

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

MECANIZAÇÃO E AUTOMAÇÃO DE METODOLOGIAS DE ANÁLISE QUÍMICA. INSTRUMENTAÇÃO PARA DESTILAÇÃO SEGUIDA DE DETECÇÃO POR (ICP OES) E PARA EXTRAÇÃO LÍQUIDO-SÓLIDO E DETECÇÃO POR ESPECTROMETRIA NO VISÍVEL.

ANGELO CAPRI NETO

Tese de doutorado

Orientador: Celio Pasquini

Campinas – SP

2002

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE CC
Nº CHAMADA UNICAMP
0174m
V EX
TOMBO BCI 50854
PROC 16.837102
C DY
PREÇO R\$ 11,00
DATA 12/09/02
Nº CPD _____

CM00173376-1

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

3 ID 256971

~~0174m~~
0174m

Capri Neto, Angelo

Mecanização e automação de metodologias de análise química. Instrumentação para destilação seguida de detecção por (ICP OES) e para extração líquido-sólido e detecção por espectrometria no visível / Angelo Capri Neto. -- Campinas, SP: [s.n], 2002.

Orientador: Celio Pasquini.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Automação em química analítica. 2. Extração sólido-líquido. 3. Espectrometria. I. Pasquini, Celio. II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

AGRADECIMENTOS

A todos os funcionários da FAENQUIL e da UNICAMP, que participaram direta ou indiretamente deste trabalho.

Em especial aos técnicos dos laboratórios de química do DEMAR, pela ajuda e amizade durante todo o tempo.

De maneira muito especial ao Sr. José Roberto Vilar Barbosa, pelo seu grande conhecimento, capacidade de trabalho e pela sua participação efetiva em várias fases deste trabalho, na forma de idéias, desenvolvimentos e discussões.

Ao Rodolfo, pela ajuda na parte de eletrônica e instrumentação.

Aos professores da FAENQUIL, pela amizade e convivência durante todo o tempo.

Em especial aos doutores Sartori, Durval e Baldan, pelo apoio e incentivo como chefes de departamento, e à Dr.^a Rosa, pela amizade, ajuda e anos de convívio no mesmo laboratório e na mesma sala.

À diretoria e aos professores do Instituto de Química da UNICAMP, pelas facilidades concedidas na realização deste projeto.

Em especial ao Dr. Nivaldo Bacan, pelo uso do ICP e pelos ensinamentos desde o tempo da graduação, que me ajudaram a escolher este caminho.

De maneira muito especial à Solange e ao Jarbas que, além do enorme conhecimento e competência técnica, nos mostram de maneira simples e despretensiosa como toda essa capacidade pode ser usada para auxiliar a todos à sua volta. É um privilégio e um prazer poder conviver com eles e usufruir de sua amizade.

Aos todos os colegas do laboratório, pelo convívio no laboratório, na sala do café e nas festas, pois ninguém é de ferro.

À Helena, pela ajuda com o ICP na UNICAMP.

À CAPES, pela bolsa concedida.

Ao πDron pela amizade de sempre e pelas longas noites de muito rock, muito papo e muito apoio nas horas difíceis.

Ao Bellato pela amizade e pelas longas noites de trabalho no laboratório construindo nossas interfaces.

Aos meus pais, ao meu irmão e minha cunhada, pelo apoio incondicional e incentivo durante todos os momentos da minha vida.

À Maria, minha companheira de todas as horas, que outra vez abriu mão de muita coisa para ficar ao meu lado e me ajudar a alcançar mais um objetivo na vida.

Finalmente, ao Prof. Dr. Celio Pasquini, pela orientação, amizade, apoio e paciência durante o desenvolvimento deste trabalho.

Muito obrigado.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	ix
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
I – INTRODUÇÃO	1
II – OBJETIVOS	6
III – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
IV - PARTE EXPERIMENTAL	12
IV.1: Soluções padrão	12
IV.2 - Reagentes	12
IV.3 - Material	12
IV.4 - Software	13
IV.5 - Instrumentação	13
V – RESULTADOS E DISCUSSÃO	15
V.1- Projeto e construção do destilador.	15
V.1.1- Parte mecânica	15
V.1.2. O sistema de aquecimento	19
V.1.3 - Projeto e construção da interface.	25
V.1.4 - Projeto e desenvolvimento do "software".	30
V.1.5 - Determinando como o ICP localiza as linhas de emissão dos elementos.	33
V.1.6 - Determinação da relação entre o comprimento de onda e o número de passos do motor do ICP.	37

