

ANÁLISE DE AÇOS POR ESPECTOMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA COM PLASMA APÓS ELETRODISSOLUÇÃO EM SISTEMA DE INJEÇÃO EM FLUXO***I.G. Souza**

Departamento de Química Universidade Federal de Santa Catarina.

H. Bergamin F^o, F. J. Krug, B. F. Reis, P. V. Oliveira.

Centro de Energia Nuclear na Agricultura - Universidade de São Paulo - Cx. P. 96 - 13400 - Piracicaba - SP.

J. A. Nóbrega

Instituto de Química - Universidade de São Paulo - São Paulo.

Recebido em 25/9/91; cópia revisada em 25/11/91.

A flow injection electrodisolution procedure is proposed for direct solid analysis of metallic samples. With a properly designed flow through electrolytic chamber, the alloy is made the anode to be dissolved. After electrolysis, the electrodisolved species are pushed by air flowing towards the nebulizer of an ICP-AES. The potentiality of this analytical process is demonstrated through the determination of chromium, nickel and manganese in and ferritic stainless steels. Employing a solution containing 0.5 M hydrochloric acid + 0.1 M nitric acid as electrolyte, a suitable mass of the sample is dissolved by applying 400 mA during 4 s. The results compare well with certified values and with good precision (rsd < 3%). The recommended procedure permits direct analysis of solids in 60 s.

Keywords: alloys, anodic electrodisolution, flow injection.

1. INTRODUÇÃO

Entre o arsenal de técnicas analíticas disponíveis para o controle de materiais de interesse metalúrgico, espectrômetros de emissão com plasma induzido (ICP-AES) vêm conquistando terreno na avaliação da qualidade de matérias primas, processos e produtos finais.

A técnica de ICP-AES apresenta como principais características o fato de ser multielementar, operar em ampla faixa linear de concentrações (4 a 5 ordens de grandeza), ser rápida e de baixo custo operacional em análises de grande escala.

Wittman et al.¹ e Burman² apresentaram resultados enfocando o desempenho de espectrômetros de emissão atômica com plasma induzido em laboratórios metalúrgicos e previram que este equipamento seria amplamente empregado em análises de materiais metálicos, refratários, escória e águas residuais.

Uma das vantagens de maior relevância desta técnica é a possibilidade de se operar diretamente com amostras sólidas e/ou líquidas. Broekaert e Boumans³ apresentaram detalhada discussão sobre introdução de amostras em ICP-AES. A análise direta de sólidos pode ser realizada através de faísca ou arco elétricos, ou ainda com emprego de lasers. Amostras líquidas geralmente são introduzidas através de nebulização pneumática.

Considerando-se que o controle de qualidade em metalurgia requer rápida obtenção de resultados, a possibilidade de análise direta de sólidos torna mais atrativo o uso do ICP-AES em laboratórios industriais.

Entretanto, se a análise direta de sólidos não for possível, a etapa de solubilização será determinante para a obtenção de resultados em curto período de tempo, o que limitará o emprego do ICP-AES.

A solubilização de amostras metálicas geralmente é efetuada utilizando-se misturas ácidas ou misturas fundentes de sais e peróxidos. A escolha do procedimento para ataque da amostra é dependente da composição química e estrutura física do

material e da técnica que será empregada para a determinação das espécies solubilizadas. Contudo, como uma característica geral, os processos de solubilização são morosos e exigem trabalho técnico especializado.

Young⁴ sistematizou procedimentos de solubilização para ligas a base de ferro. Conforme os metais presentes na liga e os elementos a serem determinados, diferentes procedimentos de decomposição foram recomendados.

Uma alternativa para acelerar o processo de dissolução de amostras é o emprego de sistemas fechados de decomposição⁵ e fornos de microondas⁶. Kimber e Kokot⁶ demonstraram que a dissolução de minério de ferro em forno de microondas empregando uma mistura de ácidos clorídrico, nítrico, fluorídrico e bórico envolveu 10 min de ataque a uma potência de 700 W.

