

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM LIGAS  
FERROSAS E NÃO FERROSAS POR ESPECTROMETRIA DE  
ABSORÇÃO ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA  
APÓS COMPLEXAÇÃO E SORÇÃO SOBRE CARVÃO ATIVO**

**MARIA BERTILIA OSS GIACOMELLI**

**Florianópolis, março de 1999**

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM LIGAS  
FERROSAS E NÃO FERROSAS POR ESPECTROMETRIA DE  
ABSORÇÃO ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA  
APÓS COMPLEXAÇÃO E SORÇÃO SOBRE CARVÃO ATIVO**

**MARIA BERTILIA OSS GIACOMELLI**

**Tese de Doutorado apresentada ao  
Departamento de Química, da Universidade  
Federal de Santa Catarina, como requisito  
parcial à obtenção do grau Doutor em Química  
Analítica.**

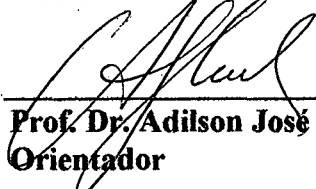
**Orientador: Prof. Dr. Adilson José Curtius**

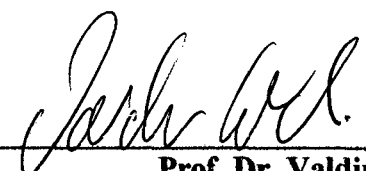
**Florianópolis, março de 1999**

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM LIGAS FERROSAS  
E NÃO FERROSAS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO  
ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA APÓS  
COMPLEXAÇÃO E SORÇÃO SOBRE CARVÃO ATIVO**

**MARIA BERTILIA OSS GIACOMELLI**


Esta tese foi julgada e considerada adequada para obtenção do Grau de Doutor em Química, na área de Química Analítica, sendo aprovada em sua forma final pelos membros da Banca Examinadora


  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Adilson José Curtius**  
Orientador

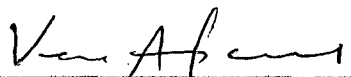
  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Valdir Soldi**  
Coordenador do curso de Pós-Graduação


**BANCA EXAMINADORA:**

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Reinaldo Calixto de Campos**  
Pontifícia Universidade Católica – RJ

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Francisco José Krug**  
Centro de Energia Nuclear na Agricultura – USP

  
\_\_\_\_\_  
**Profa. Dra. Maria Goreti R. Vale**  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul – URS

  
\_\_\_\_\_  
**Profa. Dra. Vera Lúcia Azzolin Frescura**  
Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Almir Spinelli**  
Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC

*A cada um de nós compete uma tarefa específica, na difusão do bem. Ergamo-nos para trabalhar porque as tarefas são muitas e importantes, e poucos são os que têm consciência delas. Ajudemos o mundo, para que o mundo possa nos ajudar.*

*Dedico este trabalho ao meu esposo, que sempre esteve presente em todos os momentos, ao meu filho e aos meus pais*

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Adilson José Curtius, por ter proporcionado durante todo o desenvolvimento deste trabalho, as condições físicas de logística de materiais e equipamentos, sem nunca deixar faltar suporte financeiro e, sobretudo, orientação do melhor caminho a ser seguido. Agradeço, também, pelo amparo e preocupação com o futuro do profissional pós-curso.

Aos colegas e amigos, Edgar e José Bento, pelo apoio nos trabalhos desenvolvidos em conjunto,

Às amigas, Angélica, Márcia, Vera e Sandra, pela atenção e auxílio nos momentos difíceis,

Ao amigo Reinaldo, pela dedicação e auxílio durante todo o trabalho,

À amiga Jucélia, pelo auxílio no trabalho experimental realizado no FAAS,

Aos companheiros Jadir e Graça por manterem o astral sempre em alta,

A CAPES pelo suporte financeiro,

Ao meu avô "in memoriam", por ter sido meu grande incentivador,

Aos meus familiares, pelo suporte emocional,

A Deus, porque sem Ele, nada seria possível.

## RESUMO

São apresentadas três propostas para pré-concentração e determinação de elementos traço em soluções de aços e ligas metálicas. A primeira emprega o método em batelada, a segunda emprega o sistema em fluxo com injetor manual e a terceira emprega o sistema automático em fluxo, com válvulas solenóides.

No método em batelada, realizou-se a pré-concentração de Mo, Bi, As e Sb, com separação de matriz, em soluções de aços. Os analitos após complexados com o sal de amônio do ácido O,O - dietil ditiofosfórico em um meio ácido, são adsorvidos sobre o carvão ativo. Após a dessorção em um pequeno volume de ácido nítrico, os analitos são determinados por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica. O Fe (III) é previamente reduzido à Fe (II), forma na qual não é complexado com o agente complexante, não sendo significativamente retido pelo carvão ativo. O As e Sb são reduzidos previamente para o seu estado trivalente com uma mistura de iodeto de potássio e ácido ascórbico para se obter uma complexação mais eficiente. Fatores de enriquecimento de 23, 26, 10 e 5 foram obtidos respectivamente para Mo, Bi, Sb e As. Os limites de detecção foram de 0,032; 0,046; 0,23 e 0,26 µg/L respectivamente para Mo, Bi, Sb e As. Coeficientes de regressão linear para curvas analíticas foram superiores a 0,99. O método foi aplicado em quatro amostras de aços de referência, obtendo-se concordância com os valores certificados.

A segunda proposta utiliza o método em fluxo, permitindo a separação de matriz, em soluções de ligas de Fe e Al. O procedimento descrito foi otimizado para Bi. O Bi foi complexado com DDTP, sorvido em mini-coluna empacotada com carvão ativo, sendo eluído com 500 µL de etanol recebidos

no copo do amostrador automático de um espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica. Uma plataforma de L'vov previamente recoberta com 500 µg de Ir, propicia o emprego de 900 °C, como temperatura de pirólise, sendo 1700 °C a de atomização. Foram otimizadas as vazões das etapas de pré-concentração, pré-eluição e eluição em 2,5; 1,5 e 0,36 mL min<sup>-1</sup>, respectivamente. A limpeza da coluna é feita em dois estágios, com 2 mL de etanol (0,36 mL min<sup>-1</sup>) e 5 mL de água (1,5 mL min<sup>-1</sup>). Para 10 mL de solução da amostra, foi obtido um fator de enriquecimento de 26 com ligas de Al e 22 com ligas de Fe. O limite de detecção foi de 0,048 µg L<sup>-1</sup>. Coeficientes de regressão linear para curvas analíticas submetidas ao mesmo procedimento de pré-concentração foram superiores a 0,996. As recuperações para alíquotas de uma liga de Al artificialmente contaminada, foram de 87 a 105%. Para aços os resultados foram concordantes com os valores de referência para os quatro materiais certificados. O fato do agente complexante não formar complexos com Al ou com o Fe(II), aliado à inclusão de uma etapa de lavagem da coluna com HCl antes da eluição, propicia a eliminação de mais de 99 % do Al ou do Fe.

Para o desenvolvimento e avaliação do método automático de pré-concentração em linha empregou-se o Bi como elemento modelo. O sistema em fluxo foi composto de 6 válvulas solenóides de 3 vias, uma bobina de reação, uma mini-coluna com carvão ativo, e uma confluência de PTFE. Este sistema utilizou também uma bomba peristáltica de 4 canais, um microcomputador e um programa de controle escrito em Turbo Pascal 7.0®. Determinações de Bi neste sistema apresentaram fatores de enriquecimento próximos de 20 e desvios padrão relativos abaixo de 3%. Os resultados para as amostras de aços certificados concordaram com os valores de referência.

## ABSTRACT

Three proposals for the pre-concentration and determination of trace elements in steel and alloy sample solutions are described: a batch procedure, a flow injection system with a manual injector and an automated flow injection system with solenoid valves.

In the batch method, Mo, Bi, As and Sb were pre-concentrated and the matrix was separated in steel solutions. The analytes, after complexation with the ammonium salt of the O,O-diethyl-dithiophosphoric acid, in an acid medium, are adsorbed on activated carbon. After the desorption in a small volume of nitric acid, the analytes are determined by electrothermal atomic absorption spectrometry. Iron(III) is previously reduced to Fe(II), which does not react with the complexing agent, and is not significantly retained on the activated carbon. Arsenic and Sb are previously reduced to their trivalent states with a mixture of potassium iodide and ascorbic acid to obtain a more efficient complexation. Enrichment factors of 23, 26, 10 and 5 were obtained for Mo, Bi, Sb and As, respectively. The detection limits were 0.032, 0.046, 0.23 and 0.26  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectively for pre-concentration analytical curves, with linear regression coefficients higher than 0.99 were obtained. The method was applied to four certified steel materials, and agreement with the certified or reference values was obtained.

The second procedure uses a flow system, allowing matrix separation in steel and in Al alloy solutions. The procedure was optimized for Bi. Bismuth was complexed with DDTP, sorbed on a minicolumn filled with activated carbon, being eluted with 500  $\mu\text{L}$  of ethanol into the autosampler cup of an electrothermal atomic absorption spectrometer. A L'vov platform, previously coated with 500  $\mu\text{g}$  of Ir, allows a pyrolysis temperature of 900°C, and an atomization temperature of 1700°C. The pre-concentration, pre-elution and elution flow rates were optimized to 2.5, 1.5, and 0.36  $\text{mL min}^{-1}$ , respectively. The cleaning of the column is done in two stages: with 2 mL (0.36  $\text{mL min}^{-1}$ ) of ethanol and with 5 mL (1.5  $\text{mL min}^{-1}$ ) of water. For 10 mL of the sample solution, enrichment factors of 26 for the Al alloy and of 22 for the steels were obtained. The detection limit was 0.05  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Linear regression coefficients



for the analytical curves, submitted to the same pre-concentration procedure, were higher than 0.996. The recoveries for spiked aliquots of the Al alloy solution ranged from 87 to 105 %. For the steel samples, the concentration values agreed well with the reference values. The fact that the complexing agent does not react with Al or Fe(II), together with the inclusion of a washing stage of the column with HCl, before the elution, allowed the separation of more than 99 % of Fe and Al.

For the development and evaluation of the on-line automatic method of preconcentration, Bi was used as a model analyte. The flow system contained six three-way solenoid valves, a reaction coil, a minicolumn filled with activated carbon and a PTFE confluence. The system used also a four-channel peristaltic pump, a microcomputer, a control program written in Turbo Pascal 7.0<sup>®</sup>. Bismuth determinations, using this system, showed an enrichment factor close to 20 and relative standard deviations lower than 3 %. The results for the certified steel samples agreed well with the reference values.

## ÍNDICE GERAL

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	iv
<b>RESUMO</b> .....	v
<b>ABSTRACT</b> .....	vii
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b> .....	xiii
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b> .....	xv
<b>SÍMBOLOS, ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS</b> .....	xvi
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. ASPECTOS IMPORTANTES</b> .....	4
2.1 Elementos-traço em ligas de ferro e ligas de alumínio .....	4
2.2 Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite .....	5
2.3 Modificadores químicos .....	8
2.4 Pré-concentração e separação de matriz .....	10
2.5 Agente complexante (DDTP) .....	11
2.6 Carvão ativo .....	14
2.7 Carvão ativo e DDTP .....	18
2.8 Análise por injeção em fluxo (FIA) .....	20
2.8.1 Aspectos Gerais .....	20
2.8.2 Métodos de injeção .....	21
2.8.3 Sistemas Automáticos .....	22
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	23
3.1 Parte I : Determinação de Mo, Bi, As e Sb em sistema em batelada .....	23
3.1.1 Instrumental .....	23
3.1.2 Reagentes, soluções e materiais de referência ..	26
3.1.3 Método.....	27
3.1.4 Tratamento da amostra .....	30

3.1.5 Estudo de interferência de Fe(III) .....	30
3.1.6 Separação de Fe(III) .....	31
3.1.7 Estudo de condições de redução para As e Sb ..	31
3.2 Parte II : Sistema de pré-concentração-eluição em linha, empregando injetor comutador manual .....	32
3.2.1 Instrumental, soluções e amostras .....	32
3.2.2 Sistema FIA empregando injetor manual .....	34
3.3 Parte III: Pré-concentração-eluição em fluxo, empregan- do sistema automático.....	37
3.3.1 Instrumental , soluções e amostras .....	37
3.3.2 Sistema FIA automatizado .....	38
3.3.3 Descrição sucinta do programa empregado para o acionamento das válvulas solenóides .....	42
3.3.4 Estudo da zona de amostragem do eluato .....	43
3.3.5 Ajuste do tempo de pré-concentração .....	44
3.3.6 Processamento das amostras .....	45
4. <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	47
4.1 Parte I : Determinação de Mo, Bi, As e Sb em sistema em batelada .....	47
4.1.1 Otimização das condições de complexação e sorção .....	47
4.1.2 Otimização das condições do forno .....	48
4.1.3 Durabilidade do tubo de grafite .....	53
4.1.4 Estudo de interferência de Fe(III) .....	58
4.1.5 Estudos das condições de redução de Sb (V) e As (V).....	60
4.1.6 Separação de Fe(III) .....	63
4.1.7 Curvas analíticas e figuras de mérito .....	64

4.1.8 Resultados .....	65
4.2 Parte II - Pré-concentração-eluição em fluxo, empregando um comutador manual .....	68
4.2.1 Programa de temperatura do forno .....	68
4.2.2 Efeito do meio de complexação .....	71
4.2.3 Efeito das vazões de carga e eluição .....	73
4.2.4 Pré-eluição e limpeza da coluna .....	74
4.2.5 Seleção do eluente .....	75
4.2.6 Eluição em fase reversa .....	76
4.2.7 Figuras de mérito .....	77
4.2.7.1 Ligas de alumínio .....	77
4.2.7.2 Aços .....	78
4.3 Parte III. Pré-concentração-eluição em fluxo, empregando sistema automático .....	79
4.3.1 Curva de eluição .....	79
4.3.2 Separação do Fe(III) .....	81
4.3.3 Tempo de pré-concentração .....	82
4.3.4 Figuras de mérito .....	84
4.3.4.1 Aços .....	84
4.3.4.2 Avaliação dos sistemas em fluxo manual e automático .....	85
5. <b>CONCLUSÕES</b> .....	88
5.1 Parte I - Sistema em batelada .....	88
5.2 Parte II - Sistema de pré-concentração em linha empregando o injetor manual .....	89
5.3 Parte III - Sistema automático de pré-concentração em linha .....	90
6. <b>REFERÊNCIAS</b> .....	91

7.	<b>ANEXO</b> .....	98
	7.1 Publicações em livros de resumos de congressos .	98
	7.2 Publicações em periódicos .....	100

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1-</b> Estrutura do O,O-Dietil Ditiófosfato de Amônio (DDTP) ....	12
<b>Figura 2-</b> Estrutura do Carvão Ativo .....	16
<b>Figura 3 -</b> Fluxograma do processo de pré-concentração.....	29
<b>Figura 4 -</b> Diagrama de fluxo do sistema .....	35
<b>Figura 5 –</b> Diagrama do sistema automático .....	40
<b>Figura 6 –</b> Seqüência de etapas de acionamento das válvulas .....	40
<b>Figura 7-</b> Curva de eluição .....	44
<b>Figura 8 –</b> Curvas de pirólise e atomização obtidas no forno de gra- fite para Mo .....	49
<b>Figura 9 -</b> Curvas de temperatura de pirólise para o Bi .....	50
<b>Figura 10 –</b> Curvas de temperatura de pirólise para o As .....	51
<b>Figura 11-</b> Curvas de temperatura de pirólise para o Sb .....	51
<b>Figura 12 -</b> Sinal de As .....	53
<b>Figura 13 -</b> Teste de durabilidade do tubo para Mo .....	55
<b>Figura 14 –</b> Teste de durabilidade do tubo para Bi .....	56
<b>Figura 15 –</b> Teste de durabilidade do tubo para As .....	57
<b>Figura 16 –</b> Teste de durabilidade do tubo para Sb .....	58
<b>Figura 17 –</b> Efeito do Fe(III) em relações aos sinais analíticos de Mo .....	59
<b>Figura 18 –</b> Efeito do ácido ascórbico no sinais analíticos do Mo e Bi	60
<b>Figura 19 –</b> Influência da adição da mistura em presença de Fe(III) para Sb e As .....	62
<b>Figura 20 -</b> Efeito do tempo de redução sobre os sinais dos elemen- tos Sb e As .....	63

<b>Figura 21</b> - Concentração de Fe (III) no processo final de pré-concentração .....	64
<b>Figura 22</b> - Temperatura de pirólise para o Bi .....	70
<b>Figura 23</b> - Influência da concentração do meio de complexação (HCl) e do agente complexante .....	72
<b>Figura 24</b> - Efeito das vazões de carga e eluição .....	73
<b>Figura 25</b> - Curva de eluição com etanol .....	80
<b>Figura 26</b> - Tempo de pré-concentração .....	83

## **ÍNDICE DE TABELAS**

<b>Tabela 1</b> - Sorção de elementos-traço sobre o carvão ativo .....	17
<b>Tabela 2</b> - Sorção de elementos-traço sobre o carvão ativo empregando DDTP .....	19
<b>Tabela 3</b> - Parâmetros instrumentais para as determinações de Mo, Bi, As e Sb por ETAAS .....	24
<b>Tabela 4</b> - Programa de temperatura para determinação de Mo e Bi .....	25
<b>Tabela 5</b> - Programa de temperatura para determinação de As e Sb .....	25
<b>Tabela 6</b> - Condições operacionais empregado no forno de micro-ondas .....	30
<b>Tabela 7</b> - Programa de temperatura para Bi .....	36
<b>Tabela 8</b> - Programa de ETAAS empregado para reduzir o modificador químico Ir .....	37
<b>Tabela 9</b> - Tabela de acionamento das válvulas .....	43
<b>Tabela 10</b> - Concentrações de Bi, volumes de amostra tempos de acionamento da etapa B .....	45
<b>Tabela 11</b> - Intervalos de tempo das etapas do processo .....	46
<b>Tabela 12</b> - Parâmetros das curvas analíticas .....	65
<b>Tabela 13</b> - Resultados da determinação de Mo e Bi .....	67
<b>Tabela 14</b> - Resultados da determinação de As e Sb .....	67
<b>Tabela 15</b> - Concentrações de Al e Fe .....	75
<b>Tabela 16</b> - Percentuais de recuperação médios para Bi em ligas de Al .....	77
<b>Tabela 17</b> - Resultados analíticos para Bi em amostras de aços .....	78
<b>Tabela 18</b> - Absorvância integrada e desvios obtidos .....	82
<b>Tabela 19</b> - Resultados analíticos para Bi .....	85
<b>Tabela 20</b> - Volumes de amostra, volumes de eluato e fator de enriquecimento (FE) .....	86



**SÍMBOLOS ABREVIATURAS E ACRÔNIMOS.**

$\Delta T^1$  - Tempo de duração da limpeza da bobina .

$\Delta T^2$  – Tempo de duração da etapa de pré-concentração

$\Delta T^3$  -Tempo de duração da etapa de eluição da parte frontal da zona de eluição.

$\Delta T^4$  -Tempo de duração da etapa de eluição

$\Delta T^5$  -Tempo de duração da etapa de limpeza da ponta de amostragem

$\Delta T^6$  -Tempo de limpeza da ponta de amostragem

**HCL** - Lâmpada de cátodo oco (do inglês “Hollow cathod lamp”)

**AAS** - Espectrometria de Absorção Atômica ( do inglês “Atomic Absorption Spectrometry”)

**APDC** - Pirrolidinaditiocarbamato de amônio

**BP** - Bomba peristáltica

**C<sub>18</sub>** - Grupos octadecil imobilizados sobre sílica

**CA** – Copo do amostrador automático

**DDTP** - Dietilditiofosfato de amônio

**EF** - Fator de Enriquecimento (do inglês “Enrichment Factor”)

**ETAAS** - Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica (do inglês “Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry”)

**FAAS** - Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (do inglês “Flame Atomic Absorption Spectrometry”)

**FIA** - Análise por Injeção em Fluxo (do inglês “Flow Injection Analysis”)

**FI-HGAAS** - ( do inglês “Flow Injection - Hidride Generation Atomic Absorption Spectrometry”)

**GFAAS** - Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (do inglês “Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry”)

**HG-ETAAS** - Geração de Hidreto Acoplado à Espectrometria de Absorção

Atômica com Atomização Eletrotérmica (do inglês "Hydride Generation-Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry")

**IC** - Injetor-comutador manual

**ICP-OES** - Espectrometria de Emissão Ótica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado ( do inglês "Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry")

**LD** - Limite de detecção (do inglês "limit of detection")

**NIST** - National Institute of Standards and Technology

**PTFE** - Poli-(tetrafluoretileno)

**TGP**- Tubo de grafite revestido piroliticamente

**RSD** - Desvio padrão relativo (do inglês "relative standard deviation")

**STPF** - Forno plataforma de temperatura estabilizada (do inglês " Stabilized Temperature Platform Furnace")

## ***Capítulo I. Introdução***

---

### **1 - INTRODUÇÃO**

Entre todas as ligas metálicas destacam-se as ferrosas como sendo as mais empregadas. O crescente avanço da indústria siderúrgica brasileira é um fato significativo e a disponibilidade de ligas ferrosas no Brasil, comuns e especiais, fundidas ou trabalhadas tem sido um importante fator no desenvolvimento da indústria e da engenharia nacionais. A correta aplicação das ligas ferrosas exige um conhecimento adequado das suas características estruturais e mecânicas e dos fatores que podem afetá-las, desde os efeitos das condições de fabricação, dos elementos de ligas especiais, até os efeitos dos tratamentos térmicos, a que são geralmente submetidas. Aço é uma "liga ferro-carbono contendo geralmente 0,008% até aproximadamente 2,11% de carbono, além de certos elementos residuais, resultantes dos processos de fabricação".<sup>1</sup>

O alumínio é um dos mais importantes metais não ferrosos e o desenvolvimento de suas técnicas de fabricação permite que o produto acabado seja produzido a um custo competitivo, com uma expectativa crescente da demanda mundial. A facilidade e a velocidade com que o alumínio pode ser usinado, é um dos importantes fatores que contribuem para o baixo custo das peças acabadas em alumínio.<sup>2</sup>

As indústrias automobilísticas e a aeronáutica desenvolvem numerosas ligas de alumínio de, normalmente, baixa resistência à corrosão e de baixa eletrocondutividade, mas com valores bem elevados de resistência à tração ( $54 \text{ kgf/mm}^2$ ), após adequados tratamentos térmicos e mecânicos.<sup>3</sup>

Vários elementos são de especial importância na composição de aços e outras ligas. Alguns deles podem inferir à liga características desejáveis, sendo adicionados a estas nas etapas de produção em quantidades conhecidas e exatas. Outros são indesejáveis e são retirados, tanto quanto possível durante a fusão e subsequente produção do aço. Estes tipos de

## *Capítulo I. Introdução*

---

elementos são considerados impurezas, deste modo sua ação é sempre prejudicial às características dos aços.<sup>4</sup>

Os elementos de ligas usuais, como por exemplo Cu, Mg, Si, Mn, Fe, Zn, Ni, Ti, Cr, Co, Sb, Pb, e outros, formam praticamente compostos binários (Al-Cu, Al-Mg, Al-Si, Al-Mn, etc), muitos ternários (Al-Cu-Mg, Al-Cu-Si, etc.) e complexos como  $Al_7Cu_2Fe$ ,  $NiAl_3$ ,  $Mg_2Si$ ,  $Al_2CuMg$ , de difícil identificação pela microscopia óptica.<sup>3</sup>

O alumínio e sua ligas vem cada vez mais sendo empregados com as mais diversas finalidades, como produção de embalagens para alimentos e bebidas e fios condutores e, tal como nas ligas de aços, é extremamente importante o controle de qualidade de produção, pois diferentes elementos podem estar presentes como impurezas, prejudicando a qualidade das ligas dependendo do fim a que se destinam. É importante ressaltar que quando o material se destina à indústria de embalagens para alimentos, extremo cuidado deve ser tido com a possibilidade da presença na liga de elementos tóxicos como As, Cd e Pb.<sup>5</sup>

Atualmente, existe um grande número de técnicas disponíveis para análise de ligas metálicas. Deste modo, fluorescência de raios-X, espectrometria de emissão óptica e ativação por nêutrons, por exemplo, são técnicas que trabalham com amostra diretamente na forma sólida. Apesar da vantagem de praticamente não existir um preparo prévio da amostra, tais técnicas exigem padrões de calibração de composição semelhante à amostra, de forma a não comprometer a exatidão das determinações. Por outro lado, a precisão não raras vezes, é bastante comprometida. Além disso, os equipamentos necessários são caros e nem sempre disponíveis na maioria dos laboratórios de análise de ligas.<sup>6,7</sup> A espectrometria de absorção atômica, por outro lado, tem sido empregada desde cerca de 1960 para determinação de componentes de aços e ligas não ferrosas. O emprego de atomização eletrotérmica reveste-se de características tais como elevada sensibilidade, além de boa velocidade analítica e especificidade.<sup>6</sup> Não

## ***Capítulo I. Introdução***

---

obstante, dependendo da natureza da amostra e da concentração do elemento em investigação a técnica, por vezes, exige tratamentos auxiliares como métodos de pré-concentração e/ou separação de matriz.

Existe na literatura um variado número de processos, pelos quais é possível a separação de interferentes da amostra, pré-concentrando os analitos. Entre estes, observa-se que o carvão ativo tem sido amplamente empregado em estudos analíticos como coletor de elementos traço. O emprego de agentes complexantes pode auxiliar a retenção ou eliminação seletiva de determinados metais. Neste sentido, os derivados do ácido O,O-dietil ester ditiofosfórico (DDTP) têm se apresentado como um excelente agente complexante em determinadas situações.<sup>8,9</sup>

Com base no que foi exposto, são objetivos do presente trabalho, investigar detalhadamente o emprego do DDTP como agente complexante de elementos traço presentes em aços e ligas de alumínio de forma a obter a pré-concentração dos analitos e concomitante separação dos elementos da matriz, empregando sorção em carvão ativo. As investigações preliminares serão realizadas empregando processos em batelada. Em uma segunda etapa, estudar a viabilidade do emprego de mini-coluna preenchida com carvão ativo, utilizando o DDTP como agente complexante, em sistemas em fluxo empregando injetor manual. Por fim, em uma terceira etapa, investigar as possibilidades de automação do sistema em fluxo, utilizando válvulas solenóides de três vias e controle através de microcomputador.

## ***Capítulo II. Aspectos Importantes***

---

### **2 - ASPECTOS IMPORTANTES**

#### **2.1 - Elementos traço em ligas de ferro e ligas de alumínio**

A presença de elementos traço voláteis, como Te, Se, Mg, Ag, Pb, e Bi, podem danificar as propriedades mecânicas de ligas, especialmente em relação à ductibilidade. Desta maneira, a quantificação desses elementos traço requer medidas exatas e precisas para assegurar a qualidade de ligas de alta temperatura para a indústria aeroespacial.<sup>10</sup> Arsênio, Sb, além de Pb e Bi, presentes na composição da liga, quase sempre atribuem efeitos negativos a esta. Em pequenas concentrações, a presença de As e Sb nos aços pode dificultar os processos de soldagem provocando rompimentos, além de comprometer sua robustez, processos estes nos quais agem em combinação com o Cu. Estes metais são introduzidos como impurezas, não podendo ser removidos por processos metalúrgicos.<sup>11</sup> O Bi, se presente acima de 0,0002% em aços, pode induzir rompimentos na liga quando em trabalho a frio. Além disso, As, Sb, Bi, Se, Te, Pb e outros elementos influenciam as propriedades magnéticas e a homogeneidade do material. O As, de modo similar ao P reduz a ductibilidade do aço, podendo, por outro lado, ser adicionado ao material para melhorar sua resistência à corrosão em meio ácido. Todas estas influências na qualidade dos aços são geralmente observadas com estes elementos em concentrações muito baixas, na faixa de 0,0002- 0,02%.<sup>11,12</sup> O Mo, além de aumentar a resistência mecânica dos aços, sua ação, quando adicionado, é no sentido de facilitar o tratamento térmico aplicado à liga, para reduzir a dureza excessiva, bem como a fragilidade do material. Além disso, a adição de Mo melhora as propriedades estruturais da liga em temperaturas mais elevadas.<sup>1</sup>

Elementos que apresentam baixos pontos de fusão como Bi, Pb, Sn e Cd costumam ser adicionados ao Al para obtenção de ligas de fácil usinagem.

