

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

**Aplicação das técnicas de eletrodissolução
anódica em fluxo e espectrometria de absorção
atômica à determinação automática de metais
em ligas**

JOSÉ BENTO BORBA DA SILVA

Florianópolis, fevereiro de 1999

**APLICAÇÃO DAS TÉCNICAS DE ELETRODISSOLUÇÃO
ANÓDICA EM FLUXO E ESPECTROMETRIA DE
ABSORÇÃO ATÔMICA À DETERMINAÇÃO AUTOMÁTICA
DE METAIS EM LIGAS**

JOSÉ BENTO BORBA DA SILVA

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

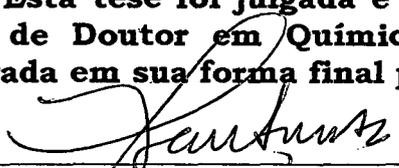
Orientador: Prof. Dr. Ivan Gonçalves de Souza
Co-orientador: Prof. Dr. Adilson José Curtius

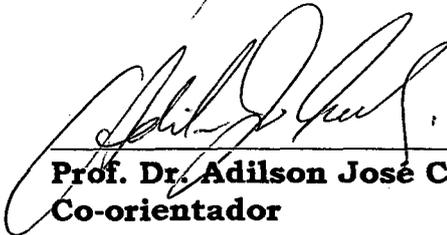
Florianópolis, fevereiro de 1999

**APLICAÇÃO DAS TÉCNICAS DE ELETRODISSOLUÇÃO ANÓDICA
EM FLUXO E ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA À
DETERMINAÇÃO AUTOMÁTICA DE METAIS EM LIGAS**

José Bento Borba da Silva

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

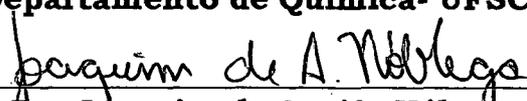

Prof. Dr. Ivan Gonçalves de Souza
Orientador


Prof. Dr. Adilson José Curtius
Co-orientador

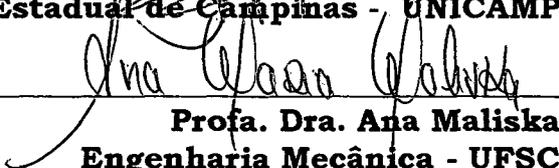

Prof. Dr. Valdir Soldi - Coordenador
do Curso de Pós-Graduação

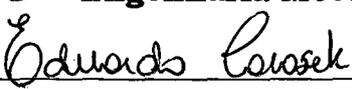
BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. Ivan Gonçalves de Souza
Orientador - Departamento de Química - UFSC


Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega
Universidade Federal de São Carlos - UFSCar


Prof. Dr. Nivaldo Baccan
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP


Profa. Dra. Ana Maliska
Engenharia Mecânica - UFSC


Prof. Dr. Eduardo Carasek
Departamento de Química - UFSC

Gostaria de dedicar os estudos aqui reunidos a minha família, meu pai e minha mãe que daqui da terra, e a todos os Espíritos que de outras dimensões, me amam e me alentaram nos difíceis momentos

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Ivan Gonçalves de Souza, por aceitar ser meu orientador, pelas sugestões e pelo apoio sempre que requisitado,

Ao Professor Adilson José Curtius pelas oportunidades, pela confiança, pelo valioso auxílio e pela exemplar dedicação, integridade e sentimento de justiça,

A família formada e da qual terei as mais ternas recordações que inclui os amigos colegas do laboratório, Angélica, Bertília, Edgard, e Reinaldo,

Aos demais amizades aqui construídas como a da Míriam, Sandra e Márcia, entre tantas outras,

A todos os outros colegas (inúmeros para aqui relatar) que nos acompanharam em algum (dos vários) momentos vividos na UFSC,

Aos ensinamentos obtidos junto a cada um dos professores, quer diretamente em disciplinas cursadas ou indiretamente com suas pessoas e/ou trabalhos realizados,

Ao apoio dos técnicos, especialmente da Jucélia e do Jairo,

Aos amigos da Secretaria Jadir e Graça pelo apoio sempre sorridente,

A professora Morena Peters (Professora aposentada da UFPEL-RS), pela confiança estímulo e amizade constantes, agradeço especialmente,

Ao CNPq pelas Bolsas de Iniciação Científica, Mestrado e Doutorado que me mantiveram alimentado e sadio até o presente,

Sempre e sempre aos meus pais, meu apoio constante em todos os momentos (fáceis e difíceis),

A Deus e todos os Bons Espíritos que me iluminaram,

Lamento todas as vezes que com as pessoas erre.

APRESENTAÇÃO

Esta tese de doutorado apresenta-se dividida em 6 (seis) capítulos, de acordo com a descrição a seguir:

O primeiro deles (introdução), resumidamente, justifica a importância do estudo da composição de ligas metálicas, apresenta as técnicas clássicas mais utilizadas para tal, introduz o tema desenvolvido, a eletrodissolução em fluxo, e apresenta os principais objetivos do trabalho.

O segundo capítulo (fundamentos), aborda sobre diferentes fundamentos os quais foram tomados como base neste estudo, desde os aspectos históricos da relação do homem com os metais, dos primórdios aos dias atuais, descreve conceitos como o de eletrodissolução anódica, sistemas fia e automação, além de apresentar algumas características da espectrometria de absorção atômica em chama e em forno de grafite.

O capítulo 3 (experimental) descreve os equipamentos e reagentes utilizados, os sistemas desenvolvidos (tais como o circuito da fonte de corrente microcontrolada e os diagramas fia implementados), os procedimentos de otimização de variáveis experimentais, procedimentos de calibração dos equipamentos e demais parâmetros instrumentais empregados em cada parte do estudo.

O capítulo 4 (resultados e discussão) apresenta os principais resultados obtidos desde as otimizações efetuadas nos diagramas de fluxo propostos, bem como dos dados iniciais obtidos com o acoplamento dos sistemas de dissolução eletrolítica ao sistema de detecção (espectrômetro de absorção atômica em chama e em forno de grafite). Neste contexto são abordadas características analíticas observadas no acoplamento destes sistemas como exatidão, precisão, sensibilidade, linearidade para curvas

analíticas, relação corrente elétrica aplicada e sinal analítico obtido, faixa dinâmica de trabalho e velocidades analíticas. Em outra etapa, são destacados os resultados obtidos para expansão da faixa dinâmica de trabalho no acoplamento da dissolução eletrolítica com a técnica de forno de grafite. Finalmente, são apresentados estudos de forma alternativa de calibração do espectrômetro com o sistema de eletrodissolução, com a inclusão de uma câmara de homogeneização e mistura ao diagrama de FIA permitindo a calibração com apenas um material de referência, apresentando dados obtidos com a técnica de chama.

No capítulo 5 (conclusões), são apresentadas algumas considerações a respeito do sistema de dissolução de ligas metálicas proposto, com as principais características observadas inerentes ao sistema ou do acoplamento com a espectrometria de absorção atômica.

O capítulo 6 (referências), apresenta toda a bibliografia utilizada neste trabalho.

O anexo I apresenta o programa fonte desenvolvido para gerenciar os sistemas propostos no microcomputador e o anexo II, estudos que o aluno doutorando participou apresentados em anais de congressos ou submetidos a periódicos.

RESUMO

Este trabalho descreve o desenvolvimento de sistemas de dissolução de ligas metálicas empregando a eletrodissolução anódica em fluxo e o acoplamento destes à sistemas de detecção por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama e em forno de grafite para a determinação de metais componentes de ligas. Os sistemas de dissolução eletrolítica são controlados por um microcomputador. Após o posicionamento da amostra pelo operador sobre a célula eletrolítica e a seleção de um programa para controle dos processos (escrito em Turbo Pascal 7.0), o computador gerencia o acionamento de válvulas solenóides (que direcionam fluxos de eletrólito e de ar) e da fonte de corrente. Desta forma, após um tempo pré-determinado para ocorrência da eletrólise, uma solução contendo o material dissolvido a partir da liga metálica fica disponível para medidas, podendo ser introduzida diretamente no sistema de nebulização da chama ou recebida nos copos do amostrador automático, ficando a disposição para determinação no forno de grafite.

Os sistemas propostos foram avaliados em determinações comparativas com técnicas conhecidas como a espectrometria de emissão ótica e com o sistema de dissolução química clássica com determinação de metais presentes em ligas de latões em bronzes, por espectrometria de absorção atômica (chama e forno de grafite).

A faixa dinâmica de trabalho no forno de grafite pôde ser estendida empregando-se linhas de absorção secundárias com possibilidade de extensões de 40, 50 e até 180 vezes na faixa de trabalho respectivamente para Ni, Fe e Sn nas amostras de latões e bronzes. A manutenção de gás de purga na etapa de atomização pode ser uma outra alternativa atraente para estender a faixa de trabalho, especialmente para o Ni com uma

possibilidade de extensão de 67 comparativamente a condição recomendada.

Inicialmente a calibração do espectrômetro foi obtida com um grupo de ligas de referência, em uma segunda etapa com o acoplamento de uma câmara de diluição e mistura ao sistema, foi possível a calibração com uma única liga de referência (latão) em estudo na chama. Nos dois processos de calibração os sistemas apresentaram exatidão e precisão adequadas.

ABSTRACT

This work describes the development of flow systems for the anodic electrodisolution of alloys and their coupling to the detection system by atomic absorption spectrometry with atomization in flame and in graphite furnace for the determination of components of alloys. The systems for the electrolytic dissolution are controlled by a microcomputer. After the positioning of the sample in the electrolytic cell by the operator and the selection of a program (written in Turbo Pascal 7.0), to control the processes the computer manages the triggering of the solenoids valves (that push the electrolyte and air flows) and the current source. In this way, after a pre-determined time for the electrolysis, the dissolved material can be introduced directly in the nebulizer for the determination in the flame or delivered in to the cups of the auto-sampler, for the determinations in the graphite furnace.

The proposed system was evaluated comparing the results with those obtained by well-known techniques, as optical emission spectrometry and atomic absorption spectrometry (flame and graphite furnace), after conventional chemical dissolution.

The working dynamic ranges in the determinations in graphite furnace could be extended 40, 50 and 180 times, respectively for Ni, Fe and Sn in the brass samples using secondary absorption lines. The use of non-stop gas flow during the atomization stage was another attractive alternative to extend the working dynamic ranges, especially for Ni for which the extension was 67 times, in comparison to that using the recommended conditions.

Initially, the calibration of the spectrometer was carried out with a group of reference alloys, and later using a dilution mixing camera in the system, it with only one reference material (brass) for the atomization in

flame. The two calibration procedures lead to appropriate accuracy and precision.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	iv
APRESENTAÇÃO	v
RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
LISTA DE ABREVIACÕES	xv
LISTA DE FIGURAS	xvii
LISTA DE TABELAS	xv
1. INTRODUÇÃO	1
2. FUNDAMENTOS	5
2.1. O metal e o homem	6
2.2. Latões e bronzes	8
2.3. Técnicas empregadas para análise de ligas metálicas	10
2.4. Eletrodissolução anódica	12
2.5. Análise por injeção em fluxo (FIA)	14
2.6. Eletrodissolução anódica em sistema de injeção em fluxo (AE-FIA)	16
2.7. Automação	25
2.8. Espectrometria de absorção atômica (AAS)	27
2.8.1. Técnica de chama (FAAS)	27
2.8.2. Técnica de forno de grafite (ETAAS)	28
2.8.3. Faixa recomendável de trabalho em AAS	32
2.8.4. Determinação de metais em ligas por ETAAS	35
3. EXPERIMENTAL	38
3.1. Instrumentação	39
3.2. Reagentes e soluções	40
3.3. Fonte estabilizada de corrente de ajuste microcontrolado	41
3.4. Descrição dos sistemas FIA propostos	47
3.4.1. Sistema A	47
3.4.2. Sistema B	48
3.4.3. Microcontrole dos processos de eletrodissolução	49
3.5. Procedimento de quantificação, amostras e materiais de referência	53
3.6. Cálculo da massa eletrodissolvida e da massa característica ..	54
3.7. Determinação de Pb (FAAS), Sn e Ni (ETAAS) em latões	55
3.8. Estudo para expansão da faixa dinâmica de trabalho em AE- FIA-ETAAS	58
3.9. Estudo de forma alternativa de calibração do espectrômetro....	61
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.1. Determinação de Pb (FAAS), Sn e Ni (ETAAS) em latões	64

4.1.1. Parâmetros da eletrólise (natureza, concentração e vazão do eletrólito, tempo de eletrólise e massa eletro - dissolvida	64
4.1.2. Programas de temperatura de forno	68
4.1.3. Correlação entre nível de corrente aplicado e sinal ana - lítico	71
4.1.4. Curvas analíticas, brancos e massas características	72
4.1.5. Exatidão, precisão, limite de detecção, limite superior e velocidade analítica	75
4.2. Estudo para expansão da faixa dinâmica de trabalho em AE-FIA-ETAAS	79
4.2.1. Resultados gerais	80
4.2.1.1. Temperaturas de pirólise e atomização	81
4.2.1.2. Pulsos de absorção	84
4.2.1.3. Sensibilidade (inclinação das curvas analíticas) e interferências	85
4.2.2. Estanho	86
4.2.3. Níquel	88
4.2.4. Ferro	93
4.2.5. Massas características obtidas para Sn, Ni e Fe para ele - trodissolução de amostras de latão por AE-FIA com 140 mA por 10s	97
4.2.6. Estudo mantendo o fluxo de gás durante a etapa de ato - mização	100
4.3. Estudo de forma alternativa de calibração em AE-FIA-FAAS	104
5. CONCLUSÕES	109
6. REFERÊNCIAS	113
ANEXOS	120
Anexo I. Programa fonte para eletrodissolução	121
Anexo II. Publicações	126
Publicações em livros de resumos de congressos	126
Publicações em periódicos	128

LISTA DE ABREVIACÕES

- AAS** - do inglês "atomic absorption spectrometry", (espectrometria de absorção atômica);
- AE** - do inglês "anodic electrodisolution", (eletrodissolução anódica);
- AE-FIA-FAAS** - do inglês "anodic electrodisolution in flow injection analysis and flame atomic absorption spectrometry" (eletrodissolução anódica em sistema de injeção em fluxo e espectrometria de absorção atômica em chama);
- AE-FIA-ETAAS** - do inglês "anodic electrodisolution in flow injection analysis and electrothermal atomic absorption spectrometry" (eletrodissolução anódica em sistema de injeção em fluxo e espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica - em forno de grafite);
- AS-ETTAS** - do inglês "auto-sampler of ETAAS" (amostrador automático do forno de grafite);
- Bp** - bomba peristáltica;
- CD** - do inglês "chemical dissolution", dissolução química;
- CE** - célula eletrolítica;
- DA** - conversor digital/analógico;
- DB 25** - conector de 25 pinos que propicia conexão entre computador e impressora;
- ETAAS** - do inglês "electrothermal atomic absorption spectrometry" (espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica - em forno de grafite);
- FAAS** - do inglês "flame atomic absorption spectrometry" (espectrometria de absorção atômica em chama);
- FIA** - do inglês "flow injection analysis" (análise por injeção em fluxo);
- FIA-HG-AAS** - do inglês "flow injection analysis by hidryde generation in AAS", geração de hidretos em sistema FIA para AAS.
- HCL** - do inglês "hollow cathode lamp" (lâmpada de catodo oco);
- IC** - do inglês "integrated circuit" (circuito integrado);
- ICP-OES** - do inglês "inductively coupled plasma optical emission spectrometry"; (espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado);
- ICP - MS** - do inglês "inductively coupled plasma mass spectrometry" (espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado);
- LD** - limite de detecção;
- LS** - limite superior;
- LPT1** - saída de dados (do computador) para impressão;
- NIST** - "National Institute of Standards and Technology";

OES - do inglês "optical emission spectrometry" (espectrometria de emissão óptica);

R - resistor;

RSD - do inglês "relative standard deviation" (desvio padrão relativo);

SRM - do inglês "standard reference material" (material padrão de referência);

SS-ETAAS -do inglês "solid sample for ETAAS", análise direta de sólidos no forno de grafite;

STPF - do inglês "Stabilized Temperature Platform Furnace" (forno-plataforma de temperatura estabilizada);

ULN 2004 - circuito integrado que funciona como "drive" de potência;

V (1, 2 e 3) - válvulas solenóides de três vias;

Vcc - fonte de alimentação de tensão;

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Célula de eletrodissolução anódica de alta densidade de corrente	19
Figura 2.	Circuito eletrônico do “drive” de potência para utilização em conjunto com a placa paralela	26
Figura 3.	Circuito da fonte de corrente microcontrolada	43
Figura 4.	Distribuição dos componentes da fonte na placa de circuito impresso	45
Figura 5.	Diagrama de fluxo do sistema para AE-FIA-AAS (sistema A) e do sistema de controle e gerenciamento de dados	48
Figura 6.	Diagrama de fluxo para calibração alternativa em AE-FIA-AAS (sistema B)	49
Figura 7.	Fluxograma do programa de controle de dados	52
Figura 8.	Curva de temperatura de pirólise para Sn em amostra eletrodissolvida de latão, em presença de modificador químico (15 e 10 g, respectivamente). Concentração de Sn de 0,050 % m/m. Temperatura de atomização de 2200 °C. Linha de absorção de 286,3 nm	69
Figura 9.	Curvas de temperaturas de pirólise e atomização para Ni em amostra eletrodissolvida de latão, em ausência de modificador químico. Concentração de Ni de 0,032 % m/m	71
Figura 10.	Curvas de temperaturas de pirólise e atomização para Sn em amostra eletrodissolvida de latão (0,0159 % Sn, m/m), em presença e ausência de modificador químico (15 µg de Pd + 10 µg de Mg). Linha de absorção em 224,6 nm	83
Figura 11.	Curvas de temperaturas de pirólise e atomização para Ni em amostra eletrodissolvida de latão (0,045 % Ni, m/m), em presença e ausência de modificador químico (15 µg de Pd + 10 µg de Mg). Linha de absorção em 341,5 nm	83
Figura 12.	Curvas de temperatura de pirólise e atomização para Fe em amostra eletrodissolvida de latão (0,032 % Fe, m/m), em presença e ausência de modificador químico (15 µg de Pd + 10 µg de Mg). Linha de absorção em 302,1 nm ...	84
Figura 13.	Correlação entre valores de referência e obtidos. (a) sem plataforma e sem modificador; (b) com plataforma e sem modificador; (c) com plataforma e com modificador; (d) com plataforma, sem modificador, com 0,45 A para	

eletrodissolução da liga e (e) com plataforma, sem modificador, com 0,45 A e mantendo a vazão do gás na atomização 92

Figura 14. Correlação entre valores de referência e obtidos. (a) sem plataforma e sem modificador; (b) com plataforma e sem modificador; (c) com plataforma e com modificador; (d) com plataforma, sem modificador, com 0,45 A para eletrodissolução da liga e (e) com plataforma, sem modificador, com 0,45 A e mantendo a vazão do gás na atomização 96

LISTA DE TABELAS

Tabela I.	Correntes médias e desvios obtidos (mA) em cada nível pré-selecionado no microcomputador, com os respectivos níveis de cada saída (H=alto e L=baixo), na tela do programa	46
Tabela II.	Exemplo de um programa	51
Tabela III.	Parâmetros instrumentais para determinação de Pb por FAAS	56
Tabela IV.	Parâmetros instrumentais para as determinações de Sn e Ni por ETAAS	57
Tabela V.	Programa de temperatura para determinação de Sn e Ni por ETAAS	57
Tabela VI.	Programa de temperatura para determinação de Sn, Ni e Fe por AE-FIA-ETAAS	60
Tabela VII.	Parâmetros instrumentais otimizados para determinação de Cu e Zn	62
Tabela VIII.	Condições de eletrólise para Cu e Zn	62
Tabela IX.	Concentrações de Pb, % m/m em amostras de latão obtidas por: OES, CD-FAAS e AE-FIA-FAAS	76
Tabela X.	Concentrações de Sn, % m/m em amostras de latão obtidas por: OES, CD-FAAS e AE-FIA-ETAAS	77
Tabela XI.	Concentrações de Ni, % m/m em amostras de latão obtidas por: OES, CD-FAAS e AE-FIA-ETAAS	78
Tabela XII.	Características analíticas de diferentes linhas de absorção para Sn em diferentes condições de atomização. Concentrações, LD e LS em % m/m e absorvância em s. Corrente na eletrólise de 140 mA	89
Tabela XIII.	Concentrações de Sn (% m/m) determinadas por AE-FIA-ETAAS, em diferentes linhas de absorção e condições de atomização	90
Tabela XIV.	Características analíticas de diferentes linhas de absorção para Ni em diferentes condições de atomização. Concentrações, LD e LS em % m/m e absorvância em s. Corrente na eletrólise de 140 mA	91
Tabela XV.	Características analíticas de diferentes linhas de absorção para Fe em diferentes condições de atomização. Concentrações, LD e LS em % m/m e absorvância em s. Corrente na eletrólise de 140 mA.....	95
Tabela XVI.	Faixas de trabalho para Sn, Ni e Fe, em AE-FIA-ETAAS com uso de linhas alternativas e diferentes condições	

	de atomização	97
Tabela XVII.	Massas características calculadas para Sn, Ni e Fe para eletrodissolução de amostras de latão por AE-FIA com 140 mA por 10 s.....	98
Tabela XVIII.	Características analíticas de diferentes linhas de absorção para Sn, Ni e Fe mantendo a vazão de argônio (250 mL min ⁻¹) na etapa de atomização. Concentrações, LD e LS em % m/m e absorvância em s. Atomização em plataforma de L'vov e sem modificador. Corrente na eletrólise de 0,45 A	103
Tabela XIX.	Resultados para Cu e Zn em ligas de latões e bronzes obtidos com calibração alternativa (sistema B)	107

CAPÍTULO I

Introdução

Introdução

O exato conhecimento da composição de ligas metálicas em seus constituintes majoritários e minoritários é extremamente importante para a qualidade final do material. A diferenciação entre as diversas classes de ligas, mesmo dentro de um grupo específico, leva em conta estreitas faixas de concentrações, nas quais deve estar incluso cada um de seus componentes.

Por cerca de 50 anos a análise elementar direta de metais e ligas tem sido dominada pelas técnicas de espectrometria de emissão com excitação por arco ou faísca. Estes métodos são bem caracterizados em termos de suas potencialidades para aplicações analíticas, com a vantagem de propiciar de forma rápida uma análise multielementar necessária ao controle de qualidade de produção de ligas metálicas. Apesar deste sucesso, contudo, os métodos tradicionais de emissão a partir de material sólido tendem a apresentar uma limitada faixa dinâmica de trabalho, efeitos de matriz e limites de detecção insuficientes para muitas aplicações.¹ Por outro lado, são métodos que utilizam equipamentos dispendiosos, em relação às outras técnicas, introduzem dificuldades com respeito à calibração do equipamento, do condicionamento da amostra e performance analítica, sendo geralmente pobres em precisão.^{2,3}

Ao longo dos anos, outras técnicas para determinação de componentes de ligas metálicas vêm sendo estudadas. Entre elas, o maior destaque tem sido dado à espectrometria de absorção atômica, seguida pela

espectrometria de emissão atômica em plasma induzido além de outras em menor escala (espectrometria de massas, fluorescência por raios - X, técnicas voltamétricas, etc.).⁴ O domínio comum à maioria das técnicas empregadas neste tipo de análise é que a introdução de amostras no sistema de detecção é usualmente na forma líquida. Deste modo, nas determinações em ligas metálicas existe a necessidade de um preparo prévio da amostra, geralmente via solubilização ou mineralização para a obtenção de uma solução. Neste sentido, existe uma gama de procedimentos envolvendo o uso de misturas ácidas, sais fundentes ou peróxidos, uso de microondas, bombas digestoras, entre outros. Contudo, esses são processos comumente morosos, podendo consumir elevadas quantidades de reagentes, contribuindo para contaminações.^{2,5,6} Alternativamente, alguns procedimentos que eliminam a etapa de dissolução de amostras via ataques químicos, têm sido propostos. Entre eles, destaca-se a eletrodissolução anódica. Este procedimento consiste basicamente em fazer da amostra condutora um anodo e com auxílio de um catodo apropriado ambos em contato através de uma solução eletrolítica, submetê-la a uma determinada corrente elétrica durante algum tempo. Os métodos de dissolução de amostras metálicas por emprego de corrente elétrica foram posteriormente acoplados com os sistemas de análise por injeção em fluxo.⁷ 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.^{2,7,8}

Deste modo, foram objetivos deste estudo:

Objetivo Geral:

- desenvolver um sistema para eletrodissolução anódica de amostras metálicas em sistema de injeção em fluxo, nos quais as variáveis do

processo (configurações dos diagramas de fluxo, vazões, corrente aplicada, tempo de aplicação, etc.), sejam controladas por um microcomputador através de programa específico.

Objetivos Específicos:

- estudar a viabilidade de acoplamento do sistema de dissolução desenvolvido à determinação de elementos componentes de ligas metálicas por espectrometria de absorção atômica com atomização em chama e em forno de grafite;

- estudar as faixas de trabalho permitidas para cada elemento nas ligas dependendo da técnica de atomização, (do limite de detecção a faixa superior de trabalho), além da possibilidade de expandir o limite superior e melhorar o limite de detecção;

- efetuar estudos envolvendo calibração dos sistemas de detecção.

CAPÍTULO II

Fundamentos

Fundamentos

2.1. O metal e o homem

Se se buscar as linhas de estrutura do progresso, através das idades, vê-se que a História da Humanidade pode ser dividida em três períodos, como propôs Thowsen apud Silva, M.S.⁹ em 1836: no primeiro, todas as ferramentas, armas e outros objetos de uso eram feitos de madeira, pedra, ossos, marfim e chifres; no segundo, aparecem os metais, com o cobre e o estanho, formando o bronze, de largo e variado emprego; no terceiro, o homem aprendeu a *fabricar* e a trabalhar o ferro, ampliando, tremendamente, suas possibilidades de progresso. Ainda agora se afirma que de fato, a civilização industrial que é a nossa, é essencialmente uma civilização fundada sobre os metais. Durante as duas guerras mundiais, o desenvolvimento da produção de aço se tornaria, aliás, o barômetro da potência dos Estados. Apesar de todo o progresso ocorrido no desenvolvimento tecnológico de outros materiais, notadamente os plásticos, certo é, entretanto, que a importância relativa dos metais só tem aumentado com o progresso tecnológico e científico, através de novas ligas, novos métodos de produção e de tratamento e assim, novos empregos.

Um aspecto importante é que, independente da finalidade do emprego dos materiais de ligas, suas características físicas, químicas e mecânicas; dureza, plasticidade, tenacidade, resistência à tração, aos choques térmicos, à corrosão, facilidade de usinabilidade à frio e à quente; sua aparência (sanidade da peça) e acabamento superficial (porosidade, inclusões) e todas suas inter-relações, são extremamente dependentes de sua composição química. Neste sentido, para garantir a qualidade de um determinado material, é imperioso que se conheça a composição do material

de origem (matéria-prima) e que se monitore o material acabado. Neste sentido, desde a ingênua caracterização de ligas de latão feita pelos “scrap-coletors” (catadores de sucatas), os quais diferenciavam os latões e bronzes em função da coloração da peça, ao emprego das “exatas” determinações químicas instrumentais, decorrem meio-século.

A necessidade de se recuperar sucatas e desperdícios de Cu e suas ligas não é recente, remonta a 1886, período em que os países europeus atravessaram uma crise na qual, por diferentes razões, a obtenção de minério bruto foi dificultada. Passada a necessidade imposta por uma situação insólita, manteve-se o hábito (salutar) de recuperar sucatas o que viria a se tornar uma necessidade e, cada vez mais, à medida que se acentua a desproporção entre o consumo e a produção mineira. Os fatos tendem a agravar-se considerando-se as possibilidades futuras de superpopulação, crise energética e a tendência à exaustão dos recursos naturais disponíveis.

De outro lado, a vertiginosa velocidade de deslocamento tecnológico, notadamente nas áreas que servem à informática e à eletrônica, preocupadas com a miniaturização, pureza e desenvolvimento de novos materiais, impõe-se a urgência de metodologias seguras, simples e velozes para o monitoramento da composição de ligas produzidas.^{9,10}

Deve se ter em mente, que ligas metálicas são produzidas dentro de especificações que variam de acordo com as aplicações tecnológicas, ou seja, as características estruturais e mecânicas das ligas são obtidas através de uma rigorosa seleção e dosagem dos componentes presentes no material.¹¹ Consequentemente, a análise química é uma ferramenta indispensável para o controle de qualidade de processos siderúrgicos. Com base em dados analíticos, produtores e consumidores poderão obter o máximo rendimento de matérias-primas e adequado controle sobre a composição química do produto final.^{12,13}

2.2. Latões e bronzes

As inúmeras impurezas no cobre e em suas ligas decorrem dos minérios que o constituem e dos processos de metalúrgicos empregados em sua obtenção. Todas as impurezas, particularmente aquelas em solução sólida (Al, Fe, P, Ni, Sn, Zn, Ag, Cd, As e outras), reduzem a eletrotermocondutibilidade, aumentando a dureza e a resistência à tração sem afetar sua conformação. O Bi (0,002 %) e o Pb (0,06%) formam com o cobre, eutéticos nos limites intergranulares, afetando a conformação à quente (“hot-shortness”); para teores de Bi mais elevados, há a fragilização no trabalho à frio (“cold-shortness”). As impurezas oxigênio e enxofre formam com o cobre, compostos químicos frágeis (CuO e Cu₂S), que se distribuem nas interfaces granulares, não influenciando praticamente na eletrocondutibilidade.

O Sn é um elemento comumente adicionado às ligas de cobre pelo seu efeito anti-corrosivo. Adições de determinadas quantidades de Sn podem minimizar a corrosão do Zn componente da liga, fato importante principalmente nas peças destinadas ao uso naval, as quais estão sujeitas a um contato prolongado com a água de mar. O Sn eleva a resistência mecânica, promove homogeneização, além de melhorar a distribuição do Pb.¹⁵

O cobre como padrão 100 de referência, para expressar a condutibilidade elétrica de outros metais, tem o valor de $58 \times 10^4 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, justificando sua aplicação para condutores elétricos. Somente a prata o supera, com $63 \times 10^4 (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. No vasto campo metalúrgico, o cobre constitui a base de numerosos sistemas de ligas, por exemplo, os latões comuns e especiais, as alpacas e os bronzes comuns e especiais, além dos cuproníqueis.¹⁵

Os latões comuns constituem-se em uma família de importantes ligas não ferrosas, caracterizando-se pela variabilidade de porcentagem em Zn entre 0 a 50 % da composição da liga. Podem, de acordo com seus

diagramas de equilíbrio de fases, serem subdividas em quatro tipos a saber: α , β , β' e γ . As α , são soluções sólidas de estrutura cúbica de faces centradas contendo entre 0 a 39 % em zinco. A classe β apresenta os átomos de Cu e Zn aleatoriamente posicionados nos vértices ou nos centros das células unitárias (possui menor condutividade térmica); β' são consideradas ligas ordenadas, com 45 a 50,6 % em Zn. Nesta configuração ordenada, os átomos de Cu ou de Zn posicionam-se nos vértices dos cubos, de uma maneira tal que formam uma sistemática de cubos entrelaçados. A classe γ é uma fase intermediária, com formato cúbico de corpo centrado, complexo (Cu_5Zn_8), com 60% de Zn. Esta é a mais dura e mais frágil das fases.^{15,16}

O diagrama constitucional dos bronzes é bastante complexo, apresentando, nos aspectos mais importantes com referência à usinagem as fases α , β , γ , δ e ξ . Os bronzes α apresentam até 36 % de Sn, sendo liga branda e dúctil; os β 24,6 % em Sn e dureza maior que α ; a classe γ apresenta aproximadamente 27 % de Sn; os δ possuem cerca de 32% em Sn, enquanto os ξ , teores de Sn entre 36,5 e 38 %. É importante observar que os zoneamentos das fases α , em conjunção com a baixa velocidade de difusão, podem ocasionar a presença da fase δ em bronzes com até 5% de Sn, quando estes forem submetidos a altas velocidades de esfriamento para a obtenção dos fundidos ou usinagem. Conforme então a velocidade de resfriamento, ligas com 1,5 % de Sn (a 200 °C) que deveriam ser unicamente fase α , apresentam também a fase β , nos processos industriais, fase esta que não permite o trabalho por processos de conformação a frio. Se a fase δ não for desejada, o bronze comum deve conter menos de 7% de Sn. Além destas existem outras proporções de misturas, além das ligas cobre-alumínio (bronze de alumínio), cobre-berílio (bronze de berílio), etc.¹⁵

2.3. Técnicas empregadas para análise de ligas metálicas

Encontram-se disponíveis na literatura um número de metodologias empregando variadas técnicas analíticas para quantificação de elementos componentes de ligas metálicas. A escolha da metodologia mais adequada para uma determinada situação, leva em conta fatores distintos como exatidão e precisão necessárias, disponibilidade de equipamentos e reagentes, além da velocidade de obtenção de resultados. Considerando-se que o controle de qualidade em metalurgia requer obtenção cada vez mais veloz 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.

