preparadas em meio de 0,1% (v v⁻¹) de HCl por sucessivas diluições da solução estoque de 1000 mg L⁻¹ (Suprapur, Merck). As soluções foram armazenadas em frascos de polipropileno descontaminados (Nalgene Company, Rochester, NY, USA). Isso se fez necessário, pois de acordo com *Carnick &*

*Slavin*⁵⁸ o estearato de bário é utilizado como desmoldante em alguns produtos plásticos e, com isso, pode gerar contaminação. Na literatura há testes realizados com diferentes frascos plásticos e concluiu-se que se a solução de bário não for armazenada em frascos de polipropileno, para armazenamento em outro tipo de material é necessário prepará-la no momento em que será utilizada³³.

Solução contendo 1000 mg L⁻¹ de Ir⁴⁺ (Na₂IrCl₆) em 1,0 mol L⁻¹ de HCl foi utilizada para a modificação eletroquímica da superfície interna do tubo de grafite.

Solução contendo 1000 mg L⁻¹ de Rh³⁺ (RhCl₃) em 0,06 mol L⁻¹ de HCl foi utilizada para a modificação eletroquímica da superfície da plataforma metálica de tungstênio.

3.3 Amostras analisadas

As três amostras de óleos lubrificantes utilizados nesse estudo foram adquiridas comercialmente no Estado de São Paulo e apresentaram as seguintes classificações:

- óleo 100% sintético e utilizado para lubrificação de engrenagens e mancais de máquinas;
- óleo mineral utilizado em lubrificação de transmissões automáticas como direção hidráulica;
- óleo semi-sintético utilizado em motores automotivos.

As amostras de petróleo foram cedidas pelo Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

As águas do mar analisadas foram provenientes de duas regiões:

- águas coletadas no mês de Outubro de 2005 em dois pontos distintos da orla de Santos, São Vicente, Praia Grande e Peruíbe;
- águas coletadas no mês de Março de 2004 ao redor da Plataforma Petrolífera de Camaçari na Bahia.

Diferentes marcas de água mineral (6), adquiridas no comércio local da cidade de São Paulo foram analisadas.

Duas amostras certificadas foram analisadas:

- água mineral (High-Purity Standards Certified Reference Materials Trace metals in Drinking Water – LOT#812708) com concentração de bário de $50 \pm 0,3 \mu\text{g L}^{-1}$;
- óleo lubrificante (Specpure JM-21 Multi-element Oil Based Standard – LOT#243094E – STOCK#36762) com concentração de bário de $100 \mu\text{g g}^{-1}$.

3.4 Procedimento

Todas as soluções foram preparadas com água desionizada de alta pureza ($18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) obtida pelo sistema de ultrapurificação de água Milli-Q® (Millipore, Bedford, MA, USA).

Toda a vidraria e frascos de polipropileno utilizados para preparo e armazenamento das amostras e soluções analíticas de referência foram lavados com detergente, enxaguados com água destilada, preenchidos com solução de ácido nítrico 10% (v v⁻¹) durante 24 h e, novamente, enxaguados com água destilada e desionizada.

Para a preparação das soluções analíticas de referência e das amostras de águas adotou-se o princípio do frasco único⁶¹. Com base nesse procedimento, uma alíquota das soluções analíticas ou amostras são adicionadas ao copo do amostrador automático com o auxílio de uma pipeta de volume ajustável (Eppendorf, Westbury, NY, USA). Em seguida, acrescenta-se um volume adequado de diluente ou reagente e a homogeneização é feita enchendo-se e esvaziando-se sucessivamente a ponteira com a solução resultante dessa mistura.

Todas as medidas experimentais foram baseadas na área integrada do sinal de absorbância. Durante todo o desenvolvimento dos métodos para a determinação de bário os resultados foram a média de três replicatas.

3.4.1 Confecção das plataformas metálicas

As plataformas metálicas foram recortadas a partir de uma placa metálica de tungstênio de acordo com o diâmetro e o comprimento interno do tubo de grafite (0,4 cm x 1,7 cm).

Após o recorte, as plataformas foram lixadas (Lixa Ferro Norton n° 220) e colocadas em um banho de hidróxido de sódio alcoólico para a remoção total da gordura contida na superfície. Esse procedimento aumentou a eficiência da eletrodeposição do Rh sobre a superfície da plataforma de W.

Durante a confecção da plataforma notou-se que não seria possível moldá-la, pois devido à fina espessura da placa metálica e a fragilidade do material, a mesma quebrava-se. Contudo, foi possível criar uma cavidade para a deposição da amostra líquida.

A eletrodeposição do ródio nas plataformas de tungstênio foi realizada em uma célula eletroquímica de três eletrodos (Figura 1) contendo uma solução de 1000 mg L^{-1} de ródio em $0,06 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl.

Figura 1. Fotografias do sistema utilizado para eletrodeposição de ródio na plataforma de tungstênio (a) e da célula eletroquímica (b).

O potencial de $-0,7 \text{ V vs Ag/AgCl}$, empregado na eletrodeposição foi determinado a partir de estudos voltamétricos. O tempo de 60 min foi verificado experimentalmente como o tempo necessário para obter um recobrimento adequado.

Após a eletrodeposição, a plataforma metálica foi posicionada no interior do tubo de grafite e submetida a um programa de aquecimento para a realização do condicionamento térmico (temperatura, rampa, patamar): 120 °C, 120 °C s⁻¹, 25 s; 150 °C, 6 °C s⁻¹, 60 s; 1000 °C, 85 °C s⁻¹, 10 s; 1400 °C, 400 °C s⁻¹, 5 s; 2000 °C, 600 °C s⁻¹, 3 s. O condicionamento térmico do filme eletrodepositado é necessária, pois é nessa etapa que ocorre a secagem do filme e a melhor aderência à superfície eletrodepositada.

3.4.2 Eletrodeposição de irídio no tubo de grafite

O revestimento interno do tubo de grafite com irídio foi testado com a intenção de reduzir a superfície grafítica interna exposta, minimizando o contato com o bário.

A eletrodeposição de irídio no interior do tubo de grafite pirolítico foi realizada utilizando uma solução de 1000 mg L⁻¹ de irídio em 0,014 mol L⁻¹ de HNO₃ e um sistema em fluxo com três eletrodos⁶⁰ (Figura 2), no qual empregou-se um potencial de -0,7 V vs Ag/AgCl, durante 60 min.

Figura 2. Representação esquemática da célula eletroquímica de fluxo: (a) entrada da solução; (b) suporte de acrílico; (c) eletrodo de referência; (d) rolha de PVC; (e) eletrodo de trabalho (tubo de grafite); (f) eletrodo auxiliar; (g) tubo de polietileno; (h) saída da solução; (i) tubo de silicone.

Após a eletrodeposição, o tubo de grafite foi submetido a um programa de aquecimento para o condicionamento térmico (temperatura, rampa, patamar): 110 °C, 30 °C s⁻¹, 15 s; 130 °C, 30 °C s⁻¹, 10 s; 800 °C, 4 °C s⁻¹, 10 s; 2500 °C, 50 °C s⁻¹, 5 s.

3.4.3 Digestão das amostras em forno de microondas para a determinação por ETAAS

Uma massa em torno de 100 mg de amostra (óleos e petróleos) foi pesada nos frascos de microondas, ao qual adicionou-se 4,0 mL de HNO₃ e 2,0 mL de H₂O₂. Os

frascos foram fechados e um programa de aquecimento foi estabelecido para a digestão das amostras (Tabela 2). Após a digestão, a solução do digerido foi diluída para um volume de 10 mL e, posteriormente, essa solução diluída foi analisada com ou sem uma diluição adicional.