## ***Capítulo II. Aspectos Importantes***

---

Adições de pequenas massas de Bi, reduzem o risco de rachaduras rachaduras no trabalho à quente.<sup>5</sup>

Deve-se destacar, que na caracterização de ligas, assim como para a produção de materiais certificados, há a necessidade do desenvolvimento de métodos analíticos exatos, precisos e sensíveis para a determinação de elementos traço, os quais se encontram geralmente em concentrações inferiores a ng/g.<sup>13</sup>

### ***2.2 - Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (ETAAS).***

A espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (ETAAS), apesar de ser uma técnica geralmente monoelementar, é muito adequada para análise de baixas concentrações de metais, pois apresenta alta sensibilidade porque a amostra inteira é atomizada em curto período de tempo, e o tempo de residência médio dos átomos no caminho óptico é de um segundo ou mais. Além disso, a técnica apresenta seletividade, requer pequenos volumes de amostra (10 µl – 100 µl) e possui limites de detecção para a maioria dos elementos no intervalo de concentração entre ng L<sup>-1</sup> e µg L<sup>-1</sup>.<sup>14</sup>

Por outro lado, alguns problemas tem sido apontados em ETAAS, tais como formação de compostos voláteis, interações de alguns elementos com o tubo de grafite durante a etapa de atomização, problemas de absorção não específica de fundo, além de interferências devido à matriz. Diferentes procedimentos tem sido propostos para superar estas dificuldades. Estudo de atenuações de fundo, uso de diferentes grupos de modificadores químicos, pré-tratamento dos tubos de grafite, entre outros tem sido apresentados no sentido de diminuir as perdas de elementos voláteis e melhorar a eficiência de atomização.<sup>5</sup>

Na década de 70, importantes mudanças ocorreram na instrumentação e metodologia analítica, as quais causaram um grande

## Capítulo II. Aspectos Importantes

impacto na ETAAS. Os avanços mais notáveis foram na injeção automática das amostras, controle por microprocessador, facilitando o aquecimento ultra rápido durante a atomização com sensores ópticos para o controle de temperatura, eletrônica digital rápida, corretores de fundo adequados, aperfeiçoamentos de fonte de luz, tubos de grafite piroliticamente recobertos, dando maior durabilidade e melhores sensibilidades, e aperfeiçoamentos gerais relativos ao controle por computador. Todos estes melhoramentos contribuíram para o desenvolvimento da técnica do forno de grafite, mas a contribuição que revolucionou o seu uso para análise de rotina, foi a identificação de uma combinação de condições analíticas referidas por Walter Slavin como condições STPF (forno plataforma de temperatura estabilizada, do inglês "Stabilized Temperature Platform Furnace"). Condições STPF fornecem uma redução significativa das interferências de matriz e usualmente permitem a calibração com soluções analíticas aquosa.<sup>15</sup> As condições do conceito STPF são citadas a seguir:

- 1- Uso de plataforma de L'vov
- 2- Alta taxa de aquecimento na etapa de atomização
- 3- Eletrônica digital rápida
- 4- Medida em absorvância integrada (área do pico)
- 5- Parada do gás interno durante atomização
- 6- Uso de modificadores químicos

O emprego das condições do conceito STPF, aliado a corretores de fundo adequados permitem minimizar as interferências nas determinações no forno de grafite. O emprego deste conceito permite resultados excelentes para a maioria das matrizes.

Entre as vantagens do forno de grafite podem ser citadas: a alta sensibilidade, a pequena quantidade de amostra requerida, a possibilidade de se determinar sólidos diretamente sem solubilização e, usando-se um pipetador automático, a possibilidade de automação, com o funcionamento sem a presença do operador.<sup>16</sup> Todas estas contribuições favoreceram a aplicação e ampliação do uso desta técnica analítica na quantificação de



## Capítulo II. Aspectos Importantes

matrizes como ligas metálicas. Contudo, um inconveniente em relação à técnica ETAAS em análises de ligas ferrosas, refere-se ao fato que o Fe(III) em altas concentrações reduz drasticamente a vida do tubo de grafite.<sup>17</sup>

Dependendo da concentração do elemento em investigação na liga, não raras vezes é necessária a utilização de algum método de pré-concentração para que se possa superar o limite de detecção da técnica empregada na determinação. Em outras situações, torna-se necessária a eliminação de um ou mais elementos que possam, de uma forma ou de outra, interferir na determinação.

Fleming e Ide<sup>18</sup> determinaram Bi em aço na presença de ácido sulfúrico e reportaram que as interferências devidas ao Cu, Ni ou Mo foram reduzidas quando o Fe estava presente. Curtius<sup>19</sup> determinou P em aços por ETAAS, empregando o Fe como modificador químico em substituição ao La, e medindo as soluções das amostras diretamente, sem qualquer adição de modificador.

Com o emprego das técnicas de espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (FAAS), (ETAAS), e da espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), Chen et al<sup>13</sup>, investigaram a determinação de vários elementos traço (Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti, e V) em ligas ferrosas, e reportaram que limites de detecção na faixa de  $\mu\text{g} / \text{g}$  podem ser alcançados pela determinação direta no equipamento. Contudo, para a determinação destes elementos na faixa de  $\text{ng} / \text{g}$  foi necessário separar a matriz utilizando a técnica de extração por solvente. Tem sido observado que, na determinação de Bi além de Cd e Pb por ETAAS, os sinais do analito variam entre 5 a 20 % quando a concentração da matriz alcança  $200 \text{ mg L}^{-1}$  em Al ou Zn e  $100 \text{ mg L}^{-1}$  em Fe.<sup>20</sup> Yu,<sup>21</sup> estudando a determinação de Zn em ferro, aços e outras ligas, observou severa interferência da matriz por causa do ferro. De acordo com o autor, o Fe, além de causar sobreposição espectral, provoca absorção molecular de fundo e espalhamento de luz. A interferência

## ***Capítulo II. Aspectos Importantes***

---

só é minimizada processando-se paralelamente sinal para Zn em Fe puro e descontando da absorção obtida quando processada a amostra (liga).

Barnett e McClaughlin<sup>22</sup> determinaram Sb, As, Bi, Cd, Pb e Sn em ligas de ferro, cobre e zinco por ETAAS. A calibração para Sb e Pb foi feita com ajuste de matriz para o componente majoritário da liga, enquanto que para os outros analitos foi empregada a técnica de adição de analito. Osojonik et al<sup>4</sup> estudaram a determinação de elementos traço em ligas de níquel e aços por ETAAS empregando método de adição de analito, enquanto Bettinelli et al<sup>23</sup> efetuaram estudo comparativo entre GFAAS e FI-HGAAS para determinação de As, Bi, Sb, e Se em ligas de aços e níquel.

### **2.3 - Modificadores químicos**

O modificador químico foi introduzido por Ediger<sup>24</sup> em 1975. De acordo com Welz,<sup>6</sup> o modificador químico torna as volatilidades do analito e do elemento concomitante suficientemente diferentes para permitir uma separação eficiente da matriz na etapa de pirólise. Um dos principais motivos para o emprego de modificadores químicos em determinações por ETAAS, são as possíveis perdas do analito durante o passo de pirólise, sendo este essencial para minimizar interferências da matriz na fase vapor, além de também minimizar os sinais de fundo. O problema é evidentemente mais grave em se tratando de elementos voláteis. A forma mais usual de emprego de modificador, é com uma solução de sais como nitrato de Pd, nitrato de Mg ou misturas destes, pré-misturados com a amostra e soluções analíticas antes da determinação.<sup>25 - 28</sup>

Alternativamente, o modificador pode já estar presente no tubo na forma de um depósito sólido, eliminando a necessidade de mistura com a amostra, além de estabilizar um certo número de elementos, evitando problemas de contaminação para elementos voláteis. Elementos do grupo da platina (Ir, Pd, Pt, Rh, Ru), bem como elementos formadores de carbetos (Zr,

## Capítulo II. Aspectos Importantes

W), tem sido estudados com o objetivo de coletar hidretos gasosos ou vapor de mercúrio, no interior do tubo de grafite. Estes estudos tem apontado uma significativa melhora do efeito de aprisionamento dos hidretos com superfícies revestidas, em comparação à superfícies não tratadas. Os principais meios de obtenção da superfície metálica do modificador quer na parede do tubo ou sobre a plataforma de L'vov, são por meio de uma ou mais injeções de solução do modificador, "soaking", deposição eletrolítica ou "atomic sputtering". Dependendo do ponto de ebulição do modificador, a utilização do mesmo no recobrimento de superfícies tem apresentado grande estabilidade, especialmente para superfícies recobertas com Ir.<sup>29-34</sup>

Superfícies obtidas com pré-depósitos de Pd, Ir ou Rh, foram empregadas na determinação por ETAAS de As e Sb<sup>30</sup>, além de Cd, Mn, Pb, V e Se<sup>29</sup>. Por outro lado, combinações entre elementos do grupo da platina, foram utilizadas como modificadores permanentes em HG-ETAAS para Cd<sup>32</sup>, Te<sup>33</sup>, Sb, As, Bi, Cd, Pb, Te, Tl, Sn e Se<sup>34</sup> e As e Sb<sup>35</sup>.

Alguns pré-requisitos são apresentados na literatura<sup>25</sup> propondo certas características que seriam atribuídas a um modificador "químico ideal" algumas delas são ;

- Efetivo para um grande número de analitos.
- O modificador químico não pode ocasionar qualquer prejuízo na vida do tubo de grafite.
- Disponível em alta pureza.
- Exibir ou causar baixa absorção de fundo.
- Elementos como Pb, Cd, As, entre outros, habitualmente determinados por ETAAS não devem ser empregados como modificadores.
- Baixa toxicidade.
- Baixo preço.

Embora todas estas características ainda sejam pertinentes, as experiências acumuladas nos últimos 10 anos permitem incluir outras características:<sup>36</sup>

## ***Capítulo II. Aspectos Importantes***

---

- Ser resistente como modificador em presença de matrizes complexas

- Possibilidade de ser altamente efetivo sem precisar otimizar um tedioso programa de temperatura de forno.

A escolha do modificador químico em determinações por ETAAS, deve levar em conta uma série de fatores, além do analito, da sensibilidade e precisão necessárias, do número de determinações a serem efetuadas, de características da matriz em função da temperatura de pirólise necessária, do método empregado (facilidade ou não de mistura de amostra e modificador, presença de colunas no sistema, formação de compostos pouco solúveis entre componentes da matriz e o modificador, etc), do limite de detecção e da condição dos brancos, entre outras.

### ***2.4 - Pré-concentração e separação de matriz***

O emprego da atomização em forno de grafite propicia uma significativa melhoria no limite de detecção em relação a atomização em chama. Não obstante, as concentrações de alguns elementos podem estar em níveis tão baixos, que mesmo o uso deste método, pode não proporcionar suficiente sensibilidade. Desta forma, técnicas de pré - concentração e separação devem ser empregadas para alcançar os limites de detecção necessários.<sup>6</sup> Um grande número de sistemas tem sido propostos para pré-concentração e separação, incluindo troca-iônica, adsorção, extração por solventes, co-precipitação, entre outros.<sup>11</sup> Neste caso entretanto, as concentrações são tão baixas, que os métodos empregados devem ser cuidadosamente otimizados para evitar perdas dos elementos, bem como a introdução de contaminações.

Os métodos de pré-concentração e separação de matriz objetivam também uma melhoria na seletividade de um método. Muitas vezes, estes métodos produzem os dois efeitos ao mesmo tempo, ou seja, aumentam a

## ***Capítulo II. Aspectos Importantes***

---

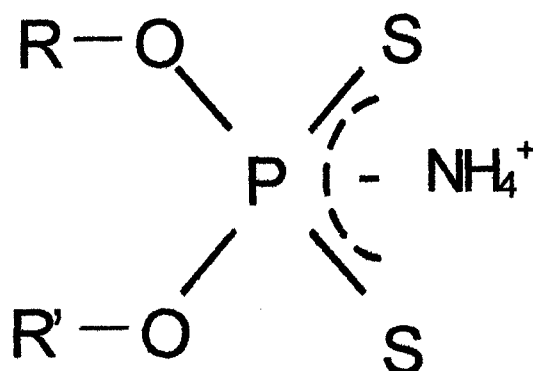
concentração e também separam o analito da matriz original. A maior parte destes métodos pode ser implementada em sistemas em fluxo, com maior ou menor desempenho em relação aos métodos clássicos em batelada. Um dos métodos mais utilizados para pré-concentração e/ou remoção de matriz é baseado na extração líquido - sólido. Neste método, tem-se basicamente uma etapa de adsorção sobre um sólido seguida de uma etapa de eluição, responsável pela remoção da espécie de interesse do suporte sólido. Este tipo de procedimento resulta em um aumento na concentração do analito. O fator de enriquecimento (FE) pode ser definido como a razão entre a concentração após o enriquecimento ( $C_e$ ) e a concentração do analito na amostra original ( $C_a$ ), ou seja,  $EF = C_e/C_a$ . Deve-se observar que, quanto menor o volume de eluato utilizado em relação ao volume de amostra inicial, maior será o fator de enriquecimento. Em sistemas em fluxo, estes sólidos geralmente são condicionados em mini-colunas.<sup>37-41</sup> Estes sistemas utilizados para fins de pré-concentração geralmente trabalham com pressões maiores do que na maioria dos sistemas FIA (do inglês "Flow Injection Analysis") convencionais devido à restrição oferecida pela coluna de sólido no caminho da solução.<sup>42</sup>

### **2.5 - Agente complexante (DDTP)**

Para separar um íon metálico de uma matriz complexa, o emprego de um agente complexante bastante seletivo em métodos analíticos confere muitas vezes um amplo sucesso nas análises. Para isto o emprego do O,O dietil - ditiófosfato de amônio (DDTP) conforme a Figura 1, em química analítica proporciona uma série de vantagens com relação a outros ligantes. Em comparação com outros agentes complexantes que contêm dois átomos de enxofre doadores de pares eletrônicos, tais como alquil xantatos e dialquilditiocarbamatos, os dialquilditiófosfato,  $[(RO)_2 P(S) S]$ , são os únicos que podem ser utilizados em meio fortemente ácido devido a

## Capítulo II. Aspectos Importantes

sua alta estabilidade à hidrólise. Isto é muito vantajoso, visto que as soluções resultantes dos processos preliminares de preparo de amostra usualmente são meios bastante acidificados.<sup>43</sup>



**Figura 1- Estrutura do O,O-Dietil Ditioposfato de Amônio (DDTP), R e R' são grupos etila.**

Bode e Arnsward<sup>44</sup> relataram que o tempo de meia-vida do DDTP à temperatura ambiente em HCl 1,0 M, é de 250 h, e em HCl 10,0 M, é de apenas 4,8 h; sendo a decomposição uma reação de primeira ordem. Atribuiu-se, a estabilidade destes compostos ao caráter hidrofóbico de seus grupos alquila.<sup>43</sup>

## Capítulo II. Aspectos Importantes

Os ácidos dialquil-ditiofosfóricos são facilmente sintetizados por reações de álcoois com pentassulfeto de fósforo (rendimento acima de 90%).<sup>45</sup>



Ma et Adams<sup>46</sup> associaram a seletividade do DDTP com o conceito de acidez e basicidade proposto por Pearson. Pearson<sup>47</sup> classificou as bases em duas categorias: polarizáveis (moles) e não-polarizáveis (duras). Assim sendo, ácidos duros preferem associar-se com bases duras e ácidos moles com bases moles. Os agentes complexantes que contém apenas átomos de enxofre doadores de elétrons (base de Lewis moles), que é o caso do DDTP, são considerados mais seletivos para ácidos moles (Ag, Au, Tl, Hg, etc.). Os ligantes com átomos de O, N e F (bases duras) preferem associar-se com ácidos duros (Al, Mg, Co, etc.).

Vários métodos tem sido apresentados na literatura empregando o DDTP. Ma e Adams<sup>45,46</sup> empregaram o DDTP e seus derivados (di-n-propil - di-2 - propil-, di-n-butil- , di-iso-butil-, di-sec-butil- , di-n-pentil - e di-n-hexilditiofosfato) como agentes complexantes em extração sólida-líquida. Os autores verificaram em seu trabalho experimental, que Zn não foi extraído com o DDTP. Contudo a medida que aumenta a cadeia carbônica e as ramificações dos grupos alquila, Zn é complexado por esses grupamentos. De forma semelhante pode-se citar Ni e Co, que não formam complexos com o DDTP, mas à medida que aumenta os grupos alquila passam a ser quantitativamente extraídos.<sup>48</sup>

Bode e Arnsward<sup>44,49</sup> em 1962, estudaram as reações de complexação de vários metais com o sal de sódio do ácido O,O - dietil éster ditiofosfórico (dietil -DTP) em meio de HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Os complexos foram extraídos com CCl<sub>4</sub> e determinados espectrofotometricamente. Muitos metais formaram complexos bastante estáveis com rendimentos de extração de 100%.

## ***Capítulo II. Aspectos Importantes***

---

Koch e Dedic<sup>50</sup> apresentam uma tabela com os dados fornecidos por Bode et al.,<sup>44,49</sup> onde os metais Ag(I), As(III), Au(III), Bi(III), Cu(II), Hg(II), In(III), Mo(IV), Pb(II), Pd(II), Sb(III), Se(IV) e Te (IV) são complexados com DDTP e extraídos em CCl<sub>4</sub>, com recuperações acima de 85%. Parcialmente complexados são: As(V), Cd, Fe(III), Ni, Os(IV), Re(VIII), Sb(V), Sn(IV), Te(VI), Tl (I e II). Não são complexados os alcalinos, alcalinos terrosos, Al, Fe(II), Ga, Ge(IV), Ir, Mn, Nb, Pt (II e IV), Rh, Ru(III), Se(VI), Ta, Th, Ti, V(III), W (VI), Zn e Zr.

O DDTP foi utilizado para a determinação seletiva de Cd, Cu e Pb em amostras ambientais por FAAS e análise por injeção em fluxo (FIA),<sup>51,52</sup> e de Pb em amostras ambientais e biológicas por ETAAS.<sup>45</sup> Pelo seu caráter seletivo em relação ao estado de oxidação do analito, o DDTP foi empregado em estudo em linha para discriminação de espécies inorgânicas de As, por sorção dos complexos em minicoluna empacotada com C<sub>18</sub>. Neste estudo, os complexos foram eluídos com metanol e determinados por ETAAS.<sup>35</sup>

### **2.6 - Carvão ativo**

Os carvões ativos são caracterizados por apresentarem uma ampla superfície específica (300-2500 m<sup>2</sup>/g), permitindo a adsorção física de várias substâncias.<sup>53</sup> O carvão ativo é um adsorvente extremamente forte para espécies apolares, por isso pouco seletivo. Devido a esta forte capacidade de adsorção, a dessorção muitas vezes pode ser problemática.<sup>54</sup> Para contornar este problema, pode-se fazer alguma mudança química na espécie de interesse a ser adsorvida.

Em química analítica muitos trabalhos foram e continuam sendo reportados na literatura empregando o carvão ativo como um coletor de elementos traço. Koshima e Onishi<sup>55</sup> estudaram a adsorção de vários metais



## ***Capítulo II. Aspectos Importantes***

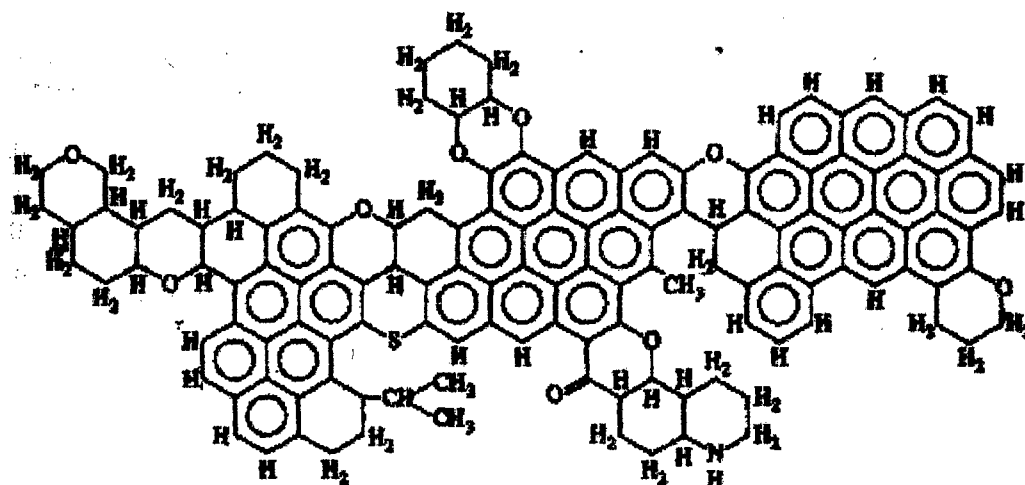
---

sobre o carvão ativo em solução analítica em função do pH, verificando que alguns metais podem ser adsorvidos mesmo na ausência de agentes complexantes. Entretanto, foi observado por vários autores, conforme a Tabela 1, que o emprego de um agente complexante melhora consideravelmente a retenção do metal sobre o carvão ativo.

Os sítios envolvidos na adsorção dos metais complexados tem sido estudados por alguns autores.<sup>56,57</sup> Piperaki et al<sup>56</sup> investigando a sorção de aminoácidos e seus complexos de níquel, verificaram que basicamente a sorção do complexo metálico é efetuada através do agente complexante com o carvão ativo. Além disso, as ligações são mais efetivas quando existem sistemas de elétrons  $\pi$ , especialmente aquelas moléculas com estrutura aromática e moléculas com átomos de enxofre, coerente com um caso de interação mole-mole, pois também o carvão é rico em elétrons  $\pi$ , facilmente polarizáveis conforme pode ser observado na Figura 2.<sup>58</sup>

*Capítulo II. Aspectos Importantes*

---



**Figura 2-** Estrutura molecular proposta para o carvão. Estrutura do carvão redesenhada a partir S. M.Manskaya and T. V. Drozdova, "Geochemistry of Organic Substances", Oxford , Pergamon, 1968.

## Capítulo II. Aspectos Importantes

**Tabela 1 - Sorção de elementos traço sobre o carvão ativo empregando vários agentes complexantes.**

Matriz	Elementos traço	Agente complexante	Técnica de determinação	Referência
Ag, Tl	Bi, Co, Cu, Fe, In, Pb	Xilenol Orange	FAAS	59
Mg	Ag, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn	Ditizona	FAAS	60
Co, Ni e seus nitratos	Ag, Bi	APDC	FAAS	61
Silicatos	Mo	APDC	FAAS	62
Mn	Bi, Cd, Co, Cu, Fe, In, Ni, Pb, Tl, Zn	Xantato de potássio	AAS	63
Geológica	Mo, W	8-hidroxiquinolina	ICP-AES	64
Biológica	Cd	Ditizona	FAAS	65
Água natural	Cd, Co, Cu, Hg, Zn	Etil xantato de potássio	FAAS	66
Biológica	V	Oxina	FAAS	67
Água natural e sedimentos	Se	3-phenil-5-mercaptopol-1,3,4-thiadiazol-2-(3H)-thione (Bismutiol II)	ETAAS	68
Vegetais	Cd e Pb	8-hidroxiquinolina ou cupferron	FAAS	69

De acordo com a literatura,<sup>62</sup> existem três principais processos para concentração ou separação sobre carvão ativo: 1) a amostra é incorporada

## ***Capítulo II. Aspectos Importantes***

---

junto a uma porção de carvão sendo posteriormente filtrada sobre papel de filtro, 2) a solução da amostra é passada através de uma fina camada de carvão previamente depositada sobre papel de filtro e 3) o uso de colunas empacotadas com carvão ativo de forma a se obter a separação ou pré-concentração em linha dos analitos.

Nas últimas décadas, o carvão ativo tem sido empregado em processos envolvendo suspensões ("slurries"). A suspensão resultante do carvão ativo é introduzida diretamente dentro do atomizador (forno de grafite).

Wei et al<sup>70</sup> determinaram In por ETAAS, após pré-concentração utilizando um agente complexante (acetilacetona), sendo o complexo (acetilacetonato de In) adsorvido sobre o carvão ativo. O complexo foi separado e disperso em 5 mL de uma solução de glicerina 2% v/v contendo 700 µg de Pd e a suspensão resultante foi introduzida diretamente no atomizador. Semelhante técnica foi empregada para a determinação de Se em sedimento e águas naturais, novamente o carvão ativo foi empregado para pré-concentração e coletar o complexo de Se (IV). A mistura foi filtrada sobre o carvão ativo e o resíduo sólido foi suspenso em 5 mL de água, contendo 0,5 mL de PdCl<sub>2</sub> (2000 mg L<sup>-1</sup>). Desta forma, 10 µL desta suspensão foi analisada empregando a técnica ETAAS.<sup>68</sup>

### **2.7 - Carvão ativo e DDTP**

A técnica de pré-concentração por complexação e sorção em carvão ativo foi descrita por Jackwerth et al<sup>60</sup> Inicialmente, os autores adicionaram a suspensão de carvão ativo na solução amostra contendo o metal complexado e após a agitação, filtraram-na através de um papel de filtro. Após várias experiências, a suspensão passou a ser depositada sobre o papel. Verificou-se, que a adsorção do metal complexado era quantitativa. O procedimento subsequente é a secagem e raspagem do carvão no papel

## ***Capítulo II. Aspectos Importantes***

para um béquer. Na etapa de raspagem, considerada como a etapa crítica por muitos autores, uma pequena porção de carvão permanece aderido às fibras do papel de filtro, mas apenas 3% da quantidade do elemento chega a ser perdida. A destruição dos compostos orgânicos no carvão é feita com adição de HNO<sub>3</sub> concentrado e aquecimento até a secura. Uma solução diluída de HNO<sub>3</sub> é utilizada para retomar os traços assim enriquecidos e a determinação pode ser feita por métodos que se fizerem necessários. Poucos trabalhos tem sido relatados na literatura empregando a combinação do carvão ativo com o DDTP, conforme apresentado na Tabela 2.

**Tabela 2 - Sorção de elementos traço sobre o carvão ativo empregando DDTP como agente complexante**

<b>Matriz</b>	<b>Elementos</b>	<b>Técnica de determinação</b>	<b>Referência</b>
Fe, Cr, Mn	Bi, Cd, Cu, In, Pb, Tl	FAAS	71
Al, Ga	Bi, Cd, Cu, In, Pb, Tl	FAAS	72
Geológicas e Biológicas	Mo	FAAS e ETAAS	8
Água do mar, rio e solo	Ag	ETAAS	9

Todos os trabalhos apresentados na Tabela 2 empregaram a técnica de Jackwerth descrita acima. Contudo, até o presente momento, não é de

## ***Capítulo II. Aspectos Importantes***

---

conhecimento do autor a existência de qualquer trabalho empregando carvão ativo e DDTP em sistemas em fluxo.

### ***2.8 - Análise por injeção em fluxo (FIA)***

#### ***2.8.1 - Aspectos gerais***

Os sistemas FIA (do inglês "Flow Injection Analysis") foi apresentado pela primeira vez em 1975 por Ruzicka e Hansen.<sup>73</sup> Fang<sup>38</sup> definiu FIA, como uma "técnica não cromatográfica de análise quantitativa em fluxo, efetuada após manipulação reprodutível de zonas da amostra e de reagentes em um sistema de fluxo sob condições de não equilíbrio". O sistema FIA apresenta uma série de vantagens em relação aos métodos tradicionais em batelada, dentre elas pode-se citar, maior velocidade nas análises redução de riscos de contaminação, pequeno volume de amostra e possibilidade de automação do método. Além das vantagens apresentadas, é importante salientar a economia de reagentes que pode ser obtida empregando sistemas em fluxo. Apesar da sofisticação apresentada em termos de recursos da informática por alguns autores, encontram-se ainda muitos artigos em que são empregados injetores de comutação manual.<sup>35</sup>

O processo FIA pode ser implementado com instrumentação de baixo custo mesmo quando se emprega microcomputador para efetuar o controle de aquisição de dados. Segundo Boaventura,<sup>74</sup> um dos maiores atrativos do sistema FIA está relacionado com o emprego de pouca vidraria e o baixo consumo de reagentes. O mesmo autor enfatizou o último item como sendo de grande importância, pois quando é inevitável o uso de um reagente poluente, o emprego deste processo de análise química, diminui o impacto ambiental que pode ser causado pelo mesmo.

## ***Capítulo II. Aspectos Importantes***

---

### **2.8.2 - Métodos de injeção**

O injetor é o dispositivo fundamental do sistema de análise química por injeção em fluxo. Além de introduzir a amostra no percurso analítico, pode ser empregado para selecionar as vazões do carregador e dos reagentes e também variar o comprimento do percurso analítico, o que aumenta a flexibilidade do processo. Vários tipos de injetores tem sido apresentados na literatura, entre estes pode-se citar, a válvula rotatória (rotary valve), desenvolvida por Ruzicka e Hansen, e o injetor proporcional (também conhecido como injetor comutador manual ) desenvolvido pelos pesquisadores da Seção de Química analítica do CENA/USP.<sup>75</sup>

Em 1991, Faria e Pasquini<sup>76</sup> propuseram o uso da válvula solenóide de três vias como dispositivo de injeção em sistemas FIA. Esta válvula permite selecionar duas direções distintas para o fluxo de solução, sendo uma com a válvula ligada e outra com a válvula desligada.

Duas unidades deste tipo de válvula podem substituir um injetor proporcional de único canal. Neste caso, uma válvula é empregada para o transportador e outra para a amostra. No momento da injeção, as duas são acionadas ao mesmo tempo, permitindo a inserção de uma zona de amostra no fluxo transportador. O volume injetado será diretamente proporcional ao tempo de acionamento destas válvulas multiplicado pela vazão da amostra. Além disto, quando se usa base de tempo, o volume injetado pode ser variado livremente, mudando-se apenas o tempo de acionamento da válvula, conferindo assim, maior flexibilidade ao sistema de injeção. Em sistemas mais complexos esta válvula permite maior flexibilidade nas montagens e a possibilidade de seu acionamento via microcomputador facilita os processos de automação. Posteriormente, foram empregados outros dispositivos para a inserção da amostra no módulo de análise, sendo o mais comum a válvula de 6 vias que também é utilizada em cromatografia gasosa.<sup>74</sup>

## ***Capítulo II. Aspectos Importantes***

---

### **2.8.3 – Sistemas Automáticos**

Um grande número de metodologias analíticas tem sido implementadas de forma automática. Esta automação pode ser aplicada a sistemas em fluxo, como a análise por injeção em fluxo (FIA), ou análise em fluxo contínuo (CFA) e também a sistemas em batelada. Devido à sua grande importância para a análise química, a automação de métodos de pré-concentração tem sido investigada por muitos pesquisadores em todo o mundo. Isto pode ser comprovado através dos diversos trabalhos presentes na literatura.<sup>37,39,40,77,78</sup> Muitas vezes, estes trabalhos possuem um objetivo comum, contudo apresentam diferentes configurações, adsorventes, eluentes e técnicas de detecção.