Entre os métodos que possibilitam o emprego do material diretamente na forma sólida os mais utilizados são a espectrometria de emissão ótica (OES) e a espectrometria de fluorescência de raios-X.⁴ Estes métodos além de exigirem materiais de referência certificados ou padrões secundários para a calibração, envolvem uma instrumentação complexa e dispendiosa, o que limita seu emprego a siderurgias de porte. Recentemente outros métodos de trabalho do material diretamente na forma sólida tem sido propostos como o “Glow Discharge”, “Spark Ablation” e o “Laser Ablation”, principalmente acoplados a espectrômetros de emissão atômica ou de massas, ou em menor escala com espectrômetros de absorção atômica. Não obstante, também estas técnicas apresentam problemas em relação à calibração, bem como na precisão das determinações, embora venham sendo utilizadas com sucesso em aplicações bastantes específicas.^{4,17}

Um olhar mais detalhado ao volume de publicações nesta área nos últimos anos revela que a técnica que tem sido melhor explorada para a quantificação da composição de ligas metálicas, é a espectrometria de absorção atômica (AAS), seguida pela espectrometria de emissão atômica,

esta última, especialmente quando acoplada a uma fonte de plasma induzido (ICP-AES), as quais vem se consolidando como poderosas ferramentas para avaliação da qualidade de matérias primas, processos e produtos finais.^{2,18} Desde sua introdução em 1960, os espectrômetros de absorção atômica vem sendo empregados em laboratórios de análises de aços e de ligas não ferrosas.¹⁹ Apesar da técnica ser considerada lenta para aplicação na etapa de controle de produção, continua tendo importância vital para caracterização do produto acabado, entre outras aplicações tolerantes a tempo.

Uma das características comuns às técnicas de absorção (em chama) e de emissão atômica, é a introdução de amostras no sistema de determinação, usualmente, feita na forma de soluções. Neste sentido, em se tratando de amostras de ligas metálicas, há a necessidade de uma etapa prévia de solubilização da amostra, a qual possibilite a obtenção de uma solução contendo os elementos presentes na liga. Em uma primeira etapa a partir de uma amostragem representativa da peça metálica, esta é fragmentada em forma de limalhas ou pós, os quais são então adequadamente pesados e submetidos a processo de dissolução.²⁰ Nessa etapa, geralmente são empregadas misturas ácidas, misturas fundentes de sais ou peróxidos, entre outros reagentes. A escolha do procedimento mais adequado para dissolução do material deve considerar a composição química e estrutura física da amostra e a técnica a ser empregada para a quantificação das espécies dissolvidas. Um fator comum aos procedimentos, é que são geralmente lentos, além de consumirem elevadas quantidades de reagentes, transformando-se em fontes de contaminação ou contrariamente, podendo conduzir a perdas do analito, além de, em muitos casos, exigirem trabalho técnico especializado.^{3, 20}

Alguns procedimentos que eliminam a clássica etapa de dissolução de amostras sólidas através de ácidos concentrados, para determinações espectrométricas, tem sido desenvolvidos. Entre estes destaca-se a eletrodissolução anódica.^{2,3}

2.4. Eletrodissolução anódica

Em determinações que utilizam procedimentos de dissolução através de misturas ácidas, a quantidade de analito necessária ao sistema de detecção é obtida através da dissolução de uma certa massa da amostra. Na eletrodissolução anódica, esta quantidade é obtida através de uma eletrólise. Assim, torna-se necessário estabelecer condições de eletrólise que permitam a liberação de uma quantidade suficiente de analito em solução.

Denomina-se eletrólise o processo de transformação química causado pela ação da corrente elétrica. O primeiro estudo quantitativo da eletrólise foi realizado por Faraday em 1834.²¹ Este estudo levou ao estabelecimento de duas importantes leis que relacionam a carga transferida na eletrólise e a massa das substâncias envolvidas no processo, conhecidas como as leis de Faraday.

A utilização da dissolução eletrolítica como procedimento de solubilização de ligas metálicas não é nova. Em 1929, Glazunov e Fritz apud Monk, J. R.²², propuseram independentemente o processo eletrográfico. Esses autores se basearam na eletrodissolução anódica de amostras sólidas condutoras sob a ação da corrente elétrica, seguida pela identificação dos íons eletrodissolvidos. O catodo podia ser qualquer material condutor. Entre o anodo (amostra metálica) e o catodo era comprimido um papel absorvente embebido em um eletrólito adequado. Durante a eletrólise, os íons eletrodissolvidos gerados migravam para o papel onde eram posteriormente analisados por reagentes colorimétricos seletivos. A eletrografia se caracterizou como uma ótima ferramenta de trabalho para coleta de dados qualitativos e para a análise de superfícies. Técnicas eletrográficas continuam sendo empregadas nos dias de hoje, em avaliações qualitativas de composição de ligas empregando agentes colorimétricos.^{23,24}

Chirnside et al.²⁵ foram os precursores na solubilização de amostras metálicas empregando corrente elétrica, com finalidades analíticas. Os autores estudaram a determinação de traços de boro em níquel. A amostra (anodo) foi eletrodissolvida e os íons níquel gerados foram simultaneamente eletrodepositados sobre catodo de mercúrio, enquanto os íons boro permaneceram dissolvidos no eletrólito permitindo a posterior determinação espectrofotométrica com curcumina. Em resumo, estes procedimentos consistem em fazer da amostra condutora um anodo e, com auxílio de um catodo inerte, juntamente com o anodo imerso em uma solução eletrolítica, aplicar uma dada corrente elétrica durante certo intervalo de tempo. Após as eletrólises, o analito eletrodissolvido é determinado empregando uma técnica espectrométrica adequada.

Barrabas et al.²⁶ empregaram o processo de eletrodissolução anódica para dissolução de ligas de cobre. Utilizando uma técnica com o mesmo princípio para a dissolução de ligas de Fe-Sn, Clauss et al.²⁷ determinaram estanho através da espectrometria de absorção atômica com atomização em chama (FAAS).

Coutinho et al.^{28,29} apresentaram trabalhos sobre a determinação de alumínio solúvel em aços acalmados empregando procedimento de eletrodissolução anódica da amostra. Os autores enfatizaram a relevância do desenvolvimento de metodologias para a determinação da fração solúvel de alumínio e a rapidez com que o procedimento de eletrodissolução anódica pode ser realizado, sendo este último fator importante para acerto de composição na panela. Assim, com o procedimento de eletrodissolução, é possível diferenciar o teor solúvel e o teor total de um elemento em uma liga metálica. Em outros trabalhos, o procedimento de eletrodissolução foi empregado para determinação de alumínio em ferro de alta pureza³⁰ e em aço.³¹ Em artigo mais abrangente, Ohls e Koch³² determinaram alumínio, silício, manganês, cromo, níquel e cobalto em aços de baixa liga utilizando procedimento eletrolítico. Os íons eletrodissolvidos em solução de ácido clorídrico foram posteriormente determinados por ICP-AES. Contudo, os

procedimentos de dissolução do material com auxílio de eletrólises tomaram impulso a partir dos estudos de Bergamin et al.⁷ os quais propuseram o acoplamento das células eletrolíticas à dinâmica dos sistemas de análise por injeção em fluxo (FIA).

2.5. Análise por injeção em fluxo (FIA)

Os sistemas FIA destacam-se entre os modernos processos analíticos disponíveis pela sua versatilidade e custos relativamente baixos de implantação e manutenção para a automação de procedimentos. O processo foi proposto por Ruzicka e Hansen³³ em 1975 e pode ser interpretado como uma decorrência da evolução da compreensão da dinâmica de fluidos em tubos abertos. Recentemente (1992), FIA foi definido 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”.³⁴

Complementando as definições acima, pode-se dizer que os sistemas FIA são capazes de gerenciar não apenas soluções não equilibradas, amostras ou reagentes, mas também a detecção, etapas de separação, dispersão, tempos de residência da amostras, fluxos etc. Vários componentes dos analisadores em fluxo tais como amostradores, filtros, reatores, pontos de adição de reagentes, colunas de troca-iônica, detetores ópticos, eletroquímicos, gravimétricos, além dos pontos de atuação da bomba peristáltica, podem ser deslocados de sua posição original até outra pré-selecionada do percurso analítico mediante comutação. Estas opções de automação proporcionam a utilização de diversas metodologias analíticas, as quais estão em número cada vez maior na literatura.³⁵

Diferentes tempos de residência da amostra nos sistemas FIA podem ser obtidos com a localização variável do reator. O procedimento permite que a cinética de uma reação química seja acompanhada, monitorando-se

em diferentes pontos do percurso analítico o consumo de reagentes ou a formação de produtos, a partir de injeção de uma única amostra.³⁶

Os passos que envolvem pré-tratamento da amostra em geral são rápidos quando se empregam sistemas FIA. O pré-tratamento e a análise, incluindo a conversão química, usualmente requer menos que 1 minuto.³⁷ Por outro lado, dependendo da complexidade das etapas necessárias (pré-concentrações, diluições, remoção de matriz), os diagramas podem se tornar mais complexos e não tão velozes.

Decorridos mais de 20 anos da proposta original, este processo de análise encontra-se plenamente estabelecido e caracteriza-se, de forma geral, por acentuada velocidade analítica - em geral de 60 a 300 amostras/h - excelente exatidão, precisão e facilidade para automação. Aliada a alta frequência analítica, a redução no consumo de reagentes e o uso de pouca ou nenhuma vidraria, favorecem a expansão desta técnica. Uma outra característica relevante da técnica de FIA é o fato de se tratar de sistemas fechados, importante para evitar contaminação do meio ambiente, da amostra e do analista. Este fato é de interesse quando do trabalho com amostras tóxicas ou patogênicas (de origem clínica ou industrial), no qual com uso de sistemas FIA a exposição humana as toxinas é reduzida.³⁷

Não obstante a todas as características favoráveis apresentadas pelos sistemas FIA para o controle químico de qualidade, este processo ainda não é amplamente empregado em laboratórios químicos industriais. Para discutir esta questão, é preciso diferenciar velocidade de emissão de resultados e frequência analítica. A velocidade de emissão de resultados pode ser entendida como o tempo total envolvido desde a operação de coleta da amostra até a emissão dos resultados. A velocidade analítica, tal como vem sendo caracterizada pelos textos enfocando análise por injeção em fluxo, é o máximo número de resultados analíticos que podem ser obtidos durante um determinado ciclo de operação em condições ótimas.^{3,33} Desta forma, infere-se que o parâmetro importante para aplicação de um processo analítico em controle de qualidade é a velocidade de emissão de resultados

que o caracteriza. Como sistemas de injeção em fluxo apresentam elevada velocidade, conclui-se que o fator limitante para aplicação deste processo em laboratórios químicos industriais é a velocidade de emissão de resultados.³

A implementação de procedimentos de dissolução de ligas metálicas em sistemas de injeção em fluxo pode possibilitar o estabelecimento de condições analíticas tais que a velocidade de emissão de resultados fique praticamente equivalente à velocidade analítica, contribuindo assim para ampliar o emprego de sistemas FIA em laboratórios metalúrgicos. Neste sentido, foi iniciada uma busca do acoplamento entre os processos eletrolíticos com as características dos sistemas FIA, o que está descrito no próximo item.

2.6. Eletrodissolução anódica em sistema de injeção em fluxo (AE-FIA)

Bergamin et al.⁷ foram os precursores na introdução do procedimento de eletrodissolução anódica de amostras metálicas em sistemas de injeção em fluxo (AE-FIA). Esses pesquisadores projetaram uma célula eletrolítica que se acoplava diretamente ao sistema de injeção em fluxo. No trabalho inicial foi executada a determinação espectrofotométrica de alumínio solúvel em aços acalmados pelo método da cianina ericromo R. Após simples operações de lixamento, a amostra foi anodicamente dissolvida aplicando-se um pulso de corrente elétrica contínua e constante. Os resultados foram obtidos em 90 s e a exatidão foi avaliada empregando-se materiais de referência certificados.

Posteriormente, foi estudada a determinação espectrofotométrica de molibdênio em aços inoxidáveis.⁸ Como sequência, acoplou-se o sistema de injeção em fluxo com eletrodissolução anódica a um ICP-AES e os

elementos cromo, níquel, manganês, silício e ferro, foram determinados em amostras de aços ferríticos e austeníticos.³⁸

Flock e Ohls³⁹ também realizaram estudos enfocando eletrodissolução anódica de amostras metálicas em sistemas de injeção em fluxo com emprego de um ICP-AES como técnica para detecção dos íons eletrodissolvidos. Em outro trabalho, Ohls⁴⁰ comparou resultados da determinação de cálcio em aços obtidos através de três procedimentos distintos: dissolução ácida e determinação por FAAS; análise direta da amostra sólida com excitação por faísca elétrica e detecção por ICP-AES e dissolução eletrolítica em sistemas de injeção em fluxo com ICP-AES. Neste estudo, o autor concluiu que o processo eletrolítico para a dissolução de ligas metálicas poderia ser utilizado alternativamente, aos processos de dissolução convencional ou a técnica que utiliza a excitação por faísca da amostra sólida, com adequadas precisão e exatidão.

A partir dos estudos iniciais efetuados com dissolução eletrolítica de ligas de aços, tem se estudado a aplicação do processo para materiais de outras composição, notadamente as ligas de latão. Em alguns casos, a matéria prima utilizada na produção da liga de latão é adquirida como sucata de latão e, posteriormente, fundida para obter o produto comercial. Neste caso, uma quantidade significativa de análises é requerida para o controle da qualidade do produto reciclado.⁴¹ Além dos latões, outras ligas não ferrosas, como as ligas de alumínio foram analisadas empregando-se procedimentos eletrolíticos na etapa de dissolução.

Yuan et al.⁴² inicialmente determinaram cobre em ligas de alumínio eletrodissolvidas em sistema em linha, através de FAAS. Em outro trabalho,⁴³ os autores determinaram zinco, silício, ferro, manganês, cromo, magnésio e cobre, também em ligas de alumínio e com o mesmo sistema, através de ICP-AES.

Posteriormente, Souza et al.^{3,38} introduziram algumas alterações no processo, permitindo um maior aproveitamento da corrente por uso de um desenho de célula eletrolítica de alta densidade de corrente. O arranjo

básico comum a todos estes sistemas AE-FIA envolve o uso de uma célula eletrolítica, uma fonte estabilizada de corrente, uma bomba peristáltica para propulsão dos fluidos até o detetor e um sistema de introdução de eletrólito no percurso analítico, via injetor-proporcional ou com auxílio de válvulas solenóides.

Podem ser destacadas uma série de características favoráveis do emprego de eletrólises em processos contínuos, comparativamente aos processos estacionários. Acumulação de produtos gasosos ou metálicos no interior da região compreendida entre os dois eletrodos (*gap* inter-eletródico) é indesejável. Idealmente o eletrólito deve ser bombeado constantemente para evitar acúmulo de produtos que possam causar um curto circuito entre os dois eletrodos. O movimento do eletrólito é essencial também para diminuir o efeito de aquecimento elétrico do mesmo devido à passagem de corrente e do H_2 , os quais, respectivamente, aumentam e diminuem a condutividade efetiva. Um outro fator extremamente importante para o sucesso da eletrólise é o perfeito dimensionamento da distância que deve existir no *gap* inter-eletródico. A razão na qual o metal é removido a partir do anodo é, aproximadamente, inversamente proporcional a distância existente entre os dois eletrodos.⁴⁴

Uma importante característica dos processos de AE-FIA, a exemplo do que pode ser também explorado com as técnicas de desgaste de superfícies como o "Glow Discharge", o "Spark" e o "Laser Ablation", é a possibilidade de se conhecer a composição de um ponto específico da peça, visto que os processos de eletrólises, via de regra, são pontuais, isto é, posicionando-se adequadamente a peça sobre a célula eletrolítica, é possível a dissolução em um ponto específico de sua superfície. Também neste sentido, pode ser permitido, sob condições rigorosamente controladas, o conhecimento da composição química média de uma determinada camada da liga, o que, além de fornecer informações da composição neste ponto específico pode dar uma idéia da homogeneidade da peça, tanto em sentido longitudinal à superfície, como em profundidade. Para esta última, deve ser considerado

suficiente a aplicação de eletrólises sucessivas em um mesmo ponto da peça. Este fato pode ser um atrativo quando é de interesse conhecer, por exemplo, as possibilidades de corrosão superficial de um dado material exposto a certo meio, conhecendo-se suas características (composição) de superfície (e camadas adjacentes). Isto é dificultado na grande maioria dos processos que envolvem dissoluções químicas, onde a peça (amostra), é integral ou pelo menos parcialmente destruída. Ainda levando-se em conta este aspecto, a possibilidade de dissolução puntual pode ser de interesse para aqueles materiais que não possam sofrer grande deformação ou perda de massa, materiais de ourives, etc, já que com este processo a peça é pouco afetada.

A Figura 1 apresenta uma típica câmara de eletrodissolução de alta densidade de corrente de trabalho.

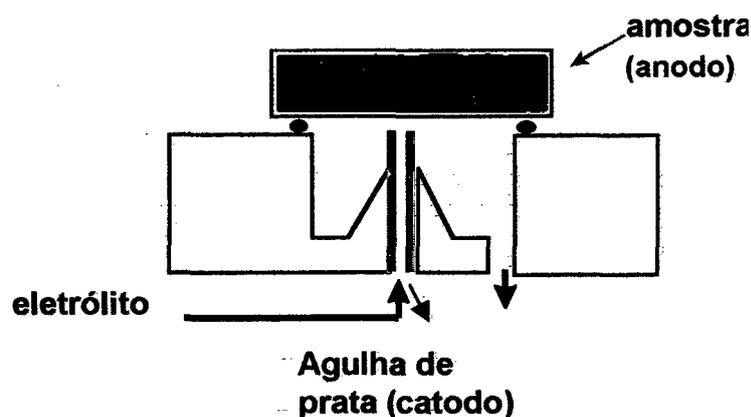
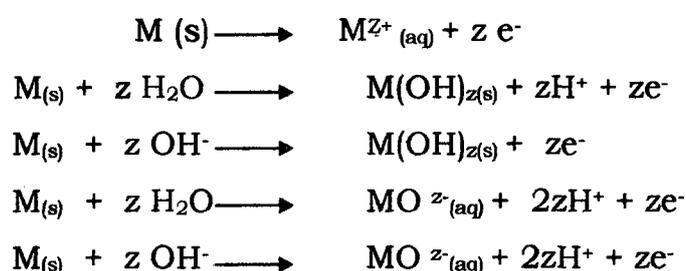


Figura 1. Célula de eletrodissolução anódica de alta densidade de corrente

A célula apresentada na Figura 1 foi primeiramente empregada por Souza et al.^{3,38} e possui algumas características interessantes que a distinguem das células empregadas nos estudos iniciais.^{7,8} O tamanho do cátodo (cerca de 500 vezes menor do que aquele empregado anteriormente), implica na obtenção de maiores densidades de corrente. Segundo dados

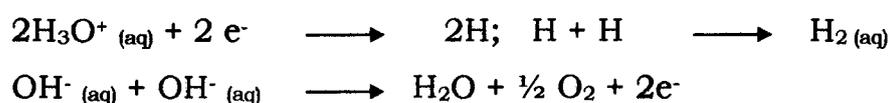
obtidos nestes trabalhos, altas densidades de corrente (maiores que 350 A cm⁻²) são necessárias para eletrodissolver aços ferríticos sem a dissolução seletiva e formação de lama anódica. Por outro lado, o rápido fluxo do eletrólito devido ao reduzido tamanho e forma do catodo, permite uma rápida e contínua renovação da superfície do anodo. Esta nova forma do catodo, também diminui o contato dos produtos da eletrólise com os eletrodos, diminuindo a possibilidade de deposição no catodo e a ocorrência de reações secundárias.

Processos anódicos envolvendo um metal em solução aquosa, sem a presença de íons complexantes podem ser representados segundo as equações apresentadas a seguir.^{45,46}



A ocorrência do processo anódico de interesse em quantidade suficiente depende da constituição da solução eletrolítica, dos constituintes das ligas metálicas, do potencial aplicado aos eletrodos e da densidade de corrente empregada para a obtenção da eletrólise.

Juntamente com o processo anódico que possibilita a dissolução do analito, outros processos anódicos ou catódicos podem ocorrer durante a realização da eletrólise. A evolução de hidrogênio no catodo e oxigênio no anodo pode ser dada como exemplos destes processos:



Além da formação de hidrogênio e oxigênio moleculares, outros processos eletroquímicos mais complexos podem ocorrer durante uma eletrólise, dependendo do potencial aplicado e dos íons presentes em solução. A formação de compostos como hidretos de Sn, além dos de As, Te e Sb, quando uma bateria chumbo-ácido é carregada, tem sido relatada.^{44,46}

As vantagens, que mais têm sido destacadas nos processos de AE-FIA são a elevada velocidade analítica, a qual, dependendo da técnica de determinação, da natureza da amostra e da complexidade do sistema de fluxos, pode-se atingir até 60 determinações/hora; o mínimo consumo de reagentes (usualmente somente o eletrólito ou, nas técnicas colorimétricas os reagentes cromóforos); processos em ambiente fechado, minimizando as possibilidades de contaminações e perdas do elemento de interesse; eliminação (ou pelo menos redução) do uso de vidrarias; possibilidade de diferenciação entre teor solúvel e total de um elemento (explorado em alguns estudos para Al); facilidade para automação, entre outras.

Outro aspecto importante nestes processos é que o preparo da amostra normalmente restringe-se a um polimento da superfície da liga metálica, o que pode ser efetuado com lixas de ferro comuns.

Uma das principais limitações para a dissolução eletrolítica direta de sólidos é que a massa total eletrodissolvida no processo não é exatamente conhecida. Uma estimativa deste massa em uma dada amostra de liga pode ser obtida a partir das leis de Faraday.

Para ligas, a massa total eletrodissolvida pode ser estimada empregando-se a equação:

$$m(g) = \frac{i \cdot t \cdot \left[\frac{A}{n} \right]_{liga}}{F} \quad (\text{Equação 1})$$

onde, m = massa total eletrodissolvida da liga, em g; i = intensidade de corrente, em A (ampere); t = tempo de eletrólise, em s; A = massa atômica,

em g; n = número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica e F = constante de Faraday (96500 C mol⁻¹).

A relação entre a massa atômica e o número de elétrons envolvidos no processo eletrolítico, que é o equivalente químico da liga (Eq_{liga}), pode ser calculada usando-se a equação apresentada por McGeough:⁴⁴

$$Eq_{liga}(g) = \sum \frac{1}{100} \left[\frac{M_n}{z_n} \cdot \%P_n \right] \quad (\text{Equação 2})$$

onde: Eq_{liga} = equivalente químico da liga metálica (g); M_n = concentração (% m/m) de cada elemento n da liga; z_n = número de oxidação de cada elemento n da liga; $\%P$ = porcentagem de cada elemento n da liga.

Entretanto, este procedimento apresenta limitações. Para realizar o cálculo teórico é necessário conhecer a eficiência de corrente, os estados de oxidação dos íons eletrodissolvidos, a quantidade da dissolução química provocada pelo eletrólito ácido e a magnitude da redeposição catódica. Os cálculos teóricos baseiam-se em uma eficiência de corrente de 100 %. Como o valor experimental da massa do metal eletrodissolvido é uma função da carga envolvida no processo, se parte da corrente elétrica for consumida em reações secundárias, a eficiência de dissolução será diminuída e a massa teórica não corresponderá a obtida experimentalmente.

Entre os principais fatores que afetam a eficiência de corrente podem-se destacar a possibilidade de passivação superficial, a evolução de gases e a presença de inclusões na superfície anódica como carbetos, óxidos, etc. Este último efeito foi estudado por Ohls e Koch,³¹ que concluíram que a aplicação deste método só é adequada para amostra com teor de carbono inferior a 0,3 %. Além disso, dependendo das condições de eletrólise, um metal pode ser eletrodissolvido em diferentes estados de oxidação (como

pode ocorrer com Cr, Ni e Cu, por exemplo), não permitindo um cálculo exato da massa total eletrodissolvida. Contudo, empregando células de alta densidade de corrente e condições rigorosamente controladas, como composição de eletrólito em função da composição da liga, entre outras, é possível a obtenção de uma eficiência de dissolução próxima a 100 %.

Para o emprego da AE como metodologia analítica, o problema do não exato conhecimento da massa dissolvida pode ser contornado efetuando-se a calibração do sistema de detecção através de curvas analíticas obtidas aplicando-se as mesmas condições de AE a um grupo de materiais de referência com concentração distinta e conhecida nos elementos de interesse. Por outro lado, este procedimento só conduz a determinações exatas quando as amostras apresentarem constituição semelhante aos materiais empregados para a calibração.⁷

Este fato foi apontado por Barrabas e Lea,²⁶ os quais observaram que curvas analíticas obtidas pela dissolução eletrolítica de aços de alta liga, conduziam a resultados errôneos em determinações de elementos em amostras de aços baixa-liga e vice-versa. Contudo, foi observado que a exatidão era obtida em determinações de Al e Ca em aços baixa-liga, calibrando-se o espectrômetro com materiais compostos basicamente por ferro com baixo teor de carbono. O método de curvas analíticas, desde que seja respeitada a condição de semelhança entre amostra e material de referência, é até então, o procedimento mais empregado na literatura em determinações analíticas quando a AE for empregada na etapa de dissolução. Neste sentido, uma dificuldade é a de obtenção de materiais de referência distintos para cada grupo de amostras em particular.

Alguns estudos vem procurando formas para superar o problema da calibração para o emprego da AE em determinações analíticas. Neste sentido, Souza et al.^{2,38} propuseram um processo alternativo de calibração, o qual, a partir da determinação de todos os elementos contidos na amostra, uma equação desenvolvida permitiu a quantificação da massa eletrodissolvida de cada um dos seus constituintes. Uma imposição,

contudo, para a aplicação deste procedimento de calibração é que esta só é aplicável com técnica de determinação multielementar. Neste trabalho,³⁸ os autores determinaram Fe, Cr, Ni, Mn e Si por ICP-AES, o que representa 98 % (m/m) dos constituintes de aços inoxidáveis.

Outra característica importante referente aos sistemas que empregam AE-FIA que deve ser considerada é o nível de automação permitido aos processos. Na maioria dos sistemas até então descritos, a introdução de soluções (eletrólito e outras) no percurso analítico era feita com auxílio de injetores-proporcionais de comutação manual, o que reduz as possibilidades de automação. Uma alternativa explorada com sucesso por Giacomozzi et al.⁴⁸ para o direcionamento dos fluxos, foi o emprego de válvulas solenóides de três vias. Nesse estudo, com um conjunto de quatro válvulas solenóides os autores introduziam ar e soluções do eletrólito à célula eletrolítica, além de efetuarem refluxo do material eletrodissolvido para uma reservatório de mistura, o qual ficava disponível para direcionamento ao sistema nebulizador do espectrômetro, quando desejado. Por outro lado, somente a partir do trabalho dos autores em questão, foi possível a elaboração de uma fonte de corrente completamente controlada através de um microcomputador. O uso de um componente controlador de corrente (LM 317), permitiu a partir de um circuito simples e de um programa escrito em linguagem Pascal, a seleção prévia do nível de corrente a ser aplicado ao sistema, bem como do tempo de aplicação, em um sistema automático. Com o acoplamento do sistema ao nebulizador de um FAAS, os autores determinaram Cu e Zn em amostras de latões e Al em ligas de Al. A calibração do espectrômetro era feita através de curvas analíticas obtidas com soluções analíticas, admitindo-se então uma eficiência de corrente de cerca de 100 % nos processos de eletrodissolução.

2.7. Automação

A automação de procedimentos de laboratório conhecidos pode contribuir com vantagens para aqueles que utilizam-se de tais metodologias. Um sistema com processamento eletrônico pode realizar várias tarefas, como movimentar bombas peristálticas ou de seringa, acionar válvulas solenóides, acionar diferentes componentes eletrônicos, realizar leituras de absorvância ou potencial, entre outras. A possibilidade de utilizar um microcomputador aumenta o grau de automação, tendo em vista que um programa pode tornar um sistema auto-suficiente, inclusive tomando várias decisões que, normalmente, seriam tarefas rotineiras do analista.⁴⁹

Um sistema relativamente simples, o qual tem apresentado resultados bastante satisfatórios, consiste do emprego da interface paralela de comunicação entre o computador e o sistema de impressão de dados (impressora). A saída de impressão é comum em todos os microcomputadores, podendo ser facilmente utilizada como entrada de dados, comunicando-se por exemplo, com um detetor óptico; ou como saída de dados, permitindo o acionamento de dispositivos como válvulas solenóides, motores de passo, bombas ou outros componentes.^{48,50,51}

Nos sistemas que empregam comunicação de dados através da placa paralela, a conexão física da placa com o periférico é normalmente efetuada utilizando-se um conector Centronics do tipo DB-25. A função de cada pino deste conector na placa paralela varia de acordo com o fabricante, sendo necessário o acompanhamento com o respectivo manual.

A placa paralela quando empregada como dispositivo de saída de dados, necessita, geralmente de um “drive” de potência, uma vez que a placa só é capaz de utilizar correntes da ordem de 10 mA, insuficientes para acionamento da maioria dos dispositivos. Em termos básicos, o “drive” de potência é um transistor operando como chave aberto-fechado que possibilita um consumo de maior corrente (Figura 2a). O resistor R1 é

utilizado para garantir a integridade do transistor, cuja corrente máxima de base é de 2 mA.^{52,53} O diodo D1 é necessário se a carga R_L for do tipo indutiva (motor de passo, válvula solenóide, relé, etc). O circuito representado na Figura 2a, pode suportar até 100 mA de corrente. Um circuito mais compacto e que possui em seu interior 7 “drives” semelhantes ao apresentado, é o circuito integrado ULN 2004, representado na Figura 2b.⁵⁴

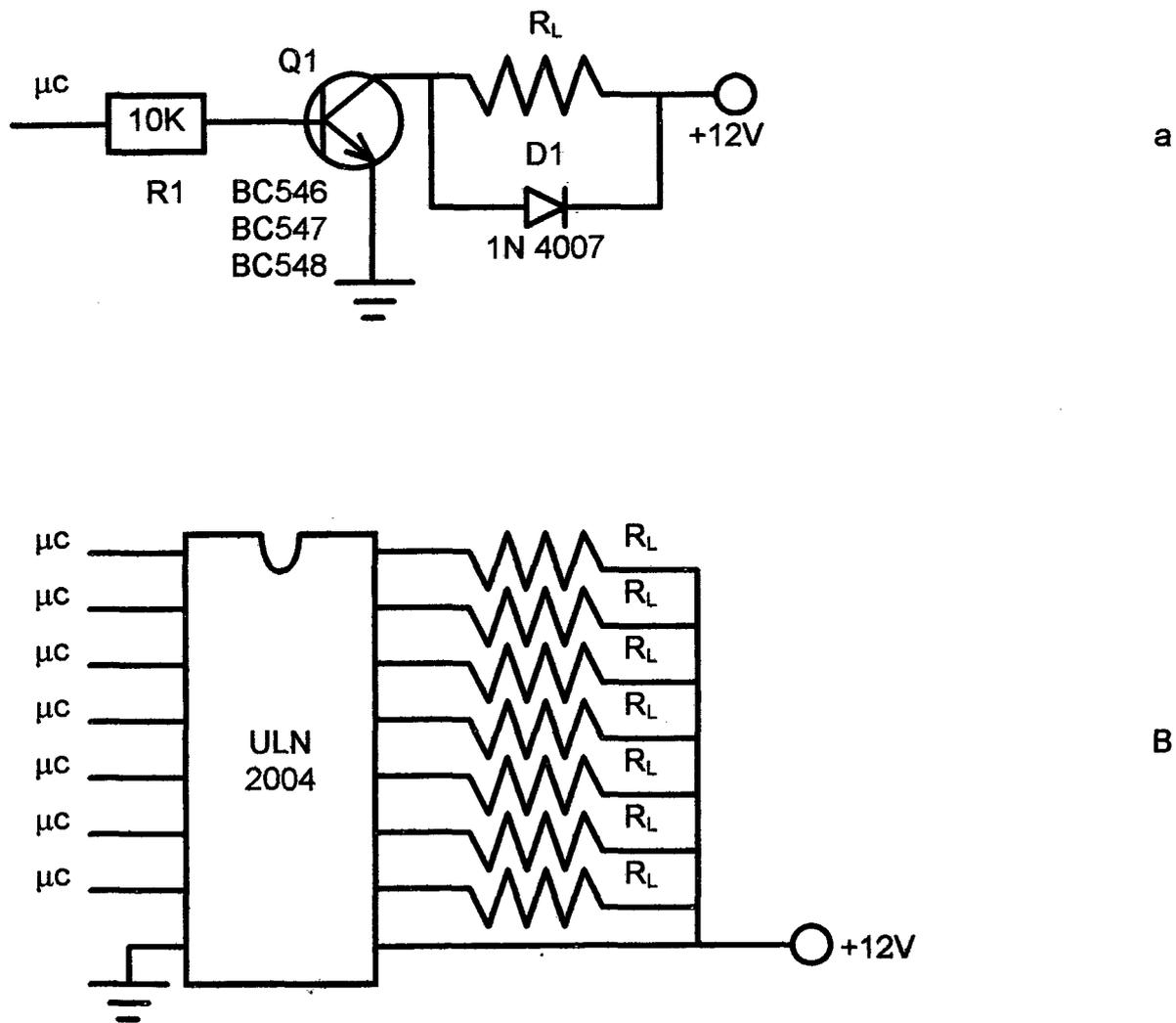


Figura 2 - Circuito eletrônico do “drive” de potência para utilização em conjunto com placa paralela. “Drive” comum (a) e circuito integrado ULN 2004 (b). Os símbolos μC representam as saídas da placa paralela do microcomputador.