Tabela 2. Programa de digestão das amostras.

Etapas	Temperatura (°C)	Rampa (°C/min)	Patamar (min)	Ventilação (intensidade)
1	140	8	2	1
2	180	4	5	1
3	200	4	10	1
4	0	-	20	2

3.4.4 Procedimento analítico para a determinação de bário

3.4.4.1 Curvas de temperatura de pirólise e de atomização

Curvas de temperatura de pirólise e de atomização foram obtidas utilizando soluções analíticas contendo 50 µg L⁻¹ de bário em 0,1% (v v⁻¹) HCl, na ausência e na presença do modificador químico (NH₄)₂HPO₄, o qual contribuiu para a eliminação do sinal de fundo devido a interferência de Cl⁻ presente nas amostras de água. Nesse estudo,

foram dispensados 10 µL da solução analítica e do modificador químico sobre a plataforma metálica recoberta com 800 µg Rh e, também, sobre a plataforma de grafite pirolítico termicamente modificada com 250µg W + 250µg Rh, seguindo o procedimento da literatura⁶². A atomização do bário em tubo de grafite com a plataforma integrada, modificada com W+Rh, foi feita com o intuito de comparar com a plataforma metálica.

O programa de aquecimento utilizado para otimização das condições no estudo com a plataforma metálica está apresentado na Tabela 3.

Na ausência do modificador químico, as curvas de temperatura de pirólise foram obtidas fixando-se a temperatura de atomização em 2600 °C e variando-se a temperatura de pirólise entre 400 °C e 1500 °C. As curvas de temperatura de atomização foram obtidas fixando-se a temperatura de pirólise em 600 °C e variando-se a temperatura de atomização entre 2200 °C e 2600 °C.

Na presença do modificador químico, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, as curvas de temperatura de pirólise foram obtidas fixando-se a temperatura de atomização em 2600 °C e variando-se a temperatura de pirólise entre 500 °C e 2000 °C. As curvas de temperatura de atomização foram obtidas fixando-se a temperatura de pirólise em 800 °C e variando-se a temperatura de atomização entre 2000 °C e 2600 °C.

As otimizações das curvas de temperatura de pirólise e de atomização foram repetidas, na ausência e na presença do modificador químico, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, e para ambos os gases de purga (100% Ar e 10% H_2 + 90% Ar).

Tabela 3. Programa de aquecimento geral para otimização das condições.

Etapas	Temperatura (°C)	Rampa (°C/s)	Patamar (s)	Gás de purga [*] (L min ⁻¹)
Secagem	100	10	10	1,0
Secagem	130	10	10	1,0
Pirólise	Tp ^a	100	20	1,0
Atomização	Ta ^b	2600	5	0
Limpeza	2500	1200	3	1,0

^a Tp: temperatura de pirólise

^b Ta: temperatura de atomização

* 100% Ar ou 10% H₂ + 90% Ar

3.4.4.1.1 *Curvas de temperatura de pirólise e de atomização na presença da água de mar e da água mineral*

Curvas de temperatura de pirólise e de atomização foram obtidas na presença da água de mar e da água mineral diluídas com água Milli-Q[®] 1:1v/v. Às amostras, adicionaram-se 50 µg L⁻¹ de bário em 0,1% (v v⁻¹) HCl e 10 µg de (NH₄)₂HPO₄, seguindo o mesmo procedimento descrito no item 3.4.4.1.

3.4.4.1.2 Curvas de temperatura de pirólise e de atomização na presença do óleo e do petróleo digeridos

Curvas de temperatura de pirólise e de atomização foram obtidas na presença do óleo digerido, diluído com água Milli-Q® 1:50 v/v e, também, na presença do petróleo digerido, diluído com água Milli-Q® 1:1. Às amostras, adicionaram-se 50 µg L⁻¹ de bário em 0,1% (v v⁻¹) HCl para a realização desse estudo, seguindo-se o mesmo procedimento descrito no item 3.4.4.1 sem a necessidade da utilização do modificador químico, devido ao alto teor de diluição e, também, pela ausência de íons cloreto.

3.4.4.1.3 Estudo do tempo de pirólise

O tempo do patamar da etapa de pirólise foi estudado com a intenção de aumentar a eficiência do tratamento térmico aplicado às amostras e com isso reduzir a elevada concentração de concomitantes presentes nas amostras, principalmente nas águas do mar e nas águas minerais.

Variou-se o tempo de patamar entre 15 e 40 s, mantendo-se constante a temperatura de pirólise. Esses estudos foram realizados para a solução analítica de 50 µg L⁻¹ de bário na ausência de amostra, na presença de óleo e petróleo digeridos e, também, na presença da água de mar e da água mineral. Para o estudo com às águas utilizou-se 10 µg de (NH₄)₂HPO₄ como modificador químico.

As melhores condições foram selecionadas com base nos desvios padrão dos sinais analíticos e nas intensidades dos sinais de fundo para cada caso.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Considerações gerais

A escolha do tungstênio para ser usado em substituição à plataforma de grafite ocorreu, principalmente, devido ao desempenho desse metal como atomizador eletrotérmico em espectrometria de absorção atômica. Cabe ressaltar as características que fazem desse metal o preferido para confecção de atomizadores eletrotérmicos: o alto ponto de fusão ($3407\text{ }^{\circ}\text{C}$)¹⁸ e a elevada resistência química, sendo atacado significativamente apenas pela mistura de ácidos fluorídrico e nítrico ou através de fusão alcalina¹⁷.

No entanto, nos primeiros experimentos observou-se que quando a plataforma de tungstênio era submetida ao aquecimento em altas temperaturas ($>2400\text{ }^{\circ}\text{C}$), no interior do tubo de grafite, reações químicas, provavelmente com carbono e oxigênio, modificavam a estrutura química da plataforma. A plataforma de tungstênio adquiria uma coloração amarela e tornava-se quebradiça, reduzindo a sua vida útil para, no máximo, cinco ciclos de aquecimento. A princípio imaginou-se que a modificação física da plataforma após o aquecimento era devido à formação de carbetos de tungstênio, porém, com base nos gráficos de Espectrometria Dispersiva Eletrônica (EDS), não foi possível encontrar carbono em concentração suficiente para garantir tal afirmação.

Considerando a temperatura de fusão do ródio ($1964\text{ }^{\circ}\text{C}$), a sua resistência química e ao bom desempenho como modificador químico permanente, decidiu-se modificar a superfície da plataforma de tungstênio com ródio. O objetivo inicial era revestir completamente a superfície da plataforma, protegendo-a das reações com o carbono e

oxigênio. A eletrodeposição foi o procedimento mais adequado para se conseguir um recobrimento homogêneo e que recobrisse toda a superfície da plataforma.

A simples substituição da plataforma de grafite pela de tungstênio não evitou completamente o contato do bário com o grafite. Devido à expansão que ocorre durante a atomização, é inevitável a interação do bário com a superfície interna do tubo de grafite. Sendo assim, fez-se a modificação da superfície interna do tubo de grafite com irídio. O recobrimento da superfície interna do tubo de grafite e o uso da plataforma metálica melhoraram a eficiência de atomização do bário como também aumentaram a vida útil do tubo de grafite e da plataforma de tungstênio. As imagens apresentadas na Figura 3 permitem verificar que a estrutura do tungstênio era transformada (Figura 3c) e as laterais que ficavam em contato direto com a superfície do tubo eram mais danificadas (Figura 3b).