O advento dos computadores pessoais (PCs) na década de 70 proporcionou um grande desenvolvimento de sistemas automáticos. Isto foi possível, devido à facilidade de programação através do uso de linguagens de alto nível como Fortran, Pascal, Basic, etc. A possibilidade de empregar um microcomputador facilita a automação, tendo em vista que um programa pode tornar um sistema autosuficiente, inclusive tomando decisões que normalmente seriam tarefas rotineiras do analista.<sup>79</sup> Empregando como adsorvente  $C_{18}$ , Sperling et al<sup>37</sup>, modificaram um sistema em linha utilizado em FAAS, para obter possíveis determinações com a técnica ETAAS. Borba et al<sup>80</sup> descreveram um sistema automático para análise de ligas não ferrosas (latão ou bronze) empregando a eletrodissolução anódica em sistemas de injeção em fluxo e detecção por FAAS para Pb e ETAAS para Sn. O controle e o gerenciamento do processo foram obtidos através de um microcomputador e um "software" desenvolvido em linguagem Turbo Pascal 7.0.

Muitos experimentos são automatizados em química analítica, visando cada vez mais diminuir a intervenção humana nas análises.



**3 - MATERIAIS E MÉTODOS****3.1 - Parte I : Determinação de Mo, Bi, As e Sb em sistema em batelada****3.1.1 - Instrumental**

Um espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer, modelo AAnalyst 100 equipado com um forno de grafite HGA 800, com corretor de fundo com lâmpada de deutério e com amostrador automático AS-72, foram utilizados em todas as análises. Argônio 99,9 % (White Martins - Brasil), foi utilizado como gás de proteção. Para as medidas realizadas em FAAS foi empregado um espectrômetro de absorção atômica Hitachi-Z-8200 equipado com corretor baseado no efeito Zeeman. Os parâmetros instrumentais empregados para as determinações dos elementos traço estão apresentados na Tabela 3.

### Capítulo III. Materiais e Métodos

**Tabela 3 - Parâmetros instrumentais para as determinações de Mo, Bi, As e Sb por ETAAS**

	Mo	Bi	As	Sb
Comprimento de onda, nm	313,3	223,1	193,7	217,6
Fenda, nm	0,7	0,2	0,7	0,7
Fonte de radiação, mA	HCL 15	HCL 18	HCL, 18	HCL 20
Modo de medida	área de pico	Área de pico	Área de pico	Área de pico
Tubo de grafite	Piroliticamente recoberto No. B0-105197	Piroliticamente recoberto No. B0-109322	Piroliticamente recoberto No. B0109322	Piroliticamente recoberto No. B0-109322
Plataforma de L'Vov	Sem	Com (B010932)	Com (B010932)	Com (B010932)
Modificador químico	Sem	Nitratos de Pd/Mg	Nitrato de Pd	Nitratos de Pd e Mg
Volume de modificador, µL	-	5	5	5
Volume de amostra, µL	20	20	20	20

O programa de temperatura para o Mo e Bi está na Tabela 4 eo programa para o As e Sb está apresentado na Tabelas 5.

**Capítulo III. Materiais e Métodos**

**Tabela 4 - Programa de temperatura para determinação de Mo e Bi por ETAAS**

Passo	Temperatura, °C	Rampa/s	Aquecimento/s	Vazão de Argônio mL.min <sup>-1</sup>
1	90	10	10	250
2	140	5	15	250
3	1700(Mo), 900 (Bi)	10	15	250
4*	2650(Mo), 2000(Bi)	0	5	0
5	2650	1	5	250
6	20	10	10	250

• leitura neste passo

**Tabela 5 - Programa de temperatura para determinação de As e Sb por ETAAS**

Passo	Temperatura, °C	Rampa/s	Aquecimento/s	Vazão de Argônio mL.min <sup>-1</sup>
1	90	1	9	250
2	140	10	30	250
3	1100 (As), 900 (Sb)	10	30	250
4*	2100(As), 2000 (Sb)	0	4	0
5	2650	1	6	250
6	20	10	10	250

\* leitura neste passo

### ***Capítulo III. Materiais e Métodos***

---

Para a preparação das amostras foi utilizado um forno de digestão por microondas MILESTONE MLS-1200 MEGA.

#### **3.1.2 - Reagentes, soluções e materiais de referência**

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico ou Suprapur. A água utilizada foi deionizada. As seguintes soluções aquosas foram utilizadas.

Molibdênio 1000 mg.L<sup>-1</sup>: foi preparada a partir de ampola Titrisol Merck, de acordo com recomendações do fabricante.

Bismuto 1000mg.L<sup>-1</sup>: solução analítica Aldrich, (n<sup>o</sup> 20.699-7) em ácido nítrico 5% v/v.

Solução de As(III): preparada dissolvendo-se 0,1320 g As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Merck) em 2,0 mL de NaOH 1,0 M. Foram adicionados 5 mL de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>, completando-se o volume a 100 mL.

Solução de Sb(III): preparada a partir de ampola Titrisol (Merck (n<sup>o</sup> 1.09920) contendo 1,0000 g de antimônio (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), completando-se o volume para 1000 mL.

Solução de DDTP - NH<sub>4</sub> 1 % m/v : preparada a partir de reagente Aldrich 95%. (n<sup>o</sup> 17779-2)

Carvão ativo: (Merck n<sup>o</sup> 2186) menor que 300 mesh.

Modificador químico nitrato de magnésio para AAS: 10,0 ± 0.2 g/L (Merck n<sup>o</sup> B593213 431).

Modificador químico nitrato de paládio para AAS: 10,0 ± 0.2 g/L (Merck n<sup>o</sup> B936989 710).

Ferro 10 g.L<sup>-1</sup>: preparada a partir da dissolução de ferro em pó ( 99,5% Merck n<sup>o</sup> K21526019)

Iodeto de potássio: (n<sup>o</sup> 1045)

Ácido ascórbico: p.a., (Merck n<sup>o</sup> 408014)

Papel filtro: Whatman. 42.

Alumínio metálico em cinta: ( Merck, 99,9% - n<sup>o</sup> 101057)

### ***Capítulo III. Materiais e Métodos***

---

Foram empregados quatro materiais certificados de aços: NIST SRMs 361, 362, 363 e 364.

#### ***3.1.3 - Método de pré-concentração em batelada***

Na primeira parte deste estudo, a complexação dos analitos com o DDTP será efetuada empregando um método em batelada. Para este estudo, a metodologia empregada, conforme a Figura 3, será descrita a seguir:

O primeiro passo consiste em recobrir um papel filtro de 2,5 cm de diâmetro com 50 mg de carvão ativo. Esta camada foi obtida a partir de filtragem a vácuo de solução 0,5 % m/v de carvão ativo sobre papel. Uma alíquota representativa do material digerido foi transferida para um balão volumétrico de 50 mL contendo HCl 1,0 M. Logo após, foi adicionada uma determinada quantidade de ácido ascórbico de modo a garantir a redução de todo o Fe(III) presente na amostra. A próxima etapa, foi a adição de 10 mL de uma solução 1% m/v em DDTP, completando-se o volume com a mesma solução clorídrica. Após agitação (cerca de 5 s), a solução foi passada sobre o papel filtro coberto com o carvão ativo. Logo após, o papel é seco à 110 °C por cerca de 15 minutos. Posteriormente, é efetuada uma raspagem cuidadosa do carvão para béquer de 50 mL, tratando este resíduo com 1 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado, para destruição da matéria orgânica. A suspensão resultante é novamente submetida à secagem. O novo resíduo assim obtido é tratado com 1 mL de HNO<sub>3</sub> 20% e centrifugado. Os elementos em estudo foram determinados no sobrenadante. Paralelamente, foram processados “brancos” do processo de digestão da amostra.

As soluções analíticas foram preparadas em HCl 1,0 M e igualmente submetidas ao mesmo processo. Para as determinações de As e Sb, foi adicionada uma mistura redutora composta por ácido ascórbico e iodeto de potássio, de modo a garantir a redução de todo o Fe(III) a Fe(II), bem como do As(V) e Sb(V) às formas As(III) e Sb(III). Após a adição de solução redutora, um tempo otimizado de 30 minutos foi necessário para garantir a redução

### ***Capítulo III. Materiais e Métodos***

---

quantitativa de ambos os analitos às suas formas trivalentes. A próxima etapa, foi a adição de 5 mL de uma solução 1% m/v em DDTP, completando-se o volume com a mesma solução clorídrica e continuando com as etapas já descritas. Paralelamente, foram processados "brancos" do processo de digestão da amostra. As soluções analíticas contendo ambos os elementos em investigação, foram preparadas em HCl 1,0 M e igualmente submetidas ao mesmo processo.

## Processo de Pré - concentração

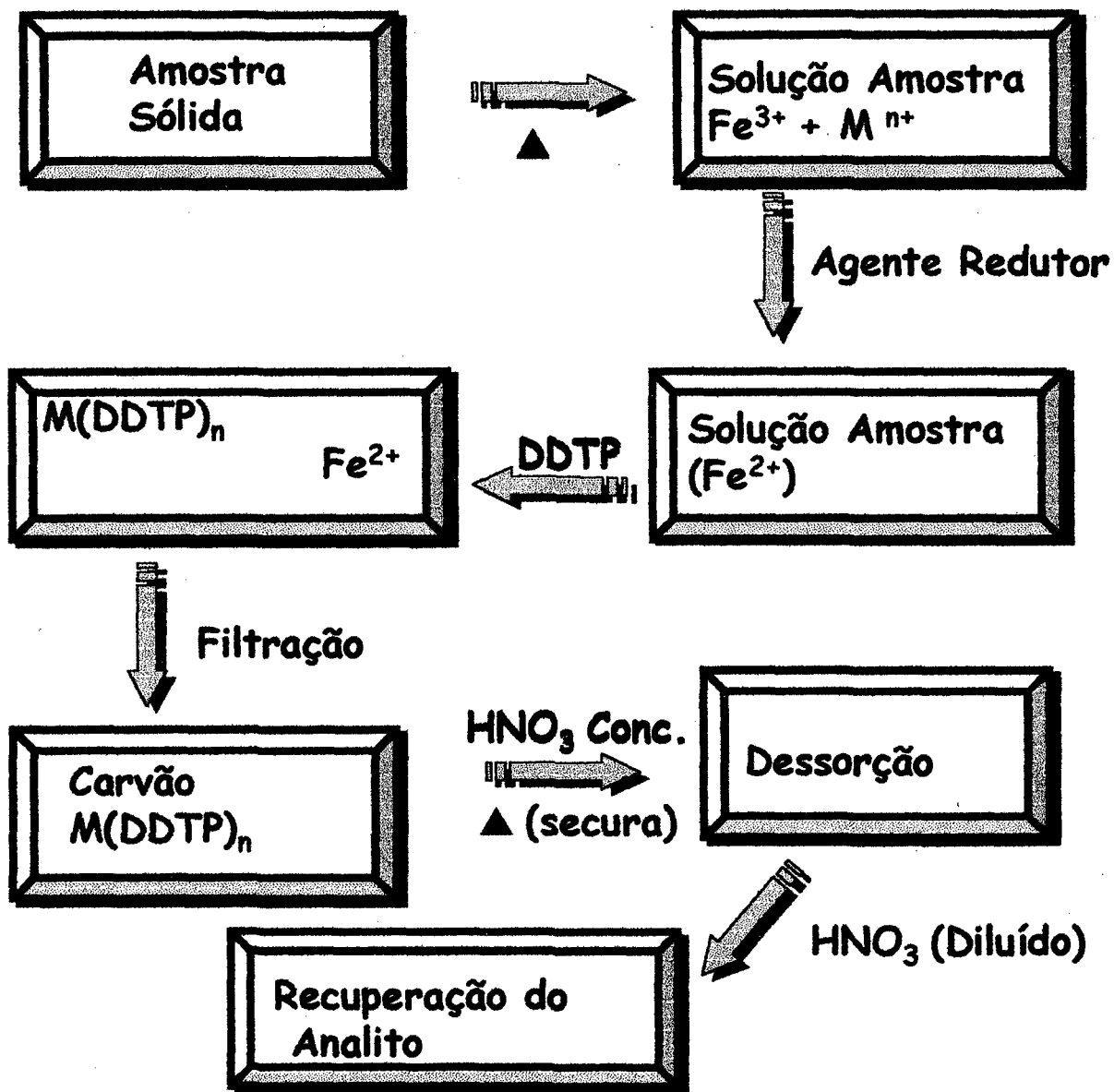


Figura 3 - Fluxograma do processo de pré-concentração.

M = Mo, Bi, As e Sb

### Capítulo III. Materiais e Métodos

---

#### 3.1.4 - Tratamento da amostra

Cerca de 0,2500 g de amostra foram pesados nos frascos de PTFE do forno de microondas, sempre em triplicata. A seguir foram adicionados 4 mL de HCl e 2 mL de HNO<sub>3</sub> (ambos Suprapur). Logo a seguir foram conduzidas ao forno de microondas e submetidas ao processo apresentado na Tabela 6. Este procedimento foi repetido mais duas vezes, obtendo-se uma amostra límpida.

**Tabela 6 - Condições operacionais empregadas no forno de microondas**

Passo	Tempo (min)	Potência (W)
1	5	250
2	5	400
3	5	650
4	5	250

#### 3.1.5 - Estudo de interferência de Fe(III)

Para o estudo da interferência do Fe(III), foram adicionadas concentrações crescentes de ferro (10, 100, 500 e 1000 mg.L<sup>-1</sup>) às soluções contendo 0,8 ng de Mo e 1,6 ng de Bi, completando-se a 50 ml com HCl 1,0 M e submetendo-se ao processo descrito de pré-concentração.

Com o objetivo de eliminar o efeito do Fe(III), foi utilizado ácido ascórbico para promover a redução do metal ao estado mais baixo de oxidação, que não é complexado pelo DDTP e, portanto, separado das análises. Neste sentido, efetuou-se um estudo adicionando-se concentrações crescentes deste redutor (0,01; 0,02; 0,04; 0,08 e 0,16 g) à uma solução contendo 1000 mg.L<sup>-1</sup> em Fe(III) empregou-se esta concentração de Fe por ser um valor normalmente encontrado nas amostras de aços, além de 0,8 ng de



### ***Capítulo III. Materiais e Métodos***

---

Mo e 1,8 ng de Bi completando-se a 50 mL com HCl 1,0 M e posteriormente submetendo-a ao processo proposto. Através do monitoramento dos sinais para o Mo e Bi, foi avaliada a eficiência da remoção da interferência do Fe(III) no processo de pré-concentração.

#### **3.1.6 - Separação de Fe (III)**

Para verificar a separação do Fe (III), soluções analíticas contendo concentrações crescentes de Fe(III) entre 100 e 2000 mg L<sup>-1</sup> foram submetidas ao processo de pré-concentração proposto, sendo posteriormente analisadas, por FAAS. As análises das soluções foram realizadas com a técnica de injeção de volume discreto (100µL).

#### **3.1.7- Estudo de condições de redução para As e Sb**

Conforme observado em trabalhos anteriores<sup>6,10,11</sup> o DDTP não complexa o Fe(II), e complexa parcialmente As(V) e Sb(V).<sup>49,50</sup> Portanto, torna-se necessário que o meio químico apresente-se fortemente redutor garantindo que todos estes elementos estejam quantitativamente no estado mais baixo de redução. Um número de reagentes e condições tem sido propostos para redução destes elementos. Sperling et al.<sup>81</sup> sumarizaram os procedimentos de redução para As envolvendo uma série de combinações de reagentes e distintos tempos de redução. Em estudos preliminares com alguns destes sistemas, melhores resultados foram obtidos com uma mistura de ácido ascórbico e iodeto de potássio. Desta forma, foi conduzido um estudo para investigar a melhor concentração da mistura redutora para Fe, além de As e Sb. Este estudo foi feito com mistura 1:1 em ácido ascórbico e iodeto de potássio entre 0,1 a 4,0 % m/v em presença de 250 mg L<sup>-1</sup> de Fe(III), 10 µg L<sup>-1</sup> de As e 7 µg L<sup>-1</sup> de Sb na solução original submetida ao processo proposto. Para este estudo, foi adotado um tempo de redução de 30 minutos.<sup>82,83</sup> Também foi investigada a influência do tempo de contato dos elementos com a mistura redutora, antes da separação. Para este estudo foram utilizadas as mesmas soluções anteriores e tempos de redução entre 5 a 60 min, além de

aplicação do processo imediatamente após a adição e homogeneização do agente complexante (tempo zero).

### **3.2 - Parte II: Sistema de pré-concentração-eluição em linha, para Bi empregando um injetor-comutador manual**

#### **3.2.1 - Instrumental, soluções e amostras**

O espectrômetro de AAS e demais condições foram as mesmas descritas na Parte 1 (item 3.1), exceto aquelas específicas deste capítulo.

Foram empregados uma bomba peristáltica Ismatec modelo 73315-15, equipada com tubos de tygon de diâmetros variados (para uso com soluções aquosas), tubos de *solven-flex* (para uso com etanol e metanol), silicone (para metil isobutil cetona), além de tubos de polietileno de 0,8 mm de diâmetro interno; um injetor-comutador manual; uma mini-coluna Perkin-Elmer (PE B050-4047) da qual foi removido o sorbente original, sendo substituído por cerca de 70 mg de carvão ativo, previamente submetido à purificação, conforme descrito na literatura.<sup>64</sup> As extremidades da coluna foram preenchidas com lã de vidro para evitar perdas do carvão.

A solução de Ir (1000 mg L<sup>-1</sup>) para pré-tratamento da plataforma de L'vov foi preparada a partir de reagente Sigma (No. 11140) em HCl 10%.

Para o preparo das amostras de ligas de alumínio, foi utilizado um forno de microondas Milestone MLS-1200 MEGA. Replicatas de 0,25 g das ligas (limalhas), pesadas em frascos de PTFE, foram contaminadas com diferentes alíquotas do analito. Após adição de 6 mL de HCl, foram submetidas a programa no forno de micro-ondas. Quatro passos com duração de 5 min cada, com 250, 400, 600 e 250 W, foram aplicados. As soluções finais foram quantitativamente conduzidas a um volume de 100 mL.

Nos estudos com ligas de Al, um volume de 8 mL dos materiais digeridos foi transferido para um balão de 10 mL, adicionou-se de 1 mL de

solução de DDTP (1 %) v/v e completando-se com HCl 1,0 M. As soluções analíticas (0,5 a 3,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Bi), foram preparadas com adição de solução de Al em HCl 1,0 M, de forma a se obter uma concentração final de 500  $\text{mg L}^{-1}$  em Al, em cada uma delas. Brancos não contendo o analito foram preparados da mesma forma e submetidos ao mesmo processo. Nos estudos com ligas de aços, processo semelhante foi empregado, com diferença que as alíquotas do material digerido foram selecionadas em função da concentração de Bi no material certificado, de tal forma que originassem sinais após o processo de pré-concentração, intercalados na curva analítica. Além disso, todas as soluções da curva analítica (0,5 a 3,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Bi) continham 500  $\text{mg L}^{-1}$  em Fe, além de 0,1 g de ácido ascórbico.

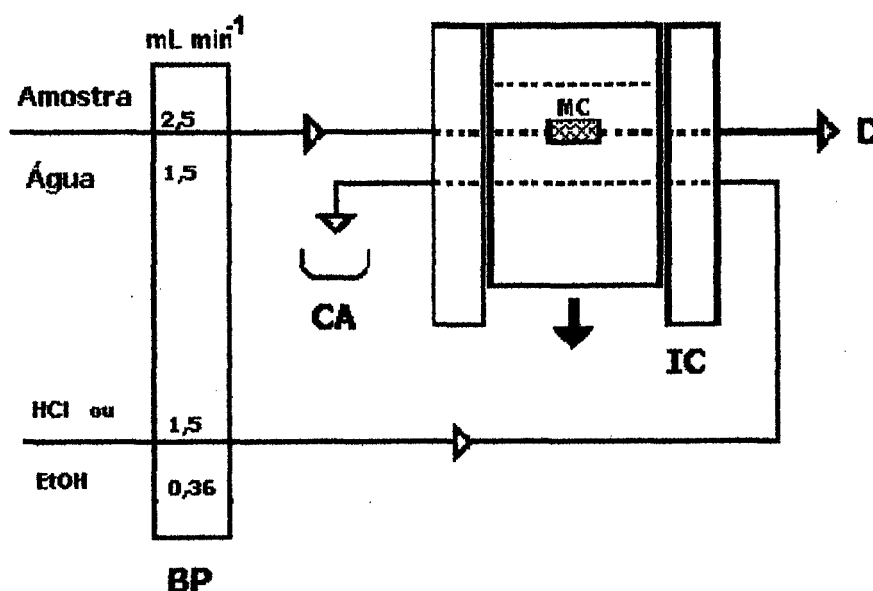
As amostras de aços e Al foram submetidas ao processo de pré-concentração e posteriormente analisadas por ETAAS. Assim sendo, com o injetor manual na posição de amostragem conforme a Figura 4, a coluna é carregada com as amostras, impulsionadas pela bomba peristáltica. Posteriormente, com o injetor-comutador manual na posição alternativa (eluição), 500  $\mu\text{L}$  de eluente (EtOH) é carregado e transportado pela bomba peristáltica passando pela coluna e eluindo o material adsorvido, o qual é coletado em um copo do amostrador automático do espectrômetro. Após concluída a eluição do analito, deve-se efetuar uma limpeza da coluna com 5 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  e 2 mL de EtOH, antes de continuar a próxima análise.

O modificador químico Ir foi aplicado, utilizando-se uma solução de cloreto de Ir ( $\text{IrCl}_3$ ). Para obtenção do respectivo metal Ir, na sua forma reduzida foi empregado um programa de forno específico conforme a Tabela 8, efetuando-se 25 injeções de 40  $\mu\text{L}$  destas soluções, sobre a plataforma de L'vov. Após efetuado o recobrimento, obteve-se uma camada com 500  $\mu\text{g}$  de metal depositado sobre a plataforma.

**3.2.2 - Sistema FIA empregando injetor manual**

Nesta segunda etapa do trabalho, foram investigadas as possibilidades de elaboração de um sistema alternativo de pré-concentração/separação, empregando basicamente os mesmos reagentes do sistema em batelada descrito anteriormente, ou seja, complexação com DDTP e sorção em carvão ativo. Assim sendo, inicialmente foi elaborada uma mini-coluna preenchida com o carvão ativo. Posteriormente, foi desenvolvido um sistema de análise em fluxo, no qual, com auxílio de um injetor comutador manual fosse possível a obtenção das etapas necessárias, como a sorção pré-concentração e a retirada do material concentrado da mini-coluna (eluição).

A Figura 4 apresenta o diagrama de fluxo do sistema proposto. Em uma primeira etapa, com o injetor-comutador na posição mostrada na Figura 4, a coluna é carregada com soluções analíticas para calibração do espectrômetro ou com as amostras (volumes de 10 mL de cada), impulsionadas pela bomba peristáltica. Concluída esta etapa de pré-concentração, o injetor é manualmente comutado para a posição alternativa, conforme indica a flecha na Figura 4, permitindo que um volume de uma solução de ácido passe através da coluna, promovendo uma limpeza do excesso de matriz aderido no interior da coluna, o qual é descartado. Esta etapa foi denominada de pré-eluição. Logo após, nesta mesma posição, 500  $\mu$ L de eluente (etanol) é carregado e transportado pela bomba, passando pela coluna e eluindo o material adsorvido, o qual é coletado em um copo do amostrador automático do espectrômetro, ficando disponível para subsequente análise por ETAAS. A seguir, é efetuada uma limpeza da coluna, inicialmente mantendo-se o injetor nesta mesma posição e fazendo-se passar pela mesma 2000  $\mu$ L de etanol e, retornando-se novamente o comutador à posição inicial, é feita a passagem pela coluna de 5 mL de água. Deve ser observado que todas as soluções necessárias no processo (amostra ou soluções analíticas, água, ácido, eluente e etanol para limpeza), são substituídas manualmente junto à bomba peristáltica, na ordem necessária, intercaladas com um mínimo volume de ar que entra na tubulação.



**Figura 4 - Diagrama de fluxo do sistema proposto de pré-concentração e eluição em linha. BP, é a bomba peristáltica; IC, o injetor-comutador manual; MC, é a mini-coluna de carvão ativo e Amostra, representa a introdução de soluções analíticas ou amostras.**

Assim que o eluato é recolhido nos copos do amostrador automático, deve ser dado início ao programa de forno para quantificação do analito. Esta observação é importante, pois apesar de não terem sido observadas variações apreciáveis no sinal analítico decorrida uma hora desde a coleta do eluato, quando se trata de solvente orgânico, por segurança, toda possibilidade de volatilização deve ser evitada.

Para as determinações de Al e Fe, foi utilizado o mesmo espectrômetro de absorção atômica anterior com substituição do forno por chama. A calibração foi obtida através de curvas analíticas e técnica de micro-injeção com 100 µl de solução. Como fontes de luz foram empregadas lâmpadas de catodo-oco de Al (Hitachi) e Fe (Perkin Elmer), operadas ambas em 10,0 mA. Para quantificação do Al por FAAS, as condições utilizadas foram: chama óxido nitroso-acetileno, vazão do acetileno = 5,1 L min<sup>-1</sup>, vazão do oxidante = 6,0 L min<sup>-1</sup>, altura do queimador = 7,5 mm, fenda espectral = 1,3 nm e comprimento de onda = 309,3 nm. A curva analítica foi com soluções de Al na faixa entre 0

### **Capítulo III. Materiais e Métodos**

a 50 mg L<sup>-1</sup> em etanol. Nas determinações de Fe as condições utilizadas foram: chama ar-acetileno, vazão do acetileno = 1,1 L min<sup>-1</sup>, vazão do oxidante = 15,0 L min<sup>-1</sup>, altura do queimador = 7,5 mm, fenda espectral = 1,3 nm e comprimento de onda = 248,3 nm. A curva analítica foi com soluções de Fe na faixa entre 0 a 5 mg L<sup>-1</sup> em etanol.

O programa de temperatura do forno para o Bi (ETAAS) está apresentado na Tabela 7. Como modificador químico, foi empregada uma camada de 500 µg de Ir.<sup>85</sup> O programa de temperatura empregado para recobrir a plataforma de L'vov com Ir, está apresentado na Tabela 8. Durante a etapa de atomização é possível monitorar a purificação do reagente.

**Tabela 7 - Programa de temperatura para Bi.**

<b>Passo</b>	<b>Temp/°C</b>	<b>Rampa,s</b>	<b>Aquec./s</b>	<b>Vazão de argônio mL min<sup>-1</sup></b>
1	90	5	30	250
2	200	5	30	250
3	900	10	10	250
4*	1700	0	5	0
5	2700	1	10	250
6	20	10	10	250

\*leitura nesse passo

**Tabela 8 - Programa de temperatura do forno de grafite empregado para o recobrimento da plataforma de L'Vov com modificador químico Ir.**

Passo	Temp. (°C)	Rampa (°C/s)	Aquecimento (°C/s)	Vazão de Argônio (mL min <sup>-1</sup> )
1	90	5	30	250
2	140	5	30	250
3	1000	10	10	250
4*	2000	0	5	0
5	20	1	10	250

- leitura neste passo

### **3.3- Parte III: Pré-concentração-eluição em linha, empregando sistema FIA automático.**

#### **3.3.1- Instrumental, soluções e amostras**

Nesta terceira etapa foi desenvolvido um sistema automático, empregando válvulas solenóides de três vias para realizar o processo de pré-concentração e eluição em fluxo. Para avaliar a performance do sistema, também foi empregado o Bi como elemento modelo. Neste sistema foram usados os mesmos reagentes e a maioria dos equipamentos e acessórios utilizados na parte II descrita anteriormente, tais como: carvão ativo, DDTP, ácido ascórbico, etanol entre outros. Empregou-se novamente uma solução de IrCl<sub>3</sub> como modificador químico. Para obtenção do respectivo Ir como modificador permanente, utilizou-se o programa descrito na Tabela 8 (Parte II), e para a determinação de Bi, o descrito na Tabela 7 (Parte II).

### ***Capítulo III. Materiais e Métodos***

---

Nos estudos com ligas de aços, foram empregadas quatro amostras procedentes do NIST (National Institute of Standards and Technology), SRM 361, 362, 363 e 364. Para a dissolução destas amostras, foram seguidos os mesmos procedimentos aplicados na Parte I (item 3.3.1), apresentados na Tabela 6. Para estas ligas, o programa de digestão no forno de microondas foi repetido duas vezes, até a obtenção uma solução límpida.

Nos estudos com ligas de aços foram selecionadas alíquotas do material digerido em função da concentração de Bi no material certificado. Isto foi feito de tal forma, que após o processo de pré-concentração originassem sinais intercalados na curva analítica. Foram preparadas duas curvas analíticas de pré-concentração na faixa de 0,5 – 5,0 µg / L de Bi, sendo uma na presença de 500 mg / L em Fe e 0,1g de ácido ascórbico e outra na ausência destes.