O acionamento de qualquer um destes circuitos, e conseqüentemente da carga, é obtido fazendo-se uma equivalência direta entre os bits de 0 a 7 da placa paralela e os dígitos de ordem 1 a 8 de um valor numérico de saída (em binário). Este valor numérico deve conter o dígito 1 (um) correspondendo aos bits da placa, cujos pinos no conector DB-25 serão alimentados com + 5V (nível lógico alto) e o dígito 0 (zero), correspondendo aos bits cujos pinos não serão alimentados (nível lógico baixo).

Através do exposto, é possível visualizar que, empregando-se uma placa paralela (saída de impressora) conectada via um DB-25 e um ULN 2004, é possível que o microcomputador efetue acionamento de até 7 dispositivos diferentes. Contudo, esta comunicação só é viável empregando-se um programa específico, o qual, a cada instante desejado aplica níveis baixo ou alto em cada saída, por tempos especificados, de modo a induzir o acionamento de cada periférico, conforme desejado. Existem várias linguagens de programação de alto nível (linguagem que o programador interpreta facilmente), dentre as quais pode-se citar: Pascal, Basic, Fortran, C, etc. ⁵⁵

2.8. Espectrometria de absorção atômica (AAS)

2.8.1. Técnica de Chama (FAAS)

Para atomizar uma amostra na chama, o material é usualmente introduzido nesta na forma de um líquido ou de uma solução através de um nebulizador pneumático. Na chama, as gotículas do aerossol são inicialmente secas, seguidas da vaporização ou decomposição térmica das partículas sólidas formando moléculas gasosas, as quais são finalmente dissociadas em átomos livres. Todos esses processos são

dependentes da temperatura e do poder redutor da chama e devem ocorrer em poucos milissegundos (usualmente 5 a 10 ms), que é o tempo gasto na passagem da amostra pela chama. Além disso, produtos de combustão da chama e produtos da decomposição da amostra estão também presentes, freqüentemente em um largo excesso, podendo contribuir para o equilíbrio das reações, caracterizando-se nas conhecidas interferências químicas em FAAS. Empregando o nebulizador para pulverizar a amostra na chama, um sinal estacionário independente de tempo é obtido, cuja altura é proporcional à concentração do analito e o qual persiste enquanto a solução da amostra estiver sendo aspirada para a chama.⁵⁶

2.8.2. Técnica de Forno de Grafite (ETAAS)

A técnica de espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite (ETAAS), tem sido empregada na determinação de elementos microconstituintes de ligas metálicas graças a sua alta sensibilidade e relativa independência de interferências. Em fornos de grafite do tipo *Massmann*, a amostra é dispensada em um pequeno tubo de grafite o qual é aquecido eletricamente. Por aplicação de diferentes passos de temperatura, os processos de secagem, pré-tratamento térmico da matriz e dissociação em átomos livre (atomização), podem ser separados. Durante os estágios de secagem e pré-tratamento térmico, um fluxo de gás inerte passa através do tubo para remover o solvente e vapores de matriz (processo chamado de purga). Uma diferença em relação à técnica de chama, é que os componentes da matriz são removidos anteriormente à etapa de atomização, além de que a atomização ocorre em uma atmosfera de gás inerte.⁵⁶

Durante a etapa de atomização, a vazão do gás deve ser parado (“gás stop”) ou reduzido a um valor mínimo (“mini flow”), de forma que os átomos livres produzidos permaneçam na altura de observação do feixe de radiação o máximo tempo possível. Com a parada do gás em um tubo de 28 mm de

comprimento, o tempo de residência é da ordem de diversas dezenas de segundos, o qual é cerca de 100 vezes maior do que ocorre na chama. Consequentemente, um número bem maior de átomos estão no feixe de radiação, permitindo o uso de diminutos volumes de amostra, ou a detecção absoluta de quantidades traço. Na técnica de forno de grafite, alíquotas discretas de amostra são dispensadas no interior do tubo de grafite. Deste modo, para amostras com concentrações baixas, o emprego de volumes maiores conduz a aumento de sinal, enquanto que para amostras com altas concentrações, somente volumes pequenos são necessários.

Já que o nebulizador pneumático não é empregado, propriedades físicas da amostra como tensão superficial e viscosidade, em contraste com FAAS, tem menor influência sobre a sensibilidade da determinação. As amostras são introduzidas no interior do tubo com auxílio de uma micro-pipeta ou equipamento similar, ou nos equipamentos mais modernos através de um amostrador automático. Além disso, como as amostras não necessitam serem nebulizadas, não há a necessidade de produção de aerossóis e não ocorrem perdas na câmara de nebulização, possibilitando assim, um incremento de cerca de 10 vezes na eficiência de atomização, comparada a FAAS. Finalmente, as determinações no forno não são limitadas a amostras no estado líquido, podendo amostras de sólidos ou de suspensões serem igualmente dispensadas no tubo. A sensibilidade e limites de detecção são de 100 a 1000 vezes melhores que a chama para a maioria dos metais. Isso permite a determinação de elementos em matrizes em níveis abaixo de $\mu\text{g L}^{-1}$ sem a necessidade de etapas de pré-concentração. O tamanho da amostra necessário é muito pequeno, tipicamente entre 5 a 50 μL .

O uso da técnica de forno de grafite ganhou impulso desde a introdução do conceito STPF, o qual envolve o emprego simultâneo de um grupo de características instrumentais individuais mutualmente dependentes uma das outras, instituídas com o objetivo de reduzir as interferências a um mínimo possível. O conceito foi primeiramente proposto

por Slavin e Manning⁵⁷ e inclui as seguintes condições: (a) máxima potência de aquecimento (b) atomização a partir de plataforma de L'vov em um tubo de grafite recoberto piroliticamente; (c) diferença máxima de 1000 °C ou menos entre as temperaturas de pré-tratamento térmico (pirólise) e de atomização; (d) uso de modificadores químicos; (e) parada do gás na etapa de atomização; (f) uso de sinal em área de pico.⁵⁶

O emprego conjunto de todos esses parâmetros possibilita o aproveitamento integral das vantagens do conceito STPF, ou seja determinações livres de interferências, desde que um corretor de fundo eficiente seja utilizado.

Nas determinações efetuadas com atomização em chama, a dessolvatação da amostras, dissociação da matriz e geração de átomos do analito no estado fundamental ocorrem quase que instantaneamente. Nas determinações em forno de grafite, os mesmos processos ocorrem seqüencialmente durante os estágios de secagem, pirólise, e atomização. Desta forma, as determinações efetuadas no forno de grafite envolvem um período maior de tempo e uma cuidadosa seleção das temperaturas de cada passo, para assegurar que cada um dos processos foi efetivamente alcançado com sucesso. O propósito de todo programa de pré-tratamento no forno é o de decompor e/ou remover todos os materiais concomitantes da matriz o tanto quanto possível tal que a atomização do analito possa ser obtida sem interferências. Para esse propósito, é interessante a conversão do analito em uma forma menos volátil ou da matriz em uma forma mais volátil através de procedimentos para modificação. O processo de modificação foi proposto como uma técnica para melhorar a separação entre analito e componentes da matriz, tornando a matriz mais volátil ou estabilizando o analito. Os elementos empregados no processo para modificação são chamados modificadores químicos.

No processo de modificação, um reagente (sais de Mg e Pd, por exemplo) é adicionado à amostra em concentração relativamente alta transformando o analito em um composto bem definido com propriedades

conhecidas.⁵⁸⁻⁶¹ Mais recentemente, outras formas de emprego de modificador químico tem sido propostas, como por exemplo aquelas nas quais elementos do grupo da platina ou elementos formadores de carbetos são pré-depositados no interior do forno ou sobre uma plataforma de L'vov. Desta forma, o modificador já fica depositado no tubo, evitando a necessidade de mistura com a amostra e permitindo, normalmente um número de atomizações com esta mesma camada.⁶²⁻⁶⁷

Um outro fator importante nas determinações em forno de grafite é a vazão do gás de purga, a qual deve ser precisamente controlada. O gás é empregado com a finalidade de remover todo material volatilizado a partir do tubo, além de protegê-lo de recondensações oriundas das partes mais frias do forno. Durante a atomização, em contraste com o estágio de pirólise, os átomos do analito devem ser mantidos no feixe de radiação o maior tempo possível produzindo altos valores de absorvância. Desde modo, a vazão do gás de purga é usualmente estacionada durante o passo de atomização (conforme o conceito STPF). Por outro lado, o fato de manter a vazão do gás nesta etapa de atomização provoca um efeito de resfriamento afetando o equilíbrio térmico desejado durante a atomização e favorecendo o aparecimento de interferências. Em situações especiais, a vazão do gás pode ser mantida na atomização, quando a redução na sensibilidade para o analito for desejada. Desse modo, para determinações de altas concentrações de um elemento, a sensibilidade e faixa de trabalho podem ser ajustadas de acordo com requerimentos específicos através do uso de adequada taxa de fluxo do gás de purga.⁵⁶

Um aspecto importante em relação as determinações efetuadas no forno de grafite é que a sensibilidade da determinação pode ser avaliada em relação a massa característica (m_0) obtida. A m_0 é a massa do analito que produz um sinal de absorção de 1%, ou uma absorvância de 0,0044 unidades.

Para o cálculo das massas características obtidas, pode ser empregada a equação:⁵⁶

$$m_o = \frac{v (\mu\text{L}) \cdot C (\mu\text{g L}^{-1}) \cdot 0,0044}{S - B} \quad (\text{equação 3})$$

onde v = volume de amostra pipetado no forno; C , é a concentração do analito; S = sinal medido (absorvância integrada/s); B = valor do branco do eletrólito e 0,0044, representa uma absorção de 1%.

2.8.3. Faixa recomendável de trabalho em AAS

Um dos problemas que tem sido relacionados com a técnica de AAS diz respeito à relativa estreita faixa na qual o sinal de absorvância e a concentração do elemento em estudo, estão linearmente relacionadas.⁶⁸⁻⁷⁰ Nos processos convencionais em que a técnica é empregada, esse fato não chega a atingir proporções, uma vez que a partir de diluições adequadas (com ajuste de matriz ou não), pode-se adequar a concentração do analito na amostra dentro da faixa estabelecida para calibração do espectrômetro. Não obstante, os processos convencionais de diluição, podem degradar a precisão e exatidão das determinações, elevar a probabilidade de erros devido a contaminações, além de, invariavelmente, contribuírem para elevar o tempo dispendido na análise. Alternativamente, empregando-se o conceito e técnicas de FIA, é possível a obtenção de diluições em linha, de diferentes formas e em diferentes propostas. Esses processos incluem desde o emprego controlado da dispersão do volume injetado de amostra no percurso analítico,⁷¹ emprego dos conceitos de "splitting zones"⁷², gradientes de diluição e técnica de reamostragem⁷³ ou o uso de câmaras de diluição.⁷⁴

⁷⁸ Contudo, estes métodos exigem usualmente sistemas FIA mais complexos, geralmente com introdução de uma ou mais câmaras de diluição para obtenção de maiores diluições, sendo mais facilmente acoplados a sistemas de introdução de soluções via nebulizadores, como ocorre em absorção atômica em chama (FAAS), e em espectrometria de emissão óptica ou de massas, com fontes de plasma induzido (ICP-AES e ICP-MS). Nesse sentido, o emprego da própria câmara do nebulizador de um ICP-MS como elemento diluidor acoplado a sistema de injeção em fluxo foi proposto.⁷⁹

Em ETAAS, a concentração do analito pode ser ajustada à faixa linear de trabalho por manipulação da amostra ou dos parâmetros instrumentais. A diluição automática é um dos métodos mais convenientes para ajuste da concentração da amostra à faixa de trabalho. Não obstante, a extensão na qual a amostra pode ser diluída tem seus limites, e o uso de diluições múltiplas conduz a aumento no tempo gasto na análise.⁸⁰

O uso de modelos matemáticos específicos para linearização de curvas analíticas acima da faixa até onde há correspondência linear entre concentração do analito e absorvância, é uma outra forma de expandir a faixa de trabalho em ETAAS.^{68,80,81} Por outro lado, o desenvolvimento e a utilização de tais modelos matemáticos pode se tornar trabalhoso, além de elevar o tempo gasto na análise e, em muitos casos, conduzir a degradação na precisão. Estas técnicas exigem modificações no instrumental, ou pelo menos na forma de aquisição de dados (programa). Além disso, raramente possibilitam extensão de mais de 2 a 3 vezes na faixa linear de trabalho.⁷⁰

A despeito de todos estes processos descritos, o emprego de linhas de absorção secundárias, menos sensíveis, proposto por Parsons et al. em 1973,⁸² continua sendo uma das escolhas mais freqüentes para reduzir a sensibilidade na determinação principalmente com a técnica de chama. Por outro lado, em ETAAS, linhas alternativas não tem sido muito exploradas, principalmente porque o maior atrativo da técnica é justamente a elevada sensibilidade. Não obstante, em algumas situações pode ser uma

importante alternativa. Este fato é especialmente verdadeiro em se tratando de determinações a partir de pesagens diretas no forno de grafite,⁸³⁻⁸⁷ ou quando se emprega a técnica de introdução de suspensões (“slurry”).^{88,89}

Tem sido apontado que linhas não ressonantes produzem resultados menos precisos quando comparado ao uso de linhas ressonantes, principalmente por sua baixa sensibilidade e forte dependência da temperatura. Contudo, de acordo com Belarra et al.⁷⁰ essas afirmações comumente aceitas e corretas em certas condições, não necessitam ser universalmente válidas. Em estudo empregando soluções analíticas, os autores estudaram 6 linhas de absorção para Sn (três linhas ressonantes e três não ressonantes), comparando a atomização na parede do tubo e em plataforma (ambas sem modificador químico). Neste estudo, os autores observaram que o uso de quaisquer dessas linhas não causou perdas apreciáveis na precisão, constituindo-se em alternativa válida à determinação convencional que emprega diluição, para o trabalho com concentrações elevadas. De acordo com os estudos de Fazakas⁹⁰ para alguns elementos como Pd, Ir ou Sn, sob certas condições, linhas não ressonantes podem exibir sensibilidades comparáveis às de linhas ressonantes. Além disso, os limites de detecção (LD) obtidos para as linhas não ressonantes, frequentemente são melhores que para as ressonantes para estes metais. O uso, por exemplo, da linha de 340,5 nm, não ressonante, para Pd em substituição à linha ressonante usual em 244,8 nm, minimiza a absorção de fundo, com pequena perda em sensibilidade, mas com melhora no LD.

Outra alternativa explorada com o propósito de redução da sensibilidade em ETAAS, é a de manter o fluxo de argônio no interior do forno de grafite, durante a etapa de atomização.^{86,91} Com este fluxo de gás, o tempo de residência dos átomos no forno é reduzido, reduzindo assim a sensibilidade. Por outro lado, a introdução de um fluxo de gás na etapa de atomização, não está em acordo com o conceito STPF, causa um distúrbio no balanço térmico estabelecido no interior do tubo, produzindo um

profundo impacto sobre interferências.^{86,89} Alguns autores preferem empregar linhas secundárias, com parada do fluxo de argônio na etapa de atomização, para reduzir a sensibilidade em ETAAS, enquanto outros acreditam que pode ser utilizada uma ou outra alternativa (linhas menos sensíveis ou manter fluxo do gás na atomização), com desempenho comparável.^{70,91}

2.8.4. Determinação de metais em ligas por ETAAS

A técnica de ETAAS empregando fornos de grafite propicia um dos meios mais convenientes para determinações de elementos-traço em ligas metálicas. O atual estado de automação da técnica possibilita, utilizando amostradores automáticos, determinações em um grande número de amostras com um mínimo de supervisão, além de propiciar excelentes precisões. Os métodos usuais empregados para determinações de metais em ligas devem envolver, a princípio, ou uma aproximação direta por ajustes de matriz aplicado às soluções analíticas usadas para calibração, em relação à amostra, ou o emprego da técnica de adições de padrão. Alternativamente, um método indireto no qual o analito é separado da matriz, por exemplo por uma técnica de extração, pode ser usado.^{19, 92}

Com ajustes com padrões sintéticos, uma calibração separada deve ser feita para cada tipo de liga. Dependendo da complexidade da composição da liga, isto pode consumir tempo, além implicar em um conhecimento mais completo da composição da liga metálica. O preparo de padrões sintéticos complexos está sempre sujeito a erros, podendo também introduzir contaminações. Além disso, diferentes componentes da matriz podem necessitar de procedimentos de dissolução individuais, visto que nem todos os elementos são dissolvidos pelas mesmas misturas ácidas. Neste sentido, esta técnica se apropria mais a ligas de composição mais simples como é o caso dos aços de baixa liga.⁹²

Com o método de adições de padrão o problema de ajuste de matriz é contornado, mas a faixa linear da calibração fica restringida. Isto pode ser problemático para amostras que contenham elevadas concentrações do analito, próximas ao final da faixa linear. Por outro lado, estes métodos são considerados trabalhosos e consomem bastante tempo.⁹²

Os processos que envolvem extração, também, de um modo geral, apresentam restrições. A princípio, são geralmente tediosos, exigindo intenso trabalho e tempo do operador, já que uma série de etapas estão envolvidas no processo, o que acentua as possibilidades de contaminação. Perdas do analito podem também ocorrer em cada passo, havendo necessidade de se monitorar a recuperação. Deve-se também levar em conta, as baixas precisões que tem sido relacionadas com a introdução de solventes orgânicos no forno, especialmente com o uso de amostradores automáticos.^{19,92}

A amostragem direta de sólidos (SS-ETAAS) é outro método alternativo para análises de elementos traço por ETAAS. Esta técnica tem a vantagem de maior velocidade, e eliminação dos problemas de dissolução da amostra, além de diminuir os riscos de contaminação. Por outro lado, ela também apresenta sérias limitações. Um problema a ser considerado é a pesagem com repetibilidade de pequenas quantidades de amostras, o que se agrava com amostra de tamanho de partícula não uniforme.^{83,92} Em um trabalho de revisão sobre a técnica,⁸⁶ os autores apontaram uma série de dificuldades do emprego de SS-ETAAS com relação a introdução da amostra, dificuldade de calibração, além de possíveis interferências da matriz. Sistemas especiais de introdução de amostras, potente sistema de correção de fundo, emprego de plataforma e modificadores químicos apropriados, tem sido associados ao método. Além disso, a precisão do método não é muito boa, principalmente por problemas de falta de homogeneidade da amostra e dificuldade de pesagem com repetibilidade de baixas massas, de tal sorte que valores de 10 % ou maiores para o RSD, tem sido considerados normais. A adição de modificadores químicos às

amostras sólidas pode ser dificultada por problemas de contato entre o modificador e a amostra.⁸⁵ Um outro fator importante está relacionado a dificuldade na calibração. Se a matriz puder ser eliminada seletivamente durante a etapa de pirólise, as possibilidades de interferência na atomização são reduzidas, possibilitando a calibração com soluções analíticas aquosas.^{84,86} Apesar dessas dificuldades, para algumas aplicações podem ser feitas determinações fáceis e rápidas, especialmente quando não são necessárias elevadas precisões.⁸⁴

CAPÍTULO III

Experimental

Experimental

3.1. Instrumentação

Todos os estudos foram obtidos empregando os seguintes materiais e equipamentos:

- 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 (66 MHz).

- espectrômetro de absorção atômica Hitachi modelo Z-8230 equipado com corretor de fundo Zeeman Longitudinal e com chama como atomizador.

- espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer modelo AAnalyst 100 com corretor de fundo com lâmpada de arco de deutério, equipado com forno de grafite HGA 800 e amostrador automático AS-72.

- lâmpadas monoelementares de catodo oco para diversos elementos: Cu, Zn, Pb, Sn e Ni da Perkin Elmer, e de Fe da Hitachi.

- fonte estabilizada de corrente contínua capaz de fornecer até cerca de 500 mA, projetada e desenvolvida no laboratório de Instrumentação em Química Analítica da UFSC.

- a célula de eletrodissolução foi usinada em acrílico, conforme descrito anteriormente;^{2,3,48} a fixação desta célula foi obtida sobre uma base em madeira. Um sistema de alavanca dotado de um pino metálico móvel é o responsável pelo aprisionamento da amostra sobre a câmara, além de propiciar o contato elétrico da fonte de corrente com a amostra.

- nos experimentos com câmara de homogeneização e diluição, foi empregada uma seringa de polietileno com capacidade de 10 mL.

- lixas de ferro para regularização da superfície da amostra (200 a 300 mesh).

As determinações por espectrometria de emissão óptica (OES) foram obtidas em espectrômetro Jarrel Ash, série A-300 equipado com arco elétrico de corrente contínua de baixa voltagem. As condições operacionais foram: tensão = 220 V; corrente = 2 A; distância entre os eletrodos = 1,5 mm; fenda espectral = 0,05 mm; tempo de exposição = 1 min e determinação por método de amostra de comparação.

3.2. Reagentes e soluções

Em todos os experimentos foram empregados reagentes de grau analítico ou de alta pureza e água destilada e deionizada (Sistema Milli-Q).

A solução de HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada por diluição adequada de reagente Merck em água deionizada.

- solução estoque de chumbo 1000 mg L^{-1} : preparada a partir de diluição adequada de ampola Titrisol Merck em HNO_3 1% v/v.

- solução estoque de cobre 1000 mg L^{-1} : preparada por dissolução de cobre em pó Aldrich (99,999% de pureza), em HNO_3 concentrado, de modo a conduzir a uma acidez final de 1% v/v.

- solução estoque de zinco 1000 mg L^{-1} : solução Aldrich, em HCl 1% m/v.

- solução estoque de estanho: 985 mg L^{-1} , reagente Riedel, em HCl 8% v/v.

- solução estoque de níquel 1000 mg L^{-1} : preparada a partir de ampola Titrisol Merck, de acordo com recomendações do fabricante;

- solução estoque de ferro 1000 mg L^{-1} : preparada por dissolução de ferro metálico em forma de pó (99,5 % de pureza) em ácido nítrico de modo a obter uma acidez final de 6 % v/v.

- uma mistura de nitrato de paládio e nitrato de magnésio foi empregada nos estudos envolvendo modificador químico. Esta solução foi preparada por diluição de alíquotas apropriadas de solução de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (ambos Merck) em água deionizada, de modo a obter-se $15 \text{ } \mu\text{g}$ de Pd + $10 \text{ } \mu\text{g}$ de Mg em $5 \text{ } \mu\text{L}$.

Para comparação de dados com os obtidos com o método proposto (AE-FIA) foram determinados Pb (FAAS), Sn e Ni (ETAAS) em ligas de latão, pelo método convencional com dissolução química da ligas (CD-FAAS e CD-ETAAS). Para este estudo, replicatas de cerca de 0,5 g de limalhas das ligas, foram dissolvidas com 5 mL de HNO_3 concentrado, completando-se para balão volumétrico de 100 mL com água deionizada. As soluções para a curva analítica de chumbo foram preparadas a partir de solução estoque (1000 mg L^{-1}) em HNO_3 1% (Merck). Todas as soluções continham 200 mg L^{-1} de cobre e 50 mg L^{-1} de zinco, como forma de ajuste de matriz. As soluções para curva analítica de estanho e níquel foram preparadas de modo semelhante.

3.3. Fonte de corrente estabilizada de ajuste microcontrolado

A fonte de corrente microcontrolada projetada para este estudo, tem uma capacidade de fornecer até 16 níveis de corrente estabilizada (de zero até cerca de 500 mA). O diagrama completo da fonte está apresentado na figura 3, e pode ser dividido em quatro partes. A primeira parte corresponde a um conversor digital/analógico (DA), a segunda é um drive de corrente, a

terceira é um regulador de corrente e finalmente a última que corresponde a uma fonte estabilizada de tensão (capaz de fornecer + 12 V), para alimentação de todo o circuito.

O desenvolvimento do conversor DA baseou-se na conhecida configuração “rede R-2R” dotada de amplificador operacional (IC1).^{93,94} A rede R-2R é constituída pelos resistores R1 a R14 e pelo amplificador operacional IC1. Neste tipo de conversor, a tensão que aparece na saída depende dos níveis lógicos combinados das entradas 1,2,3 e 4 do IC2. Assim, para quatro saídas, tem-se 2 elevado à quarta potência de tensões diferentes na faixa que vai de 0 até a tensão de alimentação. Especificamente neste caso, tem-se a possibilidade de obter até 16 diferentes níveis de tensões no pino 8 de IC1 quando os níveis lógicos da porta paralela variarem de 0000 à 1111.

A fonte de corrente foi acoplada ao microcomputador através de sua saída RS 232 para impressora. Este acoplamento além da simplicidade, emprega apenas quatro dos oito bits da placa de comunicação paralela (saída de dados para impressão) do microcomputador. Um programa escrito em linguagem Turbo Pascal 7,0 permite a pré-seleção do nível de corrente desejado (entre os 16 fornecidos pela fonte) e o tempo de aplicação (variável entre 1 a 65000 ms).

O emprego deste tipo de configuração de conversor DA, se justifica na simplicidade do circuito uma vez que utiliza componentes de fácil aquisição.

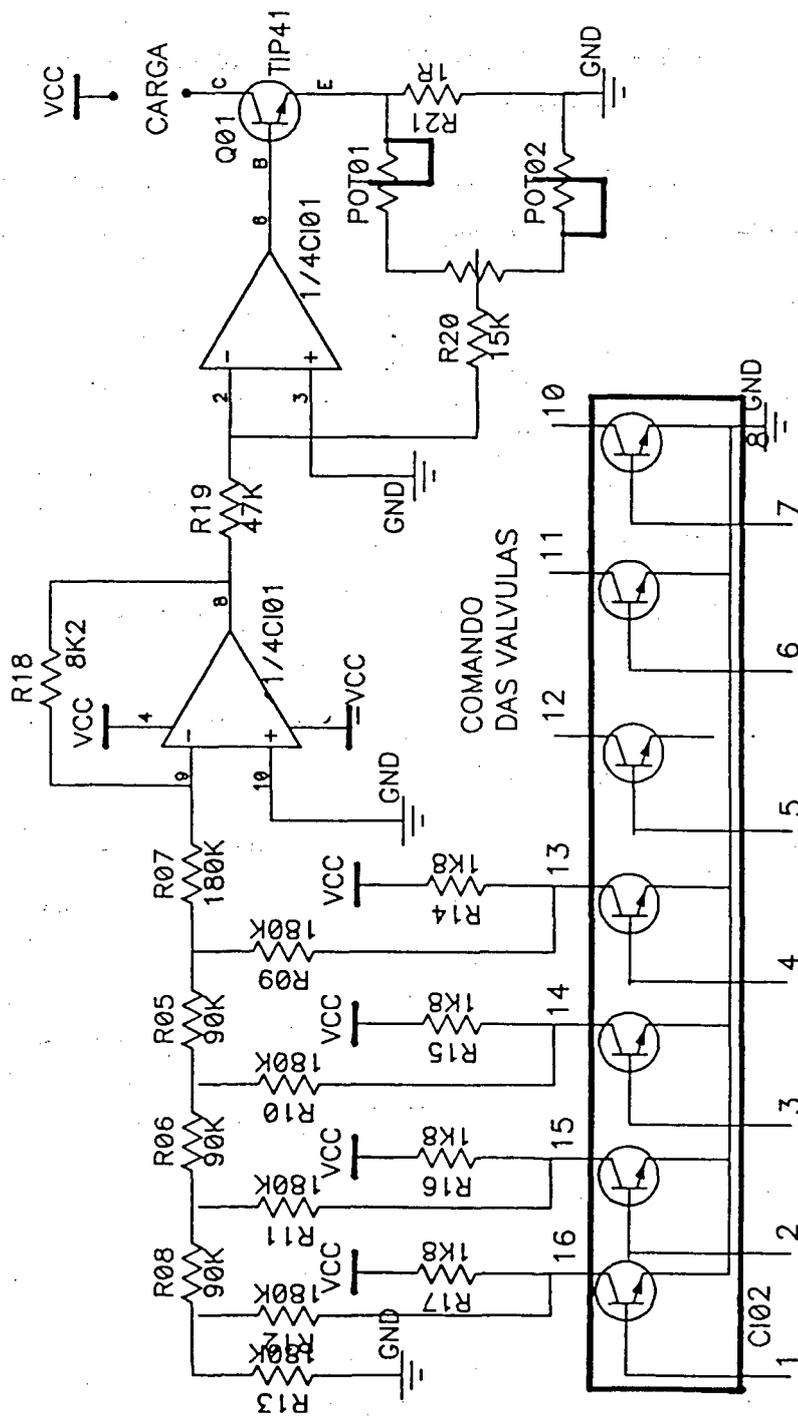


Figura 3. Circuito da fonte de corrente micro-controlada

A Figura 4 apresenta a distribuição dos principais componentes eletrônicos sobre a placa de circuito impresso. A placa foi alojada em um gabinete plástico de $18 \times 16 \times 16 \text{ cm}^3$. Em seu painel frontal foram fixados conectores do tipo banana-plug para permitir a conexão da fonte de corrente com a carga, bem como de um amperímetro (ou multímetro) o qual permite o monitoramento do nível de corrente fornecido. Também no painel frontal existem outros três conjuntos de saídas (banana-plug) os quais proporcionam tensões de saída de 12 V (que podem permitir, por exemplo, o acionamento de válvulas solenóides). Além destes, também no painel frontal foi fixado o botão de acionamento ("on-off"), além de outro botão que permite um ajuste fino na escala de corrente. No painel traseiro foi fixado um conector do tipo DB25 para estabelecer a comunicação com a saída paralela do computador via um cabo de conexão comum de impressora.

Na Tabela I estão representados os 16 níveis de corrente obtidos com a fonte com os respectivos valores em mA e A, bem como o desvio médio obtido para medidas de 10 replicatas. Deve ser aqui ressaltado, que o ajuste de escala (botão posicionado na frente do painel da fonte) permite um ajuste em faixa de até cerca de 20 mA, permitindo desta forma, a obtenção, para cada situação de outros valores dentro desta faixa (200 mA, com o nível 7 por exemplo). Este ajuste pode ser reutilizado em cada amostragem, de sorte a obter-se sempre reprodutibilidade deste valor.