A eficiência de atomização de bário na plataforma de grafite, utilizada em amostragem direta de sólidos (Figura 4a), foi praticamente zero. No entanto, a atomização de bário na plataforma integrada PIN (Figura 4b), mesmo com os problemas de formação de carbeto é possível em temperatura de aproximadamente 2600 °C. Uma hipótese que pode explicar esse comportamento é da plataforma para sólidos possui massa (0,09 g) maior do que a plataforma PIN (0,07 g), dificultando a rápida transferência de energia para que a mesma atinja a temperatura necessária para a atomização do Ba. Por isso, os estudos comparativos com a plataforma metálica foram realizados apenas com a plataforma de grafite integrada PIN, modificada termicamente com 250 µg W + 200 µg Rh.

De acordo com os trabalhos^{51,53,56,63-66} da literatura envolvendo atomizadores eletrotérmicos metálicos, a mistura de 90% (v v⁻¹) argônio e 10% (v v⁻¹) hidrogênio como

gás de purga é importante para a formação de um ambiente redutor e para a formação dos precursores atômicos na atomização do bário (Oliveira⁶⁷).

Sendo assim, a mistura de 90% (v v⁻¹) argônio e 10% (v v⁻¹) hidrogênio também foi utilizada como gás de purga tanto nos estudos com a plataforma de tungstênio modificada com ródio como na plataforma de grafite modificada com W +Rh.

Os resultados obtidos nesses estudos serão apresentados e discutidos nos itens seguintes.

Figura 3. Imagens realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MeV) da superfície da plataforma de tungstênio sem pré-tratamento, ampliadas 400 vezes: antes de aquecer

(a), após 12 ciclos de aquecimento; a borda da plataforma (b) e a parte central da plataforma (c).

Figur
a 4.
Imag
ens

das plataformas de grafite pirolítico:

plataforma utilizada em amostragem direta de sólidos (a), plataforma integrada ao tubo de grafite (b).

4.2 Plataforma de tungstênio modificada com ródio e parede interna do tubo de grafite recoberta com irídio

O ródio é um elemento que apresenta moderada reatividade química com o grafite, alto ponto de fusão e baixa reatividade química com ácidos. Considerando essas características, a eletrodeposição de ródio sobre a plataforma de tungstênio se fez necessário, a princípio, para aumentar a vida útil da plataforma.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Figura 5) mostram o filme de ródio sobre a superfície de tungstênio. No entanto, é possível observar que o filme de ródio não está completamente aderido à superfície do tungstênio, ele apresenta-se na forma de “cascas” sobre a mesma (Figura 5b). A partir dos gráficos obtidos por

espectrometria dispersiva eletrônica (EDS) foi possível constatar a presença de tungstênio e ródio sobre a superfície (Figura 5c e d).

Nestas condições foi possível aumentar a vida útil da plataforma em até 60 ciclos de aquecimento.

d

Figura 5. Imagens realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MeV) da superfície da plataforma de tungstênio eletrodepositada por ródio após o condicionamento térmico, ampliada 100 vezes (a) e 400 vezes (b). Gráficos de Espectrometria Dispersiva Eletrônica (EDS) do ponto 1 (c) e do ponto 2 (d).

Na tentativa de aumentar ainda mais o tempo de vida da plataforma de tungstênio modificada com ródio, modificou a superfície interna do tubo de grafite com irídio, minimizando o contato do tungstênio com o grafite e a vaporização do grafite. Além disso, levantou-se a hipótese de que a modificação da parede interna do tubo reduziria o contato do bário com o grafite da parede do tubo. Na presença da plataforma de tungstênio recoberta com ródio e na ausência do tubo revestido internamente com irídio, observou-se um persistente efeito de memória entre as medidas, o que foi minimizado na presença do filme de irídio. Com o modificador permanente de irídio revestindo a parede interna do tubo de grafite a vida útil da plataforma de tungstênio recoberta com ródio sofreu um acréscimo de 60 para 90 ciclos de aquecimento.

Contudo, um aumento no tempo de vida da plataforma metálica para 200 ciclos de aquecimento aconteceu quando começou-se a utilizar a mistura de 10% ($v v^{-1}$) H_2 + 90% ($v v^{-1}$) Ar como gás de purga.

Contudo, não foi possível obter uma vida útil maior do que 200 ciclos de aquecimento para a plataforma de tungstênio modificada. Ao longo dos vários ciclos de aquecimento, em temperaturas de 2400 °C, o filme de ródio era gradativamente evaporado, a estrutura cristalina da superfície do tungstênio modificava-se e a região de contato da plataforma metálica com o grafite da parede do tubo tornava-se frágil e quebradiça, como pode ser observado na Figura 6.

Figura 6. Imagens realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MeV) da superfície da plataforma de tungstênio eletrodepositada por ródio após 200 ciclos de aquecimento: parte central da plataforma, ampliada 30 vezes (a) e 400 vezes (b); borda da plataforma, ampliada 100 vezes (c).

4.3 Curvas de temperatura de pirólise e atomização de bário

O uso do ETAAS como uma técnica quantitativa de determinação elementar requer que o programa de aquecimento seja otimizado para que as melhores temperaturas de pirólise e atomização sejam encontradas.

A otimização do programa de aquecimento que envolveu a obtenção das curvas de temperatura de pirólise e atomização, estudo do tempo de duração dessas etapas e o uso de Ar ou da mistura Ar + H₂ foi efetuada em solução aquosa e em presença das amostras, usando a plataforma de W recoberta eletroliticamente com Rh e com a plataforma de grafite pirolítico recoberta termicamente com W+Rh.

As curvas de temperatura de pirólise e atomização foram construídas a partir de sinais de absorbância integrada versus temperatura. O estudo do comportamento térmico do bário, utilizando 100% argônio como gás de purga, na plataforma de W modificada com Rh e na plataforma de grafite modificada com W+Rh estão apresentados na Figura 7.

Analisando as curvas de temperatura de pirólise apresentadas, verifica-se que o bário atomizado a partir da superfície W/Rh mantém sua estabilidade até uma temperatura de aproximadamente 900°C, enquanto que na superfície gráfica essa temperatura chega a 1200°C. Após essas temperaturas de pirólise, há uma diminuição gradativa, porém lenta do sinal analítico, indicando a volatilização de alguma espécie de bário.

A temperatura de atomização do bário obtida com a plataforma W/Rh foi de 2400°C, enquanto que para a plataforma PIN, considerou-se a temperatura de 2600°C. Como não ocorreu a formação de um patamar na curva de temperatura de atomização com a plataforma gráfica, concluiu-se que a temperatura necessária para uma melhor atomização do bário na PIN seja superior a 2600°C. Porém, essa foi a maior temperatura estudada e recomendada, pelo fabricante, para garantir a integridade do equipamento.

As curvas de temperaturas de pirólise e de atomização mostram que o bário, na plataforma metálica, é atomizado mais efetivamente a uma temperatura inferior àquela utilizada com a plataforma de grafite.

Figura 7. Curvas de temperatura de pirólise e atomização do bário obtidas com plataforma de W/Rh (◼) e grafítica, PIN (◼).

Os sinais de absorbância apresentados na Tabela 4 ilustram bem a eficiência de atomização do bário nas diferentes superfícies atomizadoras, pois, enquanto que a 2400 °C, utilizando a plataforma metálica, já há a formação completa do sinal analítico do bário, em apenas 2 s, com a plataforma grafítica, a essa mesma temperatura, o sinal analítico do bário ainda esta em formação, aparecendo apenas ruído.

Tabela 4. Sinais de absorvância de 50 µg L⁻¹ de bário em 0,1% (v v⁻¹) de HCl na plataforma gráfitica, recoberta com W+Rh, e na plataforma de W/Rh (linha vermelha = sinal analítico da absorção atômica, linha azul = sinal de fundo).