A principal diferença entre este sistema e aquele descrito anteriormente (parte II), está relacionada com as diversas etapas do processo, as quais são realizadas automaticamente. Isto foi possível através do emprego de um programa de controle ("software"), o qual foi responsável pelo acionamento das válvulas solenóides. O programa de controle foi desenvolvido na linguagem Turbo Pascal 7.0 (Borland Co.) e as válvulas solenóides utilizadas foram de 1/4" e 12 volts (Cole Parmer Instrument Co.).

Neste trabalho empregou-se um microcomputador pessoal PC-XT e uma interface ( tipo "home made") para acionamento das válvulas a partir da saída de impressora do computador baseada no circuito integrado ULN2004A.

#### **3.3.2- Sistema FIA automatizado**

A Figura 5 apresenta o sistema de fluxos desenvolvido com todos os seus componentes básicos. As válvulas solenóides possuem duas posições de comutação, sendo uma na condição *desligada* (canal D) e outra na condição *ligada* (canal L). O ciclo operacional completo de pré-concentração e eluição é



### ***Capítulo III. Materiais e Métodos***

---

composto por seis etapas de acionamento das válvulas e está representado na Figura 6. Nesta Figura, as linhas pontilhadas significam fluido em repouso e linhas contínuas, fluido em movimento. As válvulas solenóides de três vias em estado desligado são representadas em branco e ligadas representadas sombreadas.

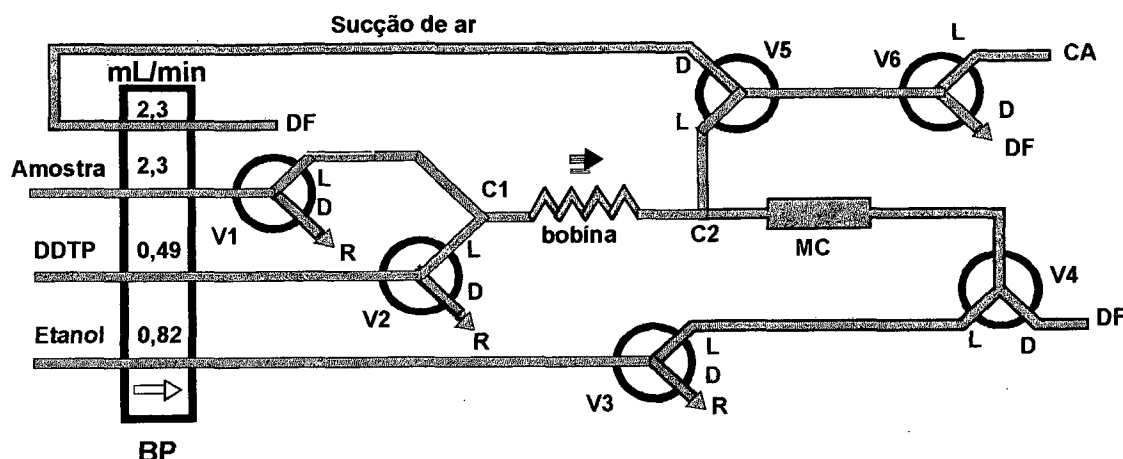


Figura 5 - Diagrama do sistema automático de pré-concentração em fluxo. Onde: C1 e C2 = confluências; CA = copo do amostrador automático; D = desligado; DF = descarte fixo; L = desligado; MC = mini-coluna; R= retorno de fluxo; BP= bomba peristáltica; V1, V2, V3, V4, V5 e V6 = válvulas solenóides.

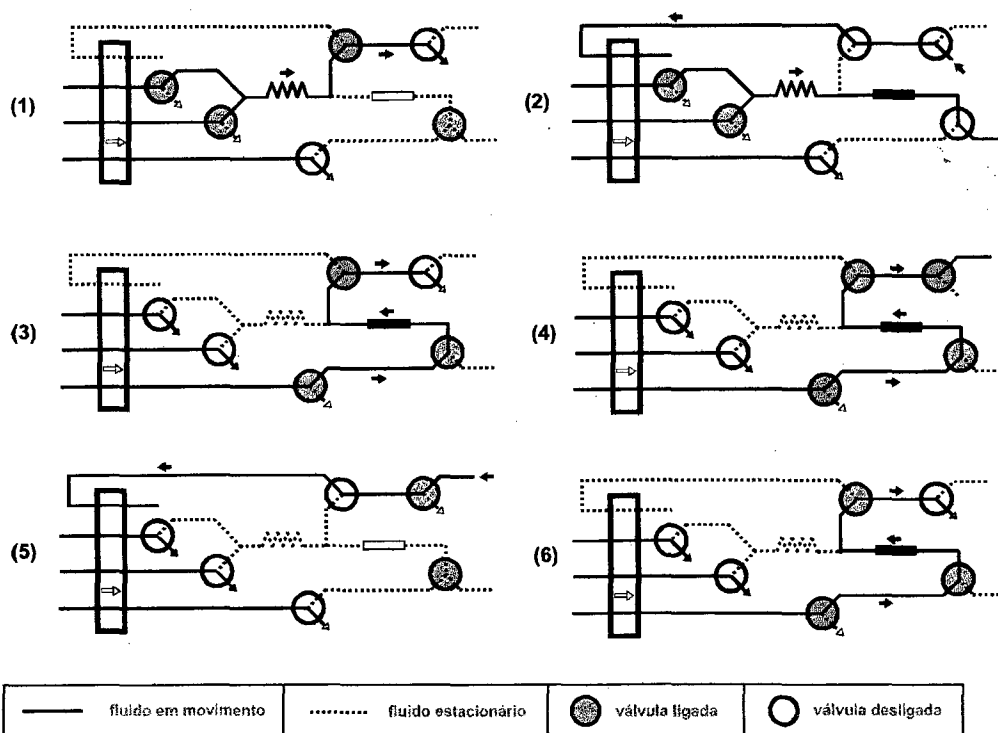


Figura 6 - Sequência de etapas de acionamento das válvulas para realização de um ciclo completo de pré-concentração.

### ***Capítulo III. Materiais e Métodos***

---

A descrição das etapas de acionamento das válvulas, apresentada a seguir, pode ser acompanhada pelas Figuras 5 e 6.

O processo é iniciado pela etapa 1, responsável pelo arraste da amostra anterior contida entre o canal L de V1 e a confluência C2. Desta forma, o descarte ocorre através do canal D de V6 que dispensa o resíduo em um frasco apropriado denominado descarte fixo (DF). Isto é obtido através do acionamento simultâneo de V1, V2, V4 e V5 durante 30 s. Esta etapa, foi denominada etapa de limpeza da bobina e seu tempo de duração,  $\Delta T^1$ .

A etapa 2 é responsável pelos processos de complexação e adsorção. A reação de complexação do analito com o DDTP ocorre a partir de C1 e ao longo da bobina de reação. O complexo formado é adsorvido pelo carvão ativo contido na mini-coluna e o resíduo da amostra é descartado através de V4 (canal D). Esta etapa é conseguida pelo acionamento simultâneo de V1 e V2 durante um intervalo de tempo que vai depender da faixa de concentração em que se encontra a amostra. Esta etapa foi denominada etapa de pré-concentração e seu tempo de duração,  $\Delta T^2$ .

Segue-se a etapa 3, na qual ocorre o descarte da parte frontal da zona de eluição. Isto é feito, passando-se etanol através da mini-coluna no seu sentido reverso. Isto permite o descarte por V6 (canal D) da primeira fração do eluato, a qual contém o resíduo aquoso presente entre V4 e V5. Isto é conseguido pelo acionamento simultâneo de V3, V4 e V5 durante 36,5 s. Esta etapa foi denominada etapa de eluição da parte frontal da zona de eluato e seu tempo de duração,  $\Delta T^3$ .

Na etapa 4 é realizada a eluição para amostragem. Esta amostragem é feita através de V6 (canal L), onde a fração enriquecida do eluato é coletada no copo do amostrador automático. Esta etapa é feita através do acionamento de V3, V4, V5 e V6 por um período de 12 s. Esta etapa foi denominada etapa de eluição para amostragem e seu tempo de duração  $\Delta T^4$ .

A limpeza da ponta de amostragem é executada na etapa 5. Esta limpeza, consiste na remoção através de sucção do resíduo de eluato contido entre o canal L de V6 e a extremidade do tubo de amostragem. Isto tem por objetivo minimizar a contaminação da fração coletada com o resíduo da amostra anterior. Esta ponta de amostragem conectada ao canal L de V6 é um tubo de Teflon® com 1,5 cm de comprimento. Isto é feito através do acionamento simultâneo de V4 e V6 por um período de 4 s. Esta etapa foi denominada etapa de limpeza da ponta de amostragem e seu tempo de duração  $\Delta T^5$ .

A última etapa do processo (etapa 6), é responsável pelo descarte da região posterior da zona de eluição e também pela limpeza da mini-coluna. Assim, o resíduo da amostra contido na mini-coluna e nos tubos condutores entre V4 e V6 é descartado através de V6 (canal D). Isto é conseguido através do acionamento simultâneo de V3, V4 e V5 por 35 s. Esta etapa foi denominada etapa de limpeza da mini-coluna e seu tempo de duração,  $\Delta T^6$ .

### **3.3.3- Descrição sucinta do programa empregado para o acionamento das válvulas solenóides**

O programa para controle de acionamento das válvulas solenóides foi desenvolvido em linguagem Turbo Pascal versão 7.0. Este programa, por intermédio da saída paralela do computador, comuta os sinais na entrada de um "drive" de potência o qual aciona, quando desejado, as válvulas solenóides.

O emprego do programa de controle permitiu o acionamento das 6 válvulas por períodos de tempo pré-definidos. Este programa apresenta para o usuário uma tabela contendo colunas numeradas de 1 a 8 (Tabela 9). Cada coluna desta Tabela pode estar associada a uma válvula solenóide. Neste caso, usou-se apenas as colunas enumeradas de 1 a 6, correspondentes às válvulas de mesmo número, respectivamente. As linhas desta tabela, correspondem aos períodos de acionamento (em ms) do padrão definido nas colunas. Assim, o símbolo "H" representa válvula ligada e o símbolo "." representa válvula desligada. Na primeira

### Capítulo III. Materiais e Métodos

coluna desta tabela são definidos os períodos de acionamento das válvulas. Assim sendo, o período de tempo de um certo padrão de acionamento deve ser definido pelo usuário na linha correspondente da primeira coluna. O exemplo ilustrado na Tabela 9 mostra as três primeiras etapas do processo, onde a etapa 2 (pré-concentração) foi feita durante 250 s.

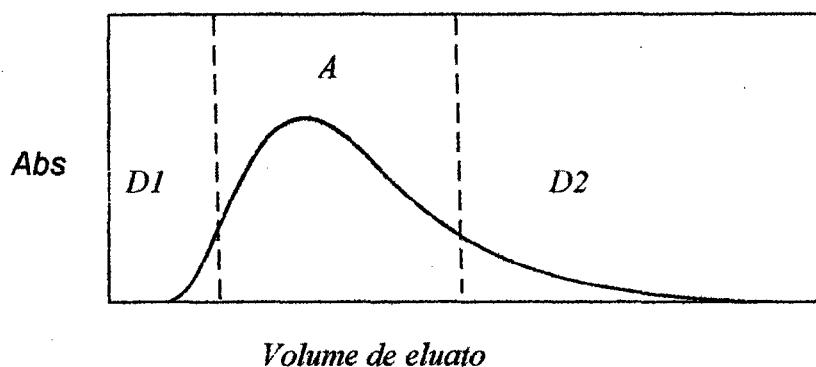
**Tabela 9 - Tabela de acionamento das válvulas presente no programa de controle utilizado no sistema automático.**

Tempo de acionamento (ms)	8	7	6	5	4	3	2	1
30.000	.	.	.	H	H	.	H	H
250.000	.	.	.	.	.	.	H	H
36.000	.	.	.	H	H	H	.	.

#### **3.3.4 - Estudo da zona de amostragem do eluato**

A curva de eluição pode ser interpretada como uma imagem do gradiente de concentração de uma determinada espécie dentro de um tubo condutor. O formato desta curva é fundamental para a determinação da região que contém a maior concentração desta espécie de interesse. Assim sendo, este estudo visa à determinação experimental da zona do eluato que será coletada para a análise. Para isto foi necessário a determinação da curva de eluição completa do complexo Bi(III)-DDTP empregando etanol como eluente. A Figura 7 apresenta uma curva de eluição genérica, onde está definida a zona de amostragem (A) e as duas zonas que devem ser descartadas (D1 e D2) por possuírem baixa concentração da espécie de interesse.

A pré-concentração do complexo Bi(III)-DDTP foi realizada passando-se através da mini-coluna uma solução analítica de Bi (5 µg /L), a uma vazão de 2,3 ml/min, durante 5 minutos. Em seguida passou-se etanol com vazão = 0,82 mL/min no sentido reverso ao da pré-concentração e coletaram-se frações de 150 µL até atingir um total de 1650 µL. Estas frações foram coletadas nos copos do amostrador automático e submetidas à determinações de Bi por ETAAS.



**Figura 7 - Curva de eluição genérica. Sendo D1 e D2 = regiões descartadas; A= região coletada.**

### **3.3.5. Ajuste do tempo de pré-concentração para diferentes faixas de concentrações de amostra**

A concentração do analito no eluato depende diretamente do volume de amostra submetido ao processo de pré-concentração e de sua concentração original. Considerando-se este fato, foi realizado um estudo para determinação da relação *volume de amostra vs. concentração* que apresentasse, após a eluição, um sinal analítico de absorvância entre 0,4 e 0,6 unidades de absorvância integrada. Para isto foram feitos experimentos preliminares, submetendo-se uma

### Capítulo III. Materiais e Métodos

solução analítica de  $[Bi] = 5 \mu\text{g/L}$  a diversos tempos de pré-concentração. Empregando-se um volume de amostra igual a 11,5 mL, equivalente a um tempo de pré-concentração de 5 minutos, obteve-se, após a eluição, um sinal analítico igual a 0,5 unidades de absorvância.

Para se determinar a relação entre volume a ser pré-concentrado e concentração do analito, considerou-se a seguinte relação entre estas duas variáveis: *concentração x volume = constante*. Desta forma, foram determinados os volumes a partir das concentrações de  $Bi = 0,5; 1,0; 5,0; 8,0$  e  $12,0$  em  $\mu\text{g/L}$ . A partir destes volumes e o valor da vazão da amostra (2,3 mL/min.), calculou-se o tempo de pré-concentração ( $\Delta T^2$ ). Estes valores em segundos também se encontram dispostos na Tabela 10.

**Tabela 10 - Concentrações de Bi, volumes de amostra e tempos de acionamento da etapa B com vazão da amostra = 2,3 mL/min.**

Conc Bi ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Volume(mL)	$\Delta T^2$ (s)
0,5	115,0	3000
1	57,5	1500
5	11,5	300
8	7,18	187,5
12	4,48	117,13

Foram realizados experimentos no sistema proposto, empregando as condições citadas na Tabela 10.

#### 3.3.6. Processamento das amostras

Para se avaliar a performance do sistema, realizou-se a pré-concentração de soluções analíticas e soluções obtidas a partir da digestão de amostras certificadas de aços.

Para que a concentração do DDTP após a confluência com a amostra atingisse o valor de 0,1% m/v, valor este, otimizado previamente na parte II,

### Capítulo III. Materiais e Métodos

utilizou-se solução de DDTP 0,6% m/v. Esta concentração foi determinada através de cálculos que levaram em consideração as vazões das linhas de transporte de amostra, de DDTP e a concentração do DDTP desejada (0,1%) após a confluência. Assim sendo, tem-se: concentração DDTP =  $[(2,3 + 0,49)0,1]/0,49 = 0,57 \approx 0,6$  % m/v.

Alíquotas representativas dos materiais digeridos foram colocadas em balões volumétricos de 100 mL, completando-se o volume com HCl 1,0 M. Novamente, adicionou-se ácido ascórbico para reduzir o Fe(III) à Fe(II).

O tempo de pré-concentração empregado foi previamente calculado para corresponder a um volume próximo daquele utilizado na parte II (10,0 mL). Assim sendo, utilizou-se um tempo de pré-concentração ( $\Delta T^2$ ) de 5 minutos, o qual corresponde a 11,5 mL de amostra. Os intervalos de tempo correspondentes às demais etapas do processo estão dispostos na Tabela 11. Tanto as amostras como as soluções analíticas foram submetidas ao processo completo de pré-concentração sob estas condições.

**Tabela 11 - Intervalos de tempo das etapas do processo completo de pré-concentração com suas respectivas descrições.**

Etapa	$\Delta T$ (ms)	Descrição da etapa
1	30.000	Limpeza da bobina
2	300.000	Pré-concentração
3	36.500	Eluição da parte frontal da zona de eluato
4	12.000	Eluição para amostragem
5	4.000	Limpeza da ponta de amostragem
6	35.000	Limpeza da mini-coluna



**4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os resultados e discussão serão apresentados como Parte I ( método em batelada) , Parte II (Pré-concentração-eluição em fluxo, empregando um injetor comutador manual) e Parte III (Pré-concentração-eluição em fluxo, empregando sistema automático).

**4.1 - Parte I : Determinação de Mo, Bi, As e Sb em sistema em batelada****4.1.1 - Otimização das condições de complexação e sorção**

O método de pré-concentração e sorção em carvão ativo foi estudado para quatro importantes elementos presentes em aços.

Os resultados foram obtidos empregando as condições analíticas otimizadas por Monte e Curtius.<sup>86</sup> Todas as condições citadas a seguir foram otimizadas para o Mo.

A) Natureza e concentração do ácido empregado na complexação : HCl 1M, como o melhor meio para a complexação com o ligante DDTP.

B) Quantidade de DDTP: 100 mg

C)Tempo de complexação: 5 s

D) Quantidade de carvão ativo: 50 mg

E) Concentração do HNO<sub>3</sub> usado na dissolução do Mo desorvido do carvão: 3,6 M

Todas esses parâmetros foram reotimizados para os elementos Bi, As e Sb. Com a intenção de analisar todos os analitos em uma única dessorção, procurou-se empregar a maioria das condições acima. Contudo, foi verificado experimentalmente para os elementos Bi, As e Sb, que 50 mg de DDTP foram suficientes para a complexação destes, com menores valores de fundo.

**4.1.2 - Otimização das condições do forno**

Na Figura 8 são apresentadas as curvas de pré-tratamento do Mo no forno de grafite na ausência de modificador químico, assim como a curva de atomização. Foi observado uma depressão entre 1200°C e 1500°C empregando tubo de grafite recoberto piroliticamente.

Wu et al<sup>87</sup> empregando tanto um tubo de grafite piroliticamente recoberto, quanto um tubo de grafite pirolítico com plataforma de L'vov, observaram um comportamento semelhante para o Mo. Contudo, utilizando um tubo de grafite eletrolítico nenhuma depressão foi observada. Os mesmos sugeriram que esta depressão, possivelmente, era devida a formação de compostos gasosos contendo Mo oriundos da sublimação e decomposição do dióxido de Mo em temperatura superior a 1000°C, que ocorreria em maior extensão na superfície do grafite pirolítico do que na superfície do grafite eletrolítico. Estes compostos gasosos seriam carregados para fora do forno pela corrente de argônio na etapa de pirólise. Em relação ao grafite eletrolítico haveria predominância das reações do dióxido de Mo com carbono e monóxido de carbono produzindo Mo (s) e Mo<sub>2</sub>C(s).

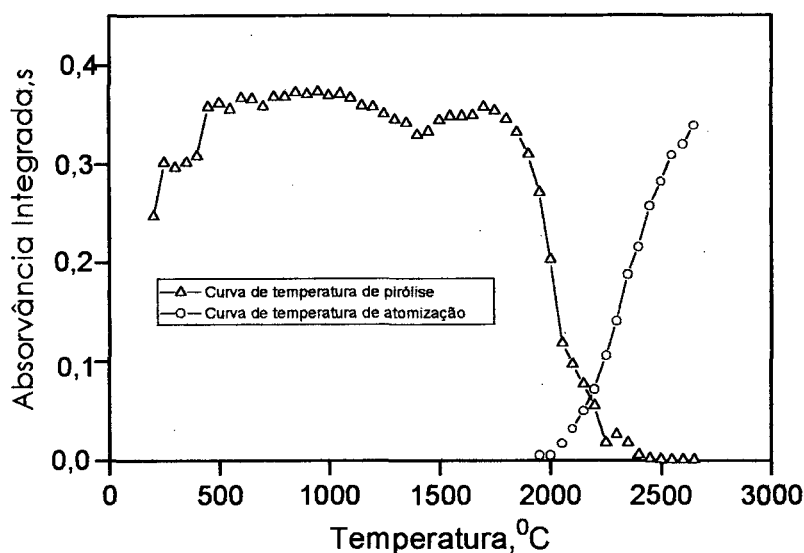
O mesmo comportamento foi observado por Monte e Curtius<sup>86</sup> na curva de pirólise para Mo em HNO<sub>3</sub> na ausência de modificador químico. Entretanto, na presença do modificador químico, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, nenhuma depressão foi observada, assim sendo seus experimentos foram realizados em presença de modificador químico.

Neste trabalho, foi determinada a temperatura de 1700°C como a máxima temperatura sem perda do analito. Optou-se em não se empregar modificador químico já que o mesmo não ocasionou, para o elemento em questão, nenhuma melhoria na sensibilidade.

Em relação à curva de temperatura de atomização, observou-se que a temperatura de aparecimento dos átomos de Mo ocorreu a partir de 2100°C. De acordo com o fabricante do equipamento utilizado, não é recomendado o uso de temperaturas superiores a 2650°C em tubos de grafite piroliticamente

#### Capítulo IV. Resultados e Discussão

revestidos, pois caso contrário, a vida útil do tubo fica severamente reduzida. Deste modo, escolheu-se esta última como temperatura de atomização, visto não se ter observado um patamar para esta curva.

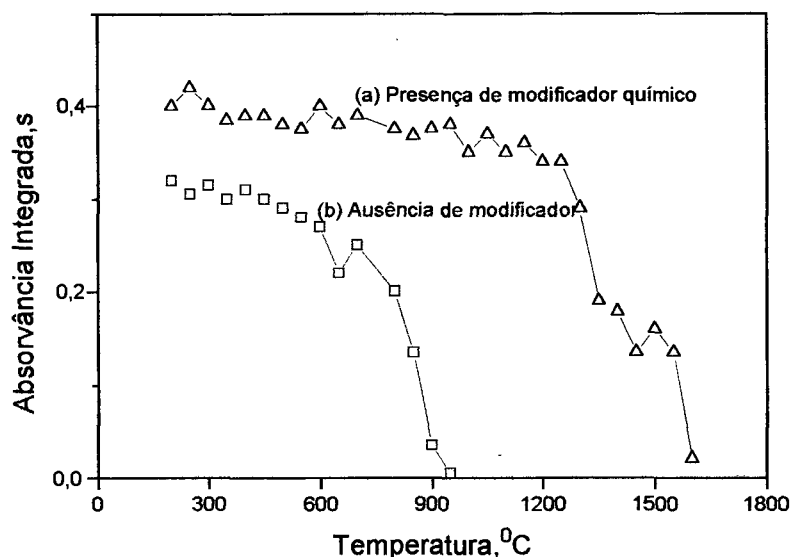


**Figura 8 - Curvas de temperatura pirólise e atomização obtidas no forno de grafite. 40 µg/L de Mo em HNO<sub>3</sub> 3,6 M; atomização a partir da parede do tubo de grafite piroliticamente recoberto.**

Schlemmer and Welz<sup>25</sup> reportaram que a utilização de uma mistura de nitrato de paládio e magnésio pode ser um excelente modificador químico para a determinação de As, Bi, In, Pb, Sb, Se, Sn, Te, e Tl por ETAAS. A máxima temperatura de pirólise, entre 900-1400°C, pode ser obtida com o emprego destes modificadores. Além disso, as temperaturas de atomização com o emprego destes modificadores apresentaram um comportamento uniforme, tipicamente cerca de 2000°C para todos os elementos investigados. Em outro estudo, Welz et al<sup>28</sup> ampliou o emprego destes modificadores para vinte e um elementos.

#### Capítulo IV. Resultados e Discussão

A temperatura de pirólise otimizada para o Bi, em presença de Pd e Mg, foi de 900°C, enquanto que a de atomização foi em 2000°C. A Figura 9 apresenta as curvas de temperatura de pirólise para o Bi.



**Figura 9 - Curvas de temperatura de pirólise para o Bi ; 90 µ/L de Bi em HNO<sub>3</sub> 3,6 M : (a) com Pd + Mg (15 µg + 10 µg ) volume injetado no forno 10µl (b) ausência de modificador.**

Para o As, utilizando-se o modificador químico nitrato de paládio, a máxima temperatura de pirólise sem perda de sinal analítico foi de 1100°C. Para a atomização, a temperatura na qual ocorreu o mais alto sinal analítico foi em 2100°C. Para Sb, usando como modificador químico uma mistura de nitrato de paládio e nitrato de magnésio, as temperaturas de pirólise e atomização foram respectivamente 900 e 2000°C. As Figuras 10 e 11 apresentam as curvas de temperatura de pirólise para estes elementos, respectivamente.

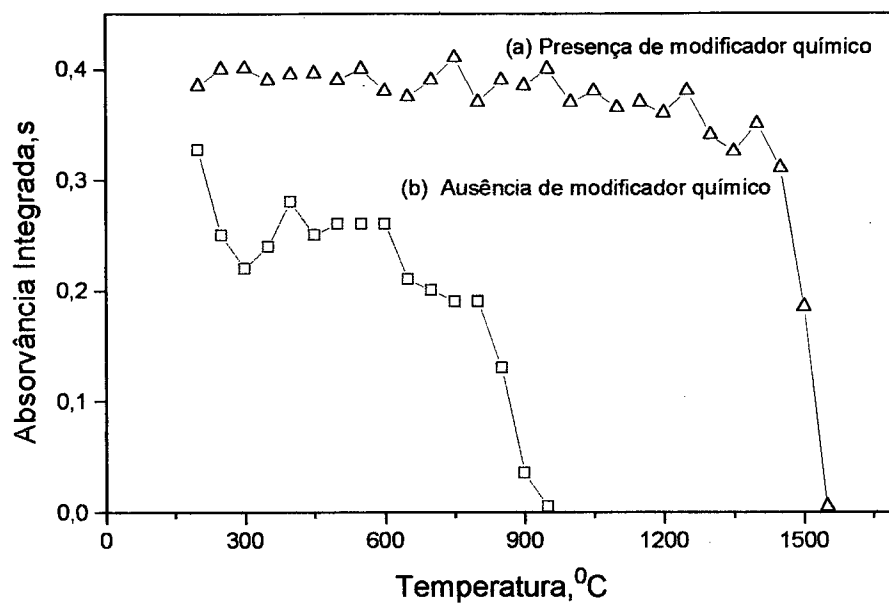


Figura 10 - Curvas de temperatura de pirólise para o As; 70  $\mu\text{g/L}$  de As em  $\text{HNO}_3$  3,6 M. (A) com modificador químico (7,5  $\mu\text{g}$  Pd) (B) sem modificador químico.

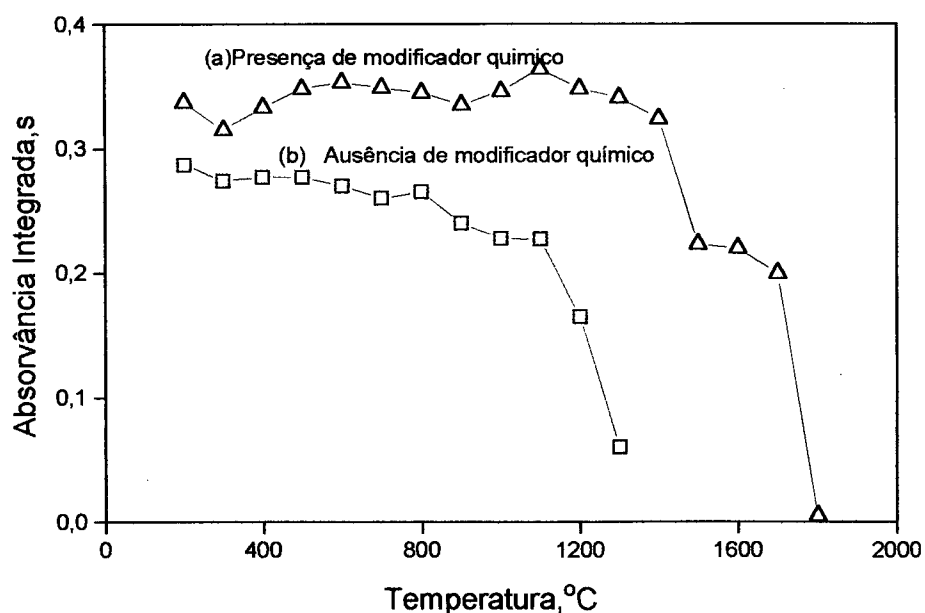


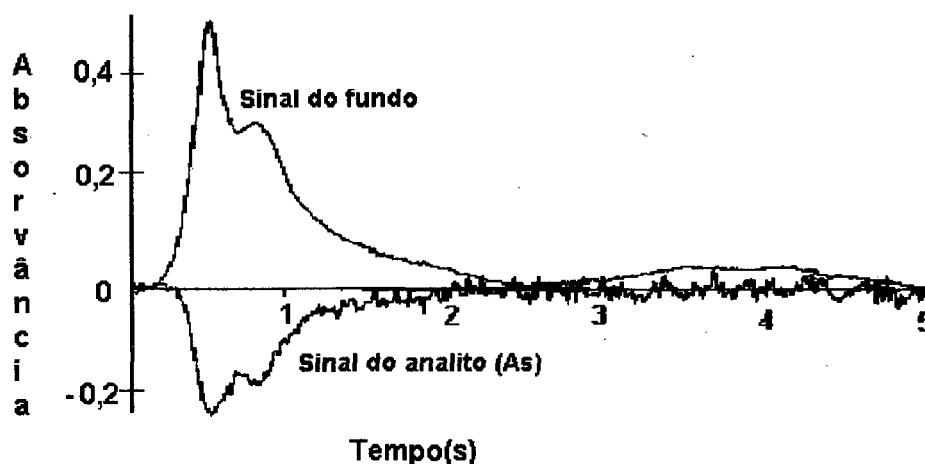
Figura 11 - Curvas de temperatura de pirólise para o Sb; 120  $\mu\text{g/L}$  de Sb em  $\text{HNO}_3$  3,6 M. Volume de solução injetada no forno : (A) com modificador químico (7,5  $\mu\text{g}$  Pd + 5  $\mu\text{g}$  Mg) volume injetado no forno 5  $\mu\text{L}$ ; (B) sem modificador químico.