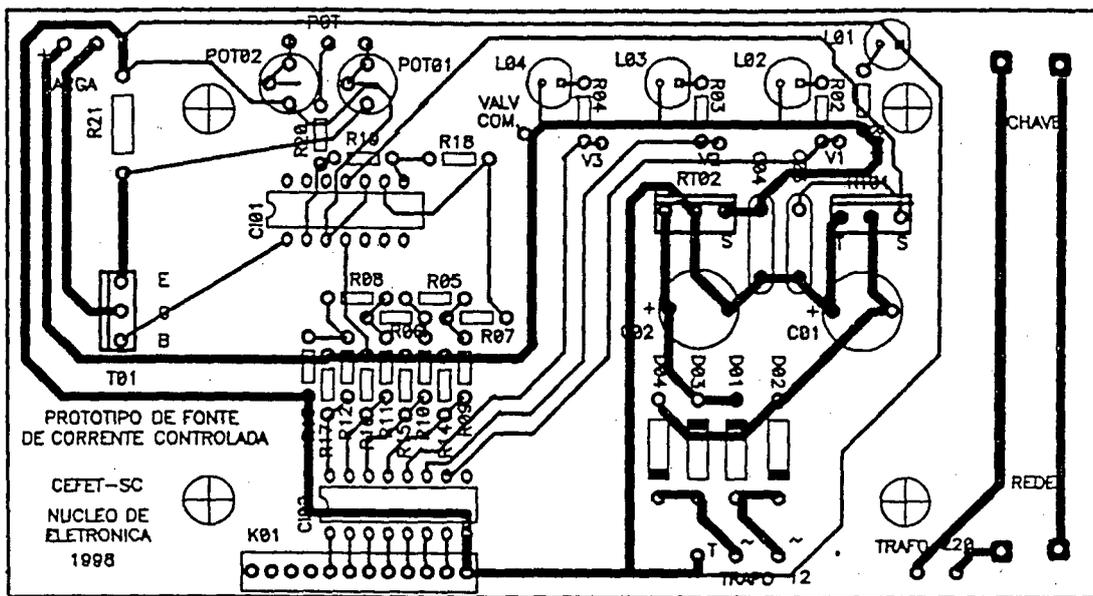


Figura 4. Distribuição dos componentes da fonte na placa de circuito impresso

Tabela I. Correntes médias e desvios obtidos (mA) em cada nível pré-selecionado no microcomputador, com os respectivos níveis de cada saída (H = alto e L = baixo), na tela do programa

Nível de corrente	Valor (mA)	desvio (n=10)	SAÍDAS DO "DRIVE" PARA A FONTE			
			4	3	2	1
0	0	0	L	L	L	L
1	6,7	0,45	L	L	L	H
2	35,2	1,06	L	L	H	L
3	64,3	1,29	L	L	H	H
4	97,5	1,81	L	H	L	L
5	140,0	0	L	H	L	H
6	160,7	0,1	L	H	H	L
7	186,0	0	L	H	H	H
8*	0,23	0	H	L	L	L
9*	0,26	0	H	L	L	H
10*	0,29	0	H	L	H	L
11*	0,32	0	H	L	H	H
12*	0,35	0	H	H	L	L
13*	0,39	0	H	H	L	H
14*	0,42	0	H	H	H	L
15*	0,45	0	H	H	H	H

* o multímetro empregado fornece leituras com 1 casa após a vírgula até 200 mA, a partir daí deve ser empregada a escala em amper, a qual fornece duas casa após a vírgula.

3.4. Descrição dos Sistemas FIA Propostos

3.4.1. Sistema A:

O diagrama de fluxos básico do sistema utilizado, bem como do sistema de controle das válvulas solenóides e da fonte de corrente estão representados na Figura 5. No início do processo, a válvula solenóide V1 é acionada por 2 s garantindo desta forma o transporte do eletrólito na tubulação até o interior da célula no início da eletrólise. Logo após, a fonte é acionada de acordo com o nível de corrente e tempo de aplicação previamente selecionados. Concluída a eletrólise, a válvula V1 é desligada simultaneamente ao acionamento da válvula V2. Esta última, injeta um fluxo de ar no sistema responsável pela condução do material eletrodissolvido até o detector. O fluxo de ar propicia, adicionalmente, limpeza da célula eletrolítica e do percurso analítico. Este sistema foi denominado de A.

O destino do material eletrodissolvido depende do sistema de detecção empregado no processo. Nas determinações efetuadas por FAAS o material pode ser aspirado diretamente no nebulizador do espectrômetro. No caso da detecção por ETAAS, este é primeiramente depositado nos copos do amostrador, para em seguida ser introduzido no forno de grafite pelo pipetador do amostrador automático. Neste caso, estão envolvidas as etapas clássicas exigidas pela metodologia em questão: secagem, pirólise e atomização, as quais são dependentes de tempo, o que caracteriza um processo descontínuo. Em relação ao primeiro, foram efetuados experimentos coletando as soluções em frascos rotulados e, em uma segunda etapa conduzidos ao FAAS e também experimento com o material

que abandona a célula sendo introduzido diretamente no sistema nebulizador da chama.

Ressalte-se aqui que, após efetuada a primeira eletrólise os processos seguintes de amostragem para o forno de grafite e eletrodissolução para o amostrador automático ocorrem simultaneamente. Como os procedimentos de eletrodissolução, via de regra, são mais velozes que o tempo total de uma determinação por ETAAS, esta última etapa determina a velocidade analítica do processo como um todo.

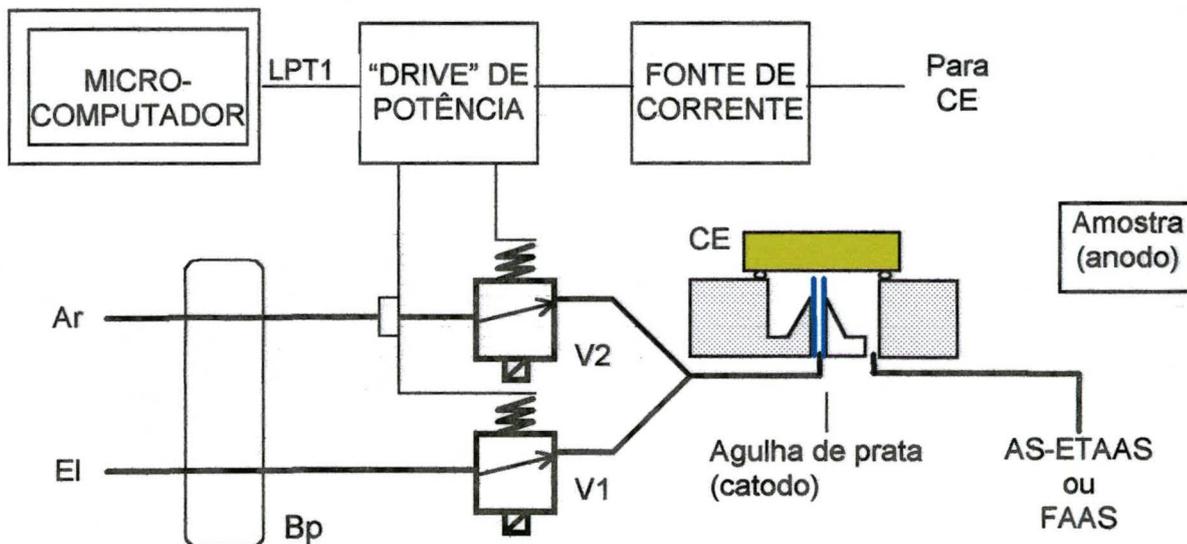


Figura 5 - Diagrama de fluxo do sistema para AE-FIA-AAS (sistema A) e do sistema de controle e gerenciamento de dados. Válvulas solenóides de três vias (V1 e V2); célula de eletrodissolução (CE); bomba peristáltica (Bp); linhas condutoras de ar e eletrólito (Ar e El) ambas em 9 mL min^{-1} ; saída de impressora (LPT1); tubos condutores de polietileno (—) e contatos elétricos (—)

3.4.2. Sistema B:

Como foi ressaltado nos capítulos anteriores, uma das dificuldades associadas ao emprego de técnicas que trabalham diretamente com a amostra na forma sólida, diz respeito a calibração do equipamento, a qual é usualmente efetuada a partir de um grupo de materiais de referência. Contudo, tem sido observado na literatura diferentes formas de construção de curvas analíticas a partir de um único material de referência.⁷⁵⁻⁷⁹ Com este propósito, foram efetuadas algumas alterações no sistema apresentado anteriormente, com a introdução de uma câmara de diluição e mistura, de modo a propiciar etapas de diluição do material eletrodissolvido. Este sistema está apresentado na Figura 6.

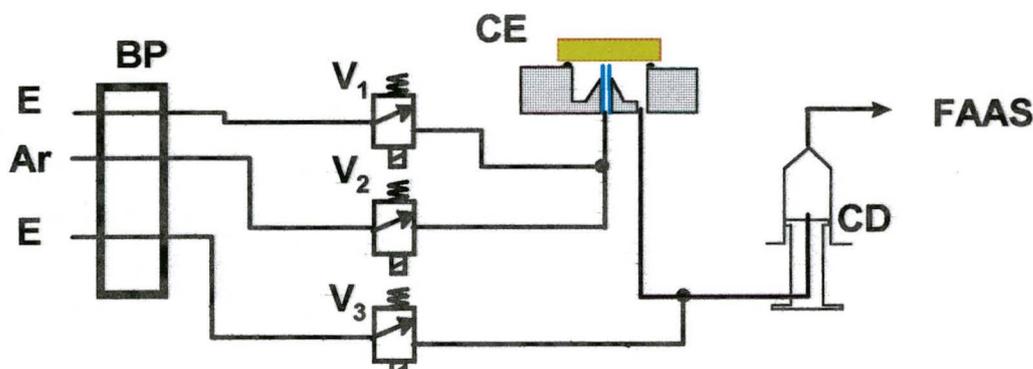


Figura 6. Diagrama de fluxo para calibração alternativa em AE-FIA-AAS (sistema B). Válvulas solenóides de três vias (V1 a V3); célula de eletrodissolução (CE); bomba peristáltica (BP); linhas condutoras de ar e eletrólito (Ar e E); câmara de diluição e mistura (CD) e absorção atômica com chama (FAAS). Todas as vazões foram otimizadas em 9 mL min⁻¹.

3.4.3. Microcontrole dos processos de eletrodissolução

O programa para controle de acionamento das válvulas solenóides e da fonte de corrente foi desenvolvido em linguagem Turbo Pascal versão 7.0, de acordo com o algoritmo da Figura 7.⁵⁵ Inicialmente o programa configura a frequência de interrupção do relógio do microcomputador (IRQ 0) para 1000 Hz e em seguida aponta o respectivo vetor de interrupção para a rotina do usuário (rotina de acionamento da placa paralela). Desta forma, o tempo de acionamento mínimo é modificado dos usuais 55 ms para 1 ms. A leitura dos parâmetros de um arquivo de inicialização é realizada a partir do disco rígido. Os parâmetros lidos do disco podem ser alterados via teclado e salvos em um novo arquivo de inicialização (com o mesmo nome ou com nome diferente), ou por leitura de outro arquivo de inicialização já existente no disco. É permitido configurar individualmente até 56 acionamentos de forma seqüencial, com tempo de duração variável a partir de 1 ms até 65 s (65.535 ms). A saída da placa paralela pode ser alterada em cada passo de acionamento, de forma a se obter os diversos níveis de corrente e o acionamento das diversas válvulas.

O programa de controle, por intermédio da saída paralela do microcomputador, comuta os sinais na entrada de um "drive" de potência (ULN 2004)⁵⁴ o qual aciona, quando desejado, diretamente a fonte de corrente e as válvulas solenóides (Figura 2).^{48,50,51} Desta forma, o operador pode criar arquivos de programa nos quais (dispondo de 56 linhas consecutivas para tomadas de decisão), cada uma das válvulas pode ser acionada/desacionada independente ou concomitantemente, por tempos que variam de 1ms até mais de 1 minuto (65 535 ms), isto sendo válido para cada linha do programa (composto de até 56 linhas). Com este conjunto de linhas, são possíveis então, acionamentos entre 1 ms até mais de 56 minutos. Semelhantemente, a fonte de corrente em cada um dos seus 16

níveis desejados, pode ser igualmente acionada por estes mesmos intervalos de tempo, intercalando sincronismos de acionamento com as válvulas conforme a necessidade do operador. Cada um destes arquivos estabelecidos podem ser salvos com um nome desejado, ficando disponíveis de serem acionados cada vez que o operador assim o desejar. Para facilitar o entendimento, um exemplo é dado a seguir: supondo que o operador deseje acionar a válvula 1 (V1) por 1 s, seguida de uma segunda etapa onde V1 continua acionada por mais 10 s, concomitante com o acionamento da fonte no nível 5 (140 mA- ver Tabela I); em uma próxima etapa, V1 deve ser desligada, o mesmo ocorrendo com a fonte, enquanto V2 deve ser acionada por 15 s; para finalizar este exemplo, suponhamos uma última etapa para retornar todos ao estágio desligado (válvulas e fonte). Este programa poderá ser salvo no disco rígido ou em disquete com o nome por exemplo de "teste 1", e sempre que se desejar rodá-lo estará pronto e disponível. Este exemplo está ilustrado na Tabela II.

Tabela II. Exemplo de um programa

Etapa	tempo (ms)	terra	Válvula	Válvula	Válvula	SAÍDAS PARA A			
			3	2	1	FONTE			
		8	7	6	5	4	3	2	1
1	1000	L	L	L	H	L	L	L	L
2	10000	L	L	L	H	L	H	L	H
3	15000	L	L	H	L	L	L	L	L
4	0	L	L	L	L	L	L	L	L

Obs.: H - nível alto (aciona a porta) e L = nível baixo (desaciona)

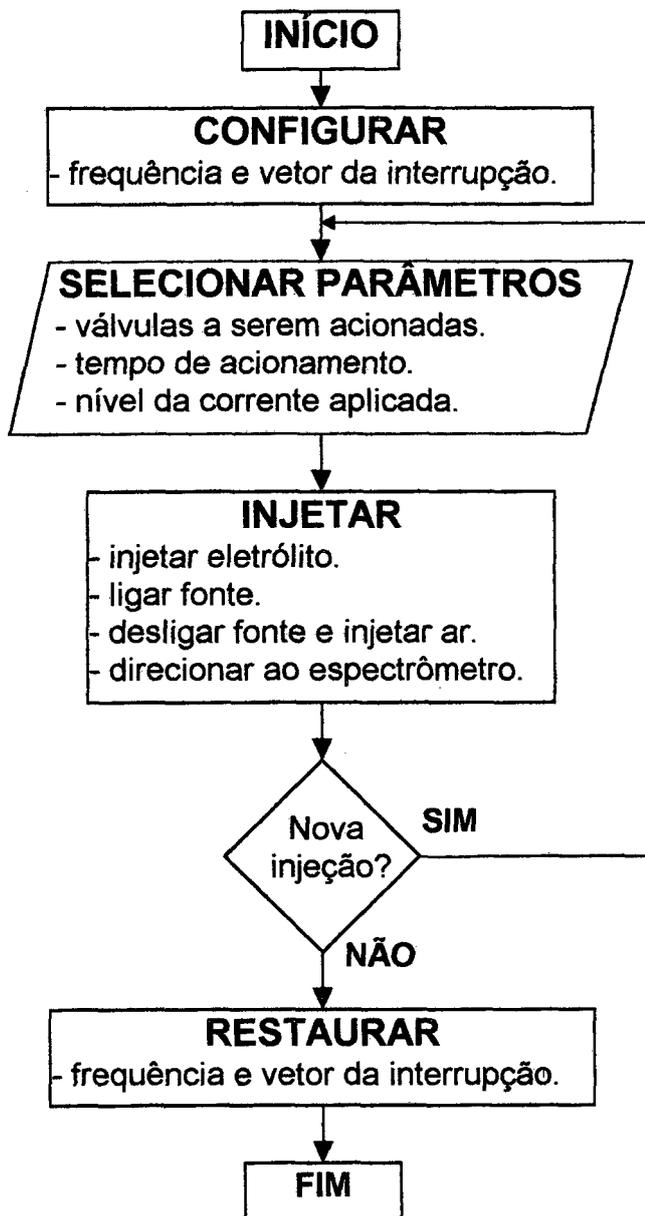


Figura 7. Fluxograma do programa de controle de dados.

3.5. Procedimento de quantificação, amostras e materiais de referência

Nas determinações efetuadas com o sistema A, o procedimento de quantificação dos constituintes das ligas metálicas em estudo, tanto por FAAS ou por ETAAS, foi realizado através de curvas analíticas. Estas curvas eram obtidas através de soluções provenientes da eletrodissolução anódica de ligas de latão (padrão secundário) contendo concentrações conhecidas dos elementos em investigação.

Amostras de ligas de latão e bronze igualmente de composição conhecida, foram utilizadas para a realização de todos os experimentos. Todos os materiais de referência foram caracterizados através da espectrometria de emissão óptica por arco de corrente direta (OES). Duas amostras certificadas de latão procedentes do NIST (SRM 1104 e 1107 “brass alloy” na forma de discos com 31 mm de diâmetro e 19 mm de espessura), foram também empregadas nos estudos de eletrodissolução.

As amostras a serem eletrolisadas eram submetidas a processo prévio para regularização de superfície por lixamento com lixas comuns, sendo posteriormente lavadas com água deionizada e secas com papel absorvente.

No sistema B, a curva analítica para calibração do espectrômetro foi obtida a partir da eletrodissolução, em etapas sucessivas, de um único material de referência com simultâneas diluições em linha por introdução de diferentes volumes de eletrólito na câmara de diluição. Para tal, a válvula V3 era acionada por tempos que variaram entre 60000 até 10000 ms, introduzindo, desta forma, em cada etapa, alíquotas decrescentes de eletrólito à câmara. Após construída a curva analítica, as amostras em investigação eram processadas com fator de diluição intermediário (com tempos de abertura de V3 de 30000 ms), interpoladas na curva analítica e,

considerando-se, a concentração do material de referência empregado para calibração e o fator de diluição aplicado às amostras, calculada a concentração do metal em investigação nessas.

A equação de regressão linear para curvas analíticas foi obtida plotando-se os sinais em absorvância (altura de pico) determinados para cada etapa de diluição do material de referência eletrodissolvido na câmara de mistura, com auxílio da equação:

$$C_x = C_p \frac{t_e}{t_e + t_d} \quad (\text{equação 1})$$

onde, C_x = é o valor plotado (em % m/m); C_p = é a concentração do elemento em estudo no material usado para calibração (em % m/m); t_e = é o tempo (s) empregado na eletrólise e t_d = é o tempo de abertura (s) da válvula solenóide responsável pela introdução de eletrólito para diluições na câmara de mistura.

3.6. Cálculo da massa eletrodissolvida e da massa característica

A massa eletrodissolvida em cada situação em particular foi calculada com base nas equações apresentadas no Capítulo 1 (item 2.6. equações 1 e 2, pág. 21 e 22). Calculando-se o equivalente grama da liga para uma dada concentração do metal (equação 2), esse dado é aplicado na equação (1), obtendo-se desta forma a massa (em g) eletrodissolvida por uma dada quantidade de carga (i .t) para uma amostra com determinado % m/m no

metal em estudo. Como o volume eletrodissolvido de solução é conhecido (para uma vazão de 9 mL min^{-1} e um tempo de eletrólise de 10 s com mais 2 s de tempo que a válvula introduz eletrólito sem a fonte estar acionada, um volume de cerca de 2 mL de solução é obtido), pode-se calcular a concentração do metal em estudo na solução eletrodissolvida.

A massa característica em cada situação foi calculada empregando-se a equação (3) apresentada no capítulo 2 (item 2.8.2., pág.32). Nesta equação, a concentração do metal em investigação no material eletrodissolvido foi calculado como apresentado na parágrafo anterior.

3.7. Determinação de Pb (FAAS), Sn e Ni (ETAAS) em latões

Para quantificação de Pb (FAAS), Sn e Ni (ETAAS) em amostras de latões, foi empregado o diagrama de fluxos apresentado na Figura 5. Para as determinações na chama, todas as otimizações necessárias foram efetuadas inicialmente coletando o material eletrodissolvido em um frasco e conduzindo-o, em uma etapa posterior, ao sistema nebulizador do FAAS, para a determinação do Pb. Em uma segunda etapa, foi obtido o acoplamento direto do sistema AE-FIA ao nebulizador do FAAS. Nesse sentido, o material que abandona a célula eletrolítica foi introduzido diretamente no sistema de nebulização do espectrômetro.

A célula de eletrodissolução empregada é semelhante aquela representada na Figura 1. Nesta célula, a amostra previamente lixada é fixada sobre a célula eletrolítica. O eletrólito flui através do tubo de prata (d.i. = 0,5 mm) e por um dreno (d.i. = 1,0 mm), localizados nas extremidades da célula (com um volume interno de $350 \mu\text{L}$). Durante este percurso e por um tempo pré-fixado, um pulso de corrente contínua é aplicado de modo a fazer da amostra o anodo e do tubo de prata o catodo.

As condições operacionais do FAAS para determinação de Pb, estão apresentadas na Tabela III. Para a quantificação de Sn e do Ni por ETAAS as condições operacionais estão apresentadas na Tabela IV. Para as determinações de Sn, foi utilizado modificador químico composto de nitrato de paládio e magnésio, e demais condições STPF, com correção de fundo com corretor de deutério.⁹⁵

Os programas de temperatura no forno de grafite (Tabela V) foram otimizados através de curvas de temperatura de pirólise para Sn (empregando a temperatura de atomização recomendada)⁵⁶ e de curvas de pirólise e atomização para Ni. Tais curvas foram obtidas em amostra de latão submetida ao processo de eletrodissolução proposto.

Tabela III. Parâmetros instrumentais para determinação de Pb por FAAS.

Parâmetro	Valor para Pb
Comprimento de onda (nm):	217,0
Amplitude da fenda (nm):	1,3
Corrente da lâmpada (mA):	7,5
Modo do sinal:	altura pico
Chama:	ar-acetileno
Taxa de aspiração (mL min ⁻¹):	8,0
Vazão do acetileno (L min ⁻¹):	1,7
Vazão do oxidante (L min ⁻¹):	15,0
Altura do queimador (mm):	5,0

Tabela IV. Parâmetros instrumentais para as determinações de Sn e Ni por ETAAS

	Sn	Ni
Comprimento de onda	286,3 nm	232,0 nm
Fenda	0,7 nm	0,2 nm
Fonte de radiação	HCL, 13 mA	HCL 13 mA
Modo de medida	área de pico	Área de pico
Tubo de grafite	Piroliticamente recoberto B 010-9322	Piroliticamente recoberto B 010-5197
Plataforma de L'vov	com (B 010-9324)-	Sem
Modificador químico	nitrate de Pd/Mg	Sem
Volume de modificador	5 µL	-
Volume de amostra	20 µL	20 µL

Tabela V. Programa de temperatura para determinação de Sn e Ni por ETAAS

Passo	Temperatura/°C	Rampa/s	Aquecimento/s	Fluxo de Argônio (mL min ⁻¹)
1	90	10	10	300
2	140	5	15	300
3	800 (Sn) 1000 (Ni)	10	15	300
4*	2200 (Sn) 2300 (Ni)	0	5	0
5	2500	1	5	300
6	20	10	5	300

* leitura neste passo

3.8. Estudo para expansão da faixa dinâmica de trabalho em AE-FIA-ETAAS

Para avaliar as possibilidades de expansão da faixa dinâmica de trabalho na determinação dos componentes minoritários em ligas de latão por ETAAS, após eletrodissolução anódica com o sistema proposto (sistema A), foram efetuados estudos em diferentes comprimentos de onda para Sn, Ni e Fe. Para tal, foram efetuados estudos utilizando combinações do uso de linhas de absorção secundárias, atomização de parede de tubo de grafite ou de plataforma de L'vov e na presença ou não de modificador químico Pd+Mg(NO₃)₂. Nesta etapa, também foi investigado o comportamento em relação a sensibilidade, exatidão e precisão do uso de níveis de corrente mais elevados para eletrodissolução da liga metálica. Por outro lado, a possibilidade de obtenção de melhores limites de detecção, também foi estudada. Foram avaliadas a faixa dinâmica de trabalho em termos da concentração do metal na liga do LD ao LS e a sensibilidade em função da inclinação da curva analítica obtida com a eletrodissolução de materiais de referência. A exatidão e precisão (RSD) em cada conjunto de condições foram avaliadas processando-se materiais de referência.

Para Sn, foram estudadas as linhas de absorção em 224,6; 286,3; 235,4; 283,9; 300,9 e 326,2 nm. Para Ni, foram em 232,0; 231,1; 341,5; 305,1 e 346,2 nm, enquanto para Fe, foram em 248,3; 302,1; 296,7; 344,1, 382,4 e 386,0 nm. A escolha desses comprimentos de onda foi com base em estudos anteriores,^{19,70} de modo que o nível de energia obtido não fosse inferior a 40, ou seja, que a voltagem da fotomultiplicadora fosse inferior a 600 V. Deve-se observar que a voltagem aplicada a fotomultiplicadora relaciona-se com a energia da lâmpada de catodo-oco através da equação $[V = 1000 - E \times 10]$, onde V é a voltagem da fotomultiplicadora (em volts) e E a energia da lâmpada.

Todos os experimentos foram feitos eletrodissolvendo-se as amostras com uma corrente média de 140 mA, exceto aqueles específicos para altas correntes (450 mA). Todas as soluções de amostras estudadas foram eletrodissolvidas diariamente.

Uma outra possibilidade de ampliação da faixa dinâmica de trabalho estudada foi a de manter o fluxo de argônio (gás de purga) durante a etapa de atomização do analito. Este estudo foi efetuado utilizando-se a vazão máxima de gás permitida pelo programa de gerenciamento do espectrômetro, em todas as linhas e para os três elementos (Sn, Ni e Fe) investigados no estudo anterior. Para este estudo foram investigados dois níveis de correntes aplicado às amostras em 140 mA e 0,45 A. As demais condições foram as mesmas empregadas no estudo anterior que utiliza alterações apenas nas linhas de absorção, com exceção da condição de atomização empregada, i. e. uso de plataforma e ausência de modificador químico.

Em ambos os estudos de extensão da faixa dinâmica de trabalho efetuados, o procedimento de quantificação dos constituintes das ligas metálicas em estudo, foi realizado através de curvas analíticas obtidas com a eletrólise de materiais de referência.

Os programas de temperatura do forno de grafite para Sn, Ni e Fe, estão apresentados na Tabela VI. A seleção das temperaturas de pirólise e atomização para cada um dos elementos foi obtida através de curvas de pirólise e atomização efetuadas em soluções eletrodissolvidas de amostras (eletrólises de 10 s, com correntes de 140 mA). Tais curvas foram obtidas para a condição de atomização via plataforma com e sem modificador. Os comprimentos de onda empregados foram inicialmente com base naqueles recomendados pelo fabricante do equipamento e, também, considerando-se a concentração dos metais nos materiais disponíveis. Nesse sentido para Fe (λ recomendado de 248,3 nm) e para Ni (λ recomendado de 232,0 nm), não foi possível a obtenção de sinais de absorvância na faixa entre 0,2 a 0,5 com o

material disponível, optando-se por empregar outro comprimento de onda nesse estudo. Nos estudos envolvendo atomização em presença de fluxo de argônio, esse foi sempre de 250 mL min⁻¹.

O limite superior de trabalho da curva analítica (LS), foi escolhido como sendo o ponto antecedente àquele que desvia mais que 5% da linearidade da curva.⁸¹ O limite de detecção (LD) foi obtido com a equação $LD = 3s/a$, (n=10) onde a representa a inclinação da curva analítica. O RSD em cada condição foi obtido processando-se os materiais de referência em triplicata.

Tabela VI. Programa de temperatura para determinação de Sn, Ni e Fe por AE-FIA-ETAAS.

Passo	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Aqueci- mento (s)	Fluxo de argônio (mL min ⁻¹)
1	90	10	10	250
2	140	5	15	250
3	800 (Sn) 1000 (Fe, Ni)**	10	15	250
4*	2200 (Sn, Ni) 2500 (Fe)	0	5	0
5	2600	1	5	250
6	20	10	5	250

* passo de leitura

** 1200 °C de pirólise para Fe com modificador;

- linhas de absorção em 224,6; 341,5 e 302,1 nm, respectivamente para Sn, Ni e Fe.

3.9. Estudo de forma alternativa de calibração do espectrômetro

Nesta parte do estudo, uma modificação efetuada no sistema de eletrodissolução originalmente desenvolvido (A), com a introdução de uma câmara de diluição e mistura, permitiu o desenvolvimento do sistema B, para os estudos de calibração do sistema detector com apenas um material de referência.

Um outro aspecto de interesse é que nos sistemas de eletrodissolução anódica até então desenvolvidos a maior preocupação era com a quantificação de microelementos da liga, salvo raras exceções.⁴⁸ A determinação de componentes majoritários, em elevadas concentrações, deve impor, a princípio, a necessidade de grandes diluições das soluções. Neste sentido, o comportamento do sistema B proposto foi avaliado na determinação de elementos majoritários das ligas de latão (Cu e Zn) por FAAS, com emprego de linhas secundárias (menos sensíveis) e com o diagrama da Figura 6 (pág.49).

As condições operacionais para determinação do Cu e Zn por FAAS neste estudo, estão apresentadas na Tabela VII. Na Tabela VIII, estão apresentadas as condições de eletrólises para ambos os analitos.

Tabela VII. Parâmetros instrumentais otimizados para determinação de Cu e Zn.

Parâmetro	Cu	Zn
Comprimento de onda (nm):	222,6	307,9
Amplitude da fenda (nm):	1,3	1,3
Corrente da lâmpada (mA):	5,0	5,0
Mode do sinal:	altura pico	altura pico
Chama:	ar-acetileno	ar-acetileno
Taxa de aspiração (mL min ⁻¹):	8,0	8,0
Vazão do acetileno (L min ⁻¹):	1,7	1,7
Vazão do oxidante (L min ⁻¹):	15,0	15,0
Altura do queimador (mm):	5,0	7,5

Tabela VIII. Condições de eletrólises para Cu e Zn.

Parâmetro	Cu	Zn
Corrente aplicada às amostras	140 mA	450 mA
tempo de duração (ms)	30000	30000
vazão do eletrólito (mL min ⁻¹)	9,0	9,0

CAPÍTULO IV

Resultados e discussão

Resultados e Discussão

4.1. Determinação de Pb (FAAS), Sn e Ni (ETAAS) em latões

4.1.1. Parâmetros da eletrólise (natureza, concentração e vazão do eletrólito, tempo de eletrólise e massa eletrodissolvida)

O desempenho da fonte de corrente, bem como do sistema de automação do processo foram avaliados em estudos quantitativos de alguns componentes em ligas de latão por espectrometria de absorção atômica. Foram efetuados estudos com atomização em chama e em forno de grafite. Considerando-se a faixa de concentrações dos elementos presentes nos materiais de referência, foram selecionados inicialmente o Sn para determinações por ETAAS e o Pb por FAAS. Em uma segunda etapa, foram otimizadas as condições no forno de grafite e efetuado estudo para determinação de Ni nestas ligas.

Como eletrólito suporte foi selecionado o HNO_3 0,5 mol L^{-1} . A opção por este eletrólito foi com base no excelente desempenho deste em estudos realizados com eletrodissolução anódica de ligas não ferrosas.^{42,43,46,48} Outra importante característica desse eletrólito, diz respeito ao seu comportamento em relação ao sinal dos analitos preliminarmente selecionados para este estudo. Em estudos feitos na determinação de Sn em aços, foi observado que o HCl suprimiu o sinal do analito completamente, enquanto H_2SO_4 e H_3PO_4 causaram depressão e severa dispersão no sinal.^{19,61} De acordo com Yuan et al.⁴² a composição do eletrólito e sua concentração afetam a eficiência da eletrólise e desse modo os sinais em AAS. Os autores estudaram seis diferentes composições químicas de eletrólitos (HNO_3 , KNO_3 , NH_4NO_3 , HCl, HN_4Ac , e tartarato de amônio - $[(\text{HN}_4)_2\text{Tart}]$) em diferentes concentrações. Nesse estudo, foi monitorado o

sinal analítico obtido para o Cu presente em ligas de alumínio submetidas a processo de eletrodissolução em linha, seguido da determinação do analito por FAAS. De acordo com os autores, os melhores resultados (em altura de pico), foram obtidos para HNO_3 em concentrações acima de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. As soluções de KNO_3 e NH_4NO_3 também apresentaram bons sinais, contudo, esses sais bloqueiam facilmente o queimador, especialmente quando em altas concentrações, superiores a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Considerando o comportamento da eletrólise e da determinação no AAS, uma faixa de concentrações de HNO_3 entre $0,2 - 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ foi selecionada por aqueles autores para dissolução eletrolítica em linha.

No presente trabalho, estudos preliminares do comportamento de soluções de HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ no processo de eletrodissolução das ligas de latão, como características das crateras (brilhantes, não evidenciando sinal de dissoluções preferenciais), e sinais analíticos obtidos para Pb determinado no material eletrodissolvido por FAAS, foram promissores, elegendo-se o mesmo para os estudos subsequentes. Em um estudo posterior efetuado para Sn (ETAAS), novamente o comportamento deste eletrólito foi satisfatório.

Deve ser aqui ressaltado que para todos os estudos efetuados, exceto quando especificado, as eletrólises foram obtidas aplicando-se uma corrente de 140 mA aos materiais de referência e amostras. Esse valor de corrente foi selecionado com base nos sinais analíticos obtidos para a curva analítica construída com os materiais (latões) inicialmente disponíveis. Isto é válido para Sn, para o qual com esta corrente, os sinais da curva analítica foram entre 0 a 0,6 s e para Pb (sinais entre 0 e 0,4 s).

