

ELETRDISSOLUÇÃO ANÓDICA EM SISTEMA DE INJEÇÃO EM FLUXO: UMA ALTERNATIVA RÁPIDA E EFICIENTE PARA DISSOLUÇÃO DE LIGAS METÁLICAS**José Bento Borba da Silva**

Departamento de Química - ICEX - Universidade Federal de Minas Gerais - 31270-901 - Belo Horizonte - MG

Ivan Gonçalves de Souza

Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina - Trindade - CP 476 - 88040-900 - Florianópolis - SC

Ana Paula G. Gervasio

Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo - 13560-970 - São Carlos - SP

Recebido em 19/10/98; aceito em 13/8/99

ANODIC ELECTRODISSOLUTION IN FLOW INJECTION SYSTEM: A FAST AND EFFICIENT ALTERNATIVE FOR ALLOYS DISSOLUTION. Anodic electrodi dissolution procedure in a flow injection system for determination of constituents in alloys is discussed. This approach implement sample preparation procedure by using a chamber and a DC power supply with constant direct current. Solid sample was attached to chamber as anode. In this review a general overview of these procedure is presented. The procedure presented a good performance characterized by a high sample throughput determinations, good accuracy and relative standard deviation.

Keywords: anodic electrodi dissolution; alloys; FIA.

INTRODUÇÃO

O monitoramento da composição química, de diferentes classes de ligas metálicas, é um trabalho rotineiro nas indústrias siderúrgica e metalúrgica, diante da necessidade de se produzirem ligas com composição exatamente conhecida em seus constituintes. Alterações nos teores de certos componentes, mesmo em quantidades muito pequenas, podem prejudicar a qualidade do produto em relação às características desejáveis.

Encontram-se disponíveis na literatura um grande número de metodologias empregando variadas técnicas analíticas para a quantificação dos elementos que compõem as ligas metálicas. Para a escolha da metodologia mais adequada para uma determinada situação, deve-se levar em conta fatores distintos como a exatidão e precisão necessárias, disponibilidade de equipamentos e reagentes, além da velocidade de obtenção dos resultados analíticos. Considerando-se que o controle de qualidade nestas indústrias requer a obtenção cada vez mais veloz dos 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 etapa de preparação da amostra¹.

Entre os métodos que possibilitam o emprego da amostra na forma sólida, os mais utilizados são a espectrometria de emissão óptica com fonte de arco ou centelha (OES), e a espectrometria de fluorescência de raios-X². Pode-se destacar algumas vantagens oferecidas por estes métodos, tais como o aumento da velocidade de emissão dos resultados e a eliminação dos problemas inerentes aos processos de dissolução ácida das ligas, isto é, contaminações causadas por reagentes e vidrarias e perda de elementos por volatilização³⁻⁵. Por outro lado, estes métodos caracterizam-se por necessitarem de materiais de referência certificados ou padrões secundários para a calibração dos equipamentos, além de envolverem uma instrumentação complexa e dispendiosa, o que limita seu emprego às indústrias de grande porte. Além disso, apresentam usualmente limitadas faixas de trabalho, pobre precisão, problemas relacionados a efeito de matriz e limites de detecção insuficientes para muitas aplicações⁶.

Mais recentemente, outros métodos de trabalho do material diretamente na forma sólida têm sido propostos. Assim, metodologias que utilizam a técnica da descarga brilhante ("Glow Discharge"), a ablação por faísca ("Spark Ablation") e a ablação

por laser ("Laser Ablation"), principalmente acoplados a espectrômetro de absorção atômica (AAS) e espectrômetro de emissão atômica (AES) ou de massa (ICP-MS), tem sido desenvolvidas⁷. Não obstante, estas técnicas também apresentam problemas em relação a calibração do equipamento, bem como na precisão das determinações, embora venham sendo utilizadas com sucesso em aplicações bastantes específicas^{2,7}.

Um olhar mais detalhado ao volume de publicações na área metalúrgica nos últimos anos revela que a espectrometria de absorção (AAS) ou emissão atômica (AES) são as técnicas que melhor tem sido exploradas no controle da produção de ligas metálicas. Desde sua introdução em 1960, o espectrômetro de absorção atômica vem sendo empregado em laboratórios de análises de aços e de ligas não ferrosas⁸. 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. A espectrometria de emissão atômica, quando acoplada a uma fonte de plasma induzido (ICP-AES), vem se consolidando como poderosa ferramenta para a avaliação da qualidade de matérias primas, processos e produtos finais^{2,9}. A técnica de ICP-AES caracteriza-se pela possibilidade de determinações multi-elementares, além da possibilidade de admitir introdução de amostras nas formas líquidas, de aerossóis ou, com auxílio de periféricos apropriados (uma fonte de corrente direta - DC, por exemplo), permite que a partir do desgaste de amostras sólidas, um gás contendo vapores do material possa ser introduzido no plasma. A despeito destas possibilidades, contudo, persistem os problemas de calibração e de baixa precisão. Este último, devido a problemas de repetibilidade no desgaste ou transporte dos vapores metálicos até o plasma.