Diante do exposto, é possível entender porque os valores de absorvância integrada do bário (Figura 7), obtidos na plataforma de grafite são superiores aos valores obtidos quando se utiliza a plataforma metálica.

Como ilustrado na Tabela 4, os sinais analíticos do bário com a plataforma gráfica apresentam longos tempos de duração com alto nível de ruído. Diferentemente, os sinais analíticos de absorvância obtidos com a plataforma metálica apresentaram tempos de duração inferiores a 1 segundo. Um outro aspecto relevante que merece ser destacado é a separação temporal entre os sinais de absorção atômica e os de fundo, observado quando se utiliza a plataforma metálica.

4.3.1 Curvas analíticas obtidas utilizando Ar e a mistura de Ar + H₂ como gás de purga

Para avaliar a sensibilidade e a resposta analítica do bário com a plataforma de W modificada com Rh em comparação com a de grafite modificada com W+Rh, construíram-se curvas analíticas de calibração com solução aquosa, utilizando argônio como gás de purga. Com a plataforma metálica empregou-se também o tubo de grafite revestido eletroquimicamente com Ir.

A Figura 8 mostra as curvas analíticas de calibração para o bário e, como pode-se observar, ao utilizar a plataforma metálica há um aumento na sensibilidade em relação à plataforma gráfica.

Dois fatores podem ser considerados para explicar essa diferença: o primeiro está relacionado às características físicas da plataforma metálica, como a massa (0,087 g), a espessura (0,05 cm), a resistência elétrica ($174 \times 10^{-3} \, \Omega \, m$) e o calor específico (0,133 J/g K), os quais contribuem para que o aquecimento seja mais rápido do que com a plataforma de grafite e; o segundo fator é a menor interação entre o bário e a superfície de carbono durante as etapas do programa de aquecimento.

Figura 8. Curvas analíticas de calibração do bário em meio de 0,1% de HCl.

Adicionalmente, o uso da plataforma metálica combinada com a parede interna do tubo revestida com Ir, diminuiu ainda mais a interação das espécies de bário com o grafite, minimizando a formação de carbeto de bário.

Porém, o aumento de sensibilidade do bário foi mais evidente quando se utilizou a mistura de 10% (v v⁻¹) hidrogênio + 90% (v v⁻¹) argônio como gás de purga (Figura 9).

Apesar da formação de carbeto entre o bário e o carbono, a superfície gráfitica impõe uma característica redutora importante para a dissociação dos óxidos. A substituição da plataforma de grafite pela metálica diminui o ambiente redutor. Sendo assim, a composição do gás proposta restituiu o ambiente redutor que facilita a decomposição de óxidos de bário.

$$\frac{0,00162}{0,00087} = 1,9$$

Figura 9. Curvas analíticas de calibração do bário com a plataforma metálica usando Ar (◼) e 10% (v v⁻¹) H₂ + 90% (v v⁻¹) Ar (◼) como gás de purga.

Além disso, a presença do hidrogênio evita o desgaste do metal devido à reação com o oxigênio, durante a atomização, aumentando o tempo de vida útil da plataforma⁶⁹ em mais de 100 ciclos de aquecimento.

O estudo do efeito da composição do gás de purga para a determinação do bário foi realizado mais profundamente por *Oliveira*⁶⁷, ao trabalhar com filamento de tungstênio, propondo algumas vias de atomização para o bário na presença do hidrogênio:

- redução heterogênea do óxido de bário pelo hidrogênio formando o bário metálico que sofreria vaporização;

- redução heterogênea entre óxido de bário e hidrogênio da fase gasosa formando o monohidróxido de bário que sofreria vaporização com posterior dissociação;

- formação de $\text{Ba}(\text{OH})_2$, durante a etapa de secagem (espécie detectada por difração de raio-X), que após fusão facilitaria a formação do monohidróxido de bário e a redução a bário metálico;

Diante do discutido, vale ressaltar que os estudos e as determinações de bário, desse ponto em diante, foram realizados utilizando a plataforma metálica modificada com Rh, inserida no tubo de grafite com as paredes internas recobertas eletroquimicamente com Ir, e a mistura de 10% (v v⁻¹) H₂ + 90% (v v⁻¹) Ar como gás de purga. Essas foram as condições otimizadas para a utilização do sistema proposto.

4.4 Determinação de bário em água mineral e em água de mar

As amostras de água mineral e de água de mar, bem como o material de referência certificado de água mineral, foram analisadas após diluição 1:1 v/v. As amostras de água do mar foram filtradas devido a presença de grãos de areia.

O uso de 10 µg do modificador químico (NH₄)₂HPO₄ foi efetivo para a determinação de bário nessas amostras. Isso fica claro ao observar o estudo de otimização da temperatura de pirólise e atomização de solução aquosa de bário na presença das amostras (Figura 10) e, principalmente, os gráficos contidos nas Figuras 11 e 12 que expõem, respectivamente, a calibração do equipamento sem e com o uso do modificador químico.

Com o uso do modificador químico, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, foi possível calibrar o equipamento com solução analítica de referência para a determinação de bário em amostras de água mineral e água do mar. Isso foi possível, pois a presença do modificador químico fez com que a etapa de pirólise fosse mais eficaz, eliminando eficientemente os concomitantes presentes na matriz, principalmente os íons cloretos.

O programa de aquecimento utilizado para cada amostra esta apresentado na Tabela 5.

O valor da temperatura de pirólise otimizada para a determinação de bário em água de mar foi superior à utilizada para a determinação em amostra de água mineral, devido à necessidade de eliminar os concomitantes presentes na matriz.

Figura 10. Curvas de temperatura de pirólise e atomização do bário com o uso de 10 µg de (NH₄)₂HPO₄ em meio à amostra de água mineral e de água de mar.

Tabela 5. Programa de aquecimento utilizado para a determinação de bário em amostras de água mineral e água de mar.

Etapas	Temperatura (°C)	Rampa (°C/s)	Patamar (s)	Leitura
Secagem	100	10	10	Não
Secagem	130	10	15	Não
Pirólise	900 [*] , 1650 ^{**}	100	20	Não
Atomização	2400	2600	3	Sim
Limpeza	2500	1200	3	Não

^{*} para amostras de água mineral

^{**} para amostras de água de mar

A calibração do instrumento foi realizada utilizando-se soluções analíticas de referência contendo bário na presença e na ausência da amostra de água mineral (Figura 12) e da água de mar (Figura 13).

$$\frac{0,00428}{0,00396} = 1,1$$

Figura 11. Curvas analíticas de calibração para a determinação de bário sem o uso do modificador químico, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Testes de adição e recuperação foram realizados utilizando as amostras de águas. As amostras de água mineral e água do mar também foram analisadas por ICP OES, o qual foi utilizado como método comparativo ao método proposto.

Os resultados das determinações de bário em água mineral e água de mar estão apresentados nas Tabelas 6 e 7, respectivamente.

Figura 12. Curva analítica de calibração para a determinação de bário em água mineral utilizando 10 µg de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Figura 13. Curva analítica de calibração para a determinação de bário em água de mar utilizando 10 µg de (NH₄)₂HPO₄.

Tabela 6. Resultados das análises de bário em água mineral por ETAAS e ICP OES.