Ainda como outra alternativa menos convencional para incrementar a velocidade de solubilização de amostras metálicas, poder-se-ia aplicar uma corrente elétrica à amostra metálica e, desta forma, eletrodissolver íons em solução.

Segundo Hoar⁷, em meio não complexante e em ausência de ânions precipitantes, a eletrodissolução anódica de um metal pode gerar íons metálicos hidratados, oxo- e hidroxocomplexos. Dependendo das condições de eletrólise, e.g. corrente elétrica aplicada e eletrólito, também ocorrerá evolução de gases nos eletrodos.

Chirnside et al.⁸ foram precursores na solubilização de amostras metálicas de aplicação de corrente elétrica com finalidades analíticas. Estes autores estudaram a determinação de traços de boro em níquel. A amostra (anodo) foi eletrodissolvida e os íons níquel gerados foram simultaneamente eletrodepositados no catodo, enquanto que os íons boro permaneceram dissolvidos no eletrólito para posterior determinação espectrofotométrica com curcumina.

Posteriormente, Coutinho et al.^{9,10} apresentaram trabalhos sobre a determinação de alumínio solúvel em aços acalmados empregando procedimento de eletrodissolução anódica da amostra. Estes 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.

* Este trabalho foi apresentado no VI Encontro Nacional de Química Analítica (Unesp/Araraquara - setembro/1991).

Assim, o procedimento de eletrodissolução anódica possibilita diferenciar o teor solúvel e o teor total de um elemento em uma liga metálica.

O procedimento eletroquímico também pode ser empregado para extração de precipitados e identificação de constituintes microestruturais.

Padilha¹¹ aplicou procedimento potenciostático para extração de precipitados de aços inoxidáveis austeníticos estabilizados com titânio. Este autor apresentou resultados comparando procedimentos de extração químico e eletroquímico.

Estudos mais recentes enfocaram a determinação de alumínio em ferro de alta pureza¹² e em aço¹³. Em ambos os trabalhos empregaram-se procedimentos de eletrodissolução anódica. Em artigo mais abrangente, Ohls e Koch¹⁴ determinaram alumínio, silício, manganês, cromo, níquel e cobalto em aços de baixa liga utilizando procedimento eletrolítico. Os ions eletrodissolvidos em solução de ácido clorídrico foram posteriormente determinados por ICP-AES.

A solubilização da amostra metálica por procedimento de eletrodissolução anódica também pode ser executada em sistema de injeção em fluxo.

Entre os modernos processos analíticos disponíveis, sistemas de injeção em fluxo destacam-se pela versatilidade e custos relativamente baixos de implantação e manutenção para a automação de procedimentos. Este processo foi proposto por Ruzicka e Hansen¹⁵ em 1975 e pode ser interpretado como uma decorrência da evolução da compreensão da dinâmica de fluidos em tubos abertos. Desde então, esta proposta vem se firmando como um processo adequado para o gerenciamento de soluções.

Sistemas por injeção em fluxo baseiam-se na inserção das espécies químicas de interesse em uma solução que flui através de reatores adequados, transportando-as para uma unidade de detecção. Durante o transporte, as espécies químicas da amostra podem participar de reações. Etapas de separação pré-concentração e diluição também são facilmente implementadas. Acoplados a espectrômetros de emissão atômica com plasma induzido, sistemas de injeção em fluxo melhoram significativamente o desempenho desta técnica¹⁶.

Decorridos 15 anos da proposta original, este processo de análise encontra-se plenamente estabelecido e caracteriza-se por acentuada velocidade analítica -em geral de 60 a 300 amostras/h- excelente exatidão, precisão e facilidade para automação.

Entretanto, conforme ressaltado em trabalho precedente¹⁷, apesar dessas características favoráveis para o controle químico de qualidade, esse processo ainda é pouco utilizado em laboratórios químicos industriais. Para discutir esta questão, é preciso diferenciar velocidade de emissão de resultados e velocidade 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 fluxo¹⁸⁻¹⁹ é o máximo número de resultados analíticos que podem ser obtidos durante um determinado ciclo de operação em condições ótimas. 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 analítica, conclui-se que o fator limitante para a aplicação deste processo em laboratórios químicos industriais é a velocidade de emissão de resultados.