A forma mais usual de introdução de amostra nestas técnicas (AAS e AES) continua sendo a nebulização pneumática de soluções das amostras. Neste sentido, em se tratando de amostras de ligas metálicas, há a necessidade de uma etapa prévia de dissolução da mesma, a qual possibilite a obtenção de uma solução contendo os elementos presentes na liga. Em uma primeira etapa, as ligas são usualmente fragmentadas à forma de limalhas ou pós. Posteriormente uma determinada quantidade de material é pesado e então submetido ao processo de dissolução¹⁰. Nesta etapa, geralmente são empregadas misturas ácidas, misturas fundentes de sais ou peróxidos, entre outros reagentes. O uso de temperaturas adequadas em sistemas abertos ou fechados (bombas digestoras) e

mais recentemente, o uso de forno de microondas, contribuem para agilizar os processos de dissolução^{10,11}. Nos procedimentos em sistema aberto há riscos de contaminação, o que pode prejudicar significativamente a confiabilidade na determinação de elementos traços¹¹. Para escolha do procedimento mais adequado para a dissolução do material da amostra, deve-se levar em conta a composição química e estrutura física da amostra e a técnica a ser empregada para a quantificação das espécies dissolvidas. Um fator comum nestes procedimentos, é que são geralmente lentos, além de consumirem elevadas quantidades de reagentes, se transformando em fontes de contaminação ou contrariamente, podendo conduzir a perdas do analito, além de, em muitos casos, exigirem trabalho técnico especializado^{1,10}.

Considerando-se os problemas inerentes à dissolução clássica de ligas metálicas, pode-se admitir que a otimização destes processos viabilizam a sua utilização nos laboratórios de controle de qualidade nas indústrias. Como alternativa, foi proposta a dissolução eletrolítica de amostras metálicas^{1,12,13}.

ELETRDISSOLUÇÃO ANÓDICA

A utilização da dissolução eletrolítica como procedimento de solubilização de ligas metálicas não é nova. Em 1929, Glazunov e Fritz¹⁴ 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. Um pedaço de papel absorvente, embebido em um eletrólito adequado, era comprimido entre os eletrodos e os íons eletrodissolvidos 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 da composição de ligas empregando agentes colorimétricos^{15,16}.

Chirnside et al¹⁷, foram os precursores na solubilização de amostras metálicas empregando corrente elétrica, com finalidades analíticas. Estes autores estudaram a determinação de traços de boro em níquel. A amostra (anodo) foi eletrodissolvida e os íons de níquel gerados foram simultaneamente eletrodepositados sobre catodo de mercúrio, enquanto os íons boro permaneceram dissolvidos no eletrólito permitindo a posterior determinação espectrofotométrica com curcumina.

Barrabas e Lea¹⁸, empregaram o processo de eletrodissolução anódica para dissolução de ligas de cobre. No processo proposto pelos autores, o catodo empregado foi um cilindro de grafite e como anodo, a amostra de liga de cobre. Uma válvula solenóide localizada junto ao dreno de saída de material da célula eletroquímica, permitia a liberação de alíquotas definidas da solução dissolvida a qual descia por gravidade até os copos de um amostrador. A solução da amostra era aspirada com auxílio de uma bomba, homogeneizada com o reagente (sal de molibdovanadato) e o percentual de fósforo era espectrofotometricamente determinado.

Clauss et al¹⁹, também utilizaram processo semelhante para a dissolução de ligas de Fe-Sn, determinando estanho por absorção atômica com atomização em chama (FAAS).

Quase uma década depois, este processo de dissolução foi utilizado para o controle de qualidade na indústria siderúrgica. Coutinho et al^{20,21}, apresentaram trabalhos sobre a determinação de alumínio solúvel em aços acalmados após o processo de dissolução eletrolítica da amostra metálica. A relevância de metodologias para a determinação da fração de alumínio solúvel com rapidez, foi implementada pela eletrodissolução anódica, sendo este um fator importante para a correção da composição química do aço no forno. Assim, com o procedimento eletrolítico, é possível diferenciar o teor solúvel e o teor total de um elemento, neste caso alumínio, em uma liga metálica. Em outros trabalhos,

o procedimento de eletrodissolução foi empregado para determinação de alumínio em ferro de alta pureza²² e em aços²³. Em artigo mais abrangente, Ohls e Koch²⁴ 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 processos eletrolíticos para a dissolução de ligas metálicas tomaram impulso a partir dos estudos de Bergamin e colaboradores^{12,13}, os quais propuseram o acoplamento das células de eletrólise com a dinâmica dos sistemas de análise por injeção em fluxo (FIA).

ELETRDISSOLUÇÃO ANÓDICA EM SISTEMAS DE INJEÇÃO EM FLUXO (AE-FIA)

Os sistemas FIA (do inglês, Flow Injection Analysis), originalmente propostos por Ruzicka e Hansen em 1975²⁵, constituem um poderoso aliado para o gerenciamento e automação de procedimentos analíticos. Estes procedimentos, baseiam-se na introdução de um volume definido e reprodutível da amostra em um fluido transportador de vazão constante. A amostra ao ser introduzida forma uma zona bem definida, que é então transportada até o detector, onde o sinal é continuamente monitorado. Durante o transporte, a zona de amostra pode receber reagentes, sofrer reações químicas, passar por etapas de separação, pré-concentração ou diluição^{25,26}.