A vazão do eletrólito foi escolhida considerando-se a intensidade do sinal analítico e a minimização da ocorrência de precipitados no percurso analítico. Para vazões abaixo de 5 mL min^{-1} , foi observada a formação de um precipitado negro ao redor do catodo. Esse efeito pode ser atribuído à ocorrência de reações secundárias tais como a formação de óxidos e/ou hidróxidos cúpricos e cuprosos em torno da superfície anódica. Altas

vazões do eletrólito além de propiciarem menores tempos de residência dos produtos da eletrólise no interior da célula eletrolítica, favorecem a renovação contínua da superfície anódica. Para vazões superiores a 6 mL min⁻¹ não foi observada a formação de produtos sólidos. Elegeu-se 9 mL min⁻¹ como vazão ideal no processo. Resultados semelhantes foram obtidos por Menegário⁴⁶ para eletrodissolução anódica em linha de ligas Pb-Sn empregando este mesmo eletrólito.

A superfície lisa das cavidades formadas nas ligas em consequência das eletrólises, em quaisquer das condições utilizadas, indica a inexistência de dissolução preferencial em função dos diferentes potenciais de oxidação de seus constituintes. Esse efeito também evidencia que o processo eletrolítico ocorre em uma região transpassiva de potencial, confirmando a minimização da ocorrência de reações paralelas. Também é importante salientar que, com as condições otimizadas, não foi observada formação de bolhas devido à evolução de gases.

Nas determinações efetuadas por ETAAS, o tempo das eletrólises foi otimizado considerando-se a vazão do eletrólito utilizada, de forma que o volume de material eletrodissolvido comportasse nos copos do amostrador automático. O tempo escolhido foi de 10 s. Com este tempo, e na vazão de 9 mL min⁻¹, um volume de cerca de 2,0 mL era obtido. Estas mesmas condições (com $t = 10$ s) foram mantidas nos estudos iniciais efetuados em FAAS, com coleta do material eletrodissolvido em frascos, e posterior condução destes para determinação no FAAS. Em uma etapa posterior com o acoplamento do sistema de eletrodissolução ao nebulizador do FAAS, a vazão de aspiração foi ajustada para 8 mL min⁻¹, mantendo-se as vazões e tempos anteriormente otimizados para as eletrólises (9 mL min⁻¹ e 10 s). Em ambas situações a leitura do sinal analítico na chama era obtida em altura de pico.

A massa eletrodissolvida foi calculada (com base nas Leis de Faraday) de acordo com as equações apresentadas no capítulo 2 (item 2.6.). Obtida a massa de liga eletrodissolvida para uma dada quantidade de carga, com

base na concentração porcentual do metal na liga e do volume de material dissolvido, pode-se calcular a concentração do metal em investigação na solução eletrodissolvida.

Um exemplo de cálculo da concentração do metal na solução eletrodissolvida é dado a seguir.

Uma determinada amostra de referência de latão apresenta a seguinte composição: 61,68% de Cu; 35,82 % de Zn; 2,34 % de Pb; 0,050 % de Sn; 0,028% de Ni; 0,068 % de Fe e 0,017 % de As. O equivalente químico calculado com base na equação (2) será

$$Eq_{liga} = \frac{1}{100} \left[\left(\frac{A_{Cu}}{2} \cdot 61,68 \right) + \left(\frac{A_{Zn}}{2} \cdot 35,82 \right) + \left(\frac{A_{Pb}}{2} \cdot 2,34 \right) + \left(\frac{A_{Sn}}{2} \cdot 0,05 \right) + \left(\frac{A_{Ni}}{2} \cdot 0,028 \right) + \left(\frac{A_{Fe}}{2} \cdot 0,068 \right) + \left(\frac{A_{As}}{3} \cdot 0,017 \right) \right]$$

(equação 2)

Substituindo os valores de A (massas atômicas) para cada metal e procedendo-se os cálculos obtém-se que o Eq_{liga} para a liga anterior é igual a 33,79 g.

Para uma eletrólise de 10 s com 140 mA de corrente aplicada, pode-se calcular a massa eletrodissolvida pela equação (1)

$$m_{liga}(g) = \frac{0,14 \times 10 \times 33,79}{96500} \quad \text{(equação 3)}$$

o que dá um valor de 0,000490 g ou 490 μ g.

Desta forma, pode-se estimar que para uma liga de latão com esta composição, uma corrente de 140 mA aplicada por 10 s eletrodissolve cerca de 490 μg de metais. Considerando-se que esta liga é composta por 0,050 % de Sn, e fazendo-se uma correlação (regra de três), tem-se que cerca de 245 ng de Sn foram eletrodissolvidos no processo. Como foi observado anteriormente que nestas condições o volume de solução obtido é de cerca de 2 mL, pode-se estimar que a concentração de Sn no material eletrodissolvido nesta liga é de 122,5 ng mL⁻¹. Os mesmos cálculos efetuados para Ni nesta liga conduzem a uma concentração final no material eletrodissolvido de 68,6 ng mL⁻¹.

4.1.2. Programas de temperatura de forno

A temperatura de pirólise para estanho foi obtida através de curva de temperatura de pirólise efetuada em solução eletrodissolvida de amostra de latão (Figura 8), com as condições de eletrólises pré-selecionadas (eletrólises de 10 s com vazão de HNO₃ 0,5 mol L⁻¹ em 9 mL min⁻¹). As condições para determinação do metal foram aquelas recomendadas pelo fabricante,⁵⁶ quais sejam, emprego de mistura Pd/Mg como modificador químico, atomização a partir de uma plataforma de L'vov, linha de absorção de 286,3 nm e temperatura de atomização de 2200 °C.

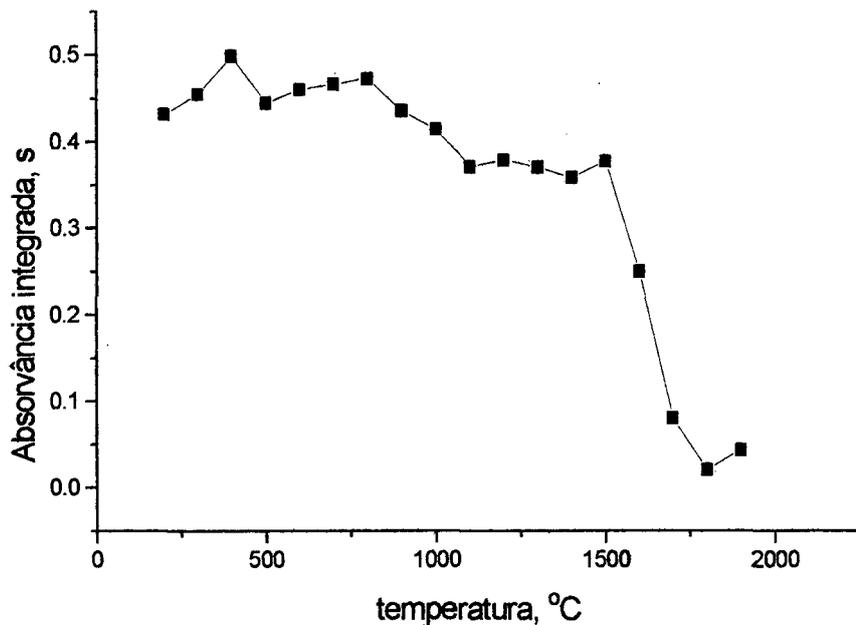


Figura 8. Curva de temperatura de pirólise para Sn em amostra eletrodissolvida de latão, em presença de modificador químico Pd/Mg (15 e 10 μg , respectivamente). Concentração de Sn de 0,050 %, m/m. Temperatura de atomização de 2200 °C. Linha de absorção de 286,3 nm.

A partir da curva de temperatura de pirólise obtida, foi selecionada, com uma boa margem de segurança, uma temperatura de 800 °C para a etapa de pirólise a ser aplicada nos estudos subsequentes. É importante observar que empregando as temperaturas para pirólise e atomização de 800 e 2200 °C, respectivamente, obtinham-se picos pouco ou nada ruidosos e baixo sinal de fundo na linha de absorção de 286,3 nm.

De acordo com Welz et al.⁶¹ o Sn é usualmente considerado um dos elementos mais difíceis de serem determinados por ETAAS, existindo numerosos registros de interferências na presença de matrizes contendo cloretos e sulfatos. É possível a obtenção de uma temperatura máxima de pirólise de 800°C, em ausência de modificador químico, mas pequenas quantidades de cloretos e sulfatos suprimem o sinal completamente.⁶¹ Em presença da mistura de Pd/Mg como modificador, uma temperatura de pirólise de até 1500 °C pode ser empregada.^{58,61} Em outro estudo, Sn foi

determinado diretamente em soluções dissolvidas de aços, empregando (sem modificador químico) 800 e 2700°C, respectivamente para pirólise e atomização.⁹⁵

O Sn figura entre os elementos que têm sido frequentemente determinados com a técnica de geração de hidretos, especialmente quando em sistemas de injeção em fluxos (FIA-HG-AAS)^{66,95,97} Mais recentemente, diferentes sistemas tem sido propostos com o emprego de tubos de grafite ou plataformas recobertas com elementos formadores de carbetos (Zr, W, Nb, Ta) ou elementos do grupo da platina (Pd, Ir, Rh, Ru e Pt), coletando os hidretos formados em temperaturas de 500 - 600°C.⁶⁶ Com emprego destas técnicas, alguns problemas na determinação do Sn por ETAAS, têm sido superados.

Em estudo posterior efetuado para Ni, as temperaturas de pirólise e atomização foram obtidas a partir de curvas de temperaturas de pirólise e atomização experimentais, para uma amostra de latão submetida ao procedimento de eletrodissolução proposto e com as condições recomendadas pelo fabricante do equipamento,⁵⁶ quais sejam, uso de atomização em parede de tubo (piroliticamente recoberto, sem plataforma de L'vov) e sem modificador químico, na linha de ressonância de 232,0 nm. A Figura 9 mostra estas curvas.

A partir das curvas mostradas na Figura 9, uma temperatura de 1000 °C foi selecionada para a pirólise, com atomização de 2300°C. Bons resultados para determinação de Ni podem ser obtidos, empregando atomização em parede de tubo recoberto piroliticamente e em ausência de modificador.¹⁹ Em outros estudos, com a utilização de nitrato de magnésio como modificador químico, uma temperatura de pirólise de 1400 °C pode ser aplicada em um forno de temperatura estabilizada mas sem plataforma. Nestas condições, uma atomização de 2500 °C foi empregada.¹⁹

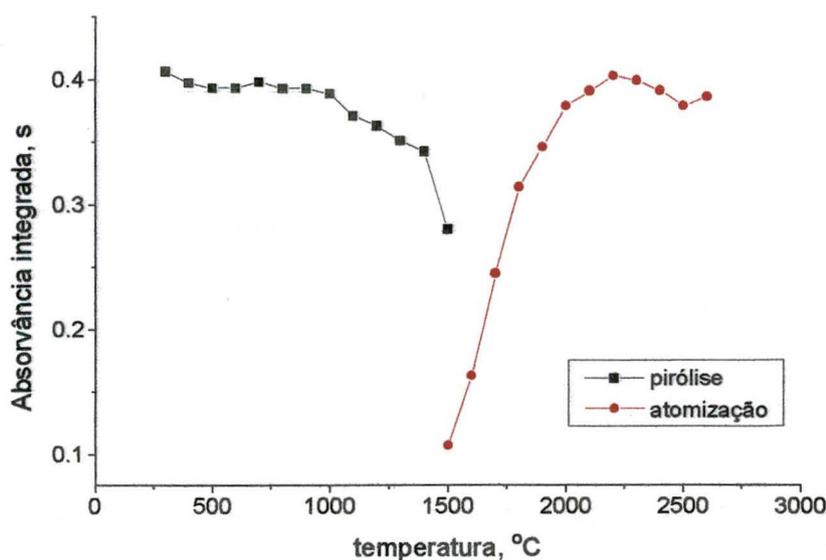


Figura 9. Curvas de temperatura de pirólise e atomização para Ni em amostra eletrodissolvida de latão, em ausência de modificador químico. Concentração de Ni de 0,032 %, m/m.

4.1.3. Correlação entre nível de corrente aplicado e sinal analítico

A correlação entre o nível de corrente aplicado durante a eletrólise de uma amostra de latão (quantidade de carga envolvida no processo) e os sinais analíticos determinados para os analitos (Pb por FAAS em absorvância de altura do pico e Sn por ETAAS em absorvância integrada), foi linear em toda a faixa de corrente utilizada. Com o eletrólito bombeado a uma vazão de 9 mL min^{-1} , e eletrólise de 10 s, corrente e sinais analíticos mostraram uma variação linear ($Y = 0,01 + 0,389 X$, sendo X em ampere) para Pb e ($Y = 0,02 + 0,00071 X'$, sendo X' em miliampere) para Sn. Os valores de absorvância se referem a uma amostra contendo 1,47 % m/m de Pb e 0,010 % m/m de Sn. As correntes utilizadas neste experimento variaram de zero (sem aplicação da corrente) até cerca de 500 mA. Em estudo para Ni, a mesma observação pode ser feita sobre a linearidade entre corrente e sinal, obtendo-se a equação $Y'' = 0,079 + 0,0022 X''$, com X'' em mA, para uma amostra de latão contendo 0,032 % m/m de Ni.

Em estudo anterior,⁴⁶ empregando HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ bombeado a $6,5 \text{ mL min}^{-1}$ para eletrodissolução de ligas Pb-Sn, foi observado igualmente uma tendência linear entre a corrente aplicada (entre zero a 600 mA) e sinal analítico para Ca determinado por FAAS (absorvância em altura de pico). Segundo o autor, correntes acima de 600 mA foram impraticáveis em consequência da quantidade de gases gerada na eletrólise. Nos primeiros estudos efetuados para o acoplamento de câmaras eletrolíticas em sistemas FIA, Bergamin et al.^{7,8} já destacavam a importância da intensidade de corrente aplicada para a sensibilidade, em estudo com a técnica espectrofotométrica. Foi observado por esses autores que aumentos na corrente, conduzem a aumentos lineares no sinal analítico. Contudo, ressaltaram que isto não pode ser indefinidamente aplicado. Quando correntes de 600 e 1200 mA foram aplicadas à amostras de aços, uma grande quantidade de sólidos (principalmente carbeto) foram gerados, entupindo rapidamente uma unidade de filtração empregada no sistema. Estes autores também investigaram a influência do aumento no tempo da eletrólise para uma corrente fixa em 200 mA. O tempo da eletrólise apresenta um comportamento semelhante ao volume injetado de amostra em sistemas FIA convencionais. De sorte que, após certo incremento no tempo da eletrólise, uma situação de "volume infinito" é alcançada. Neste caso, a quantidade de material solubilizado (no caso citado, Al em aços) por unidade de tempo, tende a se igualar à quantidade de Al removido da célula eletrolítica.

4.1.4. Curvas analíticas, brancos e massas características

Conforme apresentado anteriormente, a calibração do espectrômetro foi efetuada com curvas analíticas. Para obtenção das curvas analíticas, foram empregados materiais de referência, o que permite que, com segurança, apenas amostras de constituição semelhante aos materiais de

referência possam ser determinadas de modo correto. Um dado favorável, entretanto, é que desse modo, aplicando os mesmos procedimentos na calibração e com as amostras, não há a necessidade de se efetuar ajustes de matriz.

A partir dos materiais de referência, foram efetuadas eletrólises de 10 s, com aplicação de 140 mA de corrente e com o eletrólito bombeado a 9 mL min⁻¹. As equações obtidas por regressão linear foram $Y = 0,02 + 0,035 X$, onde Y é a absorvância em altura de pico e X a concentração de Pb em % m/m, e $Y' = 0,02 + 7,06 X'$, onde Y' é a absorvância em área de pico e X' é a concentração de Sn em % m/m. Para Ni, um exemplo típico de curva analítica apresenta a equação $Y'' = 0,016 + 9,34 X''$, onde Y'' e X'' são, respectivamente, absorvância em s (área de pico) e concentração de Ni, em % m/m. Os coeficientes de correlação em todos os casos foram sempre superiores a 0,998.

Em todos os experimentos, os brancos foram obtidos de maneira similar àquela empregada para obtenção dos sinais para curva analítica, com exceção que a fonte era mantida desligada. Uma maneira mais correta de obtenção de brancos seria aplicando as mesmas condições de eletrólises selecionadas para processar os pontos da curva e amostras, inclusive com os mesmos níveis de corrente aplicados a uma amostra de latão que não contivesse o analito. Como, na prática, esta situação foi impossível, a maneira de obtenção de brancos aqui aplicada foi empregada para estimar qualquer contribuição no sinal analítico originada de possíveis ataques químicos dos materiais pelo eletrólito utilizado. De um modo geral, pode-se afirmar que, os valores de brancos para esses elementos situaram-se em valores razoavelmente baixos e perfeitamente descontáveis dos sinais de outras medidas. Os valores mais elevados foram obtidos para Ni (ETAAS), em até cerca de 0,030 s.

Para calcular a massa característica (m_0) foi empregada a equação 3 (Capítulo 2, item 2.8.2, pág 32). Para o Sn nesta liga, pode-se assumir empregando a equação de regressão linear de $Y = 0,02 + 7,06$, que para esta

amostra (0,050 % m/m de Sn) o sinal analítico obtido é de 0,373 s. Para o branco, em média os valores foram de cerca de 0,010 s. A concentração de Sn foi obtida anteriormente (com base na massa eletrodissolvida) de 122,5 ng mL⁻¹. Aplicando-se estes dados na fórmula para cálculo da m_0 , tem-se:

$$m_{oSn}(\text{pg}) = \frac{20 \times 122,5 \times 0,0044}{0,373 - 0,010} \quad (\text{equação 4})$$

o que resulta em uma m_0 de 29,7 pg.

A m_0 recomendada pelo fabricante do equipamento para solução analítica de Sn em HNO₃ 0,2 % com Pd e Mg como modificador e empregando a linha de 286,3 nm, é de 10 pg.

Em estudo semelhante efetuado para Ni, obteve-se uma m_0 de 22,5 pg. A m_0 recomendada para Ni pelo fabricante para as mesmas condições empregadas (sem modificador e atomização em tubo de grafite na linha de 232,0 nm), para uma solução em HNO₃ 0,2 %, é de 13 pg.

Pode-se observar que os valores obtidos para as m_0 para os dois metais estão bastante acima dos valores recomendados indicando uma baixa sensibilidade nos dois casos. Um fato importante que pode contribuir para estes dados é que, apesar da célula eletrolítica empregada neste trabalho, de modo semelhante a estudos anteriores, apresentar características que permitam que a eletrólise ocorra com inibição da ocorrência de reações secundárias no catodo.^{2,3,46,48}, ainda assim, é possível que durante a eletrólise, pequenas e até imperceptíveis fases gasosas possam ser geradas com formação de compostos gasosos de Sn (tais como hidretos de Sn), entre outras possíveis reações. Em estudos conduzidos para geração eletroquímica de hidretos de As, Se e Sb, foram observados LDs próximos aos da técnica do borohidreto.⁴⁶ Em relação ao Ni, por outro

lado, este não é um elemento considerado formador de hidretos gasosos, sendo que as perdas em sensibilidade podem estar associadas (vale também para o Sn) a algum problema na própria determinação no forno de grafite, podendo estar relacionada ao próprio sistema óptico do equipamento empregado, a problemas de operação do equipamento, problemas na pipetagem incorreta etc.

Em estudo para determinação de Sn com sistema de geração de hidretos coletados sobre plataforma recoberta com elementos formadores de carbetos, Haug e Yiping,⁶⁶ obtiveram m_0 (área de pico)/pg, de 66, 84, 98 e 107 para tubos de grafite recobertos respectivamente com Zr, W, Nb e Ta. Para plataforma recobertas com Zr e W, os autores observaram valores para m_0 (área de pico)/pg, de 53 e 51. Neste estudo, os autores fazem referência a outros dois trabalhos com Sn, em que foi obtida uma m_0 (área de pico)/pg, de 27 usando plataforma pré-tratada com Pd, e de 14, em estudo com tubo de grafite recoberto com Zr. Em estudo do comportamento da mistura de Pd/Mg como modificadores químicos para ETAAS, foi obtida uma m_0 de 28 pg (empregando a mistura) e de 35 pg para estudo sem modificador. Os autores atribuíram este valor de m_0 mais elevado, a prováveis perdas de Sn em alguma forma molecular anteriormente à etapa de atomização.⁶¹

4.1.5. *Exatidão, precisão, limite de detecção, limite superior e velocidade analítica*

A exatidão do método proposto foi verificada em estudo comparativo com dados obtidos por OES, além de dados obtidos pelo processo convencional de dissolução química da amostra. Por segurança, para evitar quaisquer possíveis interferências da matriz, foi adotado o procedimento de efetuar ajuste de matriz nas soluções analíticas empregadas para calibração nos experimentos com dissolução química. Neste sentido, com base na

composição média aproximada para este tipo de material, foram adicionadas a todas as soluções analíticas, 200 mg L⁻¹ de Cu e 50 mg L⁻¹ de Zn, elementos majoritários no material em estudo.

Barnett et al.⁹⁹ determinaram vários elementos, entre eles Sn em ligas de zinco, ferro e latão. De acordo com os autores, é extremamente importante efetuar ajustes de matriz, pelo menos para o componente principal da liga, para evitar a introdução de erros nas determinações. Foi observado, por exemplo, que a presença de Zn, Fe ou Cu, resulta em aumento de sinal para certos elementos. O sinal para Pb, é cerca de 10 % mais elevado para uma solução que contém 0,1 % m/v de Zn, comparativamente àquela contendo apenas 1% v/v em HNO₃. Em soluções de Cu, o aumento do sinal analítico para Pb, pode alcançar até 35%. Desde que os teores dos elementos variam nas diferentes amostras, os autores aconselham o ajuste com pelo menos o elemento em maior proporção na liga.

As Tabelas IX e X apresentam as concentrações obtidas para o Pb e Sn respectivamente, em cinco amostras de latão. Cada medida foi obtida por média de três eletrodissoluções sucessivas. Os resultados comparativos com CD e com dados obtidos por OES, também constam nas referidas tabelas.

Tabela IX. Concentrações de Pb (% m/m) em amostras de latão obtidas por: OES; CD-FAAS e AE-FIA-FAAS.

Amostra	OES	CD-FAAS*	AE-FIA-FAAS
1	1,12 ± 0,06	1,32 ± 0,012	1,09 ± 0,04
2	1,47 ± 0,07	1,68 ± 0,008	1,39 ± 0,07
3	2,28 ± 0,10	2,54 ± 0,008	2,31 ± 0,09
4	2,34 ± 0,10	2,68 ± 0,013	2,49 ± 0,10
5	2,53 ± 0,10	2,63 ± 0,007	2,58 ± 0,20

* com ajuste de matriz para Cu e Zn

O desvio padrão estimado para dez medidas da amostra de concentração mais baixa de Pb foi de $s = 0,0003$ s (em absorvância em altura de pico). O limite de detecção (LD) foi calculado com base na equação $LD = 3 s / a$, onde a é o coeficiente angular obtido da curva analítica. O LD estimado desta forma para Pb foi de $0,03$ % m/m.

Tabela X. Concentrações de Sn (% m/m) em amostras de latão obtidas por: OES; CD- ETAAS e AE-FIA-ETAAS

Amostra	OES	CD-ETAAS*	AE-FIA-ETAAS
1	$0,050 \pm 0,003$	$0,057 \pm 0,006$	$0,054 \pm 0,008$
2	$0,058 \pm 0,003$	$0,060 \pm 0,005$	$0,061 \pm 0,007$
3	$0,075 \pm 0,004$	$0,066 \pm 0,008$	$0,064 \pm 0,002$
4	$0,082 \pm 0,004$	$0,083 \pm 0,004$	$0,081 \pm 0,006$
5	$0,105 \pm 0,005$	$0,110 \pm 0,003$	$0,108 \pm 0,007$

*com ajuste de matriz para Cu e Zn.

O desvio padrão estimado para dez medidas da amostra de concentração mais baixa em Sn foi de $s = 0,0032$ s (em absorvância em área de pico). O limite de detecção estimado foi de $0,0004$ % m/m.

Uma análise das tabelas anteriores revela boa concordância entre os resultados obtidos pelo sistema proposto com aqueles provenientes dos métodos comparativos. Através da aplicação de estudo estatístico (teste "t" pareado, com $P=0,05$),¹⁰⁰ pode-se observar que não há diferença significativa entre as determinações de Pb efetuadas pelo método proposto e por OES. Em relação às determinações de Sn, os resultados obtidos com o método proposto não diferem significativamente daqueles obtidos com quaisquer dos métodos comparativos utilizados. A única discordância estatística ocorreu na determinação de Pb com o sistema proposto e por CD-FAAS. De qualquer forma, conforme observa-se na Tabela, os dados obtidos por CD-FAAS, foram sempre mais elevados que os obtidos nas outras, o que pode

sugerir algum erro experimental sistemático durante a execução destas determinações, tais como problemas instrumentais ou durante a calibração.

Estes estudos feitos em ETAAS para Sn, foram também efetuados para Ni. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela XI, e foram concordantes com aqueles obtidos com as técnicas empregadas para comparação.

Tabela XI. Concentrações de Ni (% m/m) em amostras de latão obtidas por: OES; CD- ETAAS e AE-FIA-ETAAS

Amostra	OES	CD-ETAAS	FIA-AE-ETAAS
1	0,031 ± 0,002	0,039 ± 0,009	0,036 ± 0,0040
2	0,013 ± 0,001	0,022 ± 0,003	0,010 ± 0,0010
3	0,020 ± 0,001	0,027 ± 0,002	0,032 ± 0,0009
4	0,080 ± 0,004	0,084 ± 0,010	0,079 ± 0,0006
5	0,032 ± 0,002	0,031 ± 0,001	0,035 ± 0,0015

*com ajuste de matriz para Cu e Zn.

Em relação à precisão, pode-se observar que, para todos os elementos estudados os valores do RSD obtidos são aceitáveis e compatíveis com as técnicas empregadas, apresentando, em geral, para medidas de três replicatas do processo, RSD abaixo de 5%.

Para o estudo com Pb, o desvio padrão estimado para uma série de medidas (n=5) efetuadas no mesmo ponto e em pontos diferentes da amostra foi sempre inferior a 5%. Para o Sn, por outro lado, o desvio padrão estimado para medidas efetuada no mesmo ponto foi abaixo de 2% enquanto que para diferentes pontos da amostra foi sempre inferior a 4%. Para esse estudo de repetibilidade foi utilizada uma amostra contendo 1,47 % m/m de Pb e 0,082 % m/m de Sn. Esses valores sugerem uma distribuição homogênea destes elementos nos materiais estudados.

As faixas de trabalho obtidas para Sn e Ni foram do LD até cerca de 0,1 % m/m. Para Pb, não foi possível obter com segurança a faixa superior

de trabalho, contudo, a amostra de latão disponível com maior concentração de Pb (11,5 % m/m), pode ser processada sem sair da linearidade da curva analítica.

Em relação à frequência analítica dos processos, com as medidas efetuadas por FAAS, esta pode alcançar cerca de 60 determinações por hora, com o acoplamento direto da célula eletrolítica e do sistema de nebulização do FAAS. Nas medidas efetuadas por ETAAS, a velocidade analítica ficou em torno de 30 determinações por hora, esta última, conforme comentado anteriormente, limitada pela velocidade de determinação do próprio espectrômetro, com o programa de forno otimizado.

Uma das características em termos analíticos do sistema proposto, é a possibilidade de utilização dos 16 níveis crescentes de corrente proporcionados pela fonte e controlados pelo microcomputador, o qual pode auxiliar no ajuste do sinal analítico do elemento de interesse dentro da faixa de trabalho do espectrômetro. Obviamente que este ajuste só é possível até uma certa concentração do elemento na amostra, acima da qual é necessário que se promovam diluições adequadas.

4.2. Estudo para expansão da faixa dinâmica de trabalho em AE-FIA-ETAAS

Os dados experimentais a seguir apresentados foram conduzidos com o objetivo de avaliar as possibilidades de extensão da faixa dinâmica de trabalho para Sn, Ni e Fe no forno de grafite empregando-se o sistema proposto aplicado à análise de amostras de latão empregando linhas de absorção secundárias.

4.2.1. Resultados gerais

Para Sn, as linhas de absorção foram selecionadas com base nos estudos feitos por Belarra et al.⁷⁰ os quais estudaram preliminarmente 25 linhas do metal em relação à sensibilidade, faixa linear e a absorção de fundo, selecionando as seis mais promissoras. Essas seis foram aqui empregadas em testes preliminares utilizando primeiramente soluções analíticas do metal preparadas em HNO₃ 0,2 % v/v e posteriormente com uso do sistema de eletrodissolução proposto aplicado às amostras das ligas de latão. Nesses estudos, resultados satisfatórios foram obtidos, sendo estas linhas adotadas para os estudos posteriores. Em relação ao Ni e ao Fe, foram testadas linhas em ordem decrescente em sensibilidade,¹⁹ selecionando-se aquelas que apresentassem boa intensidade de corrente, com energia de no mínimo 40. Vale ressaltar que para o Fe, como a lâmpada disponível era de fabricante diferente do equipamento, em muitas linhas de absorção acusava uma energia muito baixa, não permitindo seu uso.

O valor de energia E, é calculado conforme a equação: $E = (1000 - V_{PTM})/10$, onde V_{PTM} , é a tensão aplicada à fotomultiplicadora. Como o ruído instrumental é proporcional à tensão aplicada à fotomultiplicadora, os valores de energia são monitorados como uma indicação do ruído relativo. Um decréscimo em 6 unidades na energia corresponde a aproximadamente 3 vezes de decréscimo na intensidade da luz e a um aumento em 1,7 vezes no ruído.⁸⁶

No estudo feito por Bellarra et al.⁷⁰ entre as seis linhas estudadas para Sn, o valor de energia mais baixo foi obtido em 224,6 nm ($E = 42$). Carnick et al.⁸⁶ efetuaram estudo empregando amostragem direta de sólidos em ETAAS. Os autores estudaram as possibilidades de uso de 5 linhas para Pb; 7 para Cr e 7 para Cu. Para Pb, os valores de E, foram sempre

superiores a 50, exceto na linha de 202,2 nm ($E = 14$); para Cr, E foi sempre superior a 56; e para Cu, superior a 45, exceto em 216,5; 222,6 e 224,4 nm, com valores para E respectivamente em 30; 36 e 34.

Outro aspecto importante é que para Fe e Ni, todas as linhas selecionadas são ressonantes, enquanto que para o Sn, três das linhas empregadas são não ressonantes (300,9; 283,9 e 326,2 nm). Deve-se observar que, para linhas não ressonantes, os átomos devem ser primeiramente excitados para em um segundo estágio absorverem a radiação, o que requer altas temperaturas na etapa de atomização.⁹⁸

Para todos os elementos investigados foram estudadas combinações entre atomização em parede sem modificador, em plataforma sem modificador e em plataforma com modificador. A condição parede com modificador não foi explorada, pois o objetivo principal deste trabalho é estender a faixa de concentração de trabalho, e, em estudos preliminares, essa condição se manteve intercalada entre as demais.

4.2.1.1. Temperaturas de pirólise e de atomização

As temperaturas ótimas de pirólise e atomização foram obtidas a partir de curvas de temperaturas de pirólise e de atomização experimentais para cada um dos elementos em estudo, empregando amostras eletrodissolvidas de latão submetidas a programa de forno com atomização em plataforma na presença ou ausência de modificador químico. O modificador químico foi inicialmente empregado de acordo com as condições recomendadas pelo fabricante do equipamento. Os comprimentos de onda empregados neste estudo foram de 224,6; 341,5 e 302,1 nm, respectivamente para Sn, Ni e Fe. A escolha por esses comprimentos de

onda foi com base nas sensibilidades obtidas com os materiais de referência disponíveis, em investigações preliminares com atomização em plataforma.

Em estudo sem modificador para Sn, a máxima temperatura de pirólise sem perda de sinal ocorreu em 800 °C, com temperatura de atomização em 2200 °C (Figura 10). Para Ni (Figura 11), as temperaturas ótimas de pirólise e atomização foram respectivamente em 1000 °C e 2500 °C, enquanto para Fe (Figura 12), foram respectivamente 1000°C e 2200°C.

Com emprego de modificador para Sn, uma temperatura de pirólise de até 1500 °C pode ser utilizada. No entanto, o sinal não era superior àquele obtido em 800 °C, dessa forma esta última temperatura foi mantida em todos os estudos, para qualquer condição investigada. Para Ni com modificador, a temperatura de pirólise pode atingir até 1400 °C sem perda em sensibilidade, contudo da mesma forma que para Sn, não se observou ganho apreciável em sensibilidade para temperaturas mais elevadas, elegendo-se 1000 °C para todos os experimentos.