V.1.7 - Procurando uma equação matemática para ser usada no posicionamento da grade de difração.	38
V.1.8 - Investigação sobre os tempos de destilação e leituras de emissão.	48
V.1.9 – Sinais de emissão a partir de amostras gasosas.	52
V.1.10 - Um novo sistema para a aquisição de dados;	55
V.1.11 – Alterações no sistema de aquecimento.	63
V.1.12 – Acoplamento do sistema de destilação a um novo ICP OES.	93
V.1.13 – Destilações de fluoreto de boro.	104
V.2 – Mecanização de processos de extração sólido-líquido.	121
V.2.1 – Descrição e funcionamento do equipamento.	123
V.2.2 – Adaptações na interface para o novo projeto	126
V.2.3 – Desenvolvimento do “software” necessário para acionar o sistema.	127
V.2.4 – Extração e pré-concentração de Zinco em sistema mecanizado de extração em fase sólida.	133
V.2.5 – Variações no sinal de transmitância do complexo PAN-Zn em função do processo de depósito e re-extração.	136
V.2.6 – Extração e pré-concentração de zinco em sistema mecanizado de extração em fase sólida. Uso de tubo de alumínio como suporte.	149
V.2.7 - Novos testes com o tempo passagem da solução aquosa.	156
V.2.8 - Considerações sobre o tempo de análise.	161
V.2.9 - Testes com outros elementos.	164
V.2.10 - Aplicação em amostras de água potável.	167
V.2.11 - Considerações finais sobre o equipamento desenvolvido.	168
VI. CONCLUSÕES.	171
VI.1 - O destilador.	171
VI.2 - Extrações sólido-líquido.	172
VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	174

LISTA DE FIGURAS

Figura V.1.1 - Foto do destilador mostrando o sistema de aquecimento, a bandeja e o forno de destilação.	16
Figura V.1.2 - Mecanismo de acionamento do pistão de posicionamento de amostras.	17
Figura V.1.3 - Projeto inicial do cadinho e câmara de destilação.	18
Figura V.1.4 - Esquema do fluxo de argônio no equipamento	22
Figura V.1.5 - Circuito elétrico do sistema de aquecimento de Argônio.	23
Figura V.1.5a - Circuito de endereçamento da interface.	27
Figura V.1.5b - Circuito de endereçamento da interface.	28
Figura V.1.6a - Circuito de acionamento dos motores de passo.	28
Figura V.1.6b - Circuito de acionamento das válvulas e leitura dos opto sensores.	29
Figura V.1.7 - Circuito das portas de comunicação de dados.	29
Figura V.1.8 - Número de passos do motor em função do comprimento de onda.	37
Figura V.1.9 - Estabilidade de leituras do ICP em função do tempo.	47
Figura V.1.10 - Aquisição de sinal de emissão transiente, simulado com uma solução de 50 ppm de bismuto.	51
Figura V.1.11 - Sinal de emissão do bismuto, gerado a partir do destilador como BiH_4 .	53
Figura V.1.12 - Sinal de emissão de Bi a partir de solução aquosa e de Bismutina.	54
Figura V.1.13 - Varredura da linha de Ar (aquisição de dados através da ICS)	55
Figura V.1.14 - Varredura da linha de Ar (aquisição de dados através da interface).	57
Figura V.1.15 - Teste de aquisição de dados via interface. Curva analítica de Bi.	57

Figura V.1.16 - Variação da altura da linha de Ar em função do PMT. Aquisição via A/D.	60
Figura V.1.17 - Variação da altura da linha de Ar em função do PMT. Aquisição via ICS.	60
Figura V.1.18 - Variação do ruído do A/D em função do número de leituras por ponto.	61
Figura V.1.19 - Variação do ruído do A/D em função da fonte do sinal (bateria ou fotomultiplicadora).	63
Figura V.1.20 - Suporte de sustentação do pistão de introdução de amostra.	64
Figura V.1.21 - Sistema de posicionamento e aquecimento do cadinho por resistência.	66
Figura V.1.22 - Projeto do cadinho de platina para decomposição/destilação de amostras	68
Figura V.1.23 - Foto do conjunto cadinho de platina/teflon para decomposição/destilação de amostras	68
Figura V.1.24 - Testes de destilação de Si.	73
Figura V.1.25 - Testes de destilação de Si com leituras na linha de Ar	73
Figura V.1.26 - Teste de aquecimento do cadinho em função do tempo	75
Figura V.1.27 - Testes de destilação de Si com Ar úmido.	76
Figura V.1.28 - Integração do sinal de 10 e 20 μ L de solução 4679 ppm de Si.	77
Figura V.1.29 - Sinal analítico para a destilação com o cadinho limpo e na presença 50 μ L de HF 48%.	78
Figura V.1.30 - Destilação de 5 μ L de solução 4679 ppm de Si. Intensidade do sinal em função da variação de PMT.	79
Figura V.1.31 - Destilação de 10 μ L de solução 4679 ppm de Si. Intensidade do sinal em função da variação de PMT.	80
Figura V.1.32 - Destilação de Si. Intensidade do sinal em função da variação do volume da solução padrão.	80
Figura V.1.33 - Destilação de Si. Integração do sinal de intensidade de	