Os sistemas FIA caracterizam-se por elevadas frequências analíticas (60 a 300 determinações/h), excelentes exatidão e precisão e baixo consumo de reagentes e amostras. Entretanto, a simplicidade operacional e a versatilidade, tanto na concepção dos diagramas quanto na facilidade de acoplamento a diferentes sistemas de detecção, foram as características que mais contribuíram para a sua aceitação.

Alicerçados em longos anos de experiência em pesquisas com sistemas FIA, Bergamin e colaboradores¹² propuseram o uso de corrente elétrica como procedimento de dissolução para análise direta de ligas em sistemas de injeção em fluxo através da dissolução eletrolítica de amostras metálicas, colocadas sobre uma célula de fluxo contínuo. Os íons eletrodissolvidos eram transportados em direção ao detector pelo fluxo transportador. Neste primeiro artigo, investigou-se a determinação espectrofotométrica de alumínio solúvel em aços acalmados empregando o reagente ericromo-cianina R. O procedimento proposto combina a rapidez da eletrodissolução e dos sistemas de injeção em fluxo, possibilitando ainda, a diferenciação entre o alumínio total e o alumínio solúvel em aços acalmados. 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 inoxidáveis¹³. Como seqüência a esta série de trabalhos, acoplou-se o sistema de eletrodissolução anódica em fluxo a um ICP-AES e os elementos cromo, níquel, manganês, silício e ferro, foram determinados em amostras de aços ferríticos e austeníticos²⁷.

A Tabela 1 apresenta uma compilação de trabalhos, a partir de 1986, que utilizam processos de eletrodissolução anódica em fluxo na determinação de diferentes metais em diversas matrizes.

Flock e Ohls²⁸ também realizaram estudos enfocando eletrodissolução anódica de amostras metálicas em sistemas de análise por injeção em fluxo empregando um ICP-AES como técnica para detecção dos íons eletrodissolvidos. Com este sistema, foi determinado o teor de alumínio solúvel em aços. Os autores destacam ainda que tanto a análise direta da amostra metálica, ou emprego do processo eletrolítico podem ser utilizados para reduzir o tempo da análise, sempre que a amostra permitir estes tratamentos. Em outro estudo para determinação de cálcio em aços, Ohls²⁹ 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

Tabela 1. Compilação de aplicações da eletrodissolução anódica em fluxo na determinação de metais em diferentes ligas metálicas.

| Matriz | Analitos | Faixa de concentração de trabalho (% m/m) | Técnica analítica | Ref. |
|------------------------------------|------------------------------------|--|------------------------|------|
| Aço | Al | 0,01 - 0,13 | UV-VIS | 12 |
| Aço | Mo | 0,7 - 2,7 | UV-VIS | 13 |
| Aço | Al, Ni e Mo | 0,001 - 0,1 | ICP-AES | 28 |
| Aço | Al e Ca | 0,001 - 0,1 | ICP-AES | 29 |
| Alumínio | Cu | 0,5 - 10 | FAAS | 30 |
| Alumínio | Zn, Si, Fe, Mn, Cr, Mg e Cu | 0,01 - 0,1 | ICP-AES | 31 |
| Aço | Fe, Cr, Ni, Mn e Si | - | ICP-AES | 27 |
| Aço | Fe, Cr, Ni, Mn e Si | - | ICP-AES | 1 |
| Ligas de Pb | Ca e Sn | 0,03 a 0,1 (Ca) e 0,03 a 1,2 (Sn) | ICP-AES e FAAS | 34 |
| Ligas de latão e ligas de alumínio | Cu, Zn (latões) e Al (ligas de Al) | - | FAAS | 36 |
| Ligas de latão | Cu e Zn | - | FAAS | 41 |
| Ligas de latão | Sn e Ni | 0,001 - 0,1 | ETAAS | 39 |
| Ligas de latão | Pb e Sn | 0,001 - 0,1 (Sn) e 0,03 - 12,0 (Pb) | FAAS (Pb) e ETAAS (Sn) | 38 |
| Ligas de latão | Sn, Ni e Fe | 0,001 - 1,5 (Sn), 0,001 - 0,35 (Ni) e 0,0003 - 1,15 (Fe) | ETAAS | 42 |
| Ligas de latão | Cu, Zn e Pb | - | ICP-AES | 43 |

amostra sólida, com adequadas precisão e exatidão. Para tanto, foi feito um estudo comparativo entre os resultados obtidos para o teor de cálcio presente em amostras de aços austeníticos, após três processos de análise: dissolução ácida convencional e determinação por espectrometria de absorção atômica; 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 determinação por ICP-AES.

Yuan et al³⁰ inicialmente determinaram cobre em ligas de alumínio eletrodissolvidas em sistema em linha, através de FAAS. Em outro artigo³¹, estes autores determinaram zinco, silício, ferro, manganês, cromo, magnésio e cobre, também em ligas de alumínio e com o mesmo sistema, através de ICP-AES.

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 detector e um sistema de introdução da solução eletrolítica no percurso analítico, usualmente, via injetor-comutador manual.

A Figura 1 apresenta dois exemplos de células eletrolíticas empregadas em processos de eletrodissolução anódica em sistemas de injeção em fluxo. A primeira é a célula originalmente proposta por Bergamin et al^{12,13}, e a segunda, proposta por Souza et al^{1,27}, representa uma típica célula eletrolítica de alta densidade de corrente.