Para Fe, foram estudados como modificadores químicos o uso de apenas Mg (0,05 mg), conforme recomenda o fabricante do equipamento utilizado, ou mistura de Pd/Mg (15 µg de Pd + 10 µg de Mg, para um volume de 5 µL). Os sinais para o uso da mistura foram um pouco superiores comparados ao uso de apenas Mg. Com uso de Pd/Mg, a temperatura máxima de pirólise obtida sem perda de sinal analítico, foi de 1200 °C, sendo esse valor adotado nos estudos subsequentes para Fe em presença de modificador.

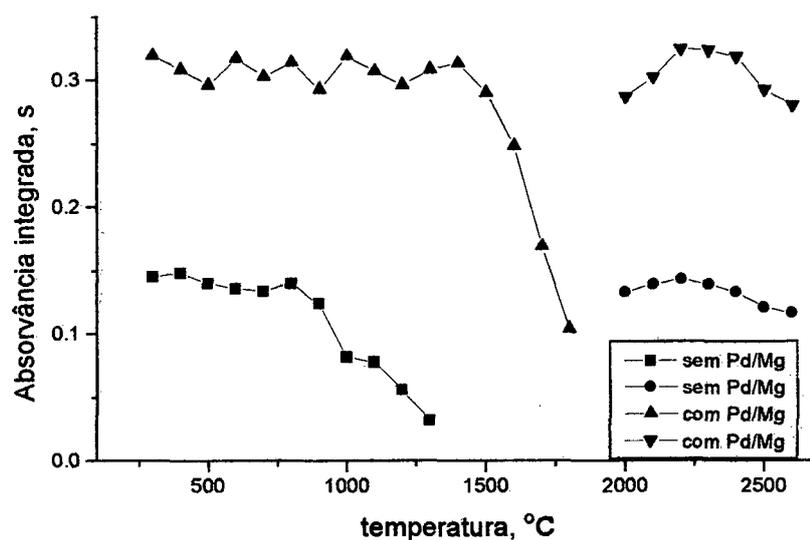


Figura 10. Curvas de temperatura de pirólise e atomização para Sn em amostra eletrodissolvida de latão (0,0159 % Sn m/m) em presença e em ausência de modificador químico (15 μg de Pd + 10 μg de Mg). Linha de absorção em 224,6 nm.

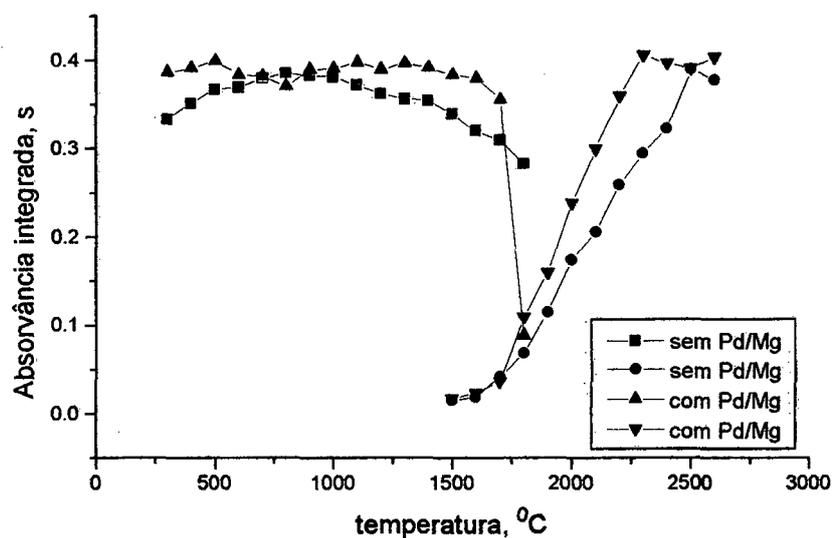


Figura 11. Curvas de temperatura de pirólise e atomização para Ni em amostra eletrodissolvida de latão (0,045 % Ni m/m) em presença e em ausência de modificador químico (15 μg de Pd + 10 μg de Mg). Linha de absorção em 341,5 nm.

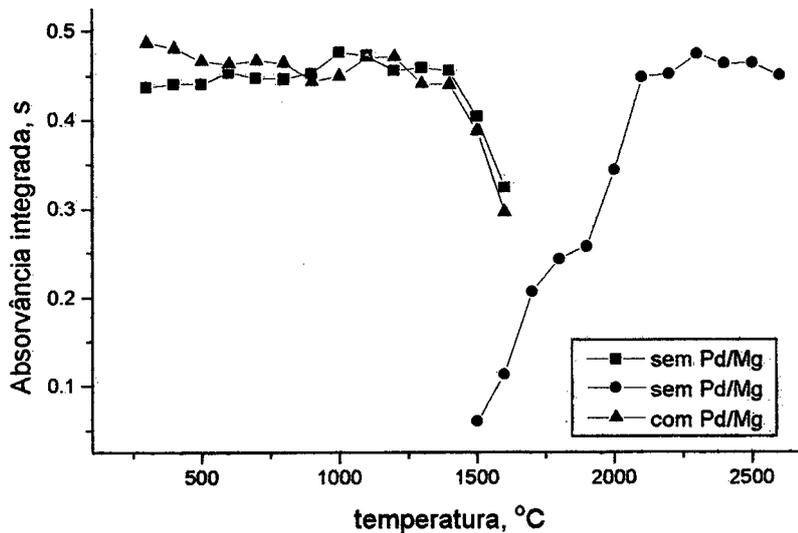


Figura 12. Curvas de temperatura de pirólise e atomização para Fe em amostra eletrodissolvida de latão (0,032 % Fe m/m) em presença e em ausência de modificador químico (15 μg de Pd + 10 μg de Mg). Linha de absorção em 302,1 nm.

4.2.1.2. Pulsos de absorção

Em relação aos pulsos de absorção obtidos para Sn, observa-se que de um modo geral para todas as linhas, com uso de plataforma, o tempo máximo de sinal foi em torno de 1,5 s. Sem uso de plataforma, contudo, o máximo sinal ocorre em cerca de 0,9 - 1,0 s. Os pulsos de absorção obtidos sem plataforma, por outro lado, eram menores e mais ruidosos. O valor de fundo, nesta situação, também era mais alto. Estes dados seguem a mesma tendência daqueles obtidos por Belarra et al.⁷⁰ os quais observaram máximos de pulso para Sn em 0,7 s (atomização em parede) e 1,0 s (atomização em plataforma).

Em relação ao Ni, os pulsos de absorção obtidos com e sem plataforma ocorreram em 1,5 e 1,0 s, respectivamente. Contudo, com uso de plataforma em determinados casos, um tempo de leitura de 5 s

(recomendado) é insuficiente para o pulso retornar a linha base, adotando-se um tempo de leitura de 10 s para todas as determinações.

Para Fe, os máximos de pulsos observados com plataforma foram em 2,0 - 2,5 s, enquanto àqueles oriundos da atomização em parede de tubo, o foram em 1,0 s.

4.2.1.3. *Sensibilidade (inclinação das curvas analíticas) e interferências*

Com relação à sensibilidade (com base nas inclinações das curvas analíticas obtidas), pode-se observar na Tabela XII, que nas linhas 235,4 e 326,2 nm de Sn, a atomização em plataforma tende a aumentar a inclinação da curva analítica em até 100%, podendo em outras linhas de absorção, praticamente não afetar sua inclinação. Contudo, a combinação do uso de plataforma e modificador químico, contribui sensivelmente para elevar a inclinação da curva analítica.

Para Ni (Tabela XIV), a atomização em plataforma sem uso de modificador, parece contribuir significativamente na sensibilidade, apenas para a principal linha de absorção de 232,0 nm. A presença de modificador parece não afetar ou até chegar a prejudicar tal inclinação (232,0 nm). Para Fe (Tab.a XV), observa-se que a atomização em plataforma de um modo geral, parece contribuir para elevar a inclinação das curvas analíticas em todas as linhas estudadas, com exceção da linha em 344,1 nm. O uso de modificador, por outro lado, não contribui em nenhuma das linhas estudadas para melhora significativa em sensibilidade. Os dados preliminares obtidos para esta condição foram tão insatisfatórios que, em função de tempo e economia em tubos e plataformas, esta condição não foi mais explorada.

É importante ressaltar que cerca de 60 a 80 % m/m da liga é composta por Cu. Para averiguar o efeito do Cu oriundo da matriz sobre os sinais dos analitos, foi efetuado um estudo com concentrações crescentes

de Cu (preparadas a partir de solução estoque do metal), em presença e ausência de modificador em relação aos sinais para cada um dos metais. As concentrações de Sn, Ni e Fe empregadas para este estudo foram de 50, 40 e 20 $\mu\text{g L}^{-1}$, dissolvidos no eletrólito utilizado (HNO_3 0,5 mol L^{-1}). As linhas de absorção utilizadas foram as de 224,6; 232,0 e 248,3 nm, (recomendadas) respectivamente para Sn, Ni e Fe. A faixa de concentrações de Cu foi escolhida com base em estudos feitos com soluções eletrodissolvidas dessas mesmas ligas, empregando a faixa de corrente disponível (0 a 500 mA) e determinando-se os sinais obtidos para Cu por FAAS.

Através deste estudo, não foram observadas alterações significativas nos sinais para qualquer um dos analitos em presença de Cu, na faixa de concentrações estudada. Em estudo semelhante realizado para Pb por FAAS (10 mg L^{-1}), em presença de mesma faixa de concentrações de Cu, também não foi observada interferência. O mesmo estudo foi efetuado para Pb (FAAS) em presença de 0 a 100 mg L^{-1} de Zn, não se observando diferenças nos sinais, em toda faixa de concentrações de Zn estudada.

4.2.2. Estanho

A Tabela XII apresenta para Sn, os principais resultados obtidos para as equações das retas de regressão linear para curvas analíticas obtidas com o sistema de eletrodissolução proposto, com os coeficientes de regressão linear (r), LDs, LSs, bem como os RSDs para três replicatas de quatro materiais de referência. A linearidade entre sinal analítico e concentração do metal na amostra foi sempre boa em qualquer condição estudada, com r sempre superior a 0,995. Essa observação está em acordo com dados da literatura para os quais os resultados obtidos com emprego da linha principal não foram apreciavelmente diferentes daqueles obtidos com uso de algumas linhas secundárias estudadas para este metal.⁷⁰

A utilização de modificador, aliada à atomização em plataforma de L'vov contribui para o aumento de sensibilidade na determinação de Sn, o que pode ser estimado em função da inclinação das curvas analíticas obtidas em cada condição. Isto é válido para todas as linhas estudadas. A condição mais sensível é obtida, (empregando 140 mA na eletrodissolução), com uso de atomização de plataforma na presença de modificador com a linha de 224,6 nm, para a qual foi obtido um LD estimado em $3 \times 10^{-4} \% \text{ m/m}$. O LS foi obtido para a condição de atomização de parede de tubo sem modificador na linha 326,2 nm. Essa condição apresentou, por outro lado, o mais elevado LD de $8,2 \times 10^{-2} \% \text{ m/m}$. Deve ser observado que o LD é função da inclinação da curva e do desvio padrão obtido para os brancos. Neste sentido, para linhas pouco sensíveis, os dois fatores devem contribuir para piorar o LD, pois observa-se que as inclinações são menores e a flutuação das medidas dos brancos tendem a ser mais elevadas, de um modo geral, para linhas menos sensíveis. Essa observação é válida para os três metais investigados.

Comparando as inclinações das curvas analíticas obtidas nesse estudo (Tabela XII) observa-se para Sn (para uma mesma corrente de 140 mA) uma variação de 19,99 unidades (com plataforma e modificador em 224,6 nm) até 0,11 unidades (sem plataforma e sem modificador em 326,2 nm), sugerindo uma possibilidade de extensão de cerca de 180 vezes na faixa dinâmica de trabalho para o metal, quando são substituídos a linha de absorção e condição de atomização.

A Tabela XIII apresenta os resultados obtidos no estudo de exatidão para Sn. A opção por apresentar os dados desta forma (ao invés de graficamente), foi em virtude dos materiais certificados disponíveis apresentarem os elementos em concentração elevada, não sendo determináveis com o método empregado, na maior parte das linhas estudadas. Os dados apresentados, sugerem que quaisquer das linhas e condições de atomização estudadas podem ser empregadas, sem perdas apreciáveis em exatidão. Em relação à precisão das determinações

(estimadas pelo RSD obtido para as amostras), os valores mais críticos (acima de 10 %) ocorreram para a linha de 326,2 nm, com atomização em plataforma, independente do uso de modificador.

Em estudo empregando correntes mais elevadas (0,45 A), observa-se que a inclinação das curvas analíticas obtidas para quaisquer das linhas estudadas é bem maior, evidenciando um ganho em sensibilidade. Para a maior parte das linhas, além disso, o LD obtido é mais baixo comparado ao emprego de menores correntes.

4.2.3. Níquel

A Tabela XIV apresenta os principais resultados obtidos para Ni para r, LS, LD e RSD. A linearidade entre sinal analítico e concentração do metal na amostra, de modo semelhante ao que ocorre com Sn, foi sempre superior a 0,995. A condição mais sensível foi obtida (empregando-se 140 mA), com uso de atomização em plataforma, sem modificador, com a linha de 232,0 nm, para a qual foi obtido um LD de 3×10^{-4} % m/m. Um LS de 0,35 % m/m, foi obtido para condição de atomização em parede de tubo sem modificador na linha de 231,1 nm. Observa-se também aqui que essa condição apresenta o mais elevado LD (5×10^{-2} % m/m).

Comparando as inclinações das curvas analíticas obtidas neste estudo, observa-se que para Ni (para 140 mA) estas variaram de 26,68 unidades (com plataforma e sem modificador, em 232,0 nm) até 0,58 unidades (sem plataforma e sem modificador em 231,1 nm), sugerindo uma possibilidade de extensão de 46 vezes na faixa dinâmica de trabalho para o metal.

Tabela XII. Características analíticas de diferentes linhas de absorção para Sn em diferentes condições de atomização. Concentrações, LD e LS em % m/m e absorvância em s. Corrente na eletrólise de 140 mA.

Sem plataforma e sem modificador

linha de absorção (nm)	r	calibração	LD	LS	SRM 1104 RSD	SRM 1107 RSD	am1 RSD	Am2 RSD
224,6	0,99962	$y = 0,0011 + 8,44 x$	$7,1 \times 10^{-4}$	0,10	-	-	2,1	1,3
286,3	0,99906	$y = 0,0050 + 4,96 x$	$6,0 \times 10^{-4}$	0,20	-	-	1,8	1,2
235,4	0,99897	$y = -0,0044 + 3,30 x$	$1,8 \times 10^{-3}$	0,18	-	-	0,5	0,4
283,9	0,99982	$y = -0,0053 + 3,30 x$	$7,0 \times 10^{-4}$	0,25	-	-	0,8	0,5
300,9	0,99984	$y = -0,0007 + 1,56 x$	$1,9 \times 10^{-3}$	0,35	-	-	3,2	2,3
326,2	0,99968	$y = 0,0014 + 0,11 x$	$2,7 \times 10^{-2}$	1,50*	5,2	5,7	8,3	5,6

Com plataforma e sem modificador

224,6	0,99914	$y = 0,0085 + 7,84 x$	$7,6 \times 10^{-4}$	0,12	-	-	2,5	1,2
286,3	0,99992	$y = 0,0024 + 5,93 x$	$1,5 \times 10^{-3}$	0,15	-	-	0,1	0,6
235,4	0,99994	$y = 0,0037 + 6,52 x$	$9,0 \times 10^{-4}$	0,16	-	-	0,5	3,3
283,9	0,99513	$y = 0,0330 + 2,58 x$	$1,1 \times 10^{-3}$	0,40	1,9	-	1,2	2,8
300,9	0,99887	$y = -0,0024 + 1,56 x$	$3,8 \times 10^{-3}$	0,50	1,8	-	0,4	0,3
326,2	0,99944	$y = 0,0016 + 0,23 x$	$3,9 \times 10^{-2}$	0,50	1,1	-	17,6	10,5

Com plataforma e com modificador

224,6	0,99935	$y = 0,0203 + 19,99 x$	$3,0 \times 10^{-4}$	0,05	-	-	1,6	1,2
286,3	0,99999	$y = 0,0154 + 12,26 x$	$7,3 \times 10^{-4}$	0,08	-	-	2,5	1,4
235,4	0,99980	$y = 0,0162 + 16,30 x$	$5,0 \times 10^{-4}$	0,06	-	-	3,1	1,4
283,9	0,99996	$y = 0,0085 + 7,84 x$	$1,1 \times 10^{-3}$	0,10	-	-	2,0	1,7
300,9	0,99973	$y = -0,0012 + 3,45 x$	$2,6 \times 10^{-3}$	0,20	-	-	7,2	7,1
326,2	0,99873	$y = 0,0003 + 0,38 x$	$1,6 \times 10^{-2}$	1,00	4,1	5,4	13,4	9,9

Com plataforma, sem modificador com corrente de 0,45 A

224,6	0,99983	$y = 0,0106 + 31,08 x$	$1,9 \times 10^{-4}$	0,050	-	-	1,8	3,8
286,3	1	$y = 0,0038 + 29,97 x$	5×10^{-4}	0,050	-	-	2,5	1,2
235,4	0,99991	$y = 0,0008 + 26,26 x$	$4,2 \times 10^{-4}$	0,050	-	-	1,6	1,9
283,9	0,99904	$y = 0,0031 + 26,90 x$	4×10^{-4}	0,050	-	-	4,4	2,3
300,9	0,99961	$y = -0,0066 + 9,96 x$	9×10^{-4}	0,10	-	-	1,1	3,2
326,2	0,99933	$y = -0,0063 + 1,59 x$	$5,6 \times 10^{-3}$	1,00	7,1	2,0	2,9	3,1

* valor do material de referência mais elevado disponível

Tabela XIII. Concentrações de Sn (% m/m) determinadas por AE-FIA-ETAAS, em diferentes linhas de absorção e condições de atomização.

λ	SRM 1104					SRM 1107				
	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V
224,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
235,4	-	-	-	-	0,342	-	-	-	-	-
286,3	-	-	-	-	0,430	-	-	-	-	1,24
283,9	-	0,420	-	-	0,317	-	-	-	-	1,03
300,9	-	0,460	-	-	-	-	-	-	-	-
326,2	0,397	0,415	0,368	0,380	-	0,997	-	1,18	1,120	-
	Am 1					Am 2				
	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V
224,6	0,108	0,112	-	0,103	0,102	0,081	0,081	-	0,079	0,080
235,4	0,100	0,104	0,101	0,112	0,096	0,080	0,079	0,079	0,078	-
286,3	0,113	0,115	0,103	0,107	0,099	0,081	0,078	0,078	0,082	0,087
283,9	0,100	0,111	0,105	0,095	0,133	0,078	0,081	0,077	0,076	0,152
300,9	0,103	0,100	0,091	0,102	-	0,080	0,087	0,080	0,078	-
326,2	0,096	0,087	0,100	0,097	-	0,078	0,072	0,073	0,071	-

I - Sem plataforma e sem modificador; II - Com plataforma e sem modificador; III - Com plataforma e com modificador; IV - Com plataforma, sem modificador e com 0,45 A; e V - Com plataforma, sem modificador, com 0,45 A e mantendo o gás na etapa de atomização. Concentrações de Sn no material de referência: Am 1 = 0,105; am 2 = 0,082; SRM 1104 = 0,43 e SRM 1107 = 1,04 % m/m.

A Figura 13 apresenta os dados de exatidão obtidos para Ni em todas as combinações estudadas. Analisando-se a figura, é possível observar que também para Ni, podem ser empregadas quaisquer das linhas de absorção, forma de atomização ou nível de corrente, sem perdas aparentes em exatidão. O coeficiente de correlação de regressão entre valor certificado e determinado foi sempre superior a 0,990. Em relação a precisão, em qualquer situação, os valores para o RSD foram sempre inferiores a 10 %.

As inclinações das curvas analíticas são sensivelmente afetadas, com elevação na inclinação com uso de correntes mais elevadas para a dissolução, o que contribui para baixar o valor do LD, contudo, a faixa de trabalho fica bastante restrita nessas condições.

Tabela XIV. Características analíticas de diferentes linhas de absorção para Ni em diferentes condições de atomização. Concentrações, LD e LS em % m/m e absorvância em s. Corrente na eletrólise de 140 mA.

<i>Sem plataforma e sem modificador</i>								
linha de absorção (nm)	r	calibração	LD	limite superior	SRM 1104 RSD	SRM 1107 RSD	Am 7 RSD	Am 3 RSD
232,0	0,99986	$y = 0,0232 + 13,39 x$	4×10^{-4}	0,10	2,0	0,4	8,5	1,8
231,1	0,99920	$y = -0,0011 + 0,58 x$	5×10^{-2}	0,35	4,7	7,1	6,5	8,9
341,5	0,99941	$y = 0,0170 + 6,10 x$	4×10^{-4}	0,18	4,0	1,7	7,5	4,8
305,1	0,99949	$y = -0,0004 + 5,49 x$	$1,1 \times 10^{-2}$	0,15	0,5	1,1	4,8	2,4
346,2	0,99925	$y = 0,00056 + 3,64 x$	7×10^{-4}	0,20	5,3	3,7	4,7	4,9
<i>Com plataforma e sem modificador</i>								
232,0	0,99977	$y = 0,0015 + 26,68 x$	3×10^{-4}	0,05	0,3	0,8	7,7	2,1
231,1	1	$y = -0,000009 + 0,61 x$	$4,9 \times 10^{-2}$	0,20	1,8	1,7	1,5	0,9
341,5	0,99936	$y = 0,0140 + 8,80 x$	7×10^{-4}	0,18	3,9	4,3	3,6	7,3
305,1	0,99599	$y = 0,0598 + 6,25 x$	$1,4 \times 10^{-3}$	0,18	2,2	3,7	3,7	10,0
346,2	0,99940	$y = 0,0123 + 4,53 x$	$1,5 \times 10^{-3}$	0,25	0,9	2,5	0,8	0,5
<i>Com plataforma e com modificador</i>								
232,0	0,99721	$y = 0,0373 + 16,58 x$	$5,4 \times 10^{-4}$	0,08	1,9	0,2	1,9	0,8
231,1	0,99898	$y = 0,0003 + 0,80 x$	$1,1 \times 10^{-2}$	0,25	2,9	6,3	4,8	5,4
341,5	0,99896	$y = 0,0030 + 8,01 x$	$7,1 \times 10^{-4}$	0,18	3,3	2,1	0,9	1,6
305,1	0,99972	$y = -0,0053 + 5,92 x$	$1,5 \times 10^{-3}$	0,18	8,6	0,4	9,0	2,3
346,2	0,99981	$y = 0,0037 + 4,66 x$	$1,3 \times 10^{-3}$	0,22	7,7	7,4	5,8	6,1
<i>Com plataforma, sem modificador e com corrente de 0,45 A</i>								
232,0	0,99994	$y = 0,0040 + 63,70 x$	$1,9 \times 10^{-4}$	0,035	-	-	5,2	6,2
231,1	0,99768	$y = 0,0046 + 1,28 x$	$1,1 \times 10^{-2}$	0,18	0,9	3,1	8,7	1,6
341,5	0,99966	$y = 0,0036 + 24,91 x$	$3,6 \times 10^{-4}$	0,12	1,7	0,3	3,6	2,1
305,1	0,99961	$y = 0,0030 + 23,63 x$	$3,8 \times 10^{-4}$	0,12	1,7	1,1	0,9	4,5
346,2	0,99986	$y = 0,0008 + 16,31 x$	$7,3 \times 10^{-4}$	0,08	2,0	1,2	1,7	0,9

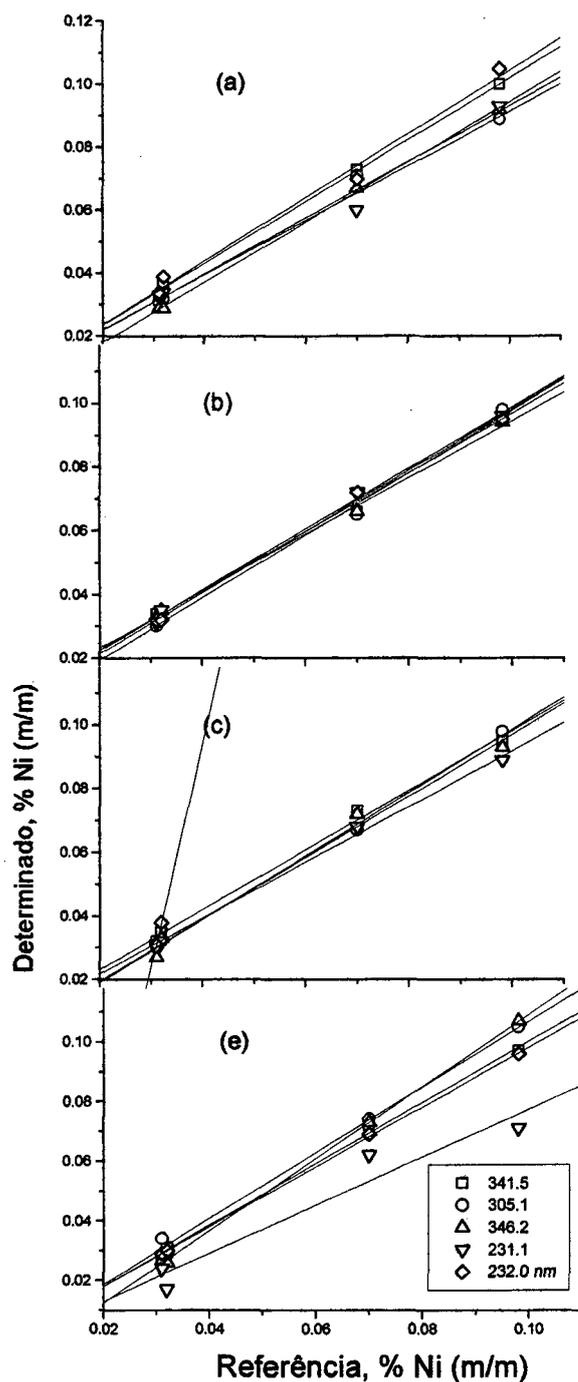


Figura 13. Correlação entre valores de referência e obtidos. (a): sem plataforma e sem modificador; (b): com plataforma e sem modificador; (c): com plataforma e com modificador; (d) com plataforma, sem modificador com 0,45 A para eletrodissolução da liga e (e) com plataforma, sem modificador, com 0,45 A e mantendo a vazão do gás na atomização.

4.2.4. Ferro

Para o Fe, a linearidade entre concentração do metal na amostra e sinal analítico foi igualmente sempre boa. O menor valor obtido para r , foi de 0,994 (Tabela XV).

A condição mais sensível foi obtida (com 140 mA), com atomização em parede (sem modificador), com a linha de 248,3 nm, para a qual foi obtido um LD de $2,7 \times 10^{-4}$ % m/m. Um LS de 0,20 % m/m foi obtido indistintamente para condição de atomização de parede de tubo nas linhas de 344,1 e 382,4 nm ou ainda para atomização de plataforma na linha de 386,0 nm. Contudo, deve ser observado que apesar deste limite ser indistinto para estas três condições, na linha de 386,0 nm e com plataforma, a sensibilidade é bem maior, comparativamente às outras duas.

Comparando as inclinações obtidas para a condição mais e menos sensível, (ambas sem plataforma e sem modificador respectivamente em 248,3 e 382,4 nm) uma possibilidade de extensão de cerca de 50 vezes pode ser obtida.

A Figura 14 apresenta os resultados de exatidão obtidos para o metal. Da mesma forma que para os elementos anteriores, observa-se que a linha, condição de atomização ou nível de corrente, parece não prejudicar a exatidão das determinações. O menor coeficiente obtido para correlação entre valor de referência e valor determinado foi de 0,990. Em relação à precisão, pode-se afirmar que, de um modo geral os RSDs estão dentro de valores aceitáveis para a técnica, os valores mais altos foram de cerca de 11 %.

A inclinação da curva é sensivelmente afetada com elevação em sua inclinação com uso de correntes mais elevadas para dissolução (exceção para qual não foi possível uma explicação, ocorreu em 386,0 nm). Dessa forma, ficou impraticável o estudo desta condição nas linhas de sensibilidade mais elevadas, pois a concentração de Fe nas amostras

disponíveis para este estudo era tal, que mesmo as de concentração mais baixa estavam muito próximas ou até excediam o LS. Semelhantemente ao que ocorre com Sn e Ni, também aqui foram obtidos LDs mais baixos (exceção observada para a linha de 302,1 nm).

Na Tabela XVI estão resumidos os principais resultados obtidos em relação ao LD, LS, correlação entre concentração determinada e de referência (r^*) e RSD de medidas de três replicatas de amostras de referência, para os três metais investigados. Analisando-se a Tabela, pode-se observar que o Sn pode ser determinado com segurança até 1,5 % (m/m), cerca de 15 vezes o limite superior obtido em trabalho anterior empregando a principal linha de absorção do metal. Para o Ni, o LS foi de 0,35 unidades, cerca de 3,5 vezes o limite obtido anteriormente. Para o Fe, o LS obtido foi de 0,2, unidades cerca de 4 vezes aquele obtido com a linha de absorção principal.

Tabela XV. Características analíticas de diferente linhas de absorção para Fe em diferentes condições. Concentrações, LD e LS em % m m e absorvância em s. Corrente na eletrólise de 140 mA.de atomização.

<i>Sem plataforma e sem modificador</i>								
linha de absorção (nm)	r	calibração	LD	limite superior	SRM 1104 RSD	SRM 1107 RSD	am 5 RSD	am 7 RSD
248,3	1	$y = 0,0195 + 33,35 x$	$2,7 \times 10^{-4}$	0,05	3,4	6,4	6,3	7,2
302,1	0,99969	$y = 0,0059 + 9,47 x$	$6,0 \times 10^{-4}$	0,12	1,7	2,2	6,2	1,5
296,7	0,99814	$y = 0,0081 + 5,70 x$	$1,6 \times 10^{-3}$	0,15	2,5	3,6	0,7	4,2
344,1	0,99898	$y = 0,0258 + 4,94 x$	$1,2 \times 10^{-3}$	0,20	2,1	3,9	1,1	1,3
382,4	0,99694	$y = 0,0031 + 0,71 x$	$1,3 \times 10^{-2}$	0,20	4,1	4,3	4,9	2,2
386,0	0,99978	$y = 0,0018 + 7,03 x$	$8,0 \times 10^{-4}$	0,15	1,3	2,6	1,3	2,9
<i>Com plataforma e sem modificador</i>								
248,3	-	-	-	-	-	-	-	-
302,1	0,99924	$y = 0,0020 + 14,74 x$	$4,1 \times 10^{-4}$	0,12	4,8	1,2	1,2	3,1
296,7	0,99745	$y = 0,0661 + 7,20 x$	$1,2 \times 10^{-3}$	0,15	6,4	6,7	3,5	1,3
344,1	0,99746	$y = 0,0278 + 4,33 x$	$2,0 \times 10^{-3}$	0,15	3,4	1,8	1,6	2,6
382,4	0,99491	$y = 0,0008 + 1,66 x$	$1,0 \times 10^{-2}$	0,12	1,8	1,4	2,2	6,5
386,0	0,99853	$y = 0,0336 + 5,90 x$	$1,0 \times 10^{-3}$	0,20	1,2	5,3	1,9	1,2
<i>Com plataforma, sem modificador e com corrente de 0,450 A</i>								
248,3	-	-	-	-	-	-	-	-
302,1	0,99995	$y = 0,029 + 34,0 x$	$4,4 \times 10^{-4}$	0,04	10,5	6,3	4,2	3,1
296,7	-	-	-	-	-	-	-	-
344,1	0,99801	$y = 0,0017 + 18,9 x$	$9,5 \times 10^{-4}$	0,10	2,6	3,4	2,2	1,8
382,4	0,99908	$y = 0,0019 + 4,62 x$	$2,5 \times 10^{-3}$	0,12	1,2	0,2	1,8	8,9
386,0	0,99617	$y = -0,003 + 2,74 x$	$1,31 \times 10^{-2}$	0,20	2,8	4,1	11,0	2,6

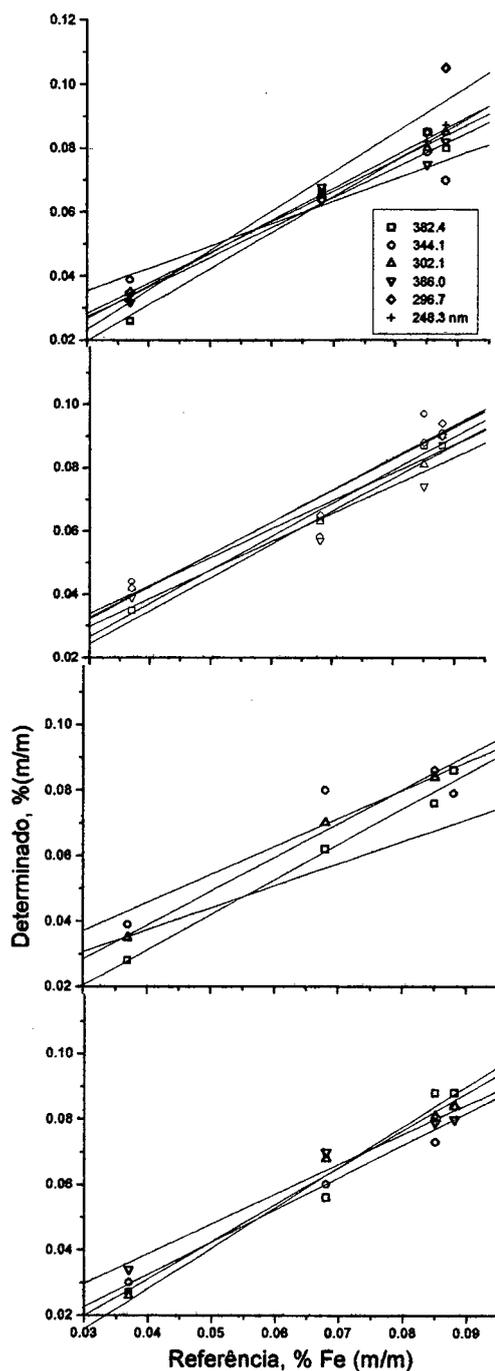


Figura 14. Correlação entre valores de referência e obtidos em (a): sem plataforma e sem modificador; (b) com plataforma e sem modificador; (c) com plataforma, sem modificador e com 0,45 A para eletrodissolução da liga e (d) com plataforma, sem modificador, com 0,45 A e mantendo a vazão do gás na atomização.