A implementação de procedimentos de eletrodissolução em sistemas de injeção em fluxo possibilitaria o estabelecimento de condições analíticas tais que a velocidade de emissão de resultados seria praticamente equivalente à velocidade analítica e, assim, poderia contribuir para ampliar o emprego de sistemas de injeção em fluxo em laboratórios metalúrgicos. Esta combinação metodológica tornar-se-ia ainda mais versátil

através da utilização de uma técnica multielementar, como ICP-AES, para determinação dos ions eletrodissolvidos.

Bergamin F^o et al.²⁰ foram precursores no desenvolvimento de procedimentos de eletrodissolução anódica de amostras metálicas em sistemas de injeção em fluxo. Estes pesquisadores projetaram uma câmara de eletrólise que se acoplava diretamente ao sistema de injeção em fluxo. Neste trabalho inicial executou-se a determinação espectrofotométrica de alumínio solúvel em aços acalmados. Após simples operações de lixamento, a amostra foi anodicamente dissolvida aplicando-se um pulso de corrente elétrica contínua. Os resultados foram obtidos em 90 s e a exatidão foi avaliada empregando-se materiais de referência certificados.

Posteriormente, estudou-se a determinação espectrofotométrica de molibdênio em aços inoxidáveis²¹. Como sequência desta série de trabalhos, 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 austeníticos²².

Ohls e Flock²³ 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 ions eletrodissolvidos. Recentemente Ohls²⁴ comparou resultados da determinação de cálcio em aços obtidos através de três procedimentos distintos: dissolução ácida e determinação por espectrofotometria atômica, análise direta da amostra sólida com excitação por faísca elétrica e detecção por espectrometria de emissão atômica e dissolução eletrolítica em sistemas de injeção em fluxo com ICP-AES.

O objetivo do presente trabalho é demonstrar a potencialidade desta combinação de técnicas para a determinação de cromo, níquel e manganês em aços inoxidáveis.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Exceto quando especificado, todos os componentes para montagem do sistema de injeção em fluxo, incluindo bomba peristáltica, comutador, reatores tubulares helicoidais, linhas de transmissão e conectores, foram idênticos àqueles previamente empregados^{22,25}. A câmara de eletrólise (Figura 1) foi projetada para operar com fluxo contínuo de eletrólito, sob elevadas densidades de corrente. Além disso, a geometria da câmara implica em um menor tempo de residência (cerca de 1 s) dos produtos de eletrólise na região inter-eletrodos.

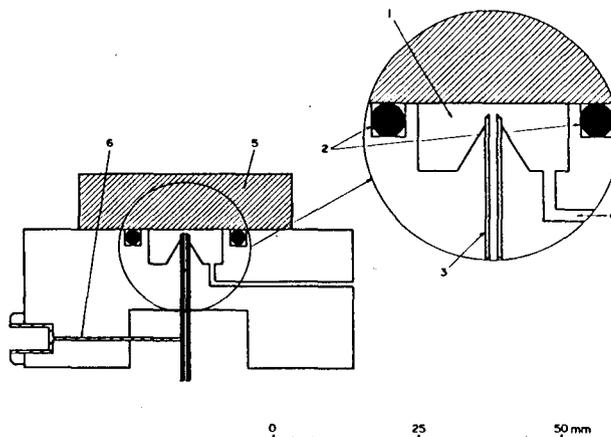


Figura 1. Visão lateral de câmara de dissolução eletrolítica. 1. câmara de eletrólise (diâmetro interno: 4 mm, altura: 5 mm). 2. anel para vedação. 3. catodo: tubo de prata (diâmetro interno: 0,2 mm). 4. tubo para escoamento dos produtos de eletrólise (diâmetro interno: 1 mm). 5. amostra metálica. 6. conexão elétrica do catodo

Para a eletrodissolução das amostras, empregou-se uma fonte de corrente contínua para aplicar pulsos de correntes constantes entre 0,20 a 1,0 A. A duração do pulso foi controlada por um microprocessador Intel 8085 programável de 0,1 a 100 s com incrementos de 0,1 s.