O catodo de latão foi recoberto com ouro, na primeira célula proposta por Bergamin et al^{12,13} a fim de evitar a dissolução química (do catodo) através da solução eletrolítica, muitas vezes compostas por ácidos, e conseqüentemente, contaminar a solução da amostra. Diversas células foram propostas para a dissolução eletrolítica de amostras sólidas. A geometria da célula eletrolítica define alguns aspectos importantes tais como: redução do volume morto da célula e do tempo de limpeza, e ainda, em alguns casos a densidade de corrente. Desta forma, desde a primeira proposta de dissolução eletrolítica, a geometria da célula era definida pelo catodo, ou seja, a área do catodo definia a área anódica e conseqüentemente, a densidade de corrente envolvida no processo. Sendo assim, pode-se enfatizar que quanto menor o tempo de eletrólise e o tempo de remoção da solução eletrolítica da célula (definida pelo volume total da solução e pela sua vazão), maior será a frequência analítica. Na célula proposta por Bergamin et al¹² para

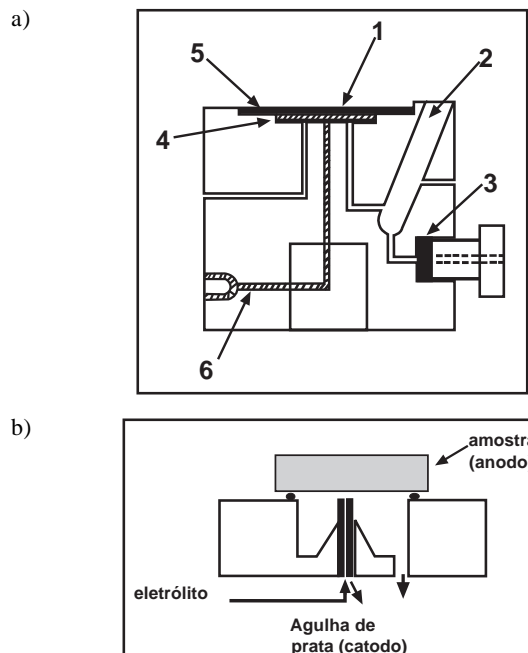


Figura 1. Células de eletrodissolução anódica: (a) original proposta por Bergamin et al¹²: 1 - célula eletrolítica, 2 - dispositivo para remover bolhas, 3 - unidade de filtragem, 4 - catodo (disco de latão recoberto com ouro), 5 - disco de borracha, 6 - contato elétrico; b) proposta por Souza et al^{1,27} (alta densidade de corrente).

sistemas em fluxo, foi possível a obtenção de uma frequência analítica de 20 a 40 determinações por hora, com uma considerável redução do lixo gerado. Desta idéia, surgiu a proposta de Yuan et al³⁰, redimensionando a célula inicial de Bergamin et al¹², e eliminando o poço desborbulhador. Isto foi possível pois o detector utilizado foi um espectrômetro de absorção atômica. Na célula original (Bergamin et al) o dispositivo para remover bolhas foi necessário para evitar a passagem de bolhas pela cubeta do espectrofotômetro e conseqüente queda no sinal analítico.

A célula da Figura 1b, possui algumas características interessantes, que a distingue da célula empregada nos estudos iniciais (1a). O tamanho do catodo é cerca de 500 vezes menor do que aquele empregado na célula da Figura 1a. Desta forma, é possível a obtenção de maiores densidades de corrente. Considerando os resultados obtidos por Souza et al.^{1,27}, são necessárias altas densidades de corrente (maiores que 350 A cm⁻²) para eletrodissolver aços ferríticos e austeníticos 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 possibilita a diminuição do tempo de contato dos produtos da eletrólise com os eletrodos, reduzindo a possibilidade de deposição no catodo e a ocorrência de reações secundárias.

Juntamente com o processo eletrolítico que possibilita a dissolução dos metais, outros processos anódicos ou catódicos podem ocorrer durante a realização das eletrólises. A evolução de hidrogênio no catodo e oxigênio no anodo pode ser dada como exemplos destes processos. Além destes, 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 de As, Te e Sb, quando uma bateria chumbo-ácido é carregada, tem sido relatada³²⁻³⁴. Também foi observado em estudos envolvendo eletrólises, a possibilidade de formação de hidreto de fósforo¹⁸.

Os compostos formados durante os processos eletroquímicos dependem da constituição da solução eletrolítica, dos metais que constituem as ligas, do potencial aplicado aos eletrodos e da densidade de corrente empregada para a obtenção das eletrólises.

Um dos problemas associados aos sistemas AE-FIA é a necessidade de um grupo de materiais de referência para a calibração do sistema de detecção e quantificação dos íons eletrodissolvidos. Neste sentido, Souza et al.²⁷ 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 artigo, os autores determinaram Fe, Cr, Ni, Mn e Si por ICP-AES, o que representa 98% m/m dos constituintes de aços inoxidáveis.

Os processos de dissolução eletrolítica também foram estudados para a dissolução de ligas de interesse na indústria de baterias. Menegário³⁴ acoplou a célula para alta densidade de corrente em um sistema de análise por injeção em fluxo para determinação de Ca e Sn em ligas de Pb-Ca-Sn por FAAS e ICP-AES, respectivamente. Neste estudo, também foi investigada a possibilidade de determinação de hidretos de estanho presentes na fase gasosa, com as duas técnicas analíticas.