Amostra	ETAAS		ICP OES
	(µg L ⁻¹)	Rec. ^a (%)	(µg L ⁻¹)
I	374 ± 5	89	333 ± 2
II	50 ± 1	99	52 ± 2
III ^b	25 ± 1	109	21 ± 1
IV	134 ± 6	97	132 ± 3
CRM*	48 ± 1	-	50 ± 1

^a Recuperação obtida para adição de 20 µg L⁻¹ de Ba

^b Valor contido no rótulo: 20 µg L⁻¹

*Valor certificado: 50,0 ± 0,3 µg L⁻¹

Os valores obtidos pelo método proposto para as amostras, tanto de água mineral como da água de mar, foram concordantes ao nível de 95% de confiança com aqueles obtidos por ICP OES, exceto a amostra I e III de água mineral. A recuperação da adição de 20 µg L⁻¹ de bário variou entre 89 e 109% para as amostras de água mineral e entre 91 e 110% para as amostras de água do mar.

O limite de detecção, calculado a partir do desvio padrão de 20 medidas da solução de branco analítico (branco da curva analítica de calibração com modificador químico) e

da inclinação da curva analítica de calibração foi $3,5 \pm 0,3 \mu\text{g L}^{-1}$. A massa característica, calculada a partir da curva analítica de calibração foi igual a 2,1 pg.

A vida útil da plataforma de tungstênio recoberta com ródio foi de, aproximadamente, 200 ciclos de aquecimento, enquanto que a vida do tubo de grafite revestido internamente por irídio ultrapassou 500 ciclos de aquecimento.

Tabela 7. Resultados das análises de bário em água de mar por ETAAS e ICP OES.

Amostra	ETAAS		ICP OES
	($\mu\text{g L}^{-1}$)	Rec. ^a (%)	($\mu\text{g L}^{-1}$)
São Vicente I	11 ± 1	91	7 ± 2
São Vicente II	11 ± 1	104	8 ± 1
Praia Grande I	6 ± 1	97	6 ± 1
Praia Grande II	8 ± 1	106	7 ± 1
Santos I	8 ± 2	110	7 ± 1
Santos II	11 ± 1	104	11 ± 1
Peruíbe I	5 ± 2	106	6 ± 1
Peruíbe II	6 ± 2	103	6 ± 2
I*	9 ± 3	92	9 ± 2
II*	11 ± 1	100	10 ± 2
III*	9 ± 1	101	8 ± 2
IV*	11 ± 1	109	10 ± 1

^a Recuperação obtida para adição de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ba

* amostras coletadas próximo à Plataforma Petrolífera de Camaçari

4.5 Determinação de bário em óleo lubrificante e petróleo

4.5.1 Determinação de bário em óleo lubrificante

As amostras de óleo lubrificante, bem como o material de referência certificado, foram digeridos e, posteriormente, analisados após diluição de 1:50 v/v.

A utilização de modificador químico não foi necessária para a realização do desenvolvimento desse método, visto que a elevada diluição das amostras reduziu a concentração dos concomitantes, minimizando os efeitos de interferência provocados pela matriz.

As temperaturas de pirólise e de atomização foram otimizadas a partir do estudo das curvas de temperatura de pirólise e de atomização do bário na presença e na ausência da amostra de óleo diluída (Figura 14).

Figura 14. Curvas de temperatura de pirólise e atomização do bário.

Devido a evolução de grande quantidade de fumos brancos durante a etapa de atomização, foi necessária a otimização do tempo de pirólise. Para isso, realizou-se o estudo no intervalo de 20 a 45 s, concluindo, com base nos valores e nos perfis dos sinais analíticos, que o melhor tempo de pirólise para a amostra foi de 35 s.

O programa de aquecimento utilizado está apresentado na Tabela 8.

A calibração do instrumento foi realizada utilizando-se soluções analíticas de referência contendo bário na presença e na ausência da amostra de óleo lubrificante (Figura 15).

Tabela 8. Programa de aquecimento utilizado para a determinação de bário em óleo lubrificante.

Etapas	Temperatura (°C)	Rampa (°C/s)	Patamar (s)	Leitura
Secagem	100	10	10	Não
Secagem	130	10	15	Não
Pirólise	1100	100	35	Não
Atomização	2400	2600	3	Sim
Limpeza	2500	1200	3	Não

Os gráficos apresentados na Figura 15 mostram que não há efeitos de interferência, tornando possível a calibração do equipamento com solução analítica de referência.

Figura 15. Curva analítica de calibração para a determinação de bário em óleo lubrificante.

Testes de adição e recuperação foram realizados utilizando as amostras de óleo e adicionando-se $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de bário para as análises realizadas com a plataforma metálica por ETAAS. As amostras de óleo lubrificante também foram analisadas por ICP OES. Os resultados das determinações de bário em óleo lubrificante estão apresentados na Tabela 9, bem como os resultados dos testes de adição e recuperação e aqueles realizados por ICP OES.

Os valores obtidos pelo método proposto para as amostras foram concordantes ao nível de 95% de confiança com aqueles obtidos por ICP OES, exceto para as amostras III e IV. A recuperação da adição de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de bário variou entre 86 e 116%.

Tabela 9. Resultados das análises de bário em óleo lubrificante por ETAAS e ICP OES.

Amostra	ETAAS		ICP OES
	($\mu\text{g g}^{-1}$)	Rec. ^a (%)	($\mu\text{g g}^{-1}$)
I	5 ± 1	86	5 ± 3
II	6 ± 1	87	6 ± 1
III	1810 ± 2	110	1669 ± 3
IV	5040 ± 2	116	5294 ± 1
V	109 ± 1	98	102 ± 2

CRM*

106 ± 1

109

107 ± 2

^a Recuperação obtida para adição de 50 µg L⁻¹ de Ba

*Valor certificado: 100,0 µg L⁻¹

O limite de detecção, calculado a partir do desvio de 20 medidas da solução de branco analítico e da inclinação da curva analítica de calibração, foi de 3,1 µg L⁻¹. A massa característica, calculada a partir da curva analítica de calibração foi igual a 1,6 pg.

4.5.2 Determinação de bário em petróleo

As amostras de petróleo, juntamente com uma amostra de borra de petróleo (sedimento que se forma durante a estocagem do petróleo, formando um material denso com partículas sólidas), foram digeridas, porém as amostras de petróleo foram diluídas 1:1 v/v e a amostra da borra diluída 1:200 v/v.

As temperaturas de pirólise e de atomização foram otimizadas na presença e na ausência da amostra de petróleo digerida e diluída (Figura 16).

Figura 16. Curvas de temperatura de pirólise e atomização do bário.

O tempo da etapa de pirólise do programa de aquecimento também foi otimizado, uma vez que, ocorria a formação de fumaça durante a etapa de atomização. Para isso, realizou-se o estudo no intervalo de 20 a 45 s, concluindo, com base nos valores e nos perfis dos sinais analíticos, que o melhor tempo de pirólise para esse tipo de amostra foi de 40 s.

O programa de aquecimento utilizado esta apresentado na Tabela 10.

A calibração do instrumento foi realizada utilizando-se soluções analíticas de referência contendo bário na presença e na ausência da amostra de petróleo (Figura 17).

Devido a baixa concentração de bário nas amostras de petróleo, fez-se uma diluição de 1:1 v/v. Contudo, a presença de elevado sinal de fundo, recuperação abaixo do

esperado (menor que 70%) e a diferença entre as inclinações das duas curvas analíticas de calibração apresentadas no gráfico da Figura 17, propiciaram a utilização do método de compatibilização de matriz para a calibração do equipamento.

Tabela 10. Programa de aquecimento utilizado para a determinação de bário em petróleo.