Tabela XVI. Faixas de trabalho para Sn, Ni e Fe, em AE-FIA-ETAAS com uso de linhas de absorção alternativas e diferentes condições de atomização.

Elemento	menor LD	maior LD	LS	menor r*	maior RSD
Sn	$3,0 \times 10^{-4}$	$8,2 \times 10^{-2}$	1,5	0,992	18
	224,6 nm	326,2 nm	326,2nm		326,2 nm
	PM	SN	SN		PN
Ni	$3,0 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-3}$	0,35	0,990	10
	232,0 nm	231,1 nm	231,1nm		305,1 nm
	PN	SN	SN		PN
Fe	$2,7 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-2}$	0,2	0,990	17
	248,3 nm	382,4 nm	382,4 nm - SN		382,4 nm
	PN	SN	344,1 nm - SN		PN
			386,0 nm - PN		

- dados de concentração expressos em % m/m;
- resultados obtidos com plataforma (P) e sem (S), com modificador (M) ou sem (N);
- r* é o coeficiente de correlação entre valor de referência e valor obtido;
- RSD para medidas em triplicata;
- LS: limite superior: ponto da curva onde há desvio de mais de 5% da linearidade;
- todos dados obtidos com 140 mA para eletrodissolução e com parada de gás na etapa de atomização no forno de grafite.

4.2.5. Massas características obtidas para Sn, Ni e Fe

Conforme observado anteriormente, um dos aspectos importantes nas determinações efetuadas por ETAAS, é a possibilidade de se averiguar a sensibilidade de uma determinada medida fazendo-se uso da massa característica (m_0) calculada para uma determinação em particular com base em parâmetros das medidas como volume de solução introduzido no forno, absorvâncias medidas para uma dada concentração de solução e para o branco, conforme a equação apresentada no item 2.8.2. (pág 32). Nos estudos iniciais (pág.74), foram calculadas as m_0 para Sn e Ni com o sistema proposto, observando-se que os valores obtidos (29,7 e 22,5 pg, respectivamente para Sn e Ni) encontravam-se distantes daqueles

recomendados respectivamente de 10 e 13, para estes metais. Nesta etapa do estudo, com base nas equações obtidas para as curvas analíticas e empregando-se àquelas equações (1, 2 e 3) anteriormente descritas, foram calculadas as m_0 para as linhas principais e condição de atomização recomendadas. Estes dados estão aprestados na Tabela XVII.

Tabela XVII. Massas características calculadas para Sn, Ni e Fe para eletrodissolução de amostras de latão por AE-FIA com 140 mA por 10s.

Ana lito	m_{AE} (μg)	C_{AE} (ng mL^{-1})	condição de atomização	equação regressão	de m_0 (pg)	m_0^* (pg)
Sn	490	122,5	PM - 224,6 nm	$y = 0,0203 + 19,99 x$	10,80	10
	490	122,5	PN - 224,6 nm	$y = 0,0085 + 7,84 x$	27,00	
	1576**	394,0	PN - 224,6 nm	$y = 0,0106 + 31,08 x$	22,45	
Ni	490	68,6	SN - 232,0 nm	$y = 0,0232 + 13,39 x$	15,80	13
	490		PN - 232,0 nm	$y = 0,015 + 26,68 x$	8,50	
	1576**	221,0	PN - 232,0 nm	$y = 0,040 + 63,70 x$	11,10	
Fe	490	166,6	SN - 248,3 nm	$y = 0,0195 + 33,35 x$	6,50	6
	1576**	536,0	PN - 302,1 nm	$y = 0,029 + 34,00 x$	20,41	

m_0 é a massa característica obtida e m_0^* é o valor de referência (recomendado pelo fabricante)

m_{AE} = massa eletrodissolvida; C_{AE} = concentração do metal no material eletrodissolvido.

Condições de atomização: P = em plataforma; N = em parede de tubo de grafite; M = com modificador e S = sem modificador.

** 0,45 A de corrente na eletrólise.-

É interessante observar que, ao contrário dos resultados encontrados anteriormente, os valores de m_0 agora obtidos para a condição recomendada, estão mais próximos daqueles valores recomendados, para os

três metais estudados. Deve se ressaltar que este forno não é o mesmo utilizado anteriormente, sendo adquirido recentemente no laboratório, além disso, o programa de gerenciamento de dados também foi substituído por um mais recente. Neste programa, a linha de absorção recomendada para determinação de Sn é a de 224,6 nm, ao contrário do anterior que recomendava a de 286,3 nm. Para o Ni e o Fe, as condições recomendadas não diferem do programa empregado anteriormente. Como todas as demais condições experimentais relacionadas com a eletrólise se mantiveram sem nenhuma alteração, acredita-se que a melhora em sensibilidade observada deva provavelmente estar relacionada ou ao equipamento ou a algum erro experimental ocorrido nos estudos iniciais. Um dos fatores que tem sido apontados em relação a sensibilidade das determinações em ETAAS, é que esta é dependente da eficiência de atomização, que por sua vez depende da instrumentação empregada nas medidas,¹⁷ razão pela qual nem sempre dados de literatura são concordantes. Estes autores também apontam que a eficiência de atomização e portanto, a sensibilidade da determinação, bem como comparações entre diferentes equipamentos, são melhor conduzidas empregando-se sempre o conceito STPF.

Os dados da Tabela XVII ainda mostram que para Sn, é evidente a melhora em sensibilidade empregando-se modificador químico. Para Ni, uma sensível melhora pode ser obtida para estas amostras com atomização em plataforma o mesmo devendo ocorrer para Fe. Observe que para a linha principal do metal (248,3 nm), a condição com plataforma foi mais sensível não podendo ser registrada (Tabela XV). Ainda pode-se observar que correntes mais elevadas podem efetivamente conduzir a melhora no LD, mas parecem não elevar a sensibilidade, pois as massas características obtidas nesta condição não foram melhores comparativamente ao emprego de 140 mA na etapa de dissolução.

4.2.6. Estudo mantendo o fluxo de gás durante a etapa de atomização

A Tabela XVIII apresenta alguns dos resultados obtidos para os elementos em estudo, utilizando-se amostras eletrodissolvidas com 0,45 A de corrente, atomização em plataforma de L'vov, sem modificador, mantendo-se em todos os casos o fluxo de argônio (250 mL min^{-1}), durante a etapa de atomização. Optou-se por efetuar este estudo com atomização em plataforma e sem modificador, pois esta condição mostrou bons resultados, principalmente para Ni e Fe (de um modo geral indiferentes à presença de modificador), além de elevar a velocidade analítica das determinações.

Em estudos feitos empregando-se correntes mais baixas para eletrodissolução das amostras (140 mA) e com fluxo de gás na atomização, os resultados não foram bons, as curvas analíticas não apresentaram boa linearidade (r abaixo de 0,98), além de em grande parte dos casos apresentarem baixa precisão. Por essa razão, os estudos apresentados na tabela foram obtidos com aplicação de 0,45 A na etapa de eletrodissolução. Em relação ao tempo máximo de aparecimento de sinal, de um modo geral para todos os elementos, foi obtido em cerca de 1,0 s.

Em relação aos dados apresentados na Tabela XVIII, pode-se observar que para quaisquer dos elementos estudados, os coeficientes de correlação para curvas analíticas foram sempre bons, independente da linha de absorção empregada. Exceção ocorre para Sn, com as linhas de 300,9 e 326,2 nm, com as quais não foi possível a obtenção de curvas analíticas com coeficientes de correlação linear com mais de um 9. Este comportamento pode ser explicado, levando-se em conta que estas duas linhas (além da 283,9 nm) são linhas não ressonantes, e conforme ressaltado, tem comportamento extremamente dependente da temperatura. De acordo com estudos feitos por Baxter e French,⁸² o emprego de linhas não ressonantes em determinações por ETAAS é uma prática inadequada, a

menos que a atomização seja conduzida em condições de isothermicidade ou que os perfis dos pulsos de absorção para amostras e soluções analíticas apresentem idênticas características temporais. É visível que mantendo o gás de purga durante a atomização, a condição de isothermicidade é prejudicada, pois este é introduzido frio, resfriando o meio. Por outro lado, o fato de serem empregados materiais para calibração de composição bastante similar às amostras, diferentes de quando se efetua calibração com soluções analíticas, vem a se tornar um fator favorável ao emprego de fluxos de gás na atomização como prática de redução da sensibilidade e extensão das faixas de trabalho.

Para Fe, com as linhas de 296,7 e 248,3 não foi possível a obtenção de curvas analíticas porque com os materiais de referência disponíveis, os primeiros pontos da curva situavam-se próximos ao LS. O problema mais crítico em relação a precisão, ocorreu com a linha de 283,9 nm, para Sn. Em relação ao LS, pode-se obter uma faixa maior de trabalho para Ni (até 1,2 % m/m) e para Fe (0,5 % m/m). Para Sn, como as linhas menos sensíveis de 300,0 e 326,2 não apresentaram boa linearidade e precisão, o LS obtido é menor (1,0 % m/m) do que aquele obtido empregando a linha não ressonante em 326,2 nm sem fluxo de gás e com atomização de parede de tubo (1,5 % m/m).

Comparando as menores inclinações das curvas analíticas obtidas nesse estudo, com aquelas para as melhores condições de LD obtidas no estudo anterior (com parada do gás na atomização), obtem-se uma estimativa de extensão da faixa de trabalho em cerca de 20 vezes para Sn, 67 para Ni e cerca de 38 vezes para Fe. Comparando-se os dois estudos feitos com linhas alternativas e condições de atomização com e sem parada do gás na atomização, parece que apenas para o Ni, uma maior extensão possa ser alcançada empregando gás na atomização. Para Fe, não ocorrem diferenças expressivas, e para Sn o fato de extensão em 180 vezes com linha não ressonante contra apenas 20 mantendo o gás (com linha ressonante), já foi explicado pela impossibilidade de obtenção de bons

resultados com as linhas pouco sensíveis (como à 326,3 nm), mantendo o gás, por se tratar de uma linha não ressonante.

As figuras apresentadas anteriormente referentes ao estudo de exatidão para Ni e Fe, e os dados apresentados na Tabela XIII para Sn, sugerem que para quaisquer dos elementos, o emprego de linhas ressonantes, aliado ao processo de manter o gás durante a etapa de atomização, parece não prejudicar a exatidão das análises. Em relação a precisão das medidas, de um modo geral, parece que os resultados estão mais sujeitos a flutuações, comparativamente ao estudo anterior (alterando condições com parada do gás). Em quase todas as condições, ocorreram valores relativamente elevados para o RSD (cerca de 10 %). Contudo, estes valores, dependendo da exigência do estudo, podem ainda ser aceitáveis. A situação menos precisa ocorreu (como seria esperado), para Sn na linha de 283,9 nm. Essa linha é não ressonante, e apesar de se obter boa linearidade, conforme explicado antes, é fortemente dependente da temperatura. Como tem sido observado por alguns autores, o fato de se ter empregado para a calibração materiais de referência de composição semelhante às amostras deve contribuir para a obtenção de determinações com maior exatidão. A prática de manter o gás como forma de redução na sensibilidade quando a calibração do espectrômetro é conduzida com soluções analíticas, pode conduzir a resultados menos exatos, dependendo da composição da matriz e do modificador químico empregado. ^{86,88}

Tabela XVIII. Características analíticas de diferentes linhas de absorção para Sn, Ni e Fe mantendo a vazão de argônio (250 mL min^{-1}) na etapa de atomização. Concentrações, LD e LS em % m e absorvância em s. Atomização em plataforma de L'vov e sem modificador. Corrente na eletrólise 0,45 A

Estanho							
linha de absorção (nm)	r	calibração	LS	SRM 1104 RSD	SRM 1107 RSD	am1 RSD	am2 RSD
224,6	0,99727	$y = -0,0030 + 5,10 x$	0,20	-	-	2,1	3,6
286,3	0,99996	$y = 0,0031 + 1,43 x$	1,0	5,9	-	8,7	12,6
235,4	0,99937	$y = 0,0013 + 2,00 x$	0,50	4,2	-	8,4	2,3
283,9	0,99870	$y = 0,0015 + 0,93 x$	0,50	20,2	-	25,1	11,6
300,9	*	-	-	-	-	-	-
326,2	*	-	-	-	-	-	-
Níquel							
232,0	0,99912	$y = 0,0112 + 7,14 x$	0,15	2,8	1,3	1,9	4,6
231,1	0,99906	$y = 0,0064 + 0,40 x$	1,20	5,6	10,6	2,8	3,6
341,5	0,99915	$y = 0,0003 + 5,16 x$	0,20	7,3	1,9	6,8	3,4
305,1	0,99986	$y = 0,0022 + 3,75 x$	0,25	5,6	3,8	1,8	4,0
346,2	0,99661	$y = 0,0040 + 2,67 x$	0,40	7,2	2,6	3,0	5,2
Ferro							
248,3	-	-	-	-	-	-	-
302,1	0,99539	$y = 0,0026 + 3,04 x$	0,20	2,8	6,4	5,1	2,6
296,7	-	-	-	-	-	-	-
344,1	0,99401	$y = -0,0026 + 1,41 x$	0,50	3,8	3,6	12,2	8,4
382,4	0,99994	$y = -0,0022 + 1,40 x$	0,25	10,6	4,1	3,5	3,0
386,0	0,99735	$y = -0,0042 + 0,87 x$	0,20	10,1	9,8	6,2	3,6

* não foi possível a obtenção de boas curvas analíticas ($r < 0,98$).

4.3. Estudo de forma alternativa de calibração em AE-FIA-FAAS

Conforme exposto no capítulo referente aos aspectos fundamentais dos estudos desenvolvidos, uma das exigências quando do emprego de sistemas de eletrodissolução anódica com finalidades de quantificação analítica (semelhante ao que ocorre para a maioria das técnicas que empregam a amostra diretamente na forma sólida), é a necessidade de um grupo de materiais de referência de composição semelhante à amostra para calibração do espectrômetro. Esse fato, limita as potencialidades de aplicação dos sistemas AE-FIA, mesmo quando se destacam suas características favoráveis, face à dificuldade de obtenção de grupos de materiais de referência para cada espécie de amostra (tipo de ligas) de interesse.

Por outro lado, alguns autores tem se preocupado em investigar metodologias que possibilitem a calibração de diferentes espectrômetros a partir de uma única solução analítica. Estes estudos tem sido aplicado às técnicas de FAAS,⁷⁵⁻⁷⁷ ETAAS¹⁰¹ e ICP-MS.⁷⁹

A partir do sistema A, proposto e apresentado no início desta monografia, foi elaborado, por inclusão de uma terceira válvula solenóide e de uma câmara de diluição e mistura, o chamado "sistema B". Esse último, foi elaborado justamente com a finalidade de, a partir da dissolução da liga com o sistema proposto, o material dissolvido sofrer diluições crescentes na câmara a partir da solução do próprio eletrólito, utilizando para tal, arquivos elaborados com o mesmo programa descrito em 4.3.3. (Figura 7). Desse modo, foi investigado a possibilidade de calibração do espectrômetro (FAAS), e o comportamento da exatidão e da precisão por determinações de alguns metais no material de referência.

Um outro aspecto importante, diz respeito à necessidade de monitoramento dos componentes majoritários das ligas. Como foi

observado anteriormente as características das ligas metálicas são influenciadas por todos os seus componentes constituintes. Os componentes em concentração mais elevada formam o chamado corpo da liga, e, devem estar contidos em concentrações bem definidas, fora das quais os materiais assumem outras características, podendo fugir daquelas desejadas. Nesse sentido, empregando-se linhas secundárias menos sensíveis e o sistema B, pretendeu-se averiguar a possibilidade de determinação de componentes majoritários de ligas com um único material para calibração do espectrômetro.

Conforme descrito, foi empregado como câmara de diluição e mistura uma seringa com capacidade máxima de 10 mL (Figura 6). Após as leituras (triplicatas) de cada solução eletrodissolvida a partir da câmara, esta é esvaziada pressionando-se o êmbolo, podendo a câmara sofrer uma limpeza rápida com o eletrólito, principalmente quando se intercalam pontos de concentração mais elevados da curva e amostras. É recomendado intercalar um branco (somente eletrólito fluindo até a câmara), após processado o último ponto da curva e anteriormente ao processamento das amostras, para monitorar uma possível contaminação. Para os elementos investigados, com este procedimento, não foram obtidos brancos significativamente elevados (máximos de 0,0010 A, em altura de pico para Cu e Zn).

O material recebido na câmara, foi transferido para frascos de vidro rotulados, sendo vedados com parafilme. Processados todos os pontos da curva e amostras, foram então conduzidos para determinação no FAAS.

Um aspecto importante é que para Cu, foi empregado o nível de corrente otimizado para os estudos iniciais de 140 mA. Esta quantidade de corrente se mostrou suficiente, para que, com os materiais disponíveis, fossem obtidas curvas analíticas com boa linearidade e sensibilidade. Para Zn, por outro lado, tal não foi possível. O elemento não possui muitas opções de linhas alternativas. A linha empregada, é cerca de 3500 vezes menos sensível que a primeira (tomando como base a razão entre as massas

características obtidas para cada linha segundo o fabricante do equipamento empregado), de forma que, com aquele nível de corrente, os primeiros pontos da curva ficavam situados em uma região muito próxima ao LD, sujeitos portanto a erros e imprecisão.^{19,56} Com emprego de um valor mais alto de corrente (450 mA), por outro lado, esta limitação pode ser superada.

Desta forma, para eletrólises de 30000 ms, com vazão de 9 mL min⁻¹ (com igual vazão para a válvula de diluição V2), foram obtidas as equações de regressão linear em $y = - 0,00001 + 0,00155 x$, para material de referência com 37,3 % em Zn e $y' = 0,0019 + 0,0024 x'$, para material de referência com 61,33 % em Cu, onde y e y' representam os sinais em absorvância e x e x' , são expressos em % m/m s. A partir destas equações, foram calculadas as concentrações de cada um destes elementos nas amostras (item 4.3.3), através dos sinais obtidos após descontados os respectivos valores para o branco, levando-se em conta o fator de diluição aplicado .

Devido as altas concentração em Cu e Zn presentes nas ligas de latão, é inviável a determinação destes elementos empregando-se as principais linhas de ressonância. O emprego de elevados fatores de diluição pode contribuir para prejudicar a precisão das medidas, além de possibilitar a introdução de contaminações. Foram utilizados para ambos os analitos, linhas de absorção secundárias, em 222,6 e 307,9 nm, as quais são cerca de 50 e 3500 vezes menos sensíveis que as linhas principais, respectivamente para Cu e Zn. O emprego dessas linhas secundárias mostrou-se adequado às concentrações existentes nas ligas de cobre em estudo. Contudo, observa-se para Cu com emprego desta linha, que os sinais analíticos estão relacionados linearmente com a concentração da amostra apenas em uma estreita faixa entre 0 a 0,1 unidades de absorvância. O mesmo foi observado em estudo efetuado com soluções analíticas, para as quais a linearidade entre sinal e concentração se estende até 200 mg L⁻¹ de Cu ($r = 0,997$). Entretanto, com o nível de corrente (140

mA) e os fatores de diluição selecionados (tempos para diluição -td- entre 10000 e 60000 s) é perfeitamente viável a obtenção de curva analítica, bem como o processamento de todas as amostras com boa exatidão. Para a curva analítica, os sinais em absorvância (altura de pico), se estenderam entre 0,0054 até 0,1005. Para Zn, por outro lado, a linha de absorção escolhida permite calibração linear em faixa de sinais até 0,4 unidades de absorvância.

A Tabela XIX apresenta alguns dos resultados obtidos com esse sistema. As amostras 1 a 6 foram caracterizadas por OES de acordo com procedimento descrito anteriormente. Todos os valores foram determinados processando-se as amostras com tempos de eletrólise e de abertura de válvula de diluição (V3) de 30000 ms.

Tabela XIX. Resultados para Cu e Zn em ligas de latões e bronzes obtidos com calibração alternativa (sistema B)

Amostra	Cu (% m/m)		Zn (% m/m)	
	referência	determinado	referência	determinado
1*	76,87 ± 3,84	69,92 ± 4,7	6,04 ± 0,3	6,32 ± 0,4
2*	77,30 ± 3,87	73,50 ± 3,8	-	-
3	61,89 ± 3,09	58,17 ± 2,3	35,57 ± 1,3	38,58 ± 1,5
4	61,68 ± 3,08	59,17 ± 2,5	35,82 ± 1,8	36,00 ± 1,0
5	61,25 ± 3,06	58,84 ± 4,0	36,22 ± 1,8	36,12 ± 1,0
6	60,81 ± 3,04	60,67 ± 1,9	36,10 ± 1,8	35,92 ± 2,0
SRM 1107	61,21 ± 3,06	60,58 ± 4,4	-	-
SRM 1104	-	-	35,31 ± 1,8	34,71 ± 1,2

n = média de três eletrodissoluções.

* = únicas amostras caracterizadas como bronzes empregadas neste estudo.

Uma análise da tabela anterior revela que os dados obtidos com o sistema proposto encontram-se em boa concordância com aqueles determinados por OES. A precisão do procedimento também pode ser considerada razoável, já que o RSD ficou em geral abaixo de 6%. Esse procedimento de calibração do espectrômetro (FAAS), com um único material de referência, pode ser estudado para aplicação com a técnica de ETAAS, otimizando os tempos de abertura das válvulas solenóides, de tal sorte a adequar os volumes obtidos com aqueles compatíveis com essa técnica. Um dos problemas críticos comumente relacionado aos sistemas AE-FIA, necessidade de um grupo de materiais de referência de composição conhecida para efetuar a calibração, talvez possam ser minimizados com este procedimento.

CAPÍTULO V

Conclusões

Conclusões

Com base nos resultados expostos no capítulo anterior é possível apresentar algumas observações com relação às características dos sistemas AE-FIA, propostos neste estudo:

- os sistemas mostraram-se adequados para dissolução em linha de ligas de latões, podendo ser otimizados para aplicação em ligas de outras composições;
- o emprego da eletrodissolução anódica como forma de dissolução de ligas metálicas pode reunir algumas das vantagens do trabalho direto da amostra na forma sólida: mínimo preparo (lixamento com lixa comum), com vantagens da introdução de soluções. Uma solução contendo os elementos componentes da amostra é introduzido no espectrômetro de forma reprodutível (principalmente quando comparado à introdução direta de sólidos no forno); a solução pode conter o analito em uma forma apropriada (otimizando o meio químico de eletrólise), além de conter todos os elementos da matriz (o que elimina a necessidade de ajuste de matriz, mas pode gerar interferências);
- o uso de fonte microcontrolada e de válvulas solenóides, aliado à inclusão de célula eletrolítica em sistema FIA apropriado, garante um bom nível de automação, e a elaboração de arquivos (com a linguagem empregada - Turbo Pascal 7,0) com condições de eletrólise pré-definidas;

- o acoplamento do sistema A com um espectrômetro de absorção atômica de chama, mostrou-se adequado, permitindo determinações para Pb em latão estatisticamente concordantes com dados obtidos por OES; diferença estatística entre o sistema proposto e a dissolução química convencional para Pb, pode ser atribuída a erro instrumental ou de calibração;
- o acoplamento do sistema A através do amostrador automático de um absorção atômica com forno de grafite, mostrou-se adequado à determinação de elementos em baixa concentração em amostras de latão; concordância estatística foi observada para a determinação de Sn, comparativamente à OES e à dissolução química; resultados aproximados do sistema proposto com as outras duas técnicas empregadas para comparação, também foram obtidos para Ni e Fe nessas mesmas ligas;
- uma das características do sistema proposto é que, uma apropriada seleção do nível de corrente (via programa no computador), pode facilitar, pelo menos dentro de certos limites, o ajuste de sensibilidade do analito dentro da faixa de trabalho do espectrômetro em função de sua concentração na liga; o processamento com correntes elevadas (0,45 A) pode conduzir a melhores limites de detecção;
- com o primeiro sistema proposto (A), há a necessidade de um grupo de materiais de referência de composição conhecida e semelhante às amostras para calibração do equipamento (FAAS e ETAAS);
- o emprego de linhas de absorção secundárias menos sensíveis pode ser considerada uma boa prática para estender a faixa de concentração de trabalho empregando o sistema de dissolução proposto em determinações por ETAAS. Extensões de 40; 50 e até 180 (respectivamente para Ni, Fe e

Sn), podem ser obtidas. A prática de manter o gás na etapa de atomização também pode ser uma alternativa para reduzir a sensibilidade, estendendo a faixa de trabalho, especialmente para Ni. Contudo, deve se evitar a combinação do uso de gás na etapa de atomização com emprego de linhas não ressonantes;

- o sistema de calibração alternativa (B), permite a solubilização de amostras de ligas metálicas com diluição em linha do material solubilizado em sistema microcontrolado; neste módulo, o emprego de um único material de referência, aliado ao uso de câmara de diluição e do uso de linhas de absorção secundárias, mostrou-se eficiente para a quantificação de Cu e Zn (elementos majoritários da liga) em latões por FAAS com boa precisão, podendo ser melhor estudado como possível solução para um das limitações dos sistemas de eletrodissolução, que é a calibração.

CAPÍTULO VI

Referências

Referências

01. Harville, T. R.; Marcus, R. K. *Anal. Chem.*, 65 (1993) 3636.
02. Souza, I. G. "Análise de ligas metálicas por ICP-AES empregando eletrodissolução anódica em sistemas de injeção em fluxo". Tese de Doutorado, IQ- USP, São Carlos, 1991.
03. Souza, I. G.; Bergamin, F.º., H.; Krug, F. J.; Reis, B. F.; Oliveira, P. V; Nóbrega, J. A., *Quím. Nova*, 15 (1992) 204.
04. Dulski, T.R. *Anal.Chem.*, 65 (1993) 29R.
05. Young, R. S. *Talanta*, 13 (1986) 561.
06. Kotot, S.; Kimber, G. M. *Trends in Anal.Chem.*, 9 (1990) 203.
07. Bergamin Fº., H.; Krug, F. J.; Zagatto, E. A. G.; Arruda, E. C; Coutinho, C. A. *Anal Chim.Acta*, 190 (1986) 177.
08. Bergamin Fº., H.; Krug, F. J.; Reis, B .F.; Nóbrega, J. A.; Mesquita. M.; Souza, I. G. *Anal.Chim.Acta*, 214 (1988) 397.
09. Silva, M S. "Desenvolvimento da produção de metais e da técnica de fundição no Brasil". In: Curso de Fundição - Associação Brasileira de Metais - ABM, São Paulo,1982.
10. Santos, T. D. S. "Fundição de ligas não-ferrosas", Curso de Fundição, Associação Brasileira de Metais - ABM, São Paulo,1984.
11. Scheer, L. "O que é aço?". São Paulo: EPU, Universidade de São Paulo, 1977.
12. Young, R. S. *Talanta*, 13 (1986) 561.
13. Neto, A. L. "Espectrometria ICP para amostras sólidas". Dissertação de Mestrado, USP, São Carlos, 1989.
14. APF. "2º Congresso Nacional de Fundição", Lisboa, Portugal, 1967.

15. Coutinho, T. A. "Metalografia dos não ferrosos". São Paulo: Edgard Blücher, 1980.
16. Metals Handbook, 8th ed. V. 1, "Properties and selection of metals". Ohio: Taylor Lyman, American Society of Metals, 198_.
17. Jackson, K. W.; Chen, G. *Anal.Chem*, 68 (1996) 231R
18. Marshall, J.; Carrol, J.; Crighton, J. S. *J.Anal.At.Spectrom.* 9 (1991) 283 R.
19. Welz, B. "Atomic Absorption Spectrometry", 2. ed., Weinheim: VHC, 1985.
20. Vandecasteele, C.; Block, C. B. "Modern methods for trace element determination", New York: John Willey & Sons, 1993.
21. Masterston, W. L.; Slowinski, E. J. "Química Geral Superior", 4. ed., Rio de Janeiro: Interamericana, 1978.
22. Monk, J. R. *Analyst*, 78 (1953) 145.
23. Gaggero, F. L.; Rodrigues, A. M. *J. Chem. Educ.*, 67 (1990)706.
24. Souza, I. G.; Nóbrega, J. A.; Krug, F. J.; Bergamin F°. *Quim.Nova.*, 13 (1990) 208.
25. Chirnside, R. C.; Cluley, H. J.; Proffitt, P. M. C. *Analyst*, 82 (1957) 18.
26. Barrabas, S.; Lea, S. G. *Anal.Chem*, 37 (1965) 1132.
27. Clauss, C.; Laugel, P.; Hasselmann, M. *Chimie Analytique*, 53 (1971) 102.
28. Coutinho, C. A.; Azevedo, J. C.; Arruda, E. C. *Metalurgia-ABM*, 37 (1981) 683.
29. Coutinho, C. A.; Arruda, E. C.; Etrusco, G. S. P. *Metalurgia-ABM*, 39 (1983)87.
30. Hiraide, M.; Tschöpel, P.; Tölg, G. *Anal. Chim. Acta*, 186 (1986) 261.
31. Bewerunge, J.; Flock, J. ; Marotz, R. K.; Thiemann, E. *Steel Res.*, 59 (1988) 239.
32. Ohls, K.; Koch, K. H. *Fresenius. Z. Anal. Chem.*, 326 (1987) 520.

33. Ruzicka, J.; Hansen, E. H. *Anal.Chim.Acta*, 78 (1975) 145.
34. Fang, Z. *Microchem. Journal*, 45 (1992) 137.
35. Wada, H.; Yamada, H.; Yuchi, A. *J.Flow Injection*, 10 (1993) 114.
36. Arruda, M. A. Z. A.; Zagatto, E. A. G.; Maniasso, N. *Anal.Chim.Acta*, 283 (1993) 467.
37. Clark, G. D.; Whitman, D. A.; Christian, G. D. and Ruzicka, J. *Crit.Rev.Anal.Chem.*, 21 (1990) 357.
38. Souza, I. G.; Bergamin F^o., H; Krug, F. J.; Nóbrega, J. A.; Oliveira, P. V.; Reis, B. F. and Giné, M. F. *Anal.Chim.Acta*, 245 (1991) 211.
39. Flock, J; Ohls, K.;. *Frezenius Z. Anal. Chem.*, 331(1988) 408.
40. Ohls, J. *Mikrochim.Acta*, 3 (1989) 337.
41. METALURGIA e MATERIAIS. São Paulo, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais. v.54, n.477, 1998 b.
42. Yuan, D.; Wang, X.; Yang, P.; Huang, B. *Anal.Chim.Acta.*, 243 (1991) 65.
43. Yuan, D.; Wang, X.; Yang, P.; Huang, B. *Anal.Chim.Acta.*, 251 (1991) 187.
44. McGeough, J. A. "Principles of electrochemical machinig". New York: John W. & Sons Limited, 1974.
45. Hoar, T. P. "The Anodic Behaviour of Metals. In: Modern Aspects of Electrochemistry". V.2, Butter Worths, London, 1964.
46. Menegário, A. A. "A Eletrodissolução anódica em sistemas de injeção em fluxo empregada na determinação de cálcio e estanho em ligas de chumbo usando espectrometria de emissão e absorção atômica".Dissertação de Mestrado, IQ-USP, São Carlos, 1993.
47. Mahato, B. K.; Tiedemanu, W. H. *J. Electrochem.Soc.*, 130 (1983) 2139.
48. Giacomozzi, C. A.; Gomes Neto, J. A.; Queiróz, R. R. U.; Souza, I. G. *J.Autom.Chem.* Em impressão.
49. Reis, B. F.; Martelli, P. B.; Menegário, A. A.; Giné, M. F. *Quim. Nova*, 16 (1993) 109.