A partir dos estudos iniciais efetuados com dissolução eletrolítica de ligas de aços, tem se estudado a aplicação do processo para materiais de outras composições, notadamente as ligas de latão. Em alguns casos, a matéria prima utilizada na produção de 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 reciclado³⁵.

Em estudo efetuado por Giacomozzi et al.³⁶, foi proposto o emprego de válvulas solenóides de três vias como forma de direcionamento dos fluxos. Neste estudo, com um conjunto de quatro válvulas solenóides, os autores introduziam ar e soluções eletrolíticas na célula eletroquímica, além de efetuarem refluxo do material eletrodissolvido para um reservatório de mistura, o qual ficava disponível para direcionamento ao sistema nebulizador do espectrômetro, quando desejado. Por outro lado, a partir do trabalho destes autores foi possível a elaboração de

uma fonte de corrente 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 deste sistema diretamente ao nebulizador de um absorção atômica de chama (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.

Em estudos posteriores, Silva et al.³⁷⁻⁴⁰ desenvolveram um sistema de fluxos empregando a princípio, duas válvulas solenóides. Nestes trabalhos também foi empregada fonte de ajuste controlada pelo microcomputador. Um programa desenvolvido em linguagem Turbo Pascal 7.0, gerencia o acionamento das válvulas solenóides, quando desejado, e da fonte de corrente. O acoplamento do sistema ao microcomputador foi efetuado via saída de dados para impressora (RS 232) por meio de um "drive" de potência (ULN2004). Desta forma, empregando quatro dos bits de saída da placa, é possível a obtenção de 16 níveis distintos, estáveis e crescentes de corrente, de acordo com a alimentação (no caso específico as correntes variam de 0 até 500 mA, para uma tensão aplicada de 12 V). Uma das válvulas introduz eletrólito à célula durante as eletrólises, enquanto a outra é acionada para introdução de ar garantindo assim o transporte do material até o sistema de detecção, além de promover uma limpeza na célula eletrolítica e no percurso analítico. Com este sistema, os autores determinaram os teores de Pb em ligas de latão por absorção atômica em chama (FAAS)³⁸, além de Sn e Ni, nas mesmas amostras em forno de grafite (ETAAS)³⁹. Com o FAAS foi permitido o acoplamento da saída da célula eletrolítica via tubulação ao nebulizador pneumático, o qual aspira a solução em uma vazão um pouco menor que a de impulsão do eletrólito (9,0 e 8,0 mL min⁻¹, respectivamente para eletrólises e aspiração no nebulizador). No acoplamento com ETAAS, o material dissolvido que abandona a célula é depositado nos copos do amostrador automático, o qual transfere alíquotas para o interior do forno onde o analito é determinado. A calibração do espectrômetro em ambos os estudos foi efetuada através de curvas analíticas. Estas curvas eram obtidas com um grupo de materiais de referência, de concentrações diferentes e conhecidas nos analitos, submetido ao mesmo processo de eletrólises.

Em outro artigo, com a modificação do sistema anterior por adaptação de uma câmara de diluição e mistura (seringa de PTFE de 10 mL) e de uma terceira válvula solenóide, os autores propuseram a calibração a partir de um único material de referência⁴¹. Neste sistema, a partir de diferentes tempos de abertura da terceira válvula solenóide, diferentes volumes de eletrólito são adicionados à câmara de mistura, onde, simultaneamente, é recebido o material eletrodissolvido a partir de eletrólises obtidas com uma amostra certificada. O fluxo de ar no final da eletrólise, aqui também serve para auxiliar a homogeneização das soluções no interior da câmara. Todos estes processos são pré-definidos via programa sendo efetuados automaticamente pelo microcomputador. Com este procedimento, foi possível, a partir de sucessivas dissoluções de um único material de referência, a construção de curvas analíticas para calibração de um FAAS, cujo sistema de nebulização estava em contato via tubulação com a câmara. No trabalho descrito, os autores empregaram linhas de absorção secundárias (menos sensíveis), e técnica de chama, o que permitiu o monitoramento das concentrações de Cu e Zn em latões (elementos majoritários da liga), com acoplamento direto da câmara ao sistema de nebulização, evitando a necessidade de elevadas diluições.

A possibilidade de calibração do espectrômetro com apenas um material de referência, pode contornar uma das limitações

associadas aos sistemas AE-FIA usados com técnicas mono-elementares, que é a disponibilidade de um grupo de materiais de composição conhecida e semelhante a amostra para a calibração.

Em outro estudo envolvendo o acoplamento AE-FIA-ETAAS⁴², foi investigada a possibilidade do emprego de linhas de absorção secundárias e/ou a manutenção do argônio (gás de purga) na etapa de atomização no forno de grafite, como forma de ampliar a faixa de concentração de trabalho. Os estudos envolveram ainda condições específicas das determinações por ETAAS (otimização de programas de temperatura de forno, uso de atomização de parede de tubo ou de plataforma de L'vov e presença ou ausência de modificador químico), para a determinação de Sn, Ni e Fe em latões. Expansões de 4 a 15 vezes na faixa de concentração de trabalho foram possíveis para estes metais, comparativamente aos estudos iniciais com linhas e condições de atomização recomendadas. Neste estudo, também foi observado que o limite de detecção pode ser melhorado empregando-se correntes mais elevadas na etapa de dissolução, aliado a atomização em plataforma e com Pd/Mg como modificador químico.