O módulo de análise empregado está representado na Figura 2. Utilizou-se uma alça de amostragem (L) com volume de 2,2 ml para inserção da solução eletrolítica (E - 0,1 M ácido nítrico + 0,5 M ácido clorídrico) no percurso analítico. O eletrólito foi transportado por um fluxo de ar (C1, 20,0 ml min⁻¹) em direção à câmara de mistura (M), após passar pela câmara de eletrodissolução e pela unidade de filtração (F). Para manter a vazão de 20 ml min⁻¹, recorreu-se a uma bomba de vácuo para propulsão do fluido. Quando o eletrólito atingia a câmara de eletrólise, 1s após sua introdução (posição alternativa do comutador), aplicava-se um pulso de corrente contínua de 400 mA durante 4 s. O volume de eletrólito usado foi escolhido em função da composição química das amostras, das condições de eletrólise e da sensibilidade dos canais analíticos do espectrômetro. Um fluxo de ar (C2), fluindo a uma vazão de 2,0 ml min⁻¹, foi empregado para homogeneizar a mistura na câmara M. Após medida das intensidades dos sinais de emissão, o excesso de solução foi descartado por aspiração (W) a uma taxa de 3,8 ml min⁻¹. Estas vazões inferiores a 4 ml min⁻¹ foram obtidas através de uma bomba peristáltica. No intervalo entre eletrólises, o percurso analítico foi lavado com duas injeções sucessivas da solução eletrolítica.

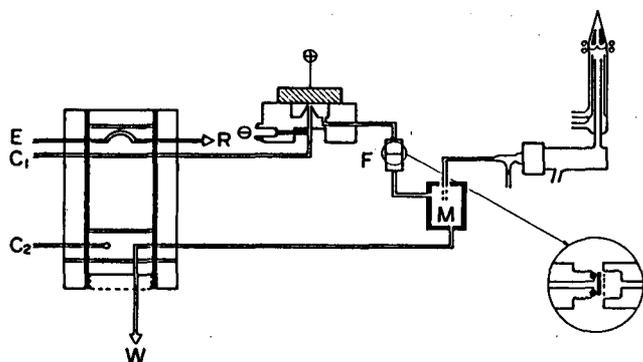


Figura 2. Diagrama de fluxo do sistema proposto. R - frasco de recuperação do eletrólito. Ver detalhes no Procedimento Experimental.

Em todos os experimentos empregou-se um espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido em argônio Jarrel-Ash modelo 975 equipado com uma tocha de quartzo e um nebulizador concêntrico (Meinhard, TR 20 C1). As seguintes condições de operações foram adotadas: altura de observação, 15 mm; potência incidente, 1,1 kW; potência refletida, < 5 W; taxa de aspiração, 2,0 ml min⁻¹ e tempo de integração 10 s. As intensidades de emissão foram medidas nos seguintes comprimentos de onda: 357,8 nm para cromo, 257,6 nm para manganês e 352,4 nm para níquel.

As seguintes soluções analíticas preparadas em meio 0,1 M ácido nítrico + 0,5 M ácido clorídrico foram empregadas para padronização do equipamento:

- (1) 175 mg Fe l⁻¹
- (2) 175 mg Fe l⁻¹ + 50 mg Cr l⁻¹ + 20 mg Ni l⁻¹ + 5 mg Mn l⁻¹
- (3) 175 mg Fe l⁻¹ + 100 mg Cr l⁻¹ + 40 mg Ni l⁻¹ + 10 mg Mn l⁻¹