Etapas	Temperatura (°C)	Rampa (°C/s)	Patamar (s)	Leitura
Secagem	100	10	10	Não
Secagem	130	10	15	Não
Pirólise	1900	100	40	Não
Atomização	2400	2600	3	Sim
Limpeza	2500	1200	3	Não

Testes de adição e recuperação foram realizados nas amostras de petróleo e da borra do petróleo, adicionando-se 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de bário para as análises realizadas com a plataforma metálica por ETAAS. As amostras de petróleo e da borra também foram analisadas por ICP OES, o qual foi utilizado como método comparativo aos métodos desenvolvidos durante este trabalho. Porém, somente na amostra de borra de petróleo foi possível quantificar, pois as demais amostras de petróleo possuíam concentrações de bário inferiores ao limite de detecção do método, tanto por ICP OES (2,1 $\mu\text{g L}^{-1}$) quanto por ETAAS.

Figura 17. Curva analítica de calibração para a determinação de bário em petróleo.

Os valores obtidos para a concentração de bário na amostra de borra do petróleo foram de $24,3 \pm 0,3$ e de $20,2 \pm 0,3 \text{ mg g}^{-1}$ por ETAAS e ICP OES, respectivamente. Contudo, o valor encontrado pelo método proposto não foi concordante ao nível de 95% de confiança comparado com o obtido por ICP OES.

O limite de detecção, calculado a partir do desvio de 20 medidas da solução de branco analítico e da inclinação da curva analítica de calibração, foi de $3,7 \mu\text{g L}^{-1}$. A massa característica, calculada a partir da curva analítica de calibração foi 2,2 pg.

4.6 Determinação de bário por ETAAS utilizando a plataforma de grafite modificada termicamente com irídio

Paralelamente ao desenvolvimento do trabalho com a plataforma de tungstênio modificada eletroquimicamente com ródio, desenvolveu-se um outro método para a determinação de bário em água de mar e mineral por ETAAS. Porém, usando plataforma de grafite modificada termicamente com irídio e a mistura de 10% (v v⁻¹) H₂ + 90% (v v⁻¹) Ar como gás de purga.

Para o desenvolvimento desse método foi necessário realizar a termodeposição de irídio sobre a plataforma de grafite de acordo com o processo descrito por *Hoenig et al*⁷⁰. Uma massa de 200 µg de irídio foi termodepositada a partir de alíquotas de 25 µL de solução de 1000 µg mL⁻¹ de irídio que foram adicionadas sobre a plataforma, sendo essa aquecida de acordo com o programa de aquecimento contido na Tabela 11. Esse procedimento foi repetido oito vezes.

O pré-tratamento da plataforma de grafite com o irídio foi imperativo para a determinação de bário nas amostras de água mineral e de água de mar, devido a minimização da formação de carbeto de bário durante as etapas do programa de aquecimento.

Como o irídio possui elevados pontos de fusão (2410°C) e de ebulição (4527°C) garantiu que mesmo após muitas medidas, o filme termodepositado ainda continuasse presente. As imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MeV) da

plataforma confirmam a presença do filme de irídio, mesmo após 327 ciclos de aquecimento (Figura 18).

Tabela 11. Programa de aquecimento utilizado para a termod deposição de irídio sobre a plataforma de grafite.

Etapas	Temperatura (°C)	Rampa (°C/s)	Patamar (s)	Leitura
1	200	10	30	Não
2	400	50	15	Não
3	1500	50	5	Não
4	200	20	2	Não
5	2500	1200	10	Não

Após a modificação da superfície gráfrica da plataforma realizou-se a otimização da temperatura de pirólise e de atomização para a determinação de bário em amostras de água mineral e de água de mar. Essas amostras, bem como o material de referência certificado de água mineral, foram analisadas após serem diluídas 1:1 v/v. Somente para as amostras de água de mar teve-se a necessidade de filtrá-las devido a presença de grãos de areia.

O uso de 10 µg do modificador químico, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, foi efetivo para a determinação de bário nessas amostras. Isso fica claro ao observar o estudo de otimização da temperatura de pirólise e atomização do bário na presença da amostra

(Figura 19) e, principalmente, os gráficos contidos nas Figuras 21 e 22 que expõem, respectivamente, a calibração do equipamento com e sem o uso do modificador químico.

Figura 18. Imagem do filme de irídio termodepositado sobre a plataforma de grafite após 327 ciclos de aquecimento utilizando 10% H₂ + 90% Ar como gás de purga: (a) 100 vezes ampliada e (b) 1500 vezes ampliada.

O programa de aquecimento utilizado durante o desenvolvimento desse método esta apresentado na Tabela 12.

Figura 19. Curvas de temperatura de pirólise e atomização do bário, utilizando 10% (v v⁻¹) H₂ + 90% (v v⁻¹) Ar como gás de purga.

Na curva de atomização do bário, utilizando a plataforma de grafite termodepositada com irídio não ocorreu a formação de um patamar indicando a melhor temperatura de atomização. Sendo assim, foi considerada a maior temperatura estudada (2600 °C). Vale ressaltar, observando o programa de aquecimento, que o tempo da etapa de atomização é de 10 s, o qual foi necessário para que o perfil do sinal pudesse se aproximar da linha base (Figura 20).

Com o uso do modificador químico, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, foi possível calibrar o equipamento com solução analítica de referência para a determinação de bário em amostras de água mineral e água de mar. Isso foi possível, pois a presença do modificador químico fez com que a etapa de pirólise fosse mais eficaz, eliminando eficientemente os concomitantes presentes na matriz, principalmente os íons cloretos que causa interferência bem acentuada nas análises desse tipo de amostra.

Tabela 12. Programa de aquecimento utilizado para a determinação de bário em amostras de água mineral e água de mar.

Etapas	Temperatura (°C)	Rampa (°C/s)	Patamar (s)	Leitura
Secagem	100	10	10	Não
Secagem	130	10	15	Não
Pirólise	1400*	100	20	Não
Atomização	2600	2600	10	Sim

Limpeza	2600	0	3	Não
---------	------	---	---	-----

* com 10 µg de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$

Figura 20. Perfil analítico de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de bário em 0,1% (v v⁻¹) de HCl na presença da amostra de água de mar.

0,0032 =

Figura 21. Curva analítica de calibração para a determinação de bário em presença da amostra de água de mar sem o uso do modificador químico.

A calibração do instrumento foi realizada utilizando-se soluções analíticas de referência contendo bário na presença e na ausência da amostra de água de mar (Figura 22) e da água mineral (Figura 23).

Testes de adição e recuperação foram realizados utilizando as amostras de águas e adicionando-se $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de bário para as análises realizadas com a plataforma metálica por ETAAS. As amostras de água mineral e água do mar também foram analisadas por ICP OES, o qual foi utilizado como método comparativo. Os resultados das determinações de bário em água mineral e água do mar estão apresentados nas Tabelas 13 e 14, respectivamente, bem como os resultados dos testes de adição e recuperação e os realizados por ICP OES.

Figura 22. Curva analítica de calibração para a determinação de bário em água de mar utilizando 10 μg de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Figura 23. Curva analítica de calibração para a determinação de bário em água mineral utilizando 10 µg de (NH₄)₂HPO₄.

Os valores obtidos pelo método proposto para as amostras, tanto de água mineral como da água de mar, são concordantes ao nível de 95% de confiança com aqueles obtidos por ICP OES. A recuperação da adição de 10 µg L⁻¹ de bário variou entre 89 e 106% para as amostras de água mineral e entre 81 e 116% para as amostras de água do mar. Considerando as dificuldades intrínsecas à análise desse elemento nas amostras de águas pouco diluída, os resultados obtidos através da utilização de solução aquosa para calibrar o instrumento foram adequados.

Tabela 13. Resultados da análise de amostras de água mineral por ETAAS e ICP OES.