Gervasio et al⁴³ apresentaram outro sistema que emprega a dissolução eletrolítica, para determinação de Cu, Zn e Pb em ligas de latão por ICP-AES. Neste estudo os autores utilizaram uma célula de baixa densidade de corrente, empregando, para quantificação, o método de cálculo por somatória proposto por Souza et al²⁷. Nestas condições, uma frequência analítica de cerca de 60 amostras por hora pode ser obtida com uma precisão inferior a 5%. Como o detector era multi-elementar, não foi explorada a multicomutação, e o gerenciamento da vazão dos fluxos de ar e da solução eletrolítica foi feito utilizando-se um injetor-comutador manual. Posteriormente, Gervasio et al⁴⁴ propuseram um sistema automatizado para a dissolução eletrolítica de aços ferramenta. Para este estudo, os autores também utilizaram uma célula para baixa densidade de corrente, e o método de cálculo por somatória. Nestas condições, foi possível a determinação de tungstênio, molibdênio, vanádio, cromo e ferro por ICP-AES com adequadas exatidão e precisão. Considerando as dificuldades na dissolução de aços contendo metais refratários, Gervasio et al^{45,46} propuseram um sistema automatizado para a dissolução eletrolítica de aços ferramenta. Para este estudo, foi utilizada a câmara para baixa densidade de corrente, e o método de cálculo por somatória. Nestas condições, foi possível a determinação de tungstênio, molibdênio, vanádio, cromo e ferro por ICP-AES com adequadas exatidão e precisão.

CARACTERÍSTICAS DOS SISTEMAS AE-FIA

Podem ser destacadas uma série de características favoráveis ao emprego de eletrólises em processos eletrolíticos em fluxo contínuo, comparativamente aos processos estacionários. Acumulação de produtos gasosos na superfície metálica ou compostos insolúveis metálicos na região compreendida entre os dois eletrodos (gap inter-eletródico) é indesejável. Idealmente, a vazão da solução eletrolítica deve ser bem definida para evitar o 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 eletrólito durante a eletrólise, devido a passagem de corrente e formação do H₂, os quais respectivamente aumentam e diminuem a condutividade efetiva. Um outro fator extremamente importante para o sucesso das eletrólises é o perfeito dimensionamento da distância que deve existir no gap inter-eletródico, o qual deve se manter constante na calibração e na determinação das amostras. A razão na qual o metal é removido a partir do anodo é aproximadamente em porcentagem inversa a distância existente entre os dois eletrodos⁴⁶.

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 "puntuais", 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 os estudos de corrosão superficial de um dado material exposto a certo meio, conhecendo-se suas características (composição) de superfície (e camadas adjacentes). Este procedimento 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", ou seja, a não destruição da peça em estudo, é relevante para os materiais que não possam sofrer grande deformação ou perda de massa, tais como metais nobres.

A evolução dos acoplamentos de novos e melhores detectores, técnicas e métodos analíticos, revela a potencialidade destes processos, sobretudo pela grande variedade de aplicações, e, com isso, a sua devida importância em química analítica.

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 e Ca); da facilidade para automação, entre outras.

Outro aspecto importante nestes processos é que o preparo da amostra normalmente restringe-se a um polimento de 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 não é exatamente conhecida. Uma estimativa da massa de material dissolvido em uma dada amostra de liga pode ser obtida teoricamente a partir das leis de Faraday.

Para ligas, a massa total eletrodissolvida pode ser estimada empregando-se a equação 1:

$$m = [M/n]_{\text{liga}} I t / F \quad (1)$$

onde, m = massa total eletrodissolvida da liga, em g; I = intensidade de corrente, em A; t = tempo de eletrólise, em s; M = massa molar, em g; n = número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica e F = constante de Faraday (96485 C mol⁻¹).

A relação entre a massa molar e o número de elétrons (M/n)_{liga}, que é o equivalente químico da liga, pode ser calculada usando-se a equação 2 apresentada por McGeough⁴⁷:

$$[M/n] = [1/100 \cdot X_1 M_1/n_1 + X_2 M_2/n_2 + X_3 M_3/n_3 + \dots] \quad (2)$$

onde: M_i/n_i = equivalente químico do elemento i; X_i = porcentagem (% m/m) do elemento i na liga e n_i é o número de elétrons envolvidos em cada processo de óxido-redução.

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 redepisição 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 Koch²⁴, que concluíram que a aplicação deste método só é adequada para amostra com teor de carbono inferior a 0,3% m/m. 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 muito próxima a 100%, permitindo o emprego da massa teórica estimada com este processo (Leis de Faraday).

Uma outra alternativa seria a obtenção de uma curva analítica a partir de materiais de referência certificados. Por outro lado, este procedimento só conduz a determinações exatas quando as amostras e os materiais de referência apresentarem constituição bastante semelhante¹².