#### Capítulo IV. Resultados e Discussão

---

Foi observado para As que, empregando-se como modificador químico uma mistura de nitrato de Pd e nitrato de Mg, o sinal de fundo era excessivamente alto, de tal forma que excedia a capacidade máxima de correção de fundo do equipamento, resultando em sinais corrigidos negativos para o elemento, conforme a Figura 12. Deve-se observar que o fundo, neste caso, é proveniente do modificador, além dos reagentes empregados no processo como o DDTP e a solução redutora. O mesmo comportamento tem sido observado em outros trabalhos, nos quais com o uso de somente Pd como modificador para As, foram obtidos melhores resultados e menor valor de fundo.<sup>35</sup> É interessante observar que, em ensaios efetuados com uma solução preparada com o agente complexante, solução redutora e analito sem aplicação do processo de pré-concentração proposto, foi observada a formação de uma suspensão enegrecida logo após a mistura com o modificador. Esta suspensão escura forma um precipitado que rapidamente entope a ponteira do pipetador. Com soluções provenientes do processo proposto, as quais são submetidas a tratamento drástico com ácido nítrico concentrado para destruição do carvão e liberação dos analitos, não ocorre formação desta suspensão escura quando em contato com o modificador. Pozebon et al,<sup>35</sup> determinando As por GFAAS em sistema em linha, em processo envolvendo o uso de DDTP e solução redutora, observaram formação de solução de coloração marrom quando da mistura de nitrato de Pd com a solução da amostra, atribuindo esta coloração à provável formação de complexo Pd-DDTP. Com base nestas considerações, foi eleito o nitrato de Pd, sem nitrato de Mg, como modificador químico, para os estudos posteriores de As.

Em relação ao Sb, foi observado que os sinais analíticos eram sensivelmente menores quando somente nitrato de Pd era usado, comparativamente ao uso da mistura de nitratos de Pd e Mg. De acordo com Schlemmer and Welz<sup>25</sup>, somente para Sb foi observada melhoria na sensibilidade (menor massa característica) quando utilizada uma mistura de nitratos de Pd e Mg em comparação a outros modificadores estudados pelos autores, como nitrato de níquel e fosfato de magnésio.



**Figura 12 - Sinal de As - solução com  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de As,  $500 \mu\text{g/mL}$  de Fe(III),  $0,7\text{g}$  de ácido ascórbico e  $0,7\text{g}$  de iodeto de potássio, submetida ao processo de pré-concentração, em presença de  $7,5 \mu\text{g}$  de Pd +  $5 \mu\text{g}$  de Mg.**

#### **4.1.3 - Durabilidade do tubo de grafite**

O tempo de vida útil de um tubo é considerado como sendo número de queimas até que a sensibilidade se reduza, em geral, a 70 % do valor inicial.<sup>17</sup> Outra consideração refere-se ao tempo de vida analítico de um tubo, definido por Dymott et al<sup>88</sup>, como sendo o período de uso, ou seja, enquanto a sensibilidade não for menor que 25 %, quando comparada com o valor inicial e/ou enquanto a precisão ( ou o desvio padrão relativo ) das medidas não se tornar cinco vezes maior que o valor inicial.

Em muitos casos uma corrosão ocasionada pelos elementos presentes na matriz, pode limitar o tempo de vida útil tanto da plataforma como do tubo. O La em altas concentrações, pode provocar uma redução da vida do tubo de grafite, destruindo ou modificando a morfologia da camada pirolítica.<sup>17,89</sup>

#### Capítulo IV. Resultados e Discussão

---

Um dos principais motivos de separar o Fe (III) das amostras de aço está relacionado ao fato que este elemento em altas concentrações reduz drasticamente o tempo de vida útil do tubo de grafite.

Para os elementos que formam carbetos refratários ( ex: B, Mo, Ti, U, V, lantanídeos, etc.) os tubos de grafite piroliticamente recobertos (TGP) oferecem um aumento na sensibilidade, melhor reprodutibilidade e uma significativa redução do efeito de memória.<sup>90,91</sup>

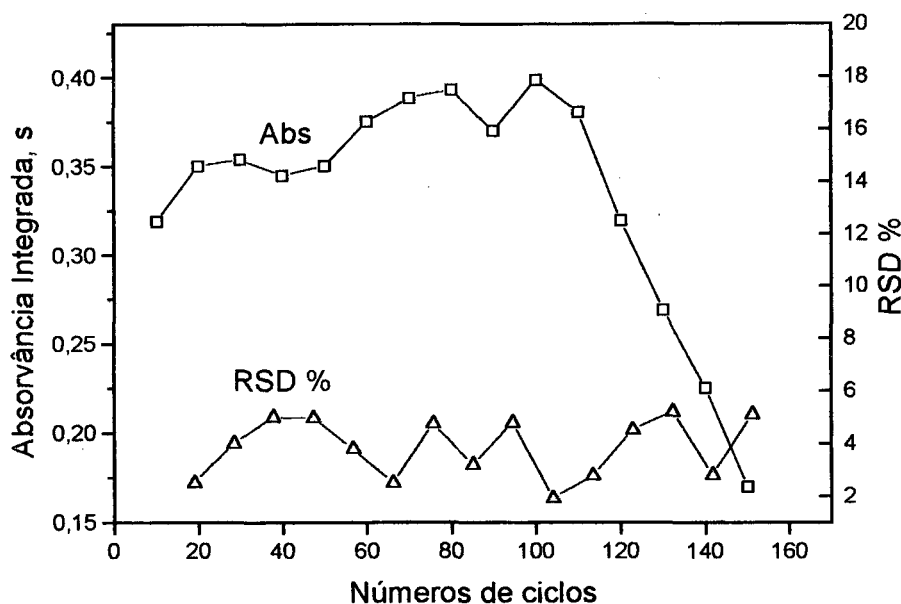
Conforme se pode observar pela Figura 13, foi possível obter 100 queimas para o Mo, empregando um tubo (TGP), sem que houvesse uma redução na sensibilidade. O tubo quebrou após 150 ciclos de atomização com valores de RSD's inferiores à 10%. A degradação da camada pirolítica é acompanhada pela redução na sensibilidade.

Ortner et al.<sup>17</sup> determinaram a vida de um tubo de grafite recoberto com uma camada pirolítica, sem plataforma, usando uma solução analítica de Mo ( 0,5 µg pipetando no tubo ) em 1% ácido nítrico. O tubo quebrou após mais de 400 queimas com vida útil de 300 ciclos (temperatura de pirólise 1800 °C, e atomização 2650 °C). Nestas mesmas condições, mas na presença de 150µg de Fe (III) como cloreto, a vida do tubo se reduziu a 180 queimas. Micrografias eletrônicas de varredura deste tubo obtidas pelos autores, mostraram que a cobertura pirolítica em torno do furo de injeção da amostra desapareceu completamente e a estrutura laminar da camada pirolítica restante mudou radicalmente, tendo a mesma se tornado mais espessa. É formado um composto de intercalação que aumenta o volume do grafite. Nos estudos para Mo, realizados neste trabalho empregou-se na dessorção de Mo ácido nítrico 20%v/v. Possivelmente esta elevada acidez deve ter contribuído para reduzir a vida útil do tubo (TGP). O emprego de uma acidez inferior à 20 %, ocasionaria uma diminuição na recuperação do Mo.<sup>8, 86</sup> Além do ataque químico de algumas matrizes sobre o tubo de grafite, outros fatores devem ser considerados com relação à vida útil de um tubo, tais como: temperatura de atomização, temperatura de limpeza, velocidades de aquecimento, temperatura de pirólise e os intervalos de tempo pelos quais esses são empregados.<sup>17</sup>



## Capítulo IV. Resultados e Discussão

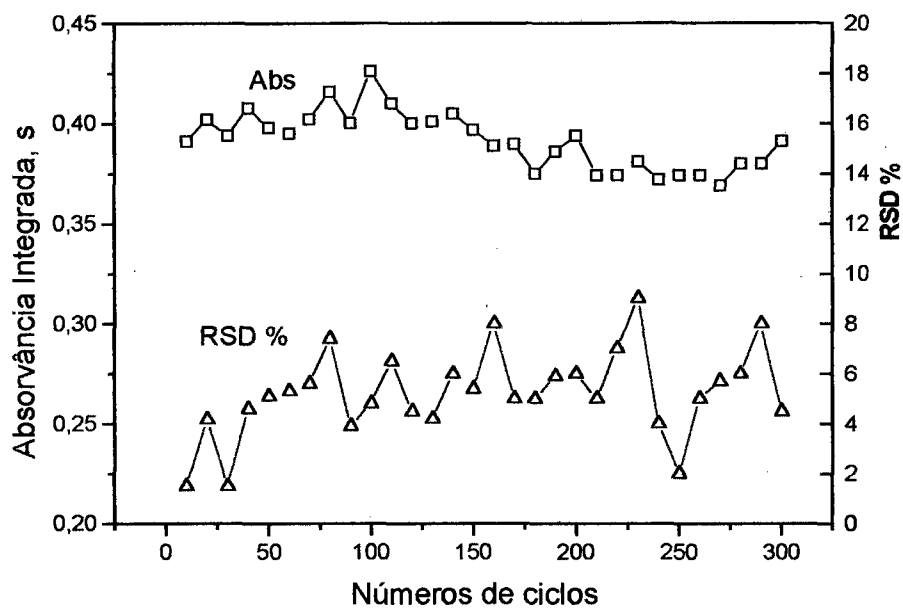
Temperaturas de atomização maior que 2650<sup>o</sup> C e tempo de atomização longo, maior que 5s, são raramente justificados analiticamente.<sup>92</sup>



**Figura 13 – Teste de durabilidade do tubo para 20 µL da solução analítica de [Mo] = 40 µg / L em HNO<sub>3</sub> 3,6 M. RSD: desvio padrão relativo para cada 10 medidas.**

O emprego da plataforma feita de grafite totalmente pirolítico inserida em um tubo de grafite revestido piroliticamente, foi originalmente proposto com a finalidade de retardar a atomização do analito, até que a temperatura da parede do forno esteja em equilíbrio com a temperatura do gás. Por outro lado, muitos experimentos relacionados com a durabilidade de um tubo demonstraram, que o depósito da amostra diretamente sobre a plataforma de L'vov aumenta substancialmente o tempo de vida de um tubo de grafite. Para as análises de Bi, Sb e As foram empregados tubos (TGP) com inserção de plataforma de L'vov. De acordo com a Figura 14, pode-se observar que 250 ciclos são obtidos para o Bi com boa precisão. Acima deste valor observa-se experimentalmente um desgaste da camada pirolítica principalmente em torno do furo de injeção da amostra.

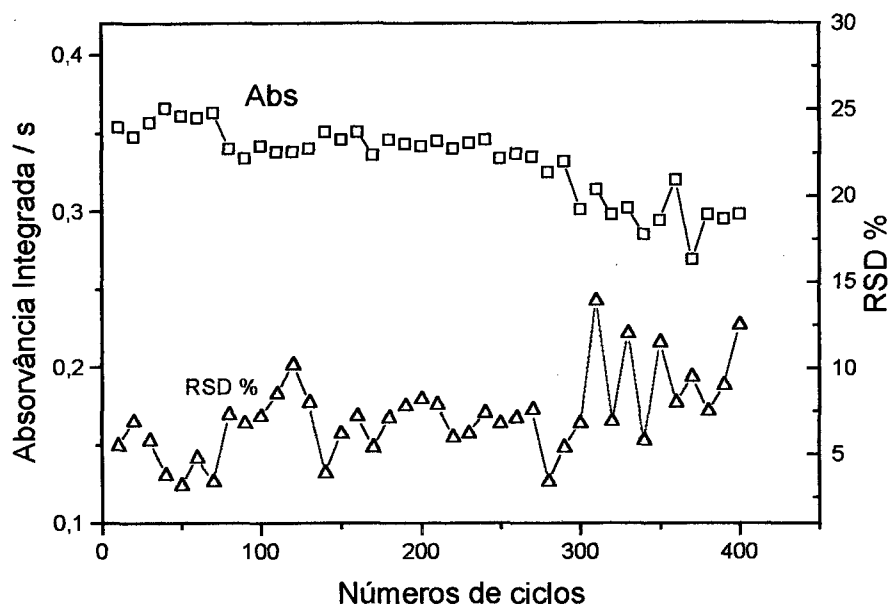
## Capítulo IV. Resultados e Discussão



**Figura 14 – Teste de durabilidade do tubo para 20  $\mu\text{L}$  da solução de Bi = 90  $\mu\text{g} / \text{L}$  em  $\text{HNO}_3$  3,6 M. RSD: desvio padrão relativo para cada 10 medidas.**

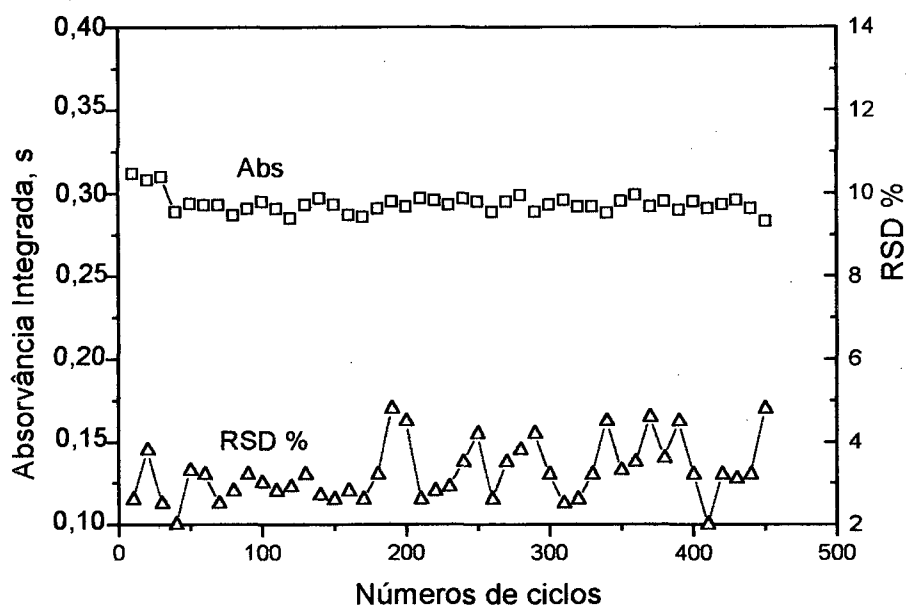
Para o As, após 250 queimas ocorre uma queda de 25% do sinal comparado-se as últimas leituras com as primeiras.

## Capítulo IV. Resultados e Discussão



**Figura 15 – Teste de durabilidade do tubo para 20  $\mu\text{L}$  da solução de As = 70  $\mu\text{g} / \text{L}$  em  $\text{HNO}_3$  3,6 M, em presença de 15  $\mu\text{g}$  de Pd . RSD: desvio padrão relativo para cada 10 medidas.**

Em relação ao Sb, foi observado que 450 ciclos de temperatura foram obtidos com valores de RSD's < 5%. Este estudo está ilustrado na Figura 16. O emprego de baixas temperaturas de atomização para elementos voláteis, pode aumentar o tempo de vida útil do tubo.<sup>17</sup>

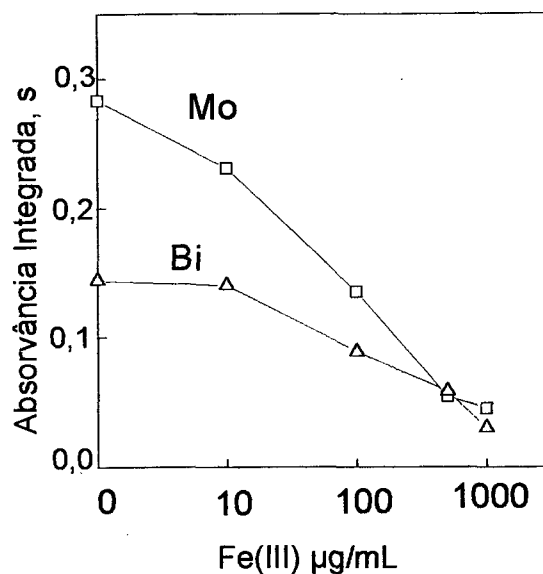


**Figura 16** – Teste de durabilidade do tubo para 20  $\mu\text{L}$  da solução de  $\text{Sb} = 90 \mu\text{g} / \text{L}$  em  $\text{HNO}_3$  3,6 M, em presença de 7,5  $\mu\text{g}$  de Pd + 5  $\mu\text{g}$  de Mg. RSD: desvio padrão relativo para cada 10 medidas.

#### 4.1.4 - Estudo de interferência de Fe (III)

O fato do DDTP complexar em meio ácido, aliado às vantagens da complexação seletiva, permitiu o emprego deste em estudo de separação de Fe(III) de amostras geológicas e biológicas, permitindo a determinação de elementos traço.<sup>8</sup>

A Figura 17 apresenta os resultados obtidos para Mo e Bi após pré-concentração com o sistema proposto, em presença de quantidades crescentes de Fe(III). Para o Mo, é bastante visível que o Fe(III), a partir de baixíssimas concentrações já começa a afetar o sinal do analito. Em relação ao Bi, a presença do Fe(III) até cerca de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , parece não afetar o sinal deste elemento. Contudo, para concentrações mais elevadas de Fe(III) o sinal analítico decresce rapidamente.



**Figura 17 - Efeito do Fe(III) em relações aos sinais analíticos de Mo; 0,8 µg/L de Mo e 1,8 µg/L de Bi , no processo de pré-concentração. Volume injetado no forno: 20µL**

De acordo com Bode e Arnsward,<sup>44</sup> tal comportamento pode ser atribuído à complexação parcial do DDTP com o Fe(III), o qual posteriormente precipita e se decompõe produzindo Fe(II) e dissulfeto  $[(C_2H_5O)_2PSS]_2$ . Contudo, como não foi observada interferência para Bi com até 10 µg/mL, é provável que a reação do Fe(III) com o complexante só seja comprometedora acima desta concentração. Observou-se experimentalmente que, quando nenhum processo de redução do ferro é utilizado na amostra de aço, obtém-se uma suspensão de cor esverdeada com a presença de um sobrenadante acinzentado. Quando a quantidade adequada do redutor é empregada, a solução resultante do processo de complexação é límpida.

Para determinar elementos traço em Fe metálico de alta pureza através da complexação com o DDTP e sorção em carvão ativo, Berndt e Messrschmidt<sup>71</sup> adicionaram à solução a ser pré-concentrada ácido ascórbico

## Capítulo IV. Resultados e Discussão

para reduzir o Fe (III) à Fe(II) e assim eliminar a interferência do Fe(III). O mesmo procedimento citado acima foi empregado neste trabalho.

A Figura 18 apresenta o efeito do ácido ascórbico nos sinais do Mo e Bi, adicionado a uma solução contendo 1000  $\mu\text{g/mL}$  de Fe(III), antes de submetê-la ao processo de pré-concentração proposto. É possível observar que com uma concentração de cerca de 0,2 % do redutor, os sinais de ambos os analitos são restabelecidos. Esta quantidade foi então adotada para todos os estudos subsequentes.

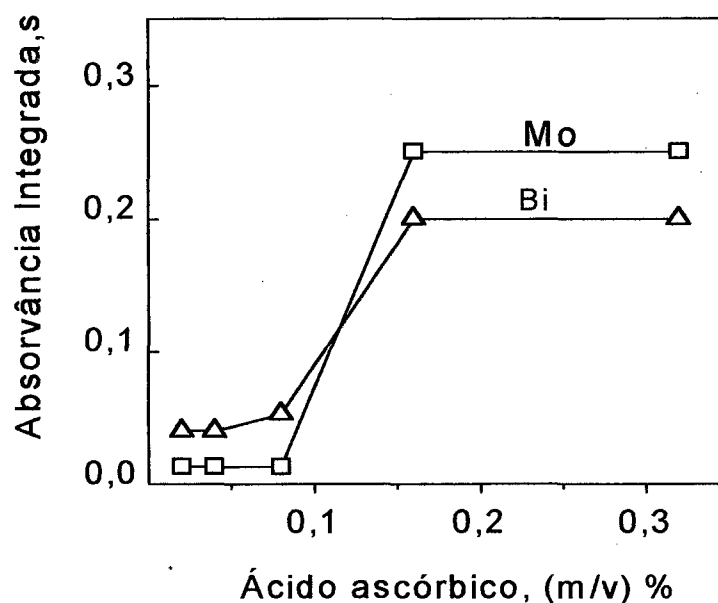


Figura 18 - Efeito do ácido ascórbico no sinais analíticos do Mo e do Bi ; 0,8  $\mu\text{g/L}$  e 1,8  $\mu\text{g/L}$  . Volume injetado no forno: 20 $\mu\text{L}$ .

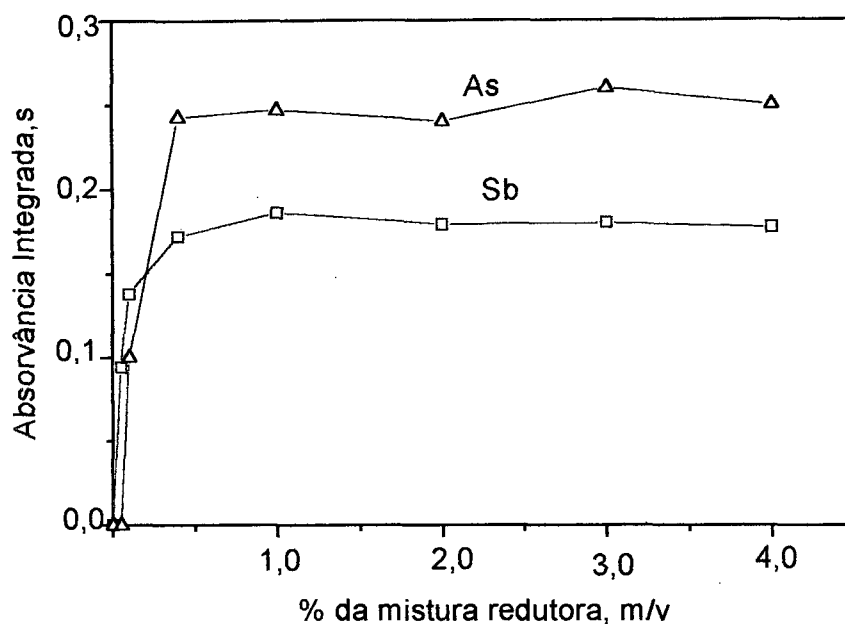
### 4.1.5 - Estudos das condições de redução de Sb (V) e As (V).

Para a pré-concentração de Mo e Bi e eliminação de ferro da matriz em amostras de aços, foi observado que a utilização de uma solução de ácido ascórbico era suficiente para redução de Fe(III) a Fe(II), eliminando sua interferência no sistema proposto.<sup>93</sup> No entanto, em outros estudos, é importante que, não somente o ferro, mas os elementos em investigação (As e

#### Capítulo IV. Resultados e Discussão

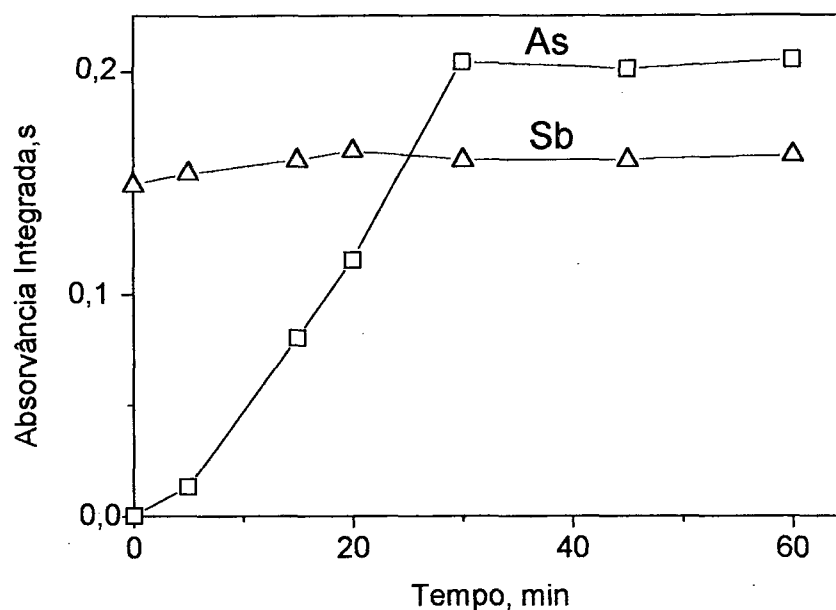
---

Sb) estejam quantitativamente no estado mais baixo de oxidação, já que é com esta forma que o DDTP complexa. Por outro lado, é conhecido que a redução de As(V) para As(III) com ácido ascórbico é bastante lenta (cerca de 12 h).<sup>94</sup> Para o Sb, iodeto de potássio em meio fortemente ácido, tem se mostrado suficiente para sua redução quantitativa, embora também possa ser utilizada uma mistura de iodeto de potássio e ácido ascórbico. Neste meio, a redução do Sb é praticamente instantânea,<sup>6</sup> enquanto que a do As, exige um mínimo de 30 min. Assim, foram efetuados estudos para averiguação do comportamento de diferentes soluções redutoras em diferentes concentrações e tempos de reação. Em estudos preliminares, empregando o processo de pré-concentração proposto, observou-se que os resultados mais promissores eram obtidos para ambos os analitos com uso de mistura de iodeto de potássio e ácido ascórbico. O uso de somente ácido ascórbico, em tempos de até 1 h, não proporcionou nenhum sinal analítico para As. A adição de tiosulfato de sódio à mistura anterior, por outro lado, ocasionava perda de sensibilidade para ambos os analitos. De acordo com a Figura 19, pode-se observar que a partir cerca de 0,5 % m/v da mistura redutora não ocorre mais aumento no sinal para ambos os analitos. Com boa margem de segurança, foi escolhido 1,0 % m/v como concentração de mistura redutora empregada nos estudos subsequentes. Vale aqui ressaltar que este estudo foi feito com tempo de redução de 30 min. Em relação aos tempos de exposição à mistura redutora conforme a Figura 20, os resultados obtidos no processo proposto foram concordantes com os da literatura,<sup>6,12</sup> pois para As a melhor recuperação ocorre somente a partir de 30 minutos de redução, enquanto para o Sb, não ocorreu aumento do sinal, independentemente do tempo de exposição à mistura.