Amostra	ETAAS		ICP OES
	(µg L ⁻¹)	Rec. ^a (%)	(µg L ⁻¹)
I	334 ± 2	89	333 ± 2
II	136 ± 1	98	132 ± 2
III ^b	24 ± 2	97	22 ± 1
IV	51 ± 1	99	52 ± 2
V	48 ± 1	101	47 ± 1
VI	15 ± 1	106	17 ± 1
CRM[*]	48 ± 1	-	50 ± 1

^a Recuperação obtida para adição de 10 µg L⁻¹ de Ba

^b Valor contido no rótulo: $20 \mu\text{g L}^{-1}$

* Valor certificado: $50,0 \pm 0,3 \mu\text{g L}^{-1}$

Vale ressaltar que essas amostras analisadas, tanto de água mineral quanto de água de mar, são diferentes daquelas amostras analisadas pelo método que utilizou a plataforma de tungstênio modificada eletroquimicamente por ródio.

O limite de detecção, calculado a partir do desvio padrão de 20 medidas da solução do branco analítico e da inclinação da curva analítica de calibração foi $3,1 \pm 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$. A massa característica, calculada a partir da curva analítica de calibração foi 1,4 pg.

A vida útil do tubo de grafite foi de, aproximadamente, 500 ciclos de aquecimento, enquanto que a vida do tubo sem a termod deposição de irídio e utilizando somente argônio como gás de purga foi de 70 ciclos de aquecimento. Lembrando-se que as medidas foram realizadas a uma temperatura de atomização de 2600°C durante 10 s. Com isso, exigiu-se muito do equipamento, o qual a cada 1 h de trabalho parava por super aquecimento.

Por fim, conclui-se que o filme de Ir como modificador permanente contribui para minimizar a formação de carbeto de bário refratário e, também, para aumentar a vida útil do tubo de grafite juntamente com a mistura de 10% (v v⁻¹) H₂ + 90% (v v⁻¹) Ar como gás de purga que contribuiu efetivamente no aumento da eficiência de atomização do bário. Com a utilização do modificador químico, (NH₄)₂HPO₄, foi possível realizar uma etapa de pirólise mais eficiente, devido a minimização da interferência causada pela presença de cloreto. Com isso, foi possível realizar a calibração do método para a determinação de bário em água mineral e água de mar utilizando solução aquosa de referência. Porém,

existe ainda o problema do super aquecimento do equipamento devido ao longo tempo de atomização (10 s), sem contar no problema de efeito memória no tubo de grafite sem revestimento (Figura 24), no qual era necessário realizar um ciclo de aquecimento, com o tubo sem solução, entre as medidas das amostras para garantir uma melhor limpeza e reduzir esse efeito de memória.

Tabela 14. Resultados da análise de amostras de água de mar por ETAAS e ICP OES.

Amostra	ETAAS		ICP OES
	($\mu\text{g L}^{-1}$)	Rec. ^a (%)	($\mu\text{g L}^{-1}$)
I*	11 ± 4	85	10 ± 2
II*	9 ± 5	87	10 ± 2
III*	9 ± 4	118	8 ± 2
IV*	13 ± 4	112	11 ± 3
V*	12 ± 5	81	11 ± 4
VI*	8 ± 4	116	10 ± 3

^a Recuperação obtida para adição de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ba

* amostras coletadas próximo à Plataforma Petrolífera de Camaçari

Figura 24. Efeito de memória da solução de $200 \mu\text{g L}^{-1}$ de bário em $0,1\%$ (v v^{-1}) HCl utilizando a plataforma de grafite termodepositada por irídio (■) e a plataforma metálica modificada eletroquimicamente por Rh com o tubo revestido internamente por irídio (■).

5. CONCLUSÃO

Na Tabela 15 estão apresentadas algumas figuras de mérito que permitem uma comparação entre os dois métodos desenvolvidos para a determinação de bário em água mineral e água de mar por ETAAS. O primeiro método emprega uma plataforma de grafite termodepositada com Ir e o segundo uma plataforma de W eletrodepositada com Rh e utilizando um tubo de grafite com as superfícies internas eletrodepositadas com Ir. Para ambos os métodos, utilizou-se a mistura de 10% (v v^{-1}) H_2 + 90% (v v^{-1}) Ar como gás de purga e $10 \mu\text{g}$ de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

A plataforma de tungstênio, modificada eletroquimicamente com 800 µg de ródio, e o tubo de grafite revestido eletroquimicamente com irídio, permitiram a determinação de bário em diferentes amostras (água mineral, água de mar, óleo e petróleo) com relativa sensibilidade, precisão e exatidão, sem a necessidade de elevadas temperaturas de atomização.

O uso de 10 µg de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ como modificador químico foi efetivo para a determinação de bário nas amostras de água mineral e água de mar, pois eliminou eficientemente os íons cloretos presentes na matriz da amostra.

A mistura de 10% (v v^{-1}) H_2 + 90% (v v^{-1}) Ar como gás de purga foi imperativo para a formação de um ambiente redutor, aumentando a eficiência de atomização de bário. Além, disso a mistura contribuiu para o aumento da vida útil da plataforma metálica, bem como do filme de irídio do interior do tubo de grafite.

O uso de uma plataforma metálica (W+Rh) em substituição à plataforma de grafite pode trazer avanços na determinação de bário por ETAAS, com melhoria na sensibilidade e, principalmente, na diminuição do tempo de atomização, reduzindo o desgaste do tubo de grafite e o aumento da vida útil.

A determinação de bário em ETAAS com forno de grafite também pode ser melhorada usando 200 µg de Ir como modificador permanente e a mistura 10% (v v^{-1}) H_2 + 90% (v v^{-1}) Ar como gás de purga. Essas pequenas estratégias são simples de serem implementadas e os resultados demonstram uma significativa melhoria em termos de sensibilidade e tempo de vida do tubo de grafite, em comparação a outros trabalhos da literatura⁴⁷⁻⁴⁹.

Tabela 15. Comparação geral entre os métodos desenvolvidos para a determinação de bário em águas.

	Plataforma de grafite	Plataforma Metálica
Temp. de atomização (°C)	2600	2400
Temp. de pirólise (°C)	1400	900*, 1650**
Tempo de integração (s)	10	3
Limite de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)	3,1	3,5
Massa característica (pg)	1,4	2,1
Efeito memória	elevado	desprezível
Tempo de vida do tubo	~ 450 ciclos	~ 750 ciclos
Perfil do sinal analítico

* água mineral; ** água de mar

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A. Walsh, *Spectrochim. Acta*, **7** (1995) 108
2. B.V. L'vov, *Spectrochimica Acta Part B*, **39** (1984) 1984
3. M.K. Murphy; C. Veillon; *Anal. Chim. Acta*, **69** (1974), 295
4. H. Massmann, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **225** (1967) 203