Este fato foi apontado por Barrabas apud Souza et al¹, o qual observou que curvas 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 e 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 para a calibração do sistema de detecção. Neste sentido, uma dificuldade é a obtenção de grupos de materiais de referência distintos necessário para obtenção das curvas analíticas para cada tipo de amostras em particular.

Também como foi destacado, alguns estudos vem sendo realizados no sentido de superar esta limitação. Entre estes, o método da somatória, ou de obtenção de curva analítica, a partir de um único material de referência, talvez possam ser melhor explorados no futuro.

Um outro aspecto que pode se tornar limitante, diz respeito as características físicas da amostra. Neste sentido, a peça ideal é aquela que pode ser posicionada diretamente sobre a célula eletrolítica (após polida), necessitando ser um material de superfície plana e bastante regular, de modo a evitar vazamentos (observe que este é um sistema fechado, mas dinâmico). Peças coquilhadas de conformação irregular, devem ainda ser tratadas de modo a gerar uma superfície plana. Também é importante lembrar que a distância pré-fixada entre a amostra e o catodo (gap) deve se manter constante durante a etapa de calibração e a determinação das amostras.

Em relação aos resultados obtidos com os sistemas AE-FIA, Silva et al³⁸ compararam resultados de determinações de Pb em ligas de latão empregando o sistema AE-FIA e espectrometria de absorção atômica com a técnica de chama (FAAS), com dados obtidos por OES, além de dados obtidos com dissolução química convencional das amostras e determinação por FAAS. Nesse estudo, foi observado concordância estatística ($P=0,05$) entre as duas primeiras técnicas.

Discordância estatística observada entre AE-FIA e dissolução química foi atribuída a prováveis erros durante a calibração já que os resultados foram aproximados. No mesmo trabalho os autores compararam resultados obtidos na determinação de Sn no forno de grafite com os mesmos três procedimentos citados para o Pb. Em todos os casos foi observada concordância estatística entre os resultados das três metodologias.

CONCLUSÕES

Este trabalho apresenta um relato do emprego da corrente elétrica como reagente para a dissolução de amostras de ligas metálicas desde seu emprego na forma estacionária até o desenvolvimento de diferentes sistemas envolvendo análise em fluxo.

O procedimento pode substituir com vantagens os processos clássicos de dissolução química de amostras desta natureza, os quais consomem elevada quantidade de reagentes e tempo do analista, sendo mais suscetíveis a contaminações ou perdas do elemento de interesse. Deve-se lembrar que a corrente elétrica, pode ser considerada um reagente "limpo". Por outro lado, as quantidades de rejeitos químicos gerados pode ser significativamente reduzida, minimizando a questão da poluição ambiental. Além disso, em se tratando de sistemas fechados, não expõe o analista a vapores tóxicos, como pode ocorrer na metodologia clássica.

A versatilidade de acoplamento às técnicas analíticas empregadas para este tipo de determinações, elevada frequência analítica, eliminação de vidrarias, menor consumo de reagentes, boa precisão e exatidão e possibilidade de automação, principalmente empregando fontes microcontroladas e válvulas solenóides, são destacadas.

Otimizações das variáveis do sistema de dissolução ou das do sistema de detecção, podem facilitar o ajuste do sinal do analito nas faixas usuais de trabalho das técnicas espectrométricas.

O problema da calibração pode ser superado empregando a equação desenvolvida por Souza et al²⁷ quando em trabalho com sistemas de determinação multi-elementares ou com o emprego de um único material de referência associado ao uso de câmaras de diluição e mistura para construção de curvas analíticas.

Finalmente, levando-se em conta aspectos do custo das análises, o sistema exige baixíssimo investimento comparativamente a técnicas como o "Spark", "Laser" ou "DC-OES".

REFERÊNCIAS

1. Souza, I. G.; Bergamin, F.º.; H; Krug, F. J.; Reis, B. F.; Oliveira, P. V.; Nóbrega, J. A.; *Quím. Nova* **1992**, *15*, 204.
2. Dulski, T. R.; *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 29R.
3. Pfannertill, P. E.; Caruso, J. A.; Willeke, K.; *Appl. Spectros.* **1989**, *43*, 626.
4. Broeckert, J. A.; Leis, F.; Raeymaekers, B.; Zaray, G. A.; *Spectrochim. Acta* **1988**, *43*, 339.
5. Marks, J. Y.; Fornwalt, D. E.; Yungk, R. E.; *Spectrochim. Acta* **1983**, *38*, 107.
6. Harville, T. R.; Marcus, R. K.; *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 3636.
7. Jackson, K. W.; Chen, G.; *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 231R.
8. Welz, B.; *Atomic Absorption Spectrometry*, 2. ed., VHC, Weinheim, 1985.
9. Marshall, J.; Carrol, J.; Crighton, J. S.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **1991**, *9*, 283R.
10. Vandecasteele, C.; Block, C. B.; *Modern Methods for Trace Element Determination*, John Wiley & Sons, New York, 1993.
11. Van Loon, J. C.; *Selected Methods of Trace Metals Analyses: Biological and Environmental Samples*. V. 80, John Wiley & Sons, New York, 1995.
12. Bergamin F.º., H; Krug, F. J.; Zagatto, E. A. G.; Arruda, E. C; Coutinho, C. A.; *Anal. Chim. Acta* **1986**, *190*, 177.