**Figura 19 - Influência da adição da mistura redutora (ácido ascórbico e iodeto de potássio, 1,0%, 1:1) em presença de 500  $\mu\text{g/mL}$  de  $\text{Fe(III)}$ ; 7  $\mu\text{g/L}$  de Sb e 10  $\mu\text{g/L}$  de As na solução original submetida ao processo de pré-concentração ; volume injetado: 20  $\mu\text{L}$ .**

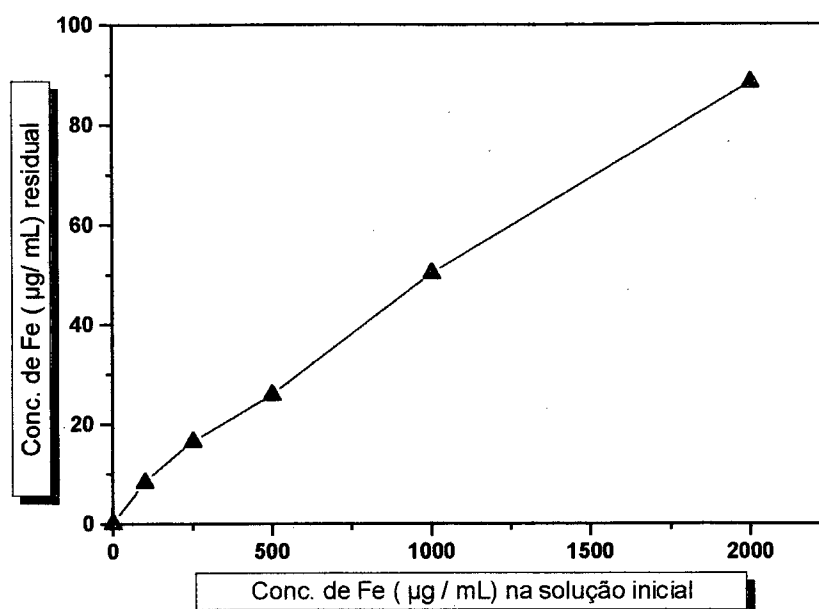




**Figura 20 - Efeito do tempo de redução sobre os sinais dos elementos Sb e As: (1% m/v da mistura de ácido ascórbico e iodeto de potássio, 1:1), em presença de 500 µg/mL de Fe(III), 10 µg/L de As 7 µg/L de Sb e na solução original submetida ao processo de pré-concentração , volume injetado 20 µL.**

#### **4.1.6 - Separação de Fe(III)**

Em estudo efetuado por FAAS, foi obtida a relação entre a quantidade de ferro presente na solução original e aquela restante após submetida ao processo proposto. A Figura 21 ilustra este estudo. Foi verificado que o Fe na solução final (y, em µg/mL) aumenta linearmente com o Fe na solução inicial (x, em µg/mL), obtendo a relação  $y = 0,04331x + 3,73$ , com uma correlação de 0,998. Pode-se observar que para uma solução com concentração inicial de 2000 µg/mL em Fe(III), restam, após o processamento, cerca de 100 µg/mL de Fe. Pode-se afirmar, assim, que do ferro existente em uma amostra, mais de 99 % é eliminado pelo processo proposto.



**Figura 21- Concentração de Fe (III) no processo final de pré-concentração, obtida por FAAS em função da concentração de Fe na solução inicial, usando-se uma mistura redutora (1% m/v da mistura ácido ascórbico e iodeto de potássio 1:1)**

#### **4.1.7 - Curvas analíticas e figuras de mérito**

O emprego do ácido ( $\text{HNO}_3$  3,6 M) na ressuspensão do resíduo de carvão para a dissolução dos elementos traço ( etapa final da pré-concentração), foi baseado em trabalho prévio.<sup>86</sup> De acordo com este, o melhor rendimento da pré-concentração para Mo foi em  $\text{HNO}_3$  3,6 M. Sendo assim, para aplicar o processo aos quatro analitos (Mo, Bi, As e Sb) sem que houvesse uma diminuição na recuperação, o  $\text{HNO}_3$  3,6 M foi utilizado em todos os estudos.

A regressão linear das curvas analíticas submetidas ao processo de pré-concentração e não submetidas ( soluções analíticas preparadas diretamente em  $\text{HNO}_3$  3,6 M) encontram-se na Tabela 12 .

As massas características (massa que produz uma absorvância integrada de 0,0044 s)<sup>16</sup> foram calculadas para cada elemento em solução a 20% v/v de  $\text{HNO}_3$ , e comparados com os valores do manual do equipamento.<sup>92</sup>

**Tabela 12 - Parâmetros das curvas analíticas**

Elemento	Inclinação da curva		Modificador	Massa carac. (m <sub>0</sub> /pg)		LD=3σ/a μg/L	FE
	C/pré-conc. s.mL/ng	S/pré-conc. s.mL/ng		HNO <sub>3</sub> 0,2% v/v	HNO <sub>3</sub> 20% v/v		
Mo	0,185	0,0081	-----	9	10	0,032	23
Bi	0,130	0,0049	Pd/ Mg	19	19	0,046	26
Sb	0,025	0,0024	Pd/ Mg	22	26	0,23	10
As	0,0188	0,0042	Pd	15	14	0,26	5

As faixas de concentrações empregadas para os elementos foram: 0,0 - 0,8(Mo); 0,0 - 1,8 (Bi) ; 0,0 – 10 (As) ; 0,0 – 10 (Sb) em ng /mL.

Os coeficientes de correlação linear obtido nas curvas analíticas pré-concentradas e não pré-concentradas foram maiores que 0,99.

O fator de enriquecimento é definido como a razão entre as inclinações das curvas analíticas para as soluções pré-concentradas e não pré-concentradas. O fator de enriquecimento seria igual a 50, caso houvesse 100% de recuperação, isto porque, o volume inicial foi de 50 mL e o volume final de 1 mL. Os fatores de enriquecimento determinados experimentalmente estão listados na Tabela 12.

#### **4.1.8 - Resultados**

As Tabelas 13 e 14 apresentam os resultados obtidos com a metodologia proposta neste estudo para quatro materiais certificados (aços). O Mo, em todos os materiais certificados analisados encontra-se em concentração elevada em relação à técnica de determinação empregada neste estudo, ETAAS. Deste modo para comprovação do método proposto nos

#### ***Capítulo IV. Resultados e Discussão***

---

estudos com este metal, foram necessárias diluições, bem como ajustes de matriz para o Fe(III), de modo a situar a sua concentração dentro da faixa de trabalho do sistema proposto. Em relação ao Bi, nenhuma diluição ou ajuste de matriz foi necessário.

Para As e Sb, um determinado volume de solução resultante do processo de dissolução foi diretamente submetido ao processo proposto. A única exceção ocorreu para As com a amostra SRM 362, por apresentar elevado teor do elemento. Neste caso, a solução resultante do processo de digestão foi diluída, tomando-se desta, uma alíquota para submissão ao processo proposto. Os resultados deste estudo, Tabela 12, demonstram a exatidão do método proposto para ambos os analitos. Com relação à precisão, melhores valores foram obtidos para Mo para o qual o desvio padrão relativo, RSD, foi na faixa de 0,4 a 2%, comparado com o Bi com o RSD na faixa de 2 a 14%. Para o As e o Sb o RSD variou de 0,2 até 11,4 % e de 0,3 até 4,6 %, respectivamente.

Os limites de detecção para os elementos, no método em estudo foi calculado considerando  $LD = 3\sigma / a$ , onde "a" é a inclinação da curva de pré-concentração, " $\sigma$ " corresponde ao desvio padrão (em absorvância) calculada a partir de dez leituras de uma solução enriquecida com uma concentração de 0,1  $\mu\text{g/L}$  correspondente ao primeiro ponto da curva de pré-concentração. Este enriquecimento foi necessário, já que os valores dos brancos obtidos eram muito próximos de zero. Os valores do LD obtidos estão listados na Tabela 12.

**Capítulo IV. Resultados e Discussão**

**Tabela 13 - Resultados da determinação de Mo e Bi em materiais certificados NIST (n=3)**

Amostras	Mo		Bi	
	Valor Obtido $\mu\text{g g}^{-1}$	Valor certificado, $\mu\text{g g}^{-1}$	Valor Obtido $\mu\text{g g}^{-1}$	Valor de referência, $\mu\text{g g}^{-1}$
SRM 361	1886 $\pm$ 7,5	1900 $\pm$ 19	3,6 $\pm$ 0,2	4,0
SRM 362	710 $\pm$ 14	680 $\pm$ 6,8	17,4 $\pm$ 0,33	20
SRM 363	273 $\pm$ 5,5	280 $\pm$ 2,8	7,3 $\pm$ 1,02	8
SRM 364	4922 $\pm$ 20	4900 $\pm$ 49	9,8 $\pm$ 0,8	9,0

**Tabela 14- Resultados da determinação de As e Sb em materiais certificados NIST ( n=3)**

Amostras	As		Sb	
	Valor Obtido $\mu\text{g g}^{-1}$	Valor certificado, $\mu\text{g g}^{-1}$	Valor Obtido $\mu\text{g g}^{-1}$	Valor Certificado, $\mu\text{g g}^{-1}$
SRM 361	176 $\pm$ 3,9	170 $\pm$ 1,7	417 $\pm$ 19,2	420 $\pm$ 4,2
SRM 362	960 $\pm$ 3	920 $\pm$ 3,6	125 $\pm$ 4,4	130 $\pm$ 1,3
SRM 363	92,1 $\pm$ 10,5	100 $\pm$ 1	14,4 $\pm$ 0,32	20 $\pm$ 0,2
SRM 364	464 $\pm$ 1	500 $\pm$ 5	332 $\pm$ 1	340 $\pm$ 3,4

Semelhantemente a este estudo feito com Mo, Bi, As e Sb verificou-se a possibilidade de aplicação do mesmo processo para a determinação de Cu e Pb neste mesmo tipo de aços. De acordo com o trabalho citado anteriormente,<sup>49</sup> tanto o Cu quanto o Pb formam complexos bastante estáveis com o agente complexante estudado. Contudo, foi observado, que os valores dos brancos eram demasiadamente elevados. Como os reagentes utilizados

## ***Capítulo IV. Resultados e Discussão***

---

em todo o processo eram de pureza analítica, atribuiu-se estes elevados teores aos metais contidos no carvão ativo empregado. Neste sentido, várias técnicas de purificação<sup>84</sup> foram testadas, sem sucesso, inviabilizando a extensão deste estudo para Cu e Pb. A aplicação do processo aqui exposto, contudo, poderá ser estendida a outros elementos presentes neste tipo de ligas, que complexam com o DDTP.

### ***4.2 - Parte II - Pré-concentração-eluição em fluxo, empregando um comutador manual***

A seguir serão apresentados os resultados obtidos para o elemento Bi. A escolha por esse elemento como modelo, foi com base nos bons resultados obtidos anteriormente em batelada.

#### ***4.2.1 - Programa de temperatura do forno e seleção do modificador químico***

A Figura 22 mostra a curva de temperatura de pirólise para uma solução contendo 80 µg / L de Bi em etanol, sendo a massa característica obtida para esta solução 17 pg / 0,0044s para uma temperatura de pirólise entre 900 -1100°C. Em outro estudo<sup>85</sup> para Bi em meio de 0,2% HNO<sub>3</sub> igual massa característica foi obtida, sendo que foi ainda mencionado que o Bi apresentou efeito de memória. Com uma inclusão de uma etapa de limpeza de 2700°C no programa de forno, não foi mais observado este efeito. O mesmo procedimento foi empregado neste estudo. Em todos os experimentos realizados com Bi, usando Ir como modificador, não foi observada formação de picos duplos. De acordo com Tsalev et al<sup>34</sup>, picos duplos foram observados para o Bi em superfície com pré-depósito de Ir e Zr.

As temperaturas de pirólise e atomização foram obtidas através de curvas de temperatura de pirólise e de atomização, efetuadas com uso de plataforma de L'vov previamente recoberta com 500 µg de irídio. A máxima

#### *Capítulo IV. Resultados e Discussão*

---

temperatura de pirólise empregada neste estudo foi de 900°C, usando-se 1700°C para atomização. O recobrimento da plataforma com a camada de Ir, foi obtido de forma semelhante àquela sugerida em outro estudo<sup>85</sup> e está descrita no item 3.2.1.

Em ensaios efetuados em trabalho anterior<sup>95</sup> com uma solução preparada com DDTP, ácido ascórbico e solução de As, foi observada formação de uma solução enegrecida logo após a mistura pelo amostrador automático desta solução com uma solução de Pd. Esta solução parda forma um precipitado que rapidamente entope a ponteira do pipetador.

Por outro lado, alguns autores tem observado outros problemas relativos à introdução de solventes orgânicos, notadamente o etanol, no forno de grafite. A tensão superficial do etanol é muito mais baixa que a de soluções aquosas. Empregando-se tubos recobertos piroliticamente, tem sido observado que o etanol se espalha rapidamente nesta cobertura em direção às extremidades do tubo, conduzindo a perdas parciais da amostra e a pobres precisões. Para minimizar estes problemas, alguns autores tem utilizado tubos de grafite policristalino, quando etanol é empregado como eluato.<sup>96</sup>

Em estudos mais recentes, tem sido propostas modificações da superfície do tubo de grafite ou da superfície da plataforma de L'vov por deposição de elementos que passam a atuar como modificadores químicos durante um certo número de ciclos de atomizações. Tem sido observado que a partir de superfícies assim recobertas, dependendo do analito cerca de 50 a mais de 1000 ciclos de atomização são possíveis, sem a necessidade de nova introdução do modificador no forno.<sup>29,31,84,97,98</sup> Neste processo, as camadas recebem o nome de modificador químico permanente. Em estudo desenvolvido anteriormente com soluções aquosas<sup>85</sup>, foi observado que uma camada de Ir (500 µg) estabiliza a superfície da plataforma de forma a propiciar mais de 100 ciclos de atomização para Bi, sem redução significativa no sinal analítico. Com base neste dado, foram efetuados estudos preliminares, introduzindo-se o eluato resultante do processo de pré-

#### Capítulo IV. Resultados e Discussão

concentração aqui proposto em uma plataforma recoberta com 500  $\mu\text{g}$  de Ir. Com este procedimento, foram obtidos pulsos de absorção bastante simétricos, com um fundo bem reduzido (comparativamente ao uso de solução de Pd ou Pd/Mg) e com precisão muito boa, com desvios padrão relativos para 20 replicatas inferiores a 3%. Outras vantagens do uso de plataforma modificada com Ir incluem: não foi observada formação de picos duplos (o que tem sido frequentemente associado ao analito com outros modificadores), o modificador passa por uma etapa de limpeza "in situ" purificando-se de contaminações do reagente utilizado a cada etapa do depósito e a velocidade de determinação é aumentada. Estes fatores, somados à simplicidade de aplicação do recobrimento da plataforma com Ir, e do bom desempenho observado em estudos preliminares deste recobrimento para o analito (Bi) em etanol, conduziram a escolha deste como modificador de matriz.

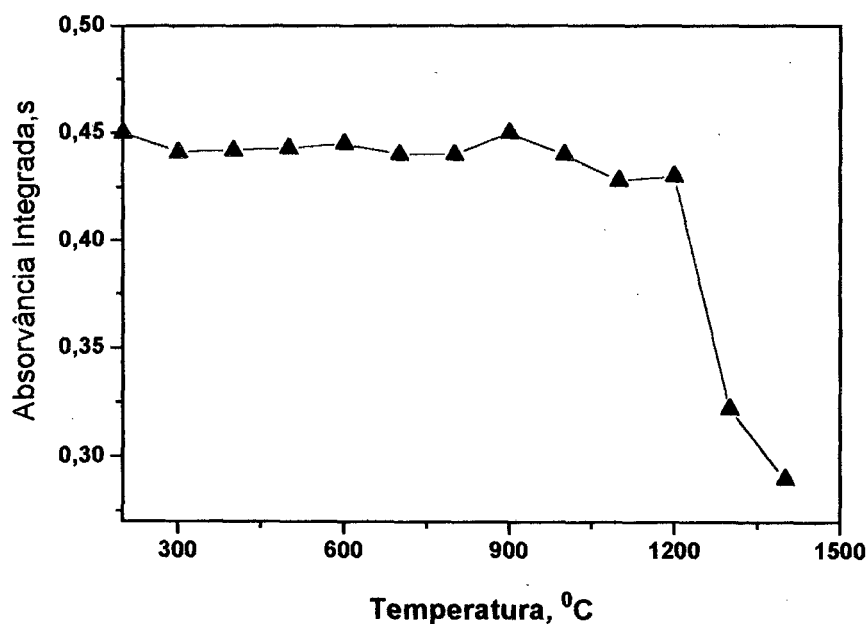


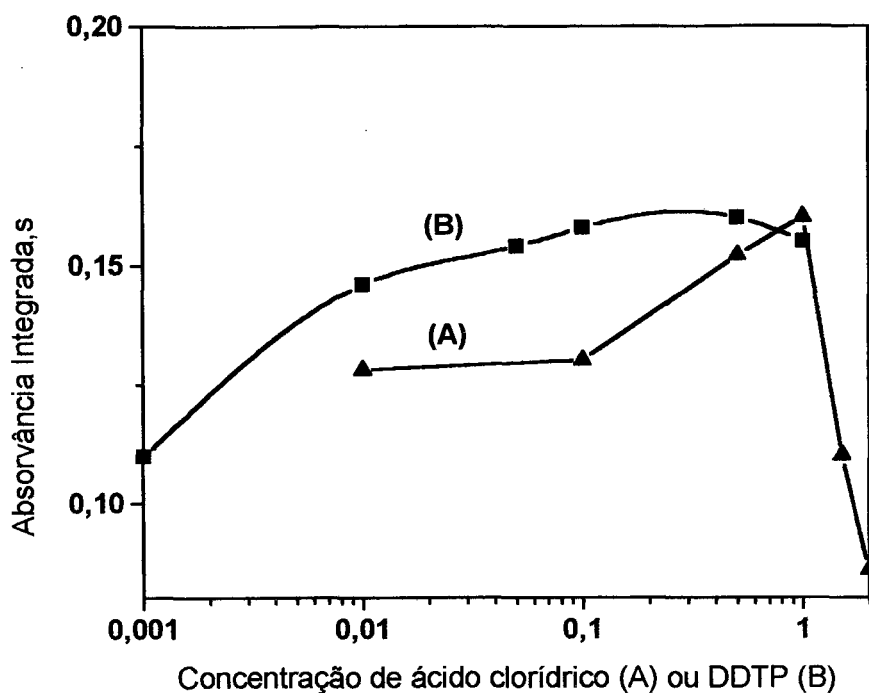
Figura 22 - Curva de temperatura de pirólise para o Bi ; 80  $\mu\text{g/L}$  de Bi em etanol empregando Ir , como modificador químico permanente.



**4.2.2 - Efeito do meio de complexação e da concentração do agente complexante**

Para avaliar o efeito da natureza do meio químico, a partir do qual é aplicado o processo de pré-concentração, uma solução de referência contendo o analito ( $1 \mu\text{g L}^{-1}$  de Bi) e matriz ( $500 \text{ mg L}^{-1}$  de Al) foi preparada em dois meios distintos,  $\text{HNO}_3$  1,0 M e  $\text{HCl}$  1,0 M. A escolha por estes meios foi com base em trabalhos prévios.<sup>8,9,35,93</sup> Estas soluções foram submetidas ao processo proposto de pré-concentração com vazões de carga, pré-eluição e eluição pré-estabelecidas em 2,0; 1,5 e  $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ , respectivamente.<sup>46</sup> Em todos os estudos preliminares a carga da coluna foi feita sempre com 10 mL de solução e a eluição com 500  $\mu\text{L}$  de etanol. Em repetidos experimentos, os sinais analíticos oriundos da complexação em meio  $\text{HCl}$  foram sempre superiores em comparação aos obtidos em meio  $\text{HNO}_3$ . Em um segundo estudo, foi investigada a concentração ótima do  $\text{HCl}$  para a ocorrência de complexação. Para este estudo foi empregada solução semelhante a anterior com as mesmas vazões citadas para cada etapa. Este estudo está apresentado na Figura 23. Conforme se pode observar pela Figura 23, o maior sinal para Bi em absorvância integrada/s, foi obtido para o  $\text{HCl}$  em 1,0 M, sendo este valor adotado em todos os estudos subsequentes.

Para obter a melhor concentração do complexante foram investigadas subsequentes passagens de soluções (10 mL) de  $1 \mu\text{g / L}$  em Bi com o DDTP em concentrações finais entre 0,001 a 1,0 % m/v. Os resultados obtidos estão também apresentados na Figura 23. Analisando-se esta figura pode-se observar um aumento progressivo no sinal analítico obtido para o metal com aumento na concentração do DDTP, até cerca de 0,1 % m/v. A partir deste ponto, um aumento na concentração de DDTP não conduz a aumento significativo na recuperação do Bi, sendo 0,1 % m/v selecionado para todos os estudos posteriores.



**Figura 23 - Influência da concentração do meio de complexação (HCl) e do agente complexante para Bi ( $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ), em presença de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  de Al: (A) HCl ( $\text{mol L}^{-1}$ .) (B) concentração de DDTP (% m/v). Modificador químico: plataforma de L'vov recoberta com  $500 \mu\text{g}$  de Ir.**

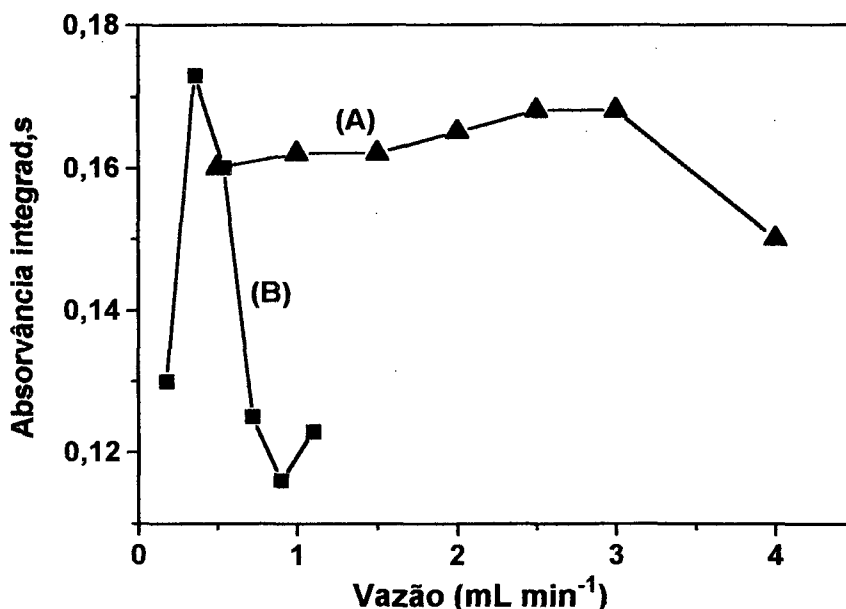
#### **4.2.3 - Efeito das vazões de carga e eluição**

É conhecido que a velocidade na qual uma solução passa através da mini-coluna implicará em uma maior ou menor retenção de elementos no material sorbente nela existente. A taxa de retenção dependerá não apenas da velocidade de passagem (em função da vazão de carga), como do material sorbente, agente complexante, dimensões da coluna, etc. Neste sentido, para otimizar a melhor vazão para a carga da coluna,  $10 \text{ mL}$  de uma solução de Bi ( $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ) no meio químico selecionado anteriormente, foi submetida ao processo em diferentes vazões de carga ( $0,5$  a  $4,0 \text{ mL min}^{-1}$ ),

## Capítulo IV. Resultados e Discussão

sendo sempre eluídos com 500  $\mu\text{L}$  de etanol, em vazão pré-fixada de 0,6  $\text{mL min}^{-1}$ . Este estudo está ilustrado na Figura 24.

Conforme se pode observar pela Figura 4, não é muito pronunciado o efeito da vazão de carga da coluna na etapa de pré-concentração, pelo menos até cerca de 3  $\text{mL min}^{-1}$ , acima da qual ocorre uma queda do sinal. Levando-se em conta que a velocidade analítica do processo está diretamente ligada às velocidades de carga e eluição da coluna, com uma certa margem de segurança, foi selecionado trabalhar-se com 2,5  $\text{mL min}^{-1}$ , nos experimentos posteriores. Em relação à vazão de eluição igualmente representada na Figura 24, observa-se um aumento de sinal até cerca de 0,36  $\text{mL min}^{-1}$ , a partir da qual ocorre uma queda brusca. Este valor foi então adotado como a vazão ótima para a eluição.



**Figura 24** - Efeito das vazões de carga e eluição sobre o sinal analítico do Bi ( $1 \mu\text{g L}^{-1}$ ), em presença de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  de Al. (A) vazão de carga da amostra; (B) vazão da eluição com 500  $\mu\text{L}$  de etanol. Modificador químico: Plataforma de L'vov recoberta com 500  $\mu\text{g}$  de Ir.

**4.2.4 - Pré-eluição e limpeza da coluna**

Um dos principais motivos do emprego do DDTP é a sua seletividade. Neste sentido, foi observado, anteriormente, que não ocorre complexação com Fe (II), Al, entre outros elementos.<sup>8,9,93</sup> Apesar deste fato, foi observado por análise do material eluído que cerca de 25 % do Al existente nas soluções analíticas, é eluído concomitantemente com o analito. Em relação ao Fe, mesmo com redução ao estado de oxidação mais baixo nas ligas de aços, observa-se que cerca de 15% do metal contido inicialmente na solução é eluído com o analito. Este fato foi comprovado para ambas as matrizes, em estudo feito independentemente com soluções analíticas contendo o Al ou o Fe entre 100 a 2000 mg L<sup>-1</sup>, submetidas ao processo proposto, sendo o Al e o Fe determinados por AAS em chama. Desta forma, foi investigada a possibilidade de inclusão de uma etapa de separação dos resíduos de matriz que ficam adsorvidos no interior da mini-coluna. Esta foi obtida por passagem de um certo volume de solução ácida pela coluna, após a pré-concentração e anteriormente à eluição. Para tal, foi investigado o uso de determinados volumes de HCl 1,0 M. Foram estudados volumes entre 100 e 1000 µL, sempre monitorando as possíveis perdas de Bi (por ETAAS), bem como o Al e o Fe remanescentes (por AAS em chama). Esta etapa foi denominada de pré-eluição. A melhor situação ocorreu para um volume de 500 µL de HCl 1,0 M. Nesta, a perda do analito (Bi) não é superior a 20 %, enquanto que o teor de Al ou Fe remanescentes na coluna que são eluídos com o Bi, é reduzido a menos de 5%. Este estudo está ilustrado na Tabela 15.

Um outro fator extremamente importante é a necessidade de limpeza da coluna, para remoção de quaisquer resíduos do analito que porventura ainda fiquem retidos após a eluição. Neste sentido, efetuando-se estudos com diferentes combinações de passagens de água e etanol, foi eleito com bons resultados o seguinte procedimento: após a etapa de eluição, com o injetor comutador na mesma posição, é feita a passagem pela coluna de 2000 µL de etanol (0,36 mL min<sup>-1</sup>), em seguida o injetor é comutado à posição inicial, fazendo-se passar na coluna 5 mL de água deionizada (1,5

## Capítulo IV. Resultados e Discussão

mL min<sup>-1</sup>). Com este procedimento não foram obtidos brancos superiores a 0,008 em unidades de absorvância integrada.

**Tabela 15 - Concentrações residuais de Al e Fe (mg L<sup>-1</sup>) obtidas empregando ou não uma etapa de pré-eluição no processo de pré-concentração proposto.**

Conc. inicial		Conc. final		Conc. final	
		sem pré-eluição		Com pré-eluição	
Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe
100	100	23	15	4	2
500	500	130	52	30	8
1000	1000	200	380	26	50
2000	2000	238	580	52	88

### 4.2.5 - Seleção do eluente

Nos estudos apresentados até então, foram empregados para eluição 500 µL de etanol, pelos resultados satisfatórios obtidos com este eluente em investigações preliminares. Para avaliar o comportamento de outros eluentes, foram efetuados estudos com pré-concentração de soluções (10 mL) de 1 µg L<sup>-1</sup> de Bi, contendo 500 mg L<sup>-1</sup> de Al, submetidas ao processo descrito. Na etapa de eluição foram empregados 500 µL dos seguintes compostos: metanol, etanol, metil isobutil cetona (MIBK) e ácido nítrico 20% m/v. Esta última solução foi empregada na eluição de Bi e Mo adsorvidos sobre superfície impregnada com carvão, em trabalho anterior.<sup>93</sup>

Os sinais obtidos para os eluatos foram de 0,148 ± 0,006; 0,160 ± 0,004; 0,330 ± 0,013 e 0,120 ± 0,008, respectivamente para metanol, etanol, metil isobutil cetona (MIBK) e ácido nítrico 20% m/v. Entre todos os eluentes experimentados, exceto MIBK, a melhor sensibilidade foi obtida para etanol,

## ***Capítulo IV. Resultados e Discussão***

---

selecionando-se este para os estudos posteriores e para a aplicação em amostras reais. Apesar da excelente sensibilidade observada para MIBK, foi observado que, além da toxicidade do reagente, o trabalho com este material é difícil pois o reagente ataca a maioria dos materiais empregados na tubulação (tygon, viton, solvent-flex). Além disso, tem sido observado que por causa da baixa tensão superficial deste reagente, a liberação de amostra pelo pipetador do amostrador automático fica dificultada.<sup>37</sup>

O ácido nítrico, por outro lado, apesar de apresentar uma sensibilidade um pouco mais baixa, pode ser empregado por exemplo, quando a técnica analítica utilizada para atomização ou detecção apresentar alguma intolerância à introdução de solventes orgânicos.

### ***4.2.6 - Eluição em fase reversa***

Foram realizados experimentos empregando-se a eluição no sentido direto e oposto ao processo de pré-concentração. Desta forma, foi possível verificar que os resultados obtidos com a eluição no mesmo sentido de pré-concentração não apresentaram uma boa repetibilidade, assim sendo em todos os experimentos foi empregado eluição em fase reversa. Estas observações experimentais sugerem a possibilidade de se empregar uma coluna com menor quantidade de adsorvente. Contudo, Santelli et al<sup>99</sup> verificaram experimentalmente que, usando uma coluna empacotada com aproximadamente 70 mg de carvão ativo e 2,5 cm de comprimento (3 mm de diâmetro), resultados satisfatórios foram obtidos para a determinação de cobre empregando como técnica de detecção FAAS. Além disso, a coluna pode ser empregada diariamente por três meses consecutivos.