5. R.D. Ediger, *At. Absorpt. Newsl.*, **14** (1975) 127
6. M. Berglund, W. Frech, D.C. Baxter, *Spectrochimica Acta Part B*, **46** (1991) 1767
7. T. Hadeishi, R.D. Melaughlin, *Science*, **174** (1971) 404
8. K. Laqua, B. Scharader, G.G. Hoffmann, D.S. Moore, T. Vo-Dinh, *Pure Appl. Chem.*, **67** (1995) 1745
9. W. Slavin, D.C. Manming, G.R. Carnick, *At. Spectrosc.*, **2** (1981) 137
10. K.S. Farah, J. Sneddon, *Appl. Spectrosc. Reviews*, **30/4** (1955) 351
11. G.P.G. Freschi, C.S. Dakuzaku, J.A. Gomes Neto, M. Moraes, *Eclet. Química*, **25** (2000) 213
12. P.R.M. Correia, C.S. Nomura, P.V. Oliveira, *Analytica*, **5** (2003) 52
13. M.J. Cal-Pietro, M. Felipe-Soletto, A. Carlosena, J.M. Andrade, P. López-Mahía, S. Muxiategui, D. Prada, *Talanta*, **56** (2002) 1
14. U. Kurtüst, *Solid sampling analysis, direct and slurry sampling using GFAAS and ETV-ICP*, Springer-Verlag, Berlin, Alemanha, 1998.
15. K.W. Jackson, ed.; *Electrothermal Atomization for Analytical Atomic Spectrometry*, John Wiley & Sons Ltda, England, 1999.
16. E.R. Pereira-Filho; M.A.Z. Arruda; *Anais Assoc. Bras. Quím.*, **51/4** (2002), 163.
17. J.A. Nóbrega; M.M. Silva; P.V. Oliveira; F.J. Krug; N. Baccan; *Química Nova*, **18/6** (1995), 555.
18. A.S. Ribeiro, M.A. Zezzi, S. Cadore, *Química Nova*, **25/3** (2003), 396
19. M. Suzuki, K. Ohta, *Prog. Analyt. Atom. Spectrosc.*, **6** (1983) 49
20. H. Berndt, G. Schaldach, *J. Anal. At. Spectrom.*, **3** (1988), 709.

21. P.J. Parsons, H. Qiao, K.M. Aldous, E. Mills, W. Slavin, *Spectrochim. Acta Part B*, **50** (1995), 1475.
22. M. Donega, T.E. Burgess, *Anal. Chem.*, **42** (1972) 1521
23. A.B. Volynsky, E.M. Sedykh, *J. Anal. At. Spectrom.*, **4** (1989), 71
24. A.S. Ribeiro; M. A. Z. Arruda; S. Cadore; *Química Nova*, **25/3** (2002), 396
25. V. Sychra; J. Dolezel; R. Hlavác; L. Petros; O. Vyskocilová; D. Koliňová; P. Püchel; *J. Anal. At. Spectrom.*, **6** (1991), 521
26. M.A. Belerra, M. Resano, S. Rodríguez, J. Urchaga, J.R. Castillo; *Spectrochim. Acta Part B*, **54** (1999), 787
27. K. Friese, V. Krivan; *Spectrochimica Acta Part B*, **53** (1998), 1069
28. K.A. Wagner, K.E. Levine, B.T. Jones, *Spectrochimica Acta Part B*, **53** (1998) 1507
29. A. Salido, B.T. Jones, *Talanta*, **50** (1999) 641
30. J.A. Rust, J.A. Nobrega, C.P. Calloway, B.T. Jones, *Anal. Chem.*, **77** (2005) 1060
31. B. Welz, M. Sperling; *Atomic Absorption Spectrometry – Third, Completely Revised Edition*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Alemanha, 1999.
32. E. Bulska; W. Jedral; *J. Anal. At. Spectrom.*, **10** (1995), 49
33. M.M. Silva, *Determinação de bário por espectrometria de absorção atômica com aomização eletrotérmica em filamento de tungstênio*. 1993 (Dissertação de Mestrado – IQSC/USP).
34. F.J. Szydlowski, F.R. Vianzon; *Anal. Lett.*, **B1** (1978) 161
35. F. Jasim, M.M. Barbooti, *Talanta*, **28/6** (1981) 353
36. M. Steinhauer, E. Crecelius, W. Steinhauer, *Marine Environmental Research*, **37/2** (1994), 129

37. H. Choudhury, R. Cary, Concise International Chemical Assessment Document 33; *"Barium and Barium Compounds"*, World Health Organization, Geneva (2001).
38. S.F. Jerez Vergueira et al, *Jounal Environ. Radioactivity*, **62** (2002), 29
39. J. P. Hartley, *Marine Pollution Bulletin*, **32/10** (1996) 727
40. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality, *"Barium in Drinking-water"*, World Health Organization, Geneva (2004)
41. H.A. Schroeder, I.H. Tipton, A.P. Nason, *Journal of Chronic Diseases*, **25** (1972) 491
42. E. Bulska; W. Jedral; *J. Anal. At. Spectrom.*, **10** (1995), 49
43. M.K. Murphy; C. Veillon; *Anal. Chim. Acta.*, **69** (1974), 295
44. R.E. Sturgeon, S.S. Berman, *Anal Chem.*, **55/2** (1983) 190
45. D.L. Styris, *Anal. Chem.*, **56** (1984) 1070
46. P. Barth, S. Hauptkorn, V. Krivan; *J. Anal. At. Spectrom.*, **6** (1991), 653
47. K.K. Roe, P.N. Froelich, *Anal. Chem.*, **56** (1984) 2724
48. J.K.B. Bishop, *Anal. Chem.*, **62** (1990) 553
49. M.I.C. Monteiro, A.J. Curtius, *J. Anal. At. Spectrom*, **10** (1995) 329
50. J. Kelemen, O. Szakács, A. Lásztity, *J. Anal. At. Spectrom*, **5** (1990) 377
51. M.M. Silva, R.B. Silva, F.J. Krug, J.A. Nobrega, H. Berndt, *J. Anal. At. Spectrom*, **9** (1994) 861
52. R.M. Camero, J. Alvarado, *Spectrochim. Acta Part B*, **55** (2000) 875
53. V. Sychra, D. Kolihová, O. Vyskocilová, R. Hlavac, P. Püschel, *Anal. Chim. Acta*, **105** (1979) 263

54. O. Vyskocilová, V. Sychra, D. Kolihová, P. Püschel, *Anal. Chim. Acta*, **105** (1979) 271
55. P. Püschel, Z. Formánek, R. Hlavac, D. Kolihová, V. Sychra, *Anal. Chim. Acta*, **127** (1981) 109
56. V. Sychra, J. Dolezal, R. Hlavac, L. Petros, O. Vyskocilová, D. Kolihová, P. Püschel, *J. Anal. Atomic Spectrom.*, **6** (1991) 521
57. G.D. Renshaw, *Atomic Absorption Newsletter*, **12/6** (1973) 158
58. G.R. Carnick, V. Slavin, *J. Anal. At. Spectrom.*, **3** (1988) 1023
59. H.Y. Han, L. Lin, K. Chen, F. Wang, *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **22** (2002) 143
60. J. Naozuka, J.J. Pedrotti, P.V. Oliveira, *Química Nova*, **26/6** (2003), 934
61. W. Frech, D.C. Baxter, B.Hütsch, *Anal. Chem.*, **58** (1986) 1973
62. E.C. Lima, F.J. Krug, K.W. Jackson, *Spectrochim. Acta* **53B** (1998) 1791
63. D.C. Gregoire, G.E. Hall, *Anal. Chim. Acta*, **158** (1984) 257
64. B. Lam, M. Zinger, *Research and Development*, **64B** (1985) 150
65. K. Ohta, W. Aoki, T. Mizuno, *J. Anal. Atomic Spectrom.*, **3** (1988) 1027
66. K. Ohta, M. Yokoyama, S. Itoh, S. Kaneco, T. Mizuno, *Anal. Chim. Acta*, **291** (1994) 115
67. P.V. Oliveira, *Mecanismos de atomização de bário, cádmio, cromo e chumbo por espectrometria de absorção atômica com filamento de tungstênio*. 1997 (Tese de Doutorado – Dep. Química/UFSC).
68. Y. Zhou, P.J. Parsons, K.M. Aldous, P. Brockman, W. Slavin; *Spectrochim. Acta Part B*, **57** (2002), 727

69. X. Hou, B.T. Jones, *Spectrochim. Acta Part B*, **57** (2002), 659
70. E. Vassileva, H. Baeten , M. Hoening, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **369** (2001) 491