13. Bergamin F^o., H.; Krug, F. J.; Reis, B. F.; Nóbrega, J. A.; Mesquita. M.; Souza, I. G.; *Anal. Chim. Acta* **1988**, *214*, 397.
14. Monk, J. R.; *Analyst* **1953**, *78*, 145.
15. Souza, I. G.; Nóbrega, J. A.; *Quim. Nova* **1990**, *3*, 208.
16. Gaggero, F. L.; Rodrigues, A. M.; *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 706.
17. Chirnside, R. C.; Cluley, H. J.; Proffitt, P. M. C.; *Analyst* **1957**, *82*, 18.
18. Barrabas, S.; Lea, S. G.; *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 1132.
19. Clauss, C.; Laugel, P.; Hasselmann, M.; *Chimie Analytique* **1971**, *53*, 102.
20. Coutinho, C. A.; Azevedo, J. C.; Arruda, E. C.; *Metalurgia-ABM* **1981**, *37*, 683.
21. Coutinho, C. A.; Arruda, E. C.; Etrusco, G. S. P.; *Meta-lurgia-ABM* **1983**, *39*, 87.
22. Hirade, M.; Tschöpel, P.; Tölg, G.; *Anal. Chim. Acta* **1986**, *186*, 261.
23. Bewerunge, J.; Flock, J.; Marotz, R. K.; Thiemann, E.; *Steel Research* **1988**, *59*, 239.
24. Ohls, K.; Koch, K. H.; *Frezenius. Z. Anal. Chem.* **1987**, *326*, 520.
25. Ruzicka, J.; Hansen, E. H.; *Anal. Chim. Acta* **1975**, *78*, 145.
26. Ruzicka, J.; Hansen, E. H.; *Flow Injection Analysis*. 2.ed., John Willey & Sons, New York, 1988.
27. Souza, I. G.; Bergamin F^o., H.; Krug, F. J.; Nóbrega, J. A.; Oliveira, P. V.; Reis, B. F.; Giné, M. F.; *Anal. Chim. Acta* **1991**, *245*, 211.
28. Flock, J.; Ohls, K.; *Frezenius Z. Anal. Chem.* **1988**, *331*, 408.
29. Ohls, J.; *Mikrochim. Acta* **1989**, *3*, 337.
30. Yuan, D.; Wang, X.; Yang, P.; Huang, B.; *Anal. Chim. Acta* **1991**, *243*, 65.
31. Yuan, D.; Wang, X.; Yang, P.; Huang, B.; *Anal. Chim. Acta* **1991**, *251*, 187.
32. Hoar, T. P.; *The Anodic Behaviour of Metals. In: Modern Aspects of Electrochemistry*. V.2, Butter Worths, London, 1964.
33. Mahato, B. K.; Tiedemanu, W. H.; *J. Electrochim. Soc.* **1983**, *130*, 2139.
34. Menegário, A. A.; *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo 1993.
35. *Metalurgia & Materiais*. São Paulo, Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais **1998**, *54*, 477.
36. Giacomozzi, C. A.; Gomes Neto, J. A.; Queiróz, R. R. U.; Souza, I. G.; *J. Autom. Meth. & Man. Chem.* **1999**, *21*, 17.
37. Silva, J. B. B.; *Tese de Doutouramento*. Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, 1999.
38. Silva, J. B. B.; Giacomelli, M. B. O.; Lehmkuhl, A.; Curtius, A. J.; Queiróz, R. R. U.; Souza, I. G.; *Quím. Nova* **1999**, *22*, 18.
39. Silva, J. B. B.; Giacomelli, M. B. O.; Souza, I. G.; Curtius, A.; *Talanta* **1998**, *47*, 1191.
40. Silva, J. B. B.; Giacomelli, M. B. O.; Curtius, A. J.; Queiróz, R. R. U.; Souza, I. G.; In: *XIII Congresso Iberoamericano de Eletroquímica*, Viña del Mar, Chile, **1998**, *C 22*, 248.
41. Giacomozzi, C. A.; Silva, J. B. B.; Queiróz, R. R. U.; Souza, I. G.; *Anais Assoc. Bras. Quím.* **1998**, *47*, 197.
42. Silva, J. B. B.; Giacomelli, M. B. O.; Souza, I. G.; Curtius, A. J.; In: *XXI Reunião Anual da SBQ - Sessão Coordenada de Química Analítica*, 1998.
43. Gervasio, A. P. G.; Luca, G. C.; Menegário, A. A.; Bergamin F^o., H.; Reis, B. F.; Souza, I. G.; *Quim. Nova* **1999**, *5*, 669.
44. Gervasio, A. P. G.; Packer A. P. C.; Menegário, A. A.; Miranda, C. E. S.; Giné, M. F.; Reis, B. F.; In: *Winter Conference on Plasma Spectrochemistry*, Scottsdale, USA, **1998**, 89.
45. Gervasio, A. P. G.; *Tese de Doutouramento*. Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo, São Carlos, 1998.
46. Gervasio, A. P. G.; Luca, G. C.; Menegário, A. A.; Bergamin F^o., H.; Reis, B. F. *Anal. Chim. Acta* **2000**, *405*, 213.
47. McGeough, J. A.; *Principles of electrochemical machining*. John William & Sons, New York, 1974.