## Capítulo IV. Resultados e Discussão

### 4.2.7 - Figuras de mérito

#### 4.2.7.1 - Ligas de alumínio

Com as principais variáveis do sistema otimizadas, foram construídas curvas analíticas a partir de um grupo de soluções (0,0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0  $\mu\text{g/L}$  de Bi), todas igualmente contendo 500  $\mu\text{g/mL}$  de Al, submetidas ao processo proposto. A regressão linear obtida para curvas analíticas com e sem pré-concentração apresentou inclinações de 0,1847 e 0,007 s.mL/ng, respectivamente. Os fatores de correlação foram sempre superiores a 0,996. O fator de enriquecimento é definido como a razão entre as inclinações das duas curvas analíticas, com e sem pré-concentração. Para este estudo, foi obtido um fator de enriquecimento de cerca de 26.

Na falta de materiais certificados para avaliar o método proposto, foram contaminadas amostras de ligas de Al, com diferentes concentrações de Bi. Todas as contaminações foram efetuadas e processadas em duplicata. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 16. Os percentuais de recuperação obtidos, expressos nesta tabela, demonstram a exatidão do método proposto para esta classe de ligas.

**Tabela 16 - Recuperação média, em % para Bi em ligas de Al contaminadas (n=2).**

Amostra	Conc. Adicionada $\mu\text{g L}^{-1}$	Conc. Obtida $\mu\text{g L}^{-1}$	% Recup.
1	1,00	0,97 $\pm$ 0,03	97,0
2	1,00	0,87 $\pm$ 0,24	87,0
3	2,00	1,80 $\pm$ 0,14	90,0
4	3,00	3,13 $\pm$ 0,09	104,3

## Capítulo IV. Resultados e Discussão

### 4.2.7.2 - Aços

Para estudo com aços, foram empregados quatro materiais procedentes do NIST, com ressalva que a concentração de Bi não é certificada nestas amostras, mas apenas informada. As curvas analíticas foram construídas de modo semelhante ao das ligas de alumínio, porém contendo sempre  $500 \text{ mg L}^{-1}$  de Fe como forma de ajuste de matriz. Os coeficientes de correlação foram superiores a 0,997 e a inclinação foi de  $0,1480 \text{ s } (\mu\text{g} / \text{L})^{-1}$ , correspondendo a um fator de enriquecimento de 22. A Tabela 17 apresenta os resultados obtidos demonstrando a exatidão do método.

O limite de detecção (LD) foi calculado com base na equação  $LD = 3s / a$ , onde  $s$  representa o desvio padrão médio de dez leituras de um branco (na presença de  $500 \text{ mg L}^{-1}$  de matriz) submetido ao processo proposto e  $a$  é a inclinação da curva analítica pré-concentrada. O LD obtido processando-se soluções analíticas foi de  $0,048 \mu\text{g L}^{-1}$  para ligas de Al e aços. O desvio padrão relativo (% RSD) obtido para o processamento consecutivo de 10 replicatas de soluções de  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  de Bi (contendo  $500 \text{ mg L}^{-1}$  de Al), foi de 2,7 %.

**Tabela 17 - Resultados analíticos para Bi em amostras de aços certificadas (n =3)**

Amostra	Referência, $\mu\text{g.g}^{-1}$	Obtido, $\mu\text{g.g}^{-1}$
SRM 361	4,0	$4,2 \pm 0,1$
SRM 362	20,0	$19,5 \pm 0,8$
SRM 363	8,0	$7,7 \pm 0,3$
SRM 364	9,0	$8,5 \pm 0,3$



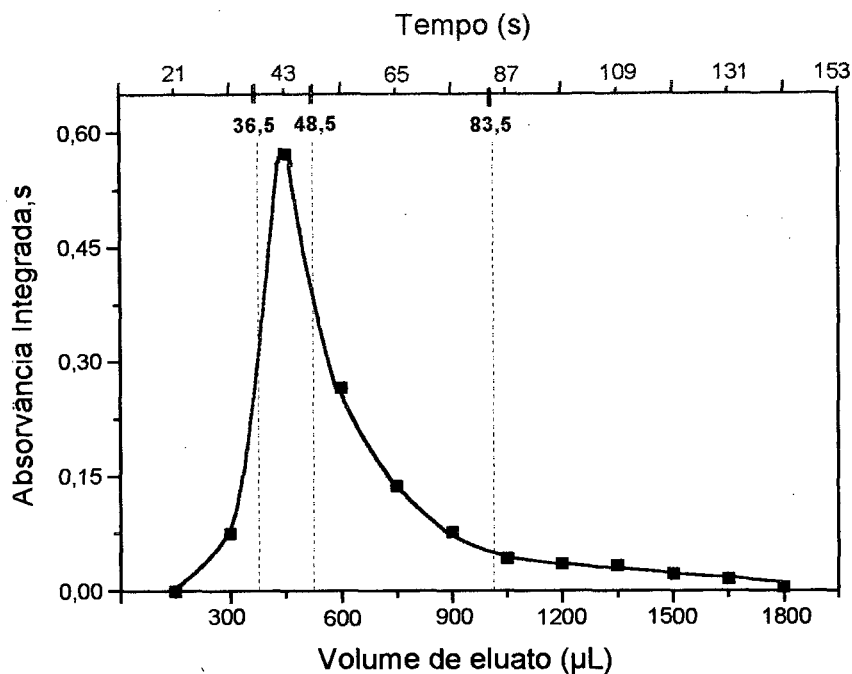
**4.3 - Parte III. Pré-concentração-eluição em fluxo, empregando sistema automático.**

O sistema automático empregado neste estudo visou, além da separação de interferentes, a pré-concentração dos analitos. Assim sendo, vários recursos foram empregados para minimizar a dispersão e aumentar o sinal analítico. Um deles está relacionado com a eluição, a qual foi realizada no sentido reverso. Isto evita que o eluato atravesse toda a extensão da coluna e sofra uma acentuada dispersão, tendo como consequência, diminuição do sinal do analito.

Outra consideração, está relacionada com a técnica de detecção empregada. O emprego de sistemas de pré-concentração em ETAAS é relativamente complexo, especialmente em linha. Em ETAAS, geralmente a pré-concentração é feita em batelada, pois em linha deve haver uma sincronização com o processo de atomização que é descontínuo. Por outro lado, a própria configuração do espectrômetro com forno de grafite dificulta o acoplamento das colunas para pré-concentração.<sup>100</sup> Alguns autores<sup>37,38</sup> têm empregado um tipo especial de reamostragem, tendo como intuito introduzir no forno de grafite, somente a fração do eluato mais concentrada, visando minimizar a dispersão e aumentar a sensibilidade. Neste sentido, foi elaborada experimentalmente uma curva de eluição, onde os resultados obtidos serão apresentados a seguir.

**4.3.1 - Curva de eluição**

A curva de eluição obtida nas condições especificadas nos procedimentos Parte III (item 3.3.5) está representada na Figura 25.



**Figura 25 - Curva de eluição com etanol empregando uma vazão de 0,82 mL/min, após pré-concentração de 11,5 mL de solução analítica de Bi = 5 µg/L.**

O eixo das abscissas inferior está em escala volumétrica (µL) e o eixo superior em escala de tempo (s). A escala de tempo foi utilizada para determinação dos intervalos de tempo das etapas 3, 4 e 6. Para isto, levou-se em consideração as três regiões desta curva.

A primeira deve ser descartada pois equivale à região D1 da Figura 7, correspondente à etapa 3 do processo completo. Esta etapa, levou 36,5 segundos para se completar, tempo este, necessário para se atingir o início da região de maior concentração do analito. Pode-se observar, que as primeiras porções da solução coletada, só aparecem após decorridos 21 s. Antes disto, o

ar contido entre a ponteira de amostragem e a válvula 5 é eliminado do sistema. ( $\Delta T^3 = 36,5$  s).

O intervalo de tempo da etapa de amostragem ( $\Delta T^4$ ) foi determinado considerando-se o volume mínimo exigido para se realizar determinações em triplicatas. Isto porque, maiores volumes só iriam provocar uma diluição do analito, com conseqüente perda de sensibilidade. Este volume mínimo considerado foi de 150  $\mu\text{L}$ , tendo sido empregado em cada leitura, 20  $\mu\text{L}$ . Conforme pode-se observar na Figura 25, este volume equivale ao tempo de 48,5 s, ou seja intervalo de tempo igual a 12 s ( $\Delta T^4 = 48,5 - 36,5$ ).

Finalmente, o intervalo de tempo da etapa 6 ( $\Delta T^6$ ) foi determinado, considerando-se o tempo de limpeza da mini-coluna, ou seja, o tempo mínimo necessário para que não ocorresse contaminação da amostra seguinte. A curva de eluição demonstra que após decorridos 83,5 segundos, um sinal de absorvância próximo de 0,03 u.a. foi atingido, ou seja, ( $\Delta T^6 = 83,5 - 48,5 = 35,0$  s).

Este estudo da curva de eluição, foi necessário para sincronizar os intervalos de tempo das etapas do processo com as regiões que deveriam ser descartadas ou coletada. O ajuste do tempo de limpeza também foi feito através da análise desta curva.

#### **4.3.2 - Separação do Fe(III)**

Alguns problemas relacionados com os processos de pré-concentração empregando extração por sorvente, estão associados aos metais presentes na matriz que podem formar complexos estáveis e deste modo, ocupar os sítios ativos da coluna. Isto obviamente seria um obstáculo nas análises de aços, onde o elemento majoritário é o Fe. Uma solução para este problema foi o emprego de um agente complexante mais seletivo. Conforme foi mencionado anteriormente, o DDTP complexa parcialmente com o Fe(III) e não complexa

com o Fe(II), deste modo, uma quantidade adequada de ácido ascórbico, reduz o Fe(III) para Fe(II), não sendo este quantitativamente extraído. Assim sendo, foi possível empregar uma mini-coluna preenchida com carvão ativo cerca de três meses consecutivos, sem que houvesse uma degradação na performance do sistema.

#### **4.3.3 - Tempo de pré-concentração para diferentes faixas de concentrações de amostra**

Os resultados obtidos a partir dos ajustes de tempo de pré-concentração e concentração de Bi definidos na Tabela 10 (Parte III) estão representados na Tabela 18. Esta tabela apresenta os valores de concentração de Bi, absorvância integrada, seus desvios padrão relativos e os desvios percentuais em relação à absorvância obtida com a concentração de Bi = 5 µg/L.

**Tabela 18 - Absorvância integrada e desvios obtidos a partir de variações na concentração e tempo de pré-concentração para o Bi.**

<b>Conc. Bi (µg/L)</b>	<b>Absorvância Integrada</b>	<b>RSD (n=2)</b>	<b>Desvio % das Absorvâncias em Relação a 5 µg/L</b>
0,5	0,55 ± 0,01	3 %	+11,0
1	0,49 ± 0,01	3 %	+ 0,4
5	0,49 ± 0,01	3 %	-
8	0,51 ± 0,01	2 %	+ 3,8
12	0,52 ± 0,01	3 %	+ 5,9

Os valores dos desvios percentuais das absorvâncias indicam que é válida a relação *concentração x volume = constante*. Sendo assim, é possível a estimativa do tempo de pré-concentração a partir da concentração do Bi

## Capítulo IV. Resultados e Discussão

presente na amostra. Certamente, em uma amostra real esta concentração é desconhecida. Entretanto, muitas vezes, sabe-se qual é sua ordem de grandeza, ou determina-se esta a partir de testes preliminares. Assim sendo, o analista poderá fazer a curva analítica usando a relação *concentração x tempo = constante*, sem a necessidade de realizar vários testes para determinar experimentalmente o tempo de pré-concentração a ser utilizado. A Figura 26 apresenta o gráfico desta relação para a faixa de concentração estudada.

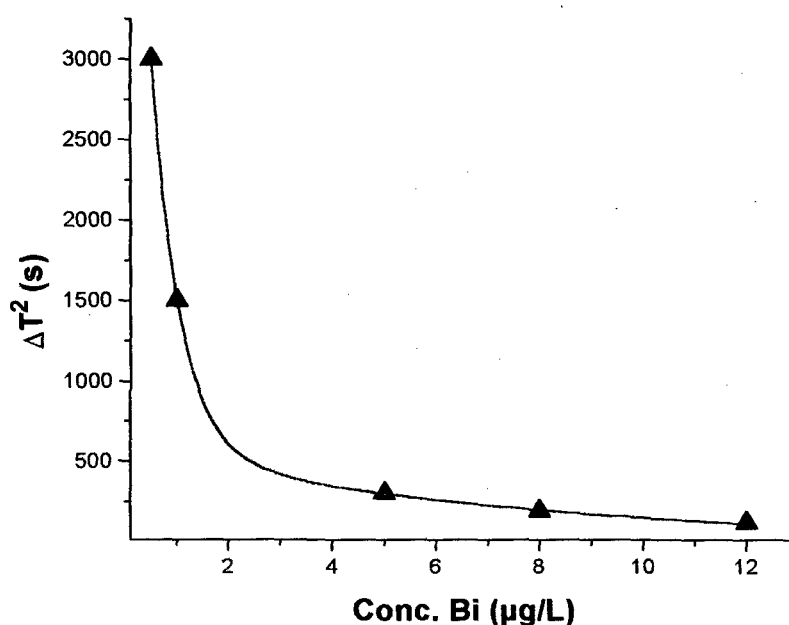


Figura 26 - Tempo de pré-concentração,  $\Delta T^2$ (s) versus concentração de Bi ( $\mu\text{g/L}$ ) para faixa de 0,5 – 12  $\mu\text{g/L}$ .

Conforme observa-se na Figura 26, uma amostra com 5  $\mu\text{g/L}$  de Bi, necessita de um intervalo de tempo de 300 s para se obter a absorvância de aproximadamente 0,5 s.

**4.3.4 - Figuras de mérito****4.3.4.1 – Aços**

Nesta terceira parte foram empregadas apenas amostras de aços procedentes do NIST, com ressalva que a concentração de Bi não é certificada nestas amostras, mas apenas de referência. As curvas analíticas de pré-concentração foram construídas na ausência e presença de 500 mg L<sup>-1</sup> de Fe como forma de ajuste de matriz. Os coeficientes de correlação foram superiores a 0,992 e as inclinações obtidas foram de 0,0931 e 0,0927 s (µg/L)<sup>-1</sup> para as curvas na ausência e presença de Fe, respectivamente. Estes resultados demonstram que o processo apresenta uma boa eficiência na remoção da matriz. Logo, a concentração do analito pode ser determinada através de curvas analíticas convencionais, submetidas ao processo de pré-concentração sem a necessidade de ajuste de matriz. O Fe(II) presente na matriz não forma complexos com o DDTP, e sendo assim, não é adsorvido significativamente pelo carvão ativo. Durante a eluição, o resíduo de amostra original contido na coluna, é eliminado na etapa 3.

A Tabela 19 apresenta os resultados obtidos para determinação de Bi em amostras de aço certificadas pelo NIST. A partir destes resultados, pode-se avaliar a exatidão e a precisão do método proposto.

**Tabela 19 - Resultados analíticos para Bi em amostras de aços certificadas (n = 3)**

Amostra	Referência, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Obtido, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	RSD %
SRM 361	4,0	$4,3 \pm 0,2$	4,6
SRM 362	20,0	$22,0 \pm 0,9$	4,1
SRM 363	8,0	$7,5 \pm 0,8$	10,6
SRM 364	9,0	$9,2 \pm 0,4$	4,3

A regressão linear obtida para curvas analíticas com e sem pré-concentração, na ausência da matriz, apresentaram inclinações de 0,0931 e 0,0048 s  $(\mu\text{g/L})^{-1}$  respectivamente, desta forma, o fator de enriquecimento obtido foi 19,3.

Avaliou-se a precisão do sistema a partir de determinações em triplicatas de uma mesma solução a 2  $\mu\text{g/L}$  de Bi submetida 8 vezes ao processo de pré-concentração obtendo-se valores de RSD inferiores à 3%.

#### **4.3.4.2 - Avaliação dos sistemas em fluxo manual e automático**

A Tabela 20 apresenta os fatores de enriquecimento e também os volumes de amostra e eluato relativos aos métodos em fluxo utilizando o injetor manual e o sistema automático.

**Tabela 20 - Volumes de amostra, volumes de eluato e fator de enriquecimento (FE) para os métodos em fluxo manual e automático.**

Método em fluxo	Vol. Amostra (mL)	Vol. Eluato ( $\mu$ L)	FE
Manual	10,0	500	22,0
Automático	11,5	150	19,7

A Tabela 20 demonstra que o fator de enriquecimento obtido através do injetor manual foi um pouco maior do que o obtido a partir do método automático. Este fato, associado ao maior volume coletado no método manual, nos leva a concluir, que em relação ao fator de enriquecimento, houve uma melhor performance no sistema manual. Isto pode estar associado à dispersão da zona de eluato coletada no método automático. No método manual, toda a zona de eluato foi coletada com muito pouca dispersão, já que empregou-se o ar para impulsionar esta zona. Com o sistema automático utilizou-se o próprio eluente para impulsionar a zona do eluato, produzindo, portanto, uma pequena dispersão que pode ser visualizada pela curva de eluição (Figura 25). Uma alternativa proposta para reduzir este problema, seria estreitar mais a zona de eluato coletada pelo método automático, ou seja, coletar volumes menores situados na região mais rica de analito desta curva. Este pequeno volume poderia ser dispensado diretamente sobre a plataforma de L'vov.

Contudo, em relação ao trabalho do operador e sua versatilidade, deve-se considerar que o sistema automático é muito superior ao sistema manual. Assim, o sistema automático exige um mínimo de intervenção do operador. Sua versatilidade, está relacionada com a base de tempo e controle computacional, os quais permitem mudanças nas diversas etapas do processo, sem a necessidade de qualquer alteração no sistema físico.



## ***Capítulo IV. Resultados e Discussão***

---

Apesar da excelente performance dos sistemas automáticos de pré-concentração em fluxo apresentada em vários trabalhos citados na literatura<sup>40,81,90</sup>, observa-se algumas vantagens do sistema proposto em relação a estes. A maioria destes sistemas utilizam duas bombas peristálticas, muitas vezes controladas automaticamente em etapas onde são ligadas ou desligadas. O sistema proposto utiliza apenas uma bomba peristáltica de quatro canais sem controle automático, a qual é ligada no início e desligada no final dos trabalhos. Uma bomba com controle automático, possui um preço mais elevado do que uma bomba sem este recurso. Outra característica do sistema proposto é o emprego da saída de dados da porta paralela de impressão. Isto evitou o uso de conversores analógico-digital, tornando este sistema mais simples e versátil. A possibilidade de coletar pequenos volumes de amostra facilita o emprego deste sistema na técnica forno de grafite.

**5. - CONCLUSÕES****5.1 - Parte I - Sistema em batelada**

- O método proposto mostrou-se adequado à eliminação da interferência dos elevados teores de ferro existentes em amostras de aços, permitindo ainda a pré-concentração de Mo, Bi, As e Sb.
- O uso de ácido ascórbico foi necessário para a redução prévia do Fe(III) a Fe(II), visto que este último não complexa o agente empregado (DDTP). Para os estudos envolvendo As e Sb o emprego de uma mistura redutora foi necessário para se obter As(III) e Sb (III), já que é nestas formas que o DDTP complexa com estes analitos.
- A eliminação do ferro, além de descomprometer o agente complexante, evita a possibilidade do conhecido ataque deste elemento aos tubos de grafite.
- Os fatores de enriquecimento podem ser modificados processando-se diferentes volumes de amostras, o mesmo ocorrendo com os limites de detecção.
- O procedimento elimina mais de 99 % do ferro existente na matriz, podendo ser aplicado a outras matrizes ferrosas e na determinação de outros elementos que formem complexos estáveis com DDTP.

## ***Capítulo V. Conclusões***

---

- O processo pode ser empregado para outros elementos, assim como outros tipos de amostras.
- Os resultados obtidos processando-se amostras certificadas apresentaram boa concordância.

### ***5.2 - Parte II - Sistema de pré-concentração em linha empregando o injetor manual***

- Os resultados demonstram a utilidade de mini-colunas de carvão ativo em sistemas de complexação com DDTP em processos em linha para determinações em ETAAS.
- O processo é simples e relativamente rápido (cerca de 7 amostras/h)
- O sistema envolve pequenos volumes de amostras e reagentes, permitindo a eliminação de grande parte dos metais predominantes nas ligas (Al e Fe).
- O sistema pode ser otimizado para outros elementos e outras ligas, desde que o elemento majoritário não forme complexo com o DDTP.
- Os resultados obtidos, processando-se amostras certificadas, apresentaram boa concordância com os valores de referência em estudos envolvendo contaminação artificial, foram obtidos bons percentuais de recuperação.

**5.3 - Parte III - Sistema automático de pré-concentração em linha**

- Os resultados demonstram a possibilidade de automação do processo de pré-concentração em fluxo.
- O sistema trabalha em base de tempo permitindo boa versatilidade na mudança de parâmetros experimentais.
- O sistema envolve pequenos volumes de amostras e reagentes e pode processar em média, 10 amostras/h.
- O sistema utiliza componentes de fácil obtenção e de preço relativamente baixo.
- Os resultados obtidos processando-se amostras certificadas apresentaram boa concordância com os valores de referência e baixos valores de RSD.

**6. - REFERÊNCIAS**

01. Chiaverini, V. "Aços e Ferros Fundidos". São Paulo: ABM, 6.ed, 1988.
02. ABAL. "Associação Brasileira do Alumínio". São Paulo: ABAL, 1994.
03. Coutinho, T. A. "Metalografia dos não Ferrosos". São Paulo: Edgard Blucher, 1980.
04. Osojonick, A.; Renko, M.; Drglin, T. and Torkar, Z. *J.Physique*, 5 (1995) 189.
05. Hatch, J. E. "Aluminum - properties and physical metallurgy". Ohio: American Society for Metals.4. ed., 1990.
06. Welz, B. "Atomic Absorption Spectrometry", 2. ed., Weinheim: VCH, 1985.
07. Dulski, T.R. *Anal.Chem.*, 65 (1993) 29R.
08. Monte, V. L. A and Curtius, A. J. *J.Anal.At.Spectrom.*, 5 (1990) 21.
09. Ávila A. K and Curtius A. J. *J. Anal. At. Spectrom.*, 9 (1994) 543.
10. Tsai , S. J.J; Jan,C. and Chang, L. *Spectrochim. Acta*, Part B, 49 (1994)773.
11. Hein, G. *Metalurgija*, 29 (1990) 79.
12. Welz, B. and Melcher, M. *Spectrochim.Acta*, Part B 36 (1981) 439.
13. Chen, J.-S.; Berndt, H. and Tolg, G. *Fresenius .J. Anal. Chem.* , 334 (1992) 526.
14. Skoog, D. A. and Leary, J. J. "Principles of Instrumental Analysis", 4. ed., Orlando: Saunders College Publishing, 1992.
15. Miller- Ihli, N. *Spectrochim. Acta*, Part B, 44 (1989) 1221.

## *Capítulo VI. Referências*

---

16. Curtius, A. J. *Revista de Química Industrial*, 681 (1990) 20.
17. Ortner, H.M.; Birzer, W., Welz, B., Schlemmer, G., Curtius, A. J., Wegscheider, W. and Sychra, V. *Frezenius.Z.Anal.Chem.*, 323 (1986) 681.
18. Fleming, H., and Ide, E.G. *Anal. Chim. Acta*, 83 (1976) 67.
19. Curtius, A. J.; *Quím. Nova*, 21 (1998) 253.
20. Elci, L.; Kahoglu, S. and Kartol, S. *Mikrochim. Acta*, 127 (1997) 281.
21. Yu, F. *Metallurgical Analysis*, 5 (1995) 25.
22. Barnett, W. B. and McClaughlin Jr, E. A. *Anal. Chim. Acta*, 80 (1975) 285.
23. Bettinelli, M.; Spezia, S.; Baroni, U. and Bizarri, G. In: "Progress of Analytical Chemistry in the Iron and Steel Industry", Luxembourg, May, (1991) 67.
24. Ediger, R. D.; Peterson, G. E. and Kerber, J. D., *At.Absorpt.Newsl*, 3 (1974)
25. Schlemmer, G. and Welz. B. *Spectrochim.Acta*, Part B, 11 (1986) 1157.
26. Welz, B. Schlemmer, G. and Mudakavi, R. *J.Anal.At.Spectrom.*, 3 (1988) 93.
27. Welz. G.; Schlemmer, G. and Mudakavi, R. *J.Anal.At.Spectrom.*, 3 (1988) 695.
28. Welz, B; Schlemmer, G. and Mudakavi, R. *J.Anal.At.Spectrom.*, 7 (1992) 1257.
29. Radameyer, C.; Radziuk, B.; Romanova, N.; Skaugset, N. P.; Skogstad, A. and Thomassen, Y. *J.Anal.At.Spectrom.*, 10 (1995) 739.
30. Bulska, E. and Jedral, W. *J.Anal.At.Spectrom.*, 10 (1995) 49.

## *Capítulo VI. Referências*

---

31. Pozebon, D.; Dressler, V. L. and Curtius, A. J. *J.Anal.At.Spectrom.*, 13 (1998) 7.
32. Infanti, H. G.; Sánchez, M. L. F. and Sanz-Medel, A. *J.Anal.At.Spectrom.*, 11 (1996) 571.
33. Grotti, M. and Mazzucotelli, A. *J.Anal.At.Spectrom.*, 10 (1995) 325.
34. Tsalev, D.; D'Ulivo, A.; Lampugnani, A.; Di Marco, M. and Zamboni, R. *J.Anal.At.Spectrom.*, 10 (1995) 1003.
35. Pozebon, D. Dressler, V. L. Gomes Neto, J. A. and Curtius, A. J. *Talanta*, 45 (1998) 1167.
36. Volynsky, A. B. *Spectrochim. Acta*, Part B, 53 (1998) 139.
37. Sperling, M. Yin, X. and Welz, B. *J.Anal.At.Spectrom.*, 6 (1991) 295.
38. Fang, Z. *Microchem. Journal*, 45 (1992) 137.
39. Silva, M. M.; Krug, J. F., Oliveira, V. P.; Nóbrega, A. J.; Reis, B. F and Penteado, D. A. G. *Spectrochim. Acta*, 51 (1996) 1925
40. Azeredo, L. A.; Sturgeon, R. E. and Curtius, A. J. *Spectrochim. Acta*, Part B, 48 (1993) 91.
41. Welz, B. *Microchem. Journal*, 45 (1992) 163.
42. Fang, Z. "Flow Injection Separation and Preconcentration". Weinheim :VHC, 1992.
43. Ma, R.; Mol, W. V. and Adams, F. *Anal. Chim. Acta*, 309 (1995) 395.
44. Bode, H. and Arnsward, W. *Frezenius Z. Anal.Chem.*, 185 (1962) 99.

## *Capítulo VI. Referências*

---

45. Ma, R.; Mol, W. V. and Adams, F. *Anal. Chim. Acta*, 293 (1994) 251.
46. Ma, R. and Adams, F. *Anal. Chim. Acta.*, 317 (1995) 215.
47. Pearson, R. G. *J. Am. Chemical Soc.*, 851 (1963) 3533.
48. Handley, T. H.; Dean, J.A. *Anal. Chem.*, 34 (1962)1312 .
49. Bode, H. and Arnsward, W. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 185 (1962) 179.
50. Koch, O.G. and Koch-Dedic. *Handbuch der Spurenanalyse*, Springer-Verlag, N.Y. 1974.
51. Ma, R. and Adams, F. *Spectrochim. Acta*, Part B, 51 (1996) 1917.
52. Ma, R.; Mol, W. V. and Adams, F. *Anal. Chim. Acta*, 285 (1994) 33.
53. Othmer, K. "Encyclopedia of Chemical Technology". New York: John Wiley, 1974.
54. Anderson, R. "Sample Pretreatment and Separation", London: John Wiley & Sons, 1987.
55. Koshima, H. and Onishi, H. *Talanta*, 5 (1986) 391.
56. Piperaki, E. ; Berndt, H. and Jackwerth, E. *Anal. Chim. Acta*, 100 (1978) 589.
57. Hutchinson, D. J. and Schilt, A. A. *Anal. Chim. Acta*, 154 (1983) 159.
58. Moore, W. and Moore, E. "Environmental Chemistry", New York : Academic Press, 1976.
59. Jackwerth, E.; Lohmar, J. and Wittler, G. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 271 (1974) 120.



## *Capítulo VI. Referências*

---

60. Jackwerth, E.; Lohmar, J. and Wittler, G. *Fresenius Z Anal.Chem.*, 266 (1973) 1.
61. Kimura, M. and Kawanami, K. *Talanta*, 26 (1979) 901.
62. Boaventura, G.R. Hirson, J. R. and Santelli, R. E. *J.Braz.Chem.Soc.*, 3 (1995) 317.
63. Berndt, H.; Jack, E. and Kimura, M. *Anal. Chim. Acta*, 93 (1977) 45.
64. Hall, G. M. E.; Pelchat, J-. C. and Silva, K. N. *Analyst*, 102 (1987) 631.
65. Pena, Y. P.; Gallego, M. and Valcárcel, M. *J.Anal.At.Spectrom.*, 9 (1994) 691.
66. Devi, P. R. and Naidu, R. K. *Analyst* , 115 (1990) 1469.
67. Yaman, M. and Guçer, S. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 305 (1994) 504.
68. Kubota, T.; Suzuki, K. and Okutani, T. *Talanta*, 42 (1995) 901.
69. Yaman, M. and Guçer , S. *Analyst* , 120 (1995) 101.
70. Wei, J. ; Liu, Q. and Okutani, T. *Analytical Sciences* , 10 (1994) 465.
71. Berndt, H. and Messerschmidt, J. *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 310 (1982) 230.
72. Berndt, H. and Messerschmidt, J. *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 308 (1981)104.
73. Ruzicka, J. and Hansen, E. H. *Anal. Chim. Acta*, 78 (1975) 145.
74. Reis, B. F. *Quim.Nova*, 1 (1996) 51.
75. Reis. B. F.; Giné, M. F. and Kronka, E. A. M. *Quim.Nova*, 1 (1989) 82.
76. Faria, L. C. and Pasquini, C.; *Quim.Nova*, 14 (1991) 216.