Aços inoxidáveis austeníticos (SS462, SS467 e SS468) e ferríticos (SS69 a SS72) com teores de metais de liga certifi-

cados (British Chemical Standards) foram utilizados como amostras sólidas para avaliar o desempenho do procedimento de eletrodissolução anódica em sistemas de injeção em fluxo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a quantificação dos teores de cromo, níquel e manganês nas amostras de aços austeníticos e ferríticos, duas amostras ferríticas (SS69 e SS71) e uma amostra austenítica (SS468) foram empregadas para obtenção das curvas analíticas. As equações destas curvas foram calculadas conhecendo-se as intensidades de sinal medidas após a eletrólise e os teores certificados de cada um dos elementos em análise. Para cromo, níquel e manganês os coeficientes correlacionais destas curvas foram 0,9976; 0,9997 e 0,9946, respectivamente.

A partir das equações destas curvas calcularam-se os teores destes elementos, os quais são apresentados na Tabela 1 juntamente com os valores certificados. Pode-se observar uma boa concordância entre os resultados experimentais e os valores certificados. Para todos os elementos determinados nas amostras analisadas, os desvios-padrão relativos, calculados para cinco eletrólises consecutivas, foram sempre inferiores a 3%. Deve-se salientar que a exatidão do procedimento de cálculo empregado é acentuadamente afetada pelas amostras adotadas para estabelecimento da curva analítica. Desvios de até 10% podem ser observados dependendo das amostras selecionadas para obtenção desta curva, notadamente para elementos presentes em teores inferiores a 1%. Para minimizar estes desvios, o analista deve utilizar amostras e padrões sólidos com composições químicas semelhantes, de tal forma a manter praticamente constantes a distribuição de correntes durante a eletrólise e a massa total eletrodissolvida.

TABELA 1. Teores de cromo, níquel e manganês em aços ferríticos (SS70 e SS72) e austeníticos (SS462 e SS467) determinados experimentalmente (ICP-AES) e valores certificados (BCS).

Amostra	%Cr*		%Ni*		%Mn*	
	ICP-AES	BCS	ICP-AES	BCS	ICP-AES	BCS
70	16,0	16,3	0,30	0,40	0,32	0,38
72	17,6	16,1	2,06	2,10	0,97	0,91
462	11,6	12,3	12,9	12,5	0,72	0,74
467	17,2	18,0	8,96	8,95	0,59	0,68

* ICP-AES são os valores médios obtidos (n = 5) e BCS são os valores certificados para os materiais de referência.

Alternativamente, pode-se adotar o método de cálculo proposto por Souza et al.²² para obter a concentração percentual dos elementos na amostra metálica. O procedimento recomendado não exige o uso de materiais de referência certificados, porém requer o emprego de um detector multielementar. Por este método de cálculo a exatidão para amostras de aços ferríticos foi aperfeiçoada²². Estes autores também demonstraram que a exatidão do procedimento de eletrodissolução anódica é afetada pela densidade de corrente.

É importante observar que este processo analítico é muito rápido necessitando-se apenas de 4 s para eletrólise e de 12 s para leitura dos sinais de emissão. O cálculo da composição química da amostra é rapidamente realizado pelo microcomputador do próprio espectrômetro.

Entre eletrólises, o tempo necessário para lavagem do sistema e reposicionamento da amostra é de apenas 60 s, o que é bastante compatível com as exigências impostas para o controle de qualidade em metalurgia.

4. CONCLUSÕES

Amostras metálicas podem ser solubilizadas por eletrodissolução anódica em sistemas de injeção em fluxo com apenas 4 s de eletrólise. A composição química das amostras pode ser obtida a partir de curvas analíticas empregando-se materiais de referência certificados. Este procedimento de quantificação requer que amostras e padrões sólidos tenham composição química semelhante. Quando as amostras apresentarem composições diferentes recomenda-se o procedimento proposto por Souza et al.²². Neste último, o uso de um sensor multielementar para a determinação simultânea de todos os íons eletrodissolvidos faz-se necessário.

A eletrodissolução anódica em sistemas de injeção em fluxo poderá encontrar ampla aplicabilidade na avaliação da qualidade de matérias primas, no controle químico de processos e de produtos finais em metalurgia.