50. Lehmkuhl, A. "Desenvolvimento, testes e aplicações de um sistema termostaticado automático para medidas de tensão superficial de surfactantes. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, 1998.
51. Ganzarolli, E. M; Lemhkuhl, A.; Queiróz, R. R. U.; Souza, I. G. *Quim.Nova*. Em impressão.
52. Brophy, J. J. "Basic electronics for scientists". 2. ed. New York: McGraw-Hill, 1972.
53. Lenk, J. D. "Manual of integrated circuits users". Reston: Reston Publishing Company Inc., 1973.
54. Linear Circuits Data Book. Texas Instruments, 1987.
55. Brien, S. O. "Turbo Pascal 6,0. Completo e total". São Paulo: McGraw-Hill, 1979.
56. Perkin Elmer. "Analytical Techniques for Graphyte Furnace AAS". B010-0180 (B332/E).
57. Slavin, W.; Manning, D. C.; Carnick, G. R. *At. Spectrosc.*, 2 (1981) 137.
58. Schlemmer, G.; Welz, B. *Spectrochim.Acta*, 11 (1986) 1157.
59. Welz, B.; Schlemmer, G.; Mudakavi. R. *J.Anal.At.Spectrom.*, 3 (1988) 93.
60. Welz, B.; Schlemmer, G.; Mudakavi. R. *J.Anal.At.Spectrom.*, 3 (1988) 695.
61. Welz, B.; Schlemmer, G.; Mudakavi. R. *J.Anal.At.Spectrom.*, 7 (1992) 1257
62. Infanti, H. G.; Sánchez, M. L. F.; Sanz-Medel, A. *J.Anal.At.Spectrom.*, 11 (1996) 571.
63. Grotti, M.; Mazzucotelli, A. *J.Anal.At.Spectrom.*, 10 (1995) 325.
64. Tsalev, D.; D'Ulivo, A.; Lampugnani, A.; Di Marco, M.; Zamboni, R. *J.Anal.At.Spectrom.*, 10 (1995) 1003.
65. Uggerud, H. Th.; Lund, W. *J.Anal.At.Spectrom.*, 12 (1997) 1169.
66. Haug, H. O.; Yiping, L. *J.Anal.At.Spectrom.*, 10 (1995) 1069.

67. Silva, J. B. B.; Giacomelli, M. B. O.; Souza, I. G.; Curtius, A. J. *Microchem. J.* 60 (1998) 249.
68. L'vov, B. V. ; Polzik, L. K.; Fedorov, P. N.; Slavin, W. *Spectrochim.Acta*, 47 (1992) 1411.
69. Beinrohr, E.; Csémi, P.; Tyson, J. F. *J.Anal.At.Spectrom.*, 6 (1991) 307.
70. Bellarra, M. A.; Resano, M.; Castillo, J. R. *Spectrochim.Acta*, 51 (1996) 697.
71. Ruzicka, J.; Hansen, E. H.; "Flow Injection Analysis", 2. ed., New York: Wiley, 1988.
72. Clark, G. D.; Ruzicka, J.; Christian, G. D. *Anal.Chim.Acta*, 61 (1989) 1773.
73. Rocha, F. R. P.; Martelli, P. B.; Frizzarin, R. M.; Reis, B. F. *Anal.Chim.Acta.*, 366 (1988) 45.
74. Stewart, K. K.; Rosenfeld, A. G.; *Anal.Chem.*, 54 (1982) 2368.
75. Carbonell, V.; Sanz, A.; Salvador, A.; De la Guardia, M. J. *Anal.Atom.Spectrom.*, 6 (1991) 233.
76. Garcia, I. L.; Cortez, J. A.; Córdoba, M. H. *J. Anal.Atom.Spectrom.*, 7 (1992) 1291.
77. Azouzi, E. H.; Pérez-Jordán, M. Y.; Salvador, A.; De la Guardia, M. *Spectrochim.Acta*, 51 (1996) 1747.
78. Fang, Z.; Welz, B.; Sperling, M. *Anal.Chem.*. 65 (1993) 1682.
79. Gomes Neto, J. A.; Silva, J. B. B.; Rodrigues Neto, R.; Curtius, A. J.; Souza, I. G. *Quim.Nova*, 21 (1998) 405.
80. Leonardo, R. F.; Yuzefovsky, A. I.; Zhou, J. X.; McCaffrey, J. T.; Michel, R. G. *Spectrochim.Acta*, 51 (1996) 1309.
81. Su, E. G.; Yuzefovsky, A. I.; Michel, R. G.; McCaffrey, J. T.; Slavin, W. *Spectrochim.Acta*, 49 (1994) 367.
82. Parsons, M. L.; Smith, B. W.; McElfresh, P. M. *Appl Spectroscopy*, 27 (1973) 471.

83. Irwin, R.; Mikkelsen, U. M.; Michel, R. G. O.; Dougherty, J.; Preli, F. R. *Spectrochim.Acta*, 45 (1990) 903.
84. Belarra, M. A.; Lavilla, I.; Anzano, J. M.; Castillo, J. R. *J.Anal.At.Spectrom.*, 7 (1992) 1075.
85. Baxter, D. C.; Frech, W. *Fresenius J.Anal.Chem*, 337 (1990) 253.
86. Carnrick, G. R.; Lumas, B. K.; Barnett, W. B. *J.Anal.At.Spectrom.*, 1 (1986) 443.
87. Anzano, J. M.; Martinez-Garbayo, M. P.; Belarra, M. A.; Castillo, J. R. *J.Anal.At.Spectrom.*, 9 (1994) 125.
88. Mierzwa, J.; Sun, Y. C.; Yang, M. H. *Spectrochim.Acta*, 53 (1998) 63.
89. Dobrowolski, R. *Spectrochim.Acta*, 51 (1996) 221.
90. Fazakas. J. *Spectrochim.Acta.*, 37 (1982) 921.
91. Bellarra, M. A.; Resano, M.; Castillo, J. R. *Spectrochim.Acta*, 52 (1997) 1223.
92. Mile, B; Rowlands, C. C. *J.Anal.At.Spectrom.*, 7 (1992) 1069.
93. Idoeta, I.; Capuano, F. G. C. "Elementos de eletrônica digital". São Paulo: Érica, 1984.
94. Revista Saber Eletrônica. São Paulo: Editora Saber, Ano 33, n. 292, 1997.
95. Welz, B.; Schubert-Jaccobs, M.; Guo, T. *Talanta*, 9 (1992) 1097.
96. Lee, D. H.; Lee, J. J.; Jung, S. W.; Lee, W. B. *RIST J. R & D*, 1 (1995) 94.
97. McIntosh, S.; Zhang, L; Carnrick, G. R.; Slavin, W. *Spectrochim.Acta*, 47 (1992) 897.
98. Curtius, A. J. *Quim.Nova*, 21 (1988) 253.
99. Barnett, W. B.; MacLaughlin Jr. *Anal.Chim.Acta*, 80 (1975) 285.
100. Vogel, A. I. "Vogel's Textbook of Quantitative Chemical", 5 th ed., England: Longman Scientific & Technical, 1989.
101. Tsai, S. J.; Jan, C. C.; Chang, L. L. *Spectrochim.Acta*, 49 (1994) 773.

ANEXOS

Programa fonte para eletrodissolucao:

```

uses crt,untela,uncrt,utiarq,utitexto,untecl,unlock,unstring;

const software='ELETROD';
      netapa=56;
      qtddpar=netapa*2;
      repouso=15;
      qtddparpulso=qtddpar+1;
      qtddparnpulsos=qtddpar+2;
var   param:array [0..qtddparnpulsos] of word;
      paramsaida:array [0..netapa+2] of byte;
      liberacionamento,liberapulso:boolean;
      countvalv,npulsos,pulsoatual:word;
      passopulso,injecao,passo:byte;

procedure getcondini;
var   i:word;
begin
  for i:=1 to qtddpar do param[i]:=0;
end;

procedure aciona_valvulas;
interrupt;
begin
  calloldinterrup;
  if (liberacionamento) then begin
    inc(countvalv);
    if (countvalv>=param[passo]) then begin
      inc(passo);
      port[addrparalel1]:=paramsaida[passo];
      countvalv:=0;
      if (passo=passopulso) then begin
        liberapulso:=true;
        liberacionamento:=false;
      end;
      if (param[passo]=0) then liberacionamento:=false;
    end;
    if (passo=netapa) then begin
      liberacionamento:=false;
      passo:=0;
    end;
  end;
  if (liberapulso) then begin
    inc(countvalv);
    if (countvalv>=param[passo+(pulsoatual and 1)]) then begin
      countvalv:=0;
      inc(pulsoatual);
      if (pulsoatual<>npulsos*2) then
        port[addrparalel1]:=paramsaida[passo+(pulsoatual and 1)]
      else begin
        liberapulso:=false;
        liberacionamento:=true;
        inc(passo,2);
      end;
    end;
  end;
end;

```

```

                                port[addrparalel1]:=paramsaida[passo];
                                end;
                                end;
                                end;
                                end;
                                port[$20]:=$20;
end;

procedure injecao_valvulas;
var   i,oldpasso:word;
begin
  prepara_tela(3,22,4,4,' [F1] INJETA');
  paramsaida[0]:=repouso;
  for i:=1 to netapa do paramsaida[i]:=param[netapa+i];
  liberacionamento:=false;
  liberapulso:=false;
  countvalv:=0;
  ch:=#0;
  passopulso:=param[qtddparpulso];
  npulsos:=param[qtddparnpulsos];
  param[0]:=0;
  oldpasso:=passo;
  inicia_interrupcao08(1000,@aciona_valvulas);
  repeat
    if keypressed then ch:=upcase(readkey);
    if (ch=#59) then begin
      ch:=#0;
      passo:=0;
      pulsoatual:=0;
      liberacionamento:=true;
    end;
    if (passo<>oldpasso) then begin
      oldpasso:=passo;
      gotoxy(10,10);write(' ');
      gotoxy(10,10);
      write(passo:4,param[passo]:10,' seg.
'escreve_bit(paramsaida[passo]):10);
    end;
  until (ch=#27);
  termina_interrupcao08;
end;

procedure programa_pulso;
var   code,tmp1,tmp2:word;
      aux1:string;
      arq:text;
begin
  prepara_tela(3,21,4,4,' [F3] GRAVA');
  ch:=#0;
  tmp1:=0;
  tmp2:=0;
  repeat
    str(param[qtddparpulso],aux1);
    texto_crt(10,15,3,'DIGITE PASSO INICIAL DO PULSO : ',aux1,ch,0,7);
    if (ch=#27) then exit;

```

```

        val(aux1,tmp1,code);
until (code=0) and (tmp1 in [1..netapa]) and (ch=#13);
prepara_tela(3,21,4,4,' [F3] GRAVA');
repeat
    str(param[qtddparnpulsos],aux1);
    texto_crt(10,15,5,'DIGITE QTDD PULSOS : ',aux1,ch,0,7);
    if (ch=#27) then exit;
    val(aux1,tmp2,code);
until (code=0) and (tmp2 > 0) and (ch=#13);
prepara_tela(3,21,4,3,'');
aux1:='ELETROD';
abre_arquivo(arq,aux1,'ped','NOME DO ARQUIVO : ','?',ch);
if (ch<>#27) then begin
    fecha_arquivo(arq);
    param[qtddparpulso]:=tmp1;
    param[qtddparnpulsos]:=tmp2;
    grava_dados(aux1,@param,sizeof(param));
end;
end;

procedure parametros_valvulas;
const ok:array [false..true] of char = ('.', 'H');
      teste:array [1..8] of byte = (128,64,32,16,8,4,2,1);
var partmp:array [1..qtddpar] of word;
    colx,coly,i,j,code:word;
    paramaux:longint;
    aux1,arqnome:string;
    arq:text;

procedure trata_palavra_valv(nvalv:word);
var j:word;
    option:char;
begin
    j:=1;
    repeat
        option:=#0;
        gotoxy(colx*19+12+j,coly+2+7);
        repeat
            if keypressed then option:=upcase(readkey);
        until (option in [#09,space,le,ri]);
        if (option=space) then begin
            partmp[nvalv+netapa]:=partmp[nvalv+netapa] xor teste[j];
            write(ok[(((teste[j] and partmp[i+netapa])=teste[j]))]);
            inc(j);
        end;
        if (option=le) then dec(j);
        if (option=ri) then inc(j);
        if (j=0) then j:=8;
        if (j=8+1) then j:=1;
        gotoxy(colx*19+12+j,coly+2+7);
        write(ok[(((teste[j] and partmp[i+netapa])=teste[j]))]);
    until (option=#09);
end;
end;

```

```

procedure escreve_situacao(nvalv:word);
var   j:word;
begin
  dec(nvalv);
  colx:=nvalv div 14;
  coly:=nvalv-colx*14;
  gotoxy(colx*19+4,coly+2+7);write(nvalv+1:2);
  gotoxy(colx*19+7,coly+2+7);write(partmp[nvalv+1]:5);
  for j:=1 to 8 do begin
    gotoxy(colx*19+12+j,coly+2+7);
    write(ok[(((teste[j] and partmp[nvalv+1+netapa])=teste[j]))]);
  end;
end;

begin
  for i:=1 to qtddpar do partmp[i]:=param[i];
  i:=1;
  ch:=#0;
  prepara_tela(3,21,4,4,' [F3] GRAVA [TAB] COLUNA');
  divide_tela_crtx(1,80,8,196);
  for i:=0 to 3 do begin
    divide_tela_crty(i*19+3,5,23,179);
    gotoxy(i*19+5,6);write('P');
    divide_tela_crty(i*19+6,5,23,179);
    gotoxy(i*19+7,6);write('TEMPO');
    gotoxy(i*19+7,7);write('mseg. ');
    divide_tela_crty(i*19+12,5,23,179);
    gotoxy(i*19+13,6);write('VALVULAS');
    gotoxy(i*19+13,7);write('87654321');
    divide_tela_crty(i*19+21,5,23,179);
  end;
  for i:=1 to netapa do escreve_situacao(i);
  i:=1;
  ch:=#0;
  repeat
    escreve_situacao(i);
    if (ch in [#13,dn]) then inc(i);
    if (ch=up) then dec(i);
    if (i=0) then i:=netapa;
    if (i=netapa+1) then i:=1;
    ch:=#0;
    colx:=(i-1) div 14;
    coly:=(i-1)-(colx*14);
    str(partmp[i],aux1);
    repeat
      texto_crt(colx*19+7,coly+2+7,5,"aux1,ch,0,7);
    until (ch in [#13,#27,up,dn,#61,#09]);
    if (ch=#09) then trata_palavra_valv(i);
    if (ch in [#13,#09]) then begin
      val(aux1,paramaux,code);
      if (code=0) then partmp[i]:=paramaux;
    end;
  until (ch in [#61,#27]);
end;

```

```
        if (ch=#61) then begin
            for i:=1 to qtddpar do param[i]:=partmp[i];
            programa_pulso;
        end;
end;

procedure abre_parametros;
var   arq:text;
      arqnome:string;
begin
    arqnome:='ELETROD';
    prepara_tela(3,21,4,3,"");
    abre_arquivo(arq,arqnome,'ped','NOME DO ARQUIVIO : ','R',ch);
    if (ch<>#27) then begin
        fecha_arquivo(arq);
        le_dados(arqnome,@param,sizeof(param));
        parametros_valvulas;
    end;
end;

procedure menu;
var option:char;
begin
    option:=#0;
    repeat
        port[addrparalel1]:=repouso;
        prepara_tela(3,1,4,1,"");
        gotoxy(20,10);write('[F1] INJECAO SEQUENCIAL');
        gotoxy(20,14);write('[F5] ABRE PARAMETROS');
        gotoxy(20,16);write('[F6] MUDA PARAMETROS');
        option:=leteclado(true);
        case option of
            #59 : injecao_valvulas;
            #63 : abre_parametros;
            #64 : parametros_valvulas;
        end;
    until (option=#27);
end;

begin
    if (not le_dados(software+'ped',@param,sizeof(param))) then getcondini;
    repeat
        menu;
        gotoxy(10,24);write('DESEJA SAIR? [S/N]'+branco(5));
        ch:=upcase(readkey);
    until (ch='S');
    port[addrparalel1]:=repouso;
end.
```

PUBLICAÇÕES EM LIVROS DE RESUMOS DE CONGRESSOS

- Silva, J. B. B.; Rodrigues Neto, R. O.; Curtius, J. A.; Souza, I. G.; Gomes Neto, J. A. Uso de Nebulizadores Pneumáticos - Câmaras Spray para diluições em linha empregando FIA-ICP-MS. In: *IV Encontro de Química da Região Sul - SBQ*, Blumenau/SC, Livro de Resumos, v. 11, p. 123, 1996.
- 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.; Rodrigues Neto, R.; Souza, I. G.; Curtius, A. J.; Gomes Neto, J. A. Dispensador multielementar automatizado para ICP-MS empregando sistemas de injeção em fluxo. In: *IX Encontro Nacional de Química Analítica*, São Carlos/SP, p.149, 1997.
- Silva, J. B. B.; Souza, I. G.; Curtius, A. J.; Gomes Neto, J. A. Dispensador multielementar automatizado para ICP-MS empregando sistemas de injeção em fluxo. In: *V Encontro de Química da Região Sul*, Porto Alegre, 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.; Giacomozzi, C. A.; Queiróz, R. R. U.; Souza, I. G. Análise direta de chumbo em ligas não ferrosas após eletrodissolução em linha e detecção por absorção atômica 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 absorção atômica em forno de grafite. In: *21^a. 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^a. 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^a. 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: *II 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*, p. 100, 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*, p. 101, 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 de Ag, As, Bi, Cd e Sb em espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. In: *VI Encontro de Química da Região Sul.*, p. QA 07, Maringá - PR, novembro, 1998.
- Giacomelli, M. B. O; Silva, J. B. B.; Curtius, A. J. Sistema em fluxo para pré-concentração de Bi com separação de matriz em ligas de alumínio, por complexação com DDTP e sorção em mini-coluna de carvão ativo. In: *VI Encontro de Química da Região Sul.*, p. QA -08, Maringá - PR, novembro, 1998.

- Silva, J. B. B.; Giacomozzi, C. A.; Queiróz, R. R. U.; Souza, I. G. Um metodo simples e rápido para determinação direta de macrocomponentes de ligas metálicas por eletrodissolução anódica em linha e absorcao atomica em chama. In: *VI Encontro de Química da Região Sul.*, p. QA -09, Maringa - PR, novembro, 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.*, p. QA -10, Maringa - PR, novembro, 1998.

PUBLICAÇÕES EM PERIÓDICOS

- Gomes Neto, J. A.; Silva, J. B. B.; Rodrigues Neto, R. O.; Curtius, J. A.; Souza, I. G. Emprego ;de nebulizador pneumático de ICP-MS como câmara de diluição em sistemas de injeção em fluxo para determinações multielementares. *Quim. Nova*, 21 (1998) 405.
- Giacomozzi, C. A.; Silva, J. B. B.; Queiróz, R. R. U.; Souza, I. G. Um método simples e rápido para determinação direta de macrocomponentes de ligas metálicas por eletrodissolução anódica em linha e espectrometria de absorção atômica em chama. *Revista da ABQ*, 47 (1998) 197.
- 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. *Microchim. Acta*. Em impressão.
- Marin, M A. B; Silva, J. B. B.; Lehmkuhl, A.; Ganzarolli, E. M.; Queiróz, R. R. U. Sistema automático para determinação sequencial de cianeto livre e total empregando eletrodo íon-seletivo de membrana homogênea. *Quim. Nova*. Em impressão.
- Silva, J. B. B.; Gervásio, A. P. G.; Souza, I. G. Eletrodissolução anódica em sistema de injeção em fluxo: uma alternativa rápida e eficiente para dissolução de ligas metálicas. *Quim. Nova*. Em impressão.
- Silva, J. B. B.; Giacomelli, M. B. O; Souza, I. G.; Curtius, A. J. Expanding the working concentration range for the direct analysis of metallic alloys by on-line anodic electrodisolution and electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*. Em impressão.
- Silva, J. B. B.; Curtius, A. J.; Giacomelli, M. B. O. 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.
- Marin, M A. B; Silva, J. B. B.; Queiróz, R. R. U.; Carasek, E. Simplex optimization of an automated system for determination of free and total cyanide. *Talanta*. Submetido.

EMPREGO DE NEBULIZADOR PNEUMÁTICO DE ICP-MS COMO CÂMARA DE DILUIÇÃO EM SISTEMAS DE INJEÇÃO EM FLUXO PARA DETERMINAÇÕES MULTIELEMENTARES

José Anchieta Gomes Neto

Departamento de Química Analítica - Instituto de Química - Universidade Estadual Paulista - CP 355 - 14801-970 - Araraquara - SP

José Bento B. Silva, Renato Rodrigues Neto, Adilson José Curtius e Ivan G. Souza

Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina - Florianópolis - SC

Recebido em 2/4/97; aceito em 8/10/97

PNEUMATIC NEBULIZER AS A DILUTION CHAMBER IN A FLOW-INJECTION SYSTEM FOR MULTIELEMENT ANALYSIS BY ICP-MS. An automatic dispenser based on a flow-injection system used to introduce sample and analytical solution into an inductively coupled plasma mass spectrometer through a spray chamber is proposed. Analytical curves were constructed after the injection of 20 to 750 μL aliquots of a multielement standard solution ($20.0 \mu\text{g L}^{-1}$ in Li, Be, Al, V, Cr, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, As, Se, Sr, Ag, Cd, Ba, Tl, Pb) and the acquisition of the integrated transient signals. The linear concentration range could be extended to ca. five decades. The performance of the system was checked by analyzing a NIST 1643d reference material. Accuracy could be improved by the proper selection of the injected volume. Besides good precision (r.s.d. < 2%), the results obtained with the proposed procedure were closer to the certified values of the reference material than those obtained by direct aspiration or by injecting 125 μL of several analytical solutions and samples.

Keywords: pneumatic nebulizers; ICP-MS; on-line dilution.

1. INTRODUÇÃO

A espectrometria de massas com fonte de plasma de acoplamento indutivo (ICP-MS) é uma técnica analítica apropriada para determinações multielementares quantitativas, semi-quantitativas ou isotópicas¹⁻³. Com relação às determinações quantitativas, os procedimentos de calibração mais usuais utilizam curvas de adições de padrão ou curvas analíticas. Estas últimas requerem várias soluções de referência (usualmente ≥ 5) nas quais os elementos de interesse estão presentes em diferentes concentrações. A concentração dos analitos é obtida por meio de interpolação gráfica^{4,5}. Neste contexto, o preparo de diferentes soluções analíticas é um procedimento que além de influenciar na exatidão e precisão das medidas, diminui a frequência analítica.

A eficiência de uma determinação por ICP-MS é altamente dependente do dispositivo de introdução de amostras, pois este têm influência direta na ocorrência de interferências espectrais e não espectrais⁶⁻⁸. Existem diversos acessórios para a introdução de amostras sólidas, líquidas ou gasosas. Entretanto, como a grande maioria das amostras analisadas por ICP-MS são solubilizadas ou mineralizadas para a obtenção de soluções³, os nebulizadores pneumáticos, os ultra-sônicos ou os vaporizadores eletrotérmicos constituem-se nos dispositivos de introdução de amostras mais amplamente empregados⁹. A escolha de um determinado acessório de introdução de amostras pode contribuir para melhorar o desempenho de uma análise por ICP-MS.

As câmaras de nebulização pneumática selecionam uma pequena fração da amostra em solução (ca. 1 a 2%) na forma de um aerossol de gotículas finamente divididas^{3,10}. O restante da amostra que se condensa no interior da câmara é descartado. Apesar de suas limitações intrínsecas, os nebulizadores pneumáticos ainda são os acessórios de introdução de amostras mais empregados em análises químicas de rotina por ICP-MS⁹. Isto se deve à simplicidade operacional, rapidez, boa estabilidade na formação do aerossol, baixo custo relativo, baixo efeito de memória, além da compatibilidade com o fluxo de argônio que sustenta o plasma.

O acoplamento a sistemas de análises químicas por injeção em fluxo (FIA) tem se mostrado uma alternativa para minimizar

ou até eliminar os problemas relativos à aspiração convencional¹¹⁻¹³. Os sistemas FIA fundamentam-se na inserção de uma alíquota de amostra em um fluido líquido que a transporta até o detector. Durante o percurso, a zona de amostra pode sofrer tratamentos em linha, tais como separação, pré-concentração, diluição, etc. A passagem da zona de amostra no detector resulta em um sinal transiente que é registrado na forma de pico. Este sinal pode ser correlacionado com a concentração do analito na amostra após tratamento matemático conveniente da altura, área ou largura do pico¹². Além das características positivas intrínsecas aos sistemas FIA, tais como aumento da velocidade analítica, da precisão e da eficiência de amostragem, menor consumo de amostras e reagentes, possibilidade de pré-tratamento de amostras em linha, entre outras, o acoplamento FIA/ICP-MS/nebulizadores pneumáticos proporciona maior tolerância a sólidos dissolvidos. Isto é atribuído às lavagens contínuas entre as injeções^{12,13} e ao volume morto da câmara de nebulização¹. Deposição de sólidos sobre os cones de amostragem e "skimmer" é freqüentemente observada quando soluções com teores de sólidos totais dissolvidos superiores a 1-2% m/v são aspiradas continuamente. A deposição de sólidos sobre a interface do espectrômetro é minimizada mediante lavagens entre as injeções, viabilizando análises de amostras com teores salinos 30 vezes maiores que os encontrados em amostras analisadas pelo procedimento convencional^{14,15}. O procedimento automatizado também oferece resultados satisfatórios na determinação de As, Sb, Sn, Bi, Se e Tl em solubilizados de aços em presença de 500 mg L⁻¹ de ferro e acidez elevada¹⁶, demonstrando a redução de entupimento dos cones de amostragem na interface. Como os sistemas de análises químicas por injeção em fluxo estão fundamentados no conceito da dispersão, a magnitude do sinal analítico é altamente dependente do comprimento, geometria, diâmetro interno, tipo de superfície interna do percurso analítico, além das vazões envolvidas e do comprimento da alça de amostragem. Destes, a dimensão da alça de amostragem e do percurso analítico são parâmetros de relevância, pois a seleção do comprimento da alça de amostragem deve ser compatível com a sensibilidade requerida e com

é 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 electrodi dissolution 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 electrodi dissolution; flow injection analysis; atomic absorption spectrometry.

INTRODUÇÃO

O monitoramento da composição de diferentes classes de ligas metálicas é um trabalho rotineiro na indústria metalúrgica, devido à necessidade de se produzirem ligas com composição quimicamente conhecida em determinados constituintes. Pequenas alterações nos teores de certos componentes podem prejudicar a qualidade do material obtido em relação às características desejáveis¹.

Considerando-se que o controle de qualidade em metalurgia requer rápida obtenção de resultados, a possibilidade de se fazer 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^{2,3}.

A solubilização de amostras metálicas é usualmente efetuada utilizando-se misturas ácidas ou misturas fundentes de sais oxidantes. 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. Geralmente, via de regra, os processos de solubilização são morosos, além de exigirem trabalho técnico especializado^{4,5}.

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 eletrodi dissolução anódica (AE) em sistemas de injeção em fluxo (FIA)⁶.

A associação destas duas metodologias além de incrementar a velocidade de emissão de resultados, se caracteriza pela veracidade 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^{2,3} foram os precursores na introdução deste procedimento a amostras metálicas em sistemas de AE. Posteriormente Souza e co-autores^{4,5} introduziram várias alterações no processo, permitindo um maior aproveitamento da corrente. O uso de um catodo 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 microprocessados 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 resultados⁷.

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 eletrodi dissolução 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 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 interferences 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

UM MÉTODO SIMPLES E RÁPIDO PARA DETERMINAÇÃO DIRETA DE MACROCOMPONENTES DE LIGAS METÁLICAS POR ELETRODISSOLUÇÃO ANÓDICA EM LINHA E ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM CHAMA

CÉSAR AUGUSTO GIACOMOZZI, JOSÉ BENTO BORBA DA SILVA,
ROLDÃO ROOSEVELT URZEDO DE QUEIRÓZ E
IVAN GONÇALVES DE SOUZA*

Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina, Trindade
C.P. 476 - CEP 88040-900, Florianópolis - SC

SYNOPSIS. - Giacomozzi, C.A., Silva, J.B.B. da, Queiróz, R.R.U. de & Souza, I.G. de, 1998. A simple and fast method for direct determination of major components of metallic alloys by on-line anodic electrodisolution and flame atomic absorption spectrometry. *An. Assoc. Bras. Quím.*, 47(3), 197-203.

ABSTRACT

A method for determination of major components of metallic alloys using anodic electrodisolution and flame atomic absorption spectrometry (FAAS) is proposed. The electrodisolved material is received in a variable-volume mixing chamber simultaneously with a determined volume of the electrolyte, being aspired later on by the spectrometer nebulizer. With the electrolysis of only one reference material and on-line dilutions, obtained with different times of opening of three way solenoid valves, it is possible the obtention of analytical curves to calibrate the spectrometer. The samples are processed with intermediary dilutions. The use of secondary absorption lines allows direct quantification of the major components by FAAS. The method was evaluated by determination of Cu and Zn in brass alloys, in good agreement with reference materials. The precision was better than 6%. The number of processed samples was about 30.

Keyword: Anodic electrodisolution, Atomic absorption spectrometry, Secondary absorption lines, On-line dilutions.

(Recebido em 05/05/98. Aceito para publicação em 20/06/98)

INTRODUÇÃO

O conhecimento exato da composição de ligas metálicas em seus constituintes majoritários e minoritários é extremamente importante para a qualidade final do mate-

rial. A diferenciação entre as diversas classes de ligas, mesmo dentro de um grupo específico, leva em conta faixas estreitas de concentrações, nas quais deve estar incluso cada um de seus componentes. Entre as ligas de cobre mais comuns e de amplo uso, destacam-se os latões e os bronzes. Enquanto os bronzes são consideradas ligas binárias Cu-Sn, possuindo teores de Sn entre 0,5 e 11% e de Zn até 10%, os latões, em sua maioria, apresentam teores

* Autor para correspondencia

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 Curtius¹

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

¹ To whom correspondence should be addressed.

MASTER SET

Please mark your corrections on this set and return this marked-set to the publisher.

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

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

Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, 880-40-900 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.

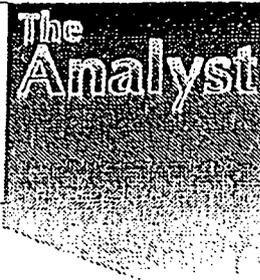
The determination of elements of the sub-groups IV and V of the periodic table in steels and other alloys is very important, since several characteristics of steel depend on their presence, even at very low concentrations. Elements like Sb, As, Bi, Pb and others [1] may affect its mechanical and magnetic 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

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,^a Adilson José Curtius^{a*} and Maria Bertília Oss Giacomelli^b

^a Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, 88041-900 Florianópolis, Santa Catarina, Brazil. E-mail: curtius@quim.ufsc.br

^b 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⁻¹. 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.¹ The addition of small amounts of Bi minimizes cracking during hot working.^{1,2} However, when it is present in concentrations higher than 0.0002% it may induce breaking during cold working of steels.³

Atomic absorption spectrometry (AAS) has been widely used in the determination of alloying elements owing to its specificity.⁴ However, frequently, in order to lower the limits of detection or to avoid interferences, preconcentration and separation methods are used. It was observed,² 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⁻¹ of Fe or 200 mg L⁻¹ 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.^{5,6}

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.^{7–17} In the presence of these agents, the capability of coal as a trace collector may be improved. Several complexing agent have been proposed, including xlenol 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.^{18–19} The sodium salt of DDTP was used in solvent extraction procedures by Bode and Amiswald^{20,21} for several elements, including Bi. The separation of Bi, Cd, Cu, In, Pb and Tl from aluminum and gallium of high purity²² and from iron, chromium and manganese²³ using DDTP has been reported. Other studies using complexation with DDTP and sorption on activated carbon in batch systems have also been reported.^{7,8,16} DDTP was used together with other sorbents for on-line determinations by flame AAS^{9,12–14} and ETAAS.^{10,15,16}

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