## *Capítulo VI. Referências*

---

77. Sung, Y.-H. ; Liu, Z.-S. and Huang, S-H. *J.Anal.At.Spectrom.*, 12 (1997) 841.
78. Sperling, M., Yan, X.-P., and Welz,B., *Spectrochim.Acta*, Part B, 51 (1996) 1875.
79. Reis, B. F.; Martielli, P. B.; Menegário, A . A.; Giné, M. F. *Quim.Nova* , 16 (1993) 109.
80. Silva, J. B. B.; Giacomelli, M. B. O.; Lehmkuhl, A .; Curtius, A. J.; Queiroz, R.U. and Souza, I. G. *Quim.Nova*, 22 (1999) 18.
81. Sperling, M.; Yin, X. and Welz,B. *Spectrochim.Acta*, Part B, 46 (1996) 1789.
82. Himers, T. A. *Analyst*, 104 (1980) 172.
83. Maher, W. A. *Anal.Chim.Acta.*, 126 (1981) 157.
84. Murty, D.S. R. and Chakrapani, D. G.. *J.Anal.At.Spectrom.*, 11 (1996) 815
85. Silva, J. B. B.; Giacomelli, M. B. O; Souza, I. G. and Curtius, A. J. *Microchem. Journal.*, 60 (1198) 249.
86. Monte, V. L. A. "Determinação do Mo por Espectrometria de Absorção Atômica, após Pré-concentração por Sorção em Carvão Ativo". Dissertação de Mestrado, Departamento de Química, Pontifícia Universidade do Rio de Janeiro, 1988.
87. Wu, S.and Chakra, *Spectrom. Acta*, Part B, 41 (1986) 651.
88. Dymott, T. C. ; Wassall, M. P. and Whiteside, P. J. *Analyst* , Ilo (1985) 467.
89. Curtius, A. J.; . Schlemmer, G.; . Welz, B.; *J.Anal.At.Spectrom.*, 2 (1987) 115.

## *Capítulo VI. Referências*

---

90. Sturgeon, R.E.; and Chakrabarti, C.L.; *Anal. Chem.*, 49 (1977) 90.
91. Slavin, W.; Manning, Carrick, G.R.; *Anal. Chem.*, 53 (1981) 1504.
92. Perkin Elmer. "Analytical Techniques for Graphyte Furnace AAS". B 010-0180 (B332/E).
93. Giacomelli, M. B. O.; Silva, J. B.B. and Curtius, A. J. *Talanta*, 47 (1998) 877.
94. Minz, H. and Lorezen, W, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 319 (1984) 395.
95. Giacomelli, M. B. O.; Silva, J. B. B. and Curtius, A. J. *Mikrochim. Acta*, Aceito.
96. Fang, Z.; Sperling, M.; Welz, B. *J. Anal. At. Spectrom*, 5 (1990) 639.
97. Slaveykova, V.I.; Lampugnani, L.; Tsalev, D. L.; Sabbatini, L. *Spectrochim. Acta*, Part B, 52 (1997) 2155.
98. Jackson, K. W.; Lu, S. *Anal. Chem.*, 68 (1998) 363 R.
99. Santelli, R. E.; Gallego, M. and Valcárcel, M. *Talanta*, 41 (1994) 817.
100. Reis, B. F.; Miranda, C. E.S. and Baccan, N Menegário, A. *Quim. Nova*, 19 (1996) 623.

**7. - ANEXO****7.1 - Publicações em livros de resumos de congressos**

- Giacomelli, M. B. O.; Gomes, J. A.; Curtius, A. J. Pré-concentração de Mo e Bi por complexação e sorção em carvão ativo para posterior determinação por espectrometria de absorção atômica. In: *20<sup>a</sup>. Reunião Anual da SBQ*, 1997.
- Silva, J. B. B.; Giacomozzi, C. A.; Lehmkuhl, A.; Giacomelli, M. B. O.; Souza, I. G.; Queiróz, R. R. U. Determinação de estanho em ligas de latão por eletrodissolução anódica de corrente contínua em sistemas FIA e GFAAS. In: *IX Encontro Nacional de Química Analítica*, São Carlos/SP, p.140, 1997.
- Silva, J. B. B.; Giacomozzi, C. A.; Lehmkuhl, A.; Giacomelli, M. B. O.; Queiróz, R. R. U.; Souza, I. G. Análise de níquel em ligas de cobre por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (GFAAS) após eletrodissolução em sistema FIA. In: *V Encontro de Química da Região Sul*, Porto Alegre, 1997.
- Silva, J. B. B.; Giacomelli, M. B. O.; Curtius, A. J.; Queiróz, R. R. U.; Souza, I. G. Sistema automático de eletrodissolução anódica em fluxo aplicada a análise direta de ligas metálicas. In: *XIII Congresso Iberoamericano de Eletroquímica*, Viña del Mar, Chile, v. C22, p. 248, 1998.
- Silva, J. B. B.; Giacomelli, M. B. O.; Curtius, A. J.; Souza, I. G. Expansão da faixa de trabalho por uso de linhas alternativas para análise de ligas metálicas por eletrodissolução anódica em linha e espectrometria de

## *Capítulo VII. Anexo*

---

absorção atômica em forno de grafite. In: *21<sup>a</sup>. Reunião Anual da SBQ*, 1998.

- Giacomelli, M. B. O; Silva, J. B. B.; Souza, I. G.; Curtius, A. J. Uso de irídio e ródio como modificadores químicos permanentes para a determinação de Ag, As, Bi, Cd e Sb em espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. In: *21<sup>a</sup>. Reunião Anual da SBQ*, 1998.
- Giacomelli, M. B. O; Silva, J. B. B.; Curtius, A. J. Determinação de As e Sb em aços por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite após complexação e sorção sobre carvão ativo. In: *21<sup>a</sup>. Reunião Anual da SBQ*, 1998.
- Giacomelli, M. B. O; Silva, J. B. B.; Curtius, A. J. Sistema em fluxo para pré-concentração e separação em linha de Bi em ligas de Al. In: *// Encontro de Adsorção*, Florianópolis, 1998.
- Giacomelli, M. B. O; Silva, J. B. B.; Souza, I. G.; Curtius, A. J. An on-line system for the determination of trace elements in steels and aluminum alloys by complexation and sorption on an activated carbon minicolumn and atomic absorption spectrometry. In: *Fifth Rio Symposium on Atomic Spectrometry*, Cancun - México, 1998.
- Silva, J. B. B.; Giacomelli, M. B. O; Souza, I. G.; Curtius, A. J. A simple and fast automated method for the direct determination of elements in alloys by on-line anodic electrodisolution and atomic absorption spectrometry. In: *Fifth Rio Symposium on Atomic Spectrometry*, Cancun - México, 1998.
- Giacomelli, M. B. O; Silva, J. B. B.; Souza, I. G.; Curtius, A. J. Uso de irídio e ródio como modificadores químicos permanentes para a determinação

## **Capítulo VII. Anexo**

---

de Ag, As, Bi, Cd e Sb em espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. In: *VI Encontro de Química da Região Sul.*, Maringá –PR , p. QA-07, 1998.

- Giacomelli, M. B. O.; Silva, J. B. B.; Curtius, A. J. Sistema em fluxo para pré-concentração e separação em linha de Bi em ligas de Al. In: *VI Encontro de Química da Região Sul.*, Maringá –PR , p. QA-07, 1998.
- Silva, J. B. B.; Giacomelli, M. B. O.; Curtius, A. J.; Souza, I. G. Expansão da faixa de trabalho por uso de linhas alternativas para análise de ligas metálicas por eletrodissolução anódica em linha e espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. In *VI Encontro de Química da Região Sul.*, Maringá –PR , p. QA-07, 1998.

### **7.2 - Publicações em periódicos**

- Giacomelli, M. B. O.; Silva, J. B. B.; Curtius, A. J. Determination of Mo and Bi in steels by electrothermal atomic absorption spectrometry after complexation and sorption on activated carbon. *Talanta*. 47 (1998) 877.
- Silva, J. B. B.; Giacomelli, M. B.; Lehmkuhl, A.; Curtius, A. J.; Queiróz, R. R. U. e Souza, I. G. Sistema automático para análise direta de ligas metálicas por eletrodissolução anódica e espectrometria de absorção atômica. *Quím.Nova*. 22 (1999) 18 .
- Silva, J. B. B.; Giacomelli, M. B. O.; Souza, I. G.; Curtius, A. J. Automated determination of tin and nickel by on-line electrodisolution and electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*. 47 (1998) 1191.

- Silva, J. B. B.; Giacomelli, M. B. O; Souza, I. G.; Curtius, A. J. Iridium and rhodium as permanent chemical modifiers for the determination of Ag, As, Bi, Cd and Sb by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Microchem. Journal*. 60 (1998) 249.
- Giacomelli, M. B. O; Silva, J. B. B.; Curtius, A. J. Determination of As and Sb in steels by electrothermal atomic absorption spectrometry after reduction, complexation and sorption on activated carbon. *Mikrochim. Acta*. *Em impressão*.
- Silva, J. B. B.; Giacomelli, M. B. O; Curtius, A. J. Determination of bismuth in aluminum and in steels by electrothermal atomic absorption spectrometry after on-line separation using a minicolumn of activated carbon. *The Analyst*. *Em impressão*.

## Determination of Mo and Bi in steels by electrothermal atomic absorption spectrometry after complexation and sorption on activated carbon

Maria Bertília Oss Giacomelli, José Bento Borba da Silva, Adilson José Curtius \*

*Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis, S.C., Brazil*

Received 23 December 1997; received in revised form 20 April 1998; accepted 20 April 1998

### Abstract

A simple method for the preconcentration of Mo and Bi in steels is proposed. The analytes are complexed with the ammonium salt of dithiophosphoric acid *O,O*-diethyl ester and sorbed onto activated carbon. After desorption into a small volume of nitric acid at low pH, Mo and Bi are determined by electrothermal atomic absorption spectrometry. Iron(III) is reduced to Fe(II), which is not complexed and not significantly retained on the carbon. Enrichment factor of 23 and 26 were obtained for Mo and Bi, respectively. The method was applied to the analysis of four certified reference steels, after acid dissolution in a microwave system and good agreement was obtained with the certified or recommended values. © 1998 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Electrothermal atomic absorption spectrometry; Dithiophosphoric acid *O,O*-diethyl ester; Molybdenum; Bismuth; Steel

### 1. Introduction

The determination of minor components of steels and other alloys is very important, since several characteristics of steels depend on their presence, even at very low concentrations. Elements like Sb, As, Bi, Se, Te, Pb and others [1] may affect their mechanical and magnetic properties and the homogeneity of the steel. Molybdenum increases the mechanical resistance of steels, facilitates thermal treatment by reducing its fra-

gility and improves structural properties at higher temperatures [2]. On the other hand, Bi of higher than 0.0002% may induce breaking during cold working of the steel [3].

Electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS) is a very sensitive technique for the determination of trace elements in alloys. In spite of the possibility of direct solid analysis [4], this technique has been more frequently used for the elemental determination after the dissolution of the sample. Separation of Fe have to be applied when a preconcentration is needed to lower the detection limits or when some interferents must be eliminated. It is also known that high concentra-

\* Corresponding author. Tel.: +55 48 2319219; fax: +55 48 2319711; e-mail: adilsonc@fastlane.com.br



## Automated determination of tin and nickel in brass by on-line anodic electrodisolution and electrothermal atomic absorption spectrometry

José Bento Borba da Silva \*, Maria Bertilia Oss Giacomelli, Ivan Gonçalves de Souza, Adilson José Curtius

*Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900-Florianópolis SC, Brazil*

Received 30 December 1997; received in revised form 14 May 1998; accepted 15 May 1998

### Abstract

The application of an on-line metallic alloy dissolution system using anodic electrodisolution in a flow injection system for the determination of tin and nickel in copper alloys is described. After the electrolyzed material was collected in the autosampler cup, determination was carried out using electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). Using specific software developed in Turbo Pascal 7.0, it is possible to control electrolysis time, intensity of the applied current, and triggering of the three-way solenoid valves that push the fluids. Through manipulation of these variables, it is possible to adjust the analytical signal to within the working range of the spectrometer. Calibration of the spectrometer was accomplished by processing reference material. For tin, relative standard deviations for a series of measurements ( $n = 5$ ) performed on the same point and on different points of the sample was smaller than 2 and 4%, respectively; for nickel, 2 and 5%, respectively. The results for tin and nickel were in good agreement with those obtained through application of the classical methodology, as well as with data obtained by optical emission spectrometry. The detection limit for tin was 0.001% (w/w), whereas for nickel it was 0.003% (w/w). The analytical throughput is 30 samples  $h^{-1}$ . © 1998 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Anodic electrodisolution; Flow injection analysis; Electrothermal atomic absorption spectrometry; Tin; Nickel

### 1. Introduction

Monitoring the composition of different classes of metallic alloys is a routine procedure in the metallurgical industry, given the need to produce

alloys with a very well-known composition in terms of certain constituents. Elements often found in extremely low concentrations can affect the final quality and the desirable characteristics of alloys. In this sense, tin is frequently added to copper alloys because it acts as an anti-corrosive agent. The addition of tin can minimize the corrosion of the zinc component which affects metal

\* Corresponding author. Tel.: + 55 48 3319219; fax: 55 48 3319711; e-mail: bentojb@hotmail.com

## SISTEMA AUTOMÁTICO PARA ANÁLISE DIRETA DE LIGAS METÁLICAS POR ELETRODISSOLUÇÃO ANÓDICA E ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

José Bento B. Silva, Maria B. O. Giacomelli, Arilson Lehmkuhl, Adilson J. Curtius, Roldão R. U. Queiróz e Ivan G. de Souza  
Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina - Trindade - CP 476 - 88040-900 - Florianópolis - SC

Recebido em 22/9/97; aceito em 1/4/98

**ON-LINE ANODIC ELECTRODISSOLUTION SYSTEM FOR DIRECT DETERMINATION OF METALLIC ALLOYS BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY.** An automatic system for the direct determination of lead and tin by atomic absorption spectrometry is described. The on-line treatment of the metallic samples was obtained by anodic electrodisolution in a flow injection system. Lead was determined by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) and tin by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS). A computer program managed the current source and the solenoid valves that direct the fluids. Good linear correlations between absorbance and current intensity for lead and tin were observed. Results were in agreement with the certified values. Precision was always better than 5%. The recommended procedure allows the direct determination of 60 or 30 elements/h using FAAS or GFAAS, respectively.

**Keywords:** anodic electrodisolution; flow injection analysis; atomic absorption spectrometry.

## 1. INTRODUÇÃO

O monitoramento da composição de diferentes classes de ligas metálicas é um trabalho rotineiro na indústria metalúrgica, diante da necessidade de se produzirem ligas com composição exatamente conhecida em determinados constituintes. Pequenas alterações nos teores de certos componentes podem prejudicar a qualidade do material obtido em relação às características desejáveis<sup>1</sup>.

Considerando-se que o controle de qualidade em metalurgia requer rápida obtenção de resultados, a possibilidade de se efetuar a análise deste material diretamente na forma sólida torna-se bastante atrativa, uma vez que a velocidade de emissão de resultados é normalmente limitada pelo tempo consumido na preparação da amostra<sup>2,3</sup>.

A solubilização de amostras metálicas é usualmente efetuada utilizando-se misturas ácidas ou misturas fundentes de sais e peróxidos. A escolha do procedimento mais adequado deve levar em conta a composição química e estrutura física da amostra e a técnica a ser empregada para sua quantificação. Contudo, via de regra, os processos de solubilização são morosos além de exigirem trabalho técnico especializado<sup>4,5</sup>.

Entre a grande variedade de técnicas analíticas disponíveis atualmente para o tratamento direto de amostras sólidas em espectrometria atômica, uma alternativa simples e econômica é a eletrodissolução anódica (AE) em sistemas de injeção em fluxo (FIA)<sup>6</sup>.

A associação destas duas metodologias além de incrementar a velocidade de emissão de resultados, se caracteriza pela versatilidade de acoplamento com a maioria das técnicas espectrométricas disponíveis. A solubilização de ligas metálicas por este procedimento é obtida através da aplicação de um pulso de corrente constante à amostra, a qual atua como anodo em um sistema eletrolítico de alta densidade de corrente.

Bergamin e colaboradores<sup>2,3</sup> foram os precursores na introdução deste procedimento a amostras metálicas em sistemas FIA-AE. Posteriormente Souza e co-autores<sup>4,5</sup> introduziram algumas alterações no processo, permitindo um maior aproveitamento da corrente. O uso de um cátodo de pequenas dimensões no interior da célula eletrolítica propicia a possibilidade de obtenção de altas densidades de corrente.

O arranjo básico comum a todos os sistemas FIA-AE envolve

o uso de uma célula eletrolítica, uma fonte estabilizada de corrente, uma bomba peristáltica para propulsão dos fluidos e um sistema de introdução de eletrólito no percurso analítico, usualmente via injetor-proporcional. A utilização de sistemas micro-processados além de possibilitar o gerenciamento da fonte de corrente, permite o acionamento de válvulas solenóides usadas em substituição aos injetores proporcionais de comutação manual, o que contribui para elevar ainda mais a velocidade de emissão de resultados<sup>7</sup>.

A possibilidade do tratamento direto de ligas metálicas em espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) ou forno de grafite (GFAAS) apresenta outras vantagens tais como: não necessidade de vidrarias, menor consumo de reagentes e principalmente a minimização de contaminações e erros operacionais.

Neste trabalho, é descrito um sistema automático para a análise de ligas não ferrosas (latão e bronze), empregando a eletrodissolução anódica em sistemas de injeção em fluxo e detecção por FAAS ou GFAAS. O controle e o gerenciamento total do processo foram obtidos através de um microcomputador e um "software" desenvolvido em linguagem Turbo Pascal 7.0. Para avaliação do sistema proposto, foram selecionados dois elementos presentes nas ligas de cobre estudadas, sendo que um deles, o Pb, está presente nestas ligas na faixa de trabalho de FAAS, e o outro, o Sn, apresenta-se em concentrações compatíveis com a determinação por atomização em forno de grafite.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### Equipamentos e materiais

- Bomba peristáltica Ismatec modelo 73315-15, equipada com tubos de Tygon de diâmetros variados e tubos de polietileno de 0,8 mm de diâmetro interno.
- Válvulas solenóides de três vias Cole Parmer, modelo 983000-62 com conectores.
- Microcomputador PC compatível 486 DX-2 (66MHz).
- Espectrômetro de Absorção Atômica Hitachi modelo Z-8230 equipado com corretor de fundo Zeeman.
- Espectrômetro de Absorção Atômica Perkin Elmer modelo AAAnalyst 100 com corretor de fundo com lâmpada de arco

## Determination of As and Sb in Steels by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry after Reduction, Complexation and Sorption on Activated Carbon

Maria Bertilia Oss Giacomelli, José Bento Borba da Silva, and Adilson José Curtius\*

Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, 88040-900 Florianópolis, S. C., Brazil

**Abstract.** A method for the preconcentration and separation of As and Sb in steel sample solutions is proposed. The analytes are reduced to their trivalent oxidation states with a mixture of ascorbic acid and potassium iodide and complexed by the ammonium salt of dithiophosphoric acid O,O-diethyl ester. The complexes are sorbed onto carbon. After desorption in a small volume of nitric acid solution, As and Sb are determined by electrothermal atomic absorption spectrometry, Iron(III) is also reduced to Fe(II), which is not complexed and is about 99.9% eliminated by the preconcentration procedure. Enrichment factors of 5 and 10 were obtained for As and Sb, respectively. The method was applied to the analysis of four certified steel samples, after acid dissolution in a microwave system and good agreement was obtained with the certified values.

**Key words:** electrothermal atomic absorption spectrometry; dithiophosphoric acid, O,O-diethyl ester; arsenic; antimony; steel.

The determination of elements of the sub-groups IV and V of the periodic table in steels and other alloys is very important, since several characteristics of steel depend on their presence, even at very low concentrations. Elements like Sb, As, Bi, Pb and others [1] may affect its mechanical and magnetic properties and the homogeneity of the steel. Arsenic and Sb, similar to P, reduce the ductibility of the steel. However, Sb increases the resistance to corrosion in acid media [2]. All these effects on the steel quality are usually

observed in very low concentrations [2], from 0.0002 to 0.02%.

Several instrumental techniques allow the direct determination of elements in steels and alloys, such as solid state mass spectrometry, neutron activation analysis and X-ray fluorescence spectrometry. However, these techniques are only able to determine concentrations in the  $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  level or higher [3]. Also atomic emission spectrometry can be used for concentrations around this level, but usually the sample must be previously dissolved. Atomic absorption spectrometry (AAS) is very often used for the determination of trace elements in alloys [4]. Electrothermal, instead of flame atomization should be used, when low concentrations have to be determined. Usually the sample is dissolved before determination. Separation of Fe and other major components has to be applied when a preconcentration is needed to lower the detection limit or when some interferences must be eliminated. Osojonick et al. [1], found that Fe and other metals affect the analytical signals of As and Sb in electrothermal AAS. It is also known that high concentrations of Fe limit the lifetime of the graphite tubes [5]. A procedure frequently used to separate iron from the matrix, when the concentrations to be determined are in the  $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$  level is solvent extraction [3]. Arsenic, Sb and other hydride forming elements can also be determined by AAS, after the formation of the hydrides. According to Betinelli et al. [6] a flow injection-hydride generation atomic absorption spectrometry method offers advantages over the graphite furnace atomic absorption spectrometry for the determination of As, Sb, Bi and Se in steels and

\* To whom correspondence should be addressed

## Iridium and Rhodium as Permanent Chemical Modifiers for the Determination of Ag, As, Bi, Cd, and Sb by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry

José Bento Borba da Silva, Maria Bertília, Oss Giacomelli,  
Ivan Gonçalves de Souza, and Adilson José Curtius<sup>1</sup>

*Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina,  
880-40-900 Florianópolis, Santa Catarina, Brazil*

Received July 15, 1998; accepted September 21, 1998

Performance of graphite platforms coated with Ir, Rh, and a mixture of both, as permanent modifiers for Ag, As, Bi, Cd, and Sb, was evaluated. The coating process is very simple: a solution containing Ir, Rh, or a mixture of both is pipetted on the platform inserted in a graphite tube, and this is submitted to a temperature program. High pyrolysis temperatures are allowed, especially for As and Bi, 1400°C, in the Ir + Rh-coated platform. The sensitivity remains about the same for all analytes with different coatings, except for As in the Ir-coated platform, for which a remarkable gain was obtained in comparison to the other coatings. The lifetimes of the treated tubes were in the range 50 to more than 1000 cycles, being especially long for Sb and Ag in the Rh-coated platform, more than 600 and 1000 cycles, respectively. The Rh coating could not be used for Bi and Cd. Analysis of a certified reference water and of acid oyster tissue digests showed the absence of interference and good precision. Advantages of the permanent coatings are the possibility of low blanks by *in situ* cleaning of the modifier and shorter analysis time. © 1998 Academic Press

*Key Words:* electrothermal atomic absorption spectrometry; iridium-coated platform; rhodium-coated platform; iridium-rhodium permanent modifier; water; oyster tissue.

### INTRODUCTION

The most frequently used chemical modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS) are solutions of palladium nitrate or magnesium nitrate or mixtures of both (1). These modifiers are able to thermally stabilize a number of elements, allowing a high pyrolysis temperature without loss of the analytes (1). These modifiers and others may be previously mixed with the sample and with the analytical solutions or separately injected into the graphite tube, either before or after the sample or the analytical solution. Alternatively, the modifier can be present in the graphite tube as a metal coating, formed by atomic sputtering or by pipetting its solution into the tube or on a L'vov platform or by soaking the tube or platform with the modifier solution and subjecting the tube to a thermal treatment.

Some advantages have been attributed to the use of permanent modifiers, such as simplicity, shorter time of determination by ETAAS, and fewer contamination problems, in addition to the improvement in the trapping of hydrides (2). However, the most emphasized property is that the modifier may remain in the tube for several hundred heating cycles, not needing to be introduced together with each aliquot of sample (3). Among the drawbacks is the possibility of multiple peaks, due to the

<sup>1</sup> To whom correspondence should be addressed.

# Determination of bismuth in aluminum and in steels by electrothermal atomic absorption spectrometry after on-line separation using a minicolumn of activated carbon

José Bento Borba da Silva,<sup>a</sup> Adilson José Curtius<sup>\*a</sup> and Maria Bertília Oss Giacomelli<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, 88044-900 Florianópolis, Santa Catarina, Brazil. E-mail: curtius@qmc.ufsc.br

<sup>b</sup> Universidade do Sul de Santa Catarina, 88704-900 Tubarão, S.C., Brazil

Received 13th April 1999, Accepted 15th June 1999

A simple on-line separation and preconcentration flow injection system for the determination of Bi in steels and aluminum solutions by electrothermal atomic absorption spectrometry is proposed. The system requires only a manual injector/commutator and a peristaltic pump. Bismuth is separated after complexation with the ammonium salt of dithiophosphoric acid *O,O*-diethyl ester and sorption in a minicolumn filled with activated carbon, using ethanol as eluent, which is received in the autosampler cup of the electrothermal atomic absorption spectrometer. A L'vov platform covered with 500 µg of Ir allows a pyrolysis temperature of 900 °C. The preconcentration, pre-elution and elution flow rates were optimized. The column was cleaned with 2 mL of ethanol followed by 5 mL of water. For 10 mL of sample solution, an enrichment factor of about 14 was obtained for Bi in Al or Fe matrices. The detection limit, in the sample solution, was 0.048 µg L<sup>-1</sup>. The linear regression coefficients of the calibration curves were better than 0.997. For the certified steels samples, the results were in agreement with the reference values. For the non-certified aluminum sample, the recoveries of spiked samples were in the range 87–105%. The fact that the complexing agent does not complex Al and Fe(II) allows the separation of more than 99.5% of the major components.

## Introduction

The quality control of steels and other alloys is very important. Elements with low melting-points, such as Bi and Pb, are added to aluminum in order to obtain alloys that are easy to machine.<sup>1</sup> The addition of small amounts of Bi minimizes cracking during hot working.<sup>1,2</sup> However, when it is present in concentrations higher than 0.0002% it may induce breaking during cold working of steels.<sup>3</sup>

Atomic absorption spectrometry (AAS) has been widely used in the determination of alloying elements owing to its specificity.<sup>4</sup> However, frequently, in order to lower the limits of detection or to avoid interferences, preconcentration and separation methods are used. It was observed,<sup>2</sup> in the determination of Bi, Cd and Pb by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS), that the analyte signals decrease from 5 to 20% in the presence of 100 mg L<sup>-1</sup> of Fe or 200 mg L<sup>-1</sup> of Al or Zn. A great number of preconcentration and separation methods have been proposed, including ion exchange, adsorption, solvent extraction and coprecipitation. In spite of their efficiency, these methods are usually tedious and time consuming, require a large amount of sample and reagents and are subject to contamination or analyte losses. However, the use of minicolumns filled with a sorbent in flow injection analysis (FIA) systems represents a major contribution to the separation and preconcentration processes, avoiding the inconveniences of batch methods.<sup>5,6</sup>

It has been observed that the use of complexing agents in adsorption processes on different sorbents may improve the retention or the selective elimination of elements.<sup>7–17</sup> In the presence of these agents, the capability of coal as a trace collector may be improved. Several complexing agent have been proposed, including xylene orange, sodium diethyldithio-

carbamate, 8-hydroxyquinoline, salts of dithiophosphoric acid *O,O*-diethyl ester (DDTP) and dithizone. However, the number of studies involving activated carbon in continuous systems is still small.<sup>18–19</sup> The sodium salt of DDTP was used in solvent extraction procedures by Bode and Arnsward<sup>20,21</sup> for several elements, including Bi. The separation of Bi, Cd, Cu, In, Pb and Tl from aluminum and gallium of high purity<sup>22</sup> and from iron, chromium and manganese<sup>23</sup> using DDTP has been reported. Other studies using complexation with DDTP and sorption on activated carbon in batch systems have also been reported.<sup>7,8,16</sup> DDTP was used together with other sorbents for on-line determinations by flame AAS<sup>9,12–14</sup> and ETAAS.<sup>10,15,16</sup>

In this work, a simple system for the on-line separation and preconcentration of Bi, using complexation with the ammonium salt of DDTP, sorption on activated carbon, elution with ethanol and determination by ETAAS, was developed. According to our knowledge, this is the first attempt to use activated carbon in a minicolumn to retain a complex formed with DDTP. As Al and Fe(II) are not complexed, they can be easily separated, after reduction of Fe(III) with ascorbic acid. The system was applied to the analysis of acid solutions of steels and of an aluminum foil.

## Experimental

### Instrumentation

A Perkin-Elmer (Norwalk, CT, USA) Analyst 100 atomic absorption spectrometer equipped with an HGA-800 furnace, an AS-72 autosampler and a deuterium-arc lamp background corrector, all from Perkin-Elmer, was used for integrated