REFERÊNCIAS

1. Wittmann, A.; Hancart, J.; Hughes, W.; Ohls, K.; "Application of ICP - OES in Steelworks Laboratories", In: R.M. Barnes, ed. "Developments in Plasma Spectrochemical Analysis", John Wiley; New York (pp. 550-563, 1981).
2. Burman, J.; "ICP-OES Applications in Steel Industry and Slag Analysis", In: R.M. Barnes ed. "Developments in Plasma Spectrochemical Analysis", John Wiley; New York (pp. 564-574, 1981).
3. Broekaert, J.A.C.; Boumans, P.W.J.M.; "Sample Introduction Techniques in ICP-AES", In: P.W.J.M. Boumans, ed. "Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry", John Wiley; New York (1987).
4. Young, R.S.; *Talanta* (1986), **33**, 561.
5. Figueiredo, B.R.; coord., "Análise Química de Rochas por ICP-AES - Eliminação Automática de Interferências", Editora da Unicamp; Campinas (1985).
6. Kokot, S.; Kimber, G.M.; *Trends in Anal. Chem.* (1990), **9**, 203.
7. Hoar, T.P.; "The Anodic Behaviour of Metals", In: J. O'M. Bockris, ed. "Modern Aspects of Electrochemistry", Butterworths; London (v. 2, Cap. 4, pp. 262-342, 1964).
8. Chirside, R.C.; Cluley, H.J.; Proffitt, P.M.C.; *Analyst* (1957), **82**, 18.
9. Coutinho, C.A.; Azevedo, J.C.; Arruda, E.C.; *Metalurgia-ABM* (1981), **37**, 683.
10. Coutinho, C.A.; Arruda, E.C.; Etrusco, G.S.P.; *Metalurgia-ABM* (1983), **39**, 87.
11. Padilha, A.F.; 38º Congresso Anual da ABM (1983), 299.
12. Tolg, G.; Hiraide, M.; Tschopel, P.; *Anal. Chim. Acta* (1986), **186**, 261.
13. Bewerunge, J.; Flock, J.; Marotz, R.K.; Thiemann, E.; *Steel Research* (1988), **59**, 239.
14. Ohls, K.; Koch, K.H.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* (1987), **326**, 520.
15. Ruzicka, J.; Hansen, E.H.; *Anal. Chim. Acta* (1975), **78**, 145.
16. Burguera, J.L. ed. "Flow Injection Atomic Spectroscopy", Marcel Dekker; New York (1989).
17. Gervásio, A.P.G.; Blanco, T.; Santana, G.R.; Nóbrega, J.A.; Krug, F.J.; VI Seminário de Controle Químico em Metalurgia (1989), 3.
18. Ruzicka, J.; Hansen, E.H.; "Flow Injection Analysis", John Wiley; New York (1988).
19. Valcárcel, M.; Luque de Castro, M.D.; "Análisis por Inyección en Flujo", Imprenta San Pablo; Córdoba (1984).
20. Bergamin Fº, H.; Krug, F.J.; Zagatto, E.A.G.; Arruda, E.C.; Coutinho, C.A.; *Anal. Chim. Acta* (1986), **190**, 177.
21. Bergamin Fº, H.; Krug, F.J.; Reis, B.F.; Nóbrega, J.A.; Mesquita, M.; Souza, I.G.; *Anal. Chim. Acta* (1988), **214**, 397.
22. Souza, I.G.; Bergamin Fº, H.; Krug, F.J.; Nóbrega, J.A.; Oliveira, P.V.; Reis, B.F.; Gine, M.F.; *Anal. Chim. Acta* (1991), **245**, 211.
23. Ohls, J.; Flock, K.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* (1988), **331**, 408.
24. Ohls, K.D.; *Mikrochim. Acta* (1989), **III**, 337.
25. Krug, F.J.; Bergamin Fº, H.; Zagatto, E.A.G.; *Anal. Chim. Acta* (1986), **179**, 103.

Publicação financiada pela FAPESP