emissão em função do volume da solução padrão.	82
Figura V.1.34 - Destilação de Si. Curva analítica obtida a partir dos dados de integração das curva apresentadas na figura V.1.31.	82
Figura V.1.35 - Destilação de Si a partir de Nb°.	83
Figura V.1.36 - Comportamento da tocha do ICP em função do volume de HF 48% destilado.	85
Figura V.1.37 - Destilação de solução de Si (4769 ppm).	86
Figura V.1.38 - Destilação de Si. Curva analítica obtida a partir dos dados de integração das curva apresentadas na figura V.1.37.	87
Figura V.1.39 - Curva analítica de Si a partir de solução padrão 4679 ppm.	87
Figura V.1.40 - Curva analítica obtida a partir dos resultados mostrados na figura V.1.39.	88
Figura V.1.41 - Teste de efeito de memória nas destilações.	89
Figura V.1.42 - Sinal de emissão em função da massa de Si em solução	89
Figura V.1.43 - Destilação de fluoretos de silício a partir de soluções contendo ácido sulfúrico e a partir de nióbio metálico (Padrão CERAC, 100–400 MESH).	90
Figura V.1.44 - Destilação a partir de soluções de misturas de ácidos. Teste de repetibilidade.	91
Figura V.1.45 - Acoplamento do destilador ao ICP OES Optima.	94
Figura V.1.46 - Utilização simultânea dos programas WinLab (controle do ICP) e de controle do destilador.	95
Figura V.1.47 - Tratamento de dados, mostrando os cálculos de área e altura de picos.	98
Figura V.1.48 - Sinal de emissão de Si obtido a partir de destilação de fluoreto de silício.	99
Figura V.1.49 - Sinal de emissão de Si obtido a partir de destilação de solução padrão de nióbio.	100
Figura V.1.50 - Sinal de emissão de Si obtido a partir de solução de HF 5% (com nebulizador).	102

Figura V.1.51 - Sinal de emissão de Si obtido a partir de destilações solução de HF 5% (branco) e solução 1 ppm de Si.	102
Figura V.1.52 - Destilação de trifluoreto de Boro.	105
Figura V.1.53 - Limpeza do sistema e avaliação do sinal de emissão de uma solução de 1 ppm de Boro.	107
Figura V.1.54 - Diferença entre o sinal de emissão de uma solução de 1 ppm de Boro e o branco.	107
Figura V.1.55 - Sinal de emissão de Boro obtidos a partir da destilação de diferentes massas do elemento.	110
Figura V.1.56 - Curva analítica de Boro obtida através do método de somatório das alturas.	111
Figura V.1.57 - Curva analítica de Boro obtida através do método do trapézio.	111
Figura V.1.58 - Sinal de emissão de Boro obtidos a partir da destilação de diferentes massas do elemento, mantendo o volume constante.	112
Figura V.1.59 - Curva analítica de Boro obtida com volume constante.	113
Figura V.1.60 - Sinal de Boro obtido em matriz de nióbio.	114
Figura V.1.61 - Sinal de emissão de Boro obtidos a partir da destilação de diferentes massas do elemento. Simulação de rotina de análise.	115
Figura V.1.62 - Avaliação do efeito de memória: sinal do branco antes da curva.	116
Figura V.1.63 - Avaliação do efeito de memória: sinal do branco depois da curva.	116
Figura V.1.64 - Curva analítica de Boro simulando rotina de análise.	117
Figura V.1.65a - Avaliação do efeito da vazão do gás de arraste sobre o sinal de boro: 0,25 L/min.	118
Figura V.1.65b - Avaliação do efeito da vazão do gás de arraste sobre o sinal de boro: 1,00 L/min.	119
Figura V.1.66 - Comparação do sinal em função do fluxo de gás de arraste.	115
Figura V.2.1 - Desenho esquemático do equipamento para extrações.	124

Figura V.2.1a - Equipamento para extrações em fase sólida montado.	125
Figura V.2.1b - Detalhe do conector de cinco vias de teflon.	125
Figura V.2.1c - Sensor de posição dos roletes da bomba peristáltica.	127
Figura V.2.2 - Tela de abertura do programa de controle e aquisição de dados.	128
Figura V.2.3 - Tela do módulo gráfico.	129
Figura V.2.4 - Programação de uma determinação.	130
Figura V.2.5 - Base de vidro para ligação entre o tubo e o conector de teflon.	133
Figura V.2.6a - Absorbância do complexo formado em função da concentração de zinco na solução padrão.	139
Figura V.2.6b - Absorbância do complexo formado em função da concentração de zinco na solução padrão (para baixos teores).	141
Figura V.2.7 - Absorbância do complexo formado em função da concentração de zinco (para baixos teores) após os ajustes.	142
Figura V.2.8 - Absorbância do complexo formado em função do volume de uma solução de $8 \mu\text{g L}^{-1}$ de zinco.	143
Figura V.2.9 - Absorbância do complexo formado em função do volume de uma solução de $8 \mu\text{g L}^{-1}$ de zinco e solução mais concentrada de PAN.	144
Figura V.2.10 - Absorbância do complexo formado em função da concentração de zinco (para baixos teores) empregando-se solução não segmentada.	146
Figura V.2.11 - Absorbância do complexo formado em função da concentração de zinco (para altos teores) para solução não segmentada.	147
Figura V.2.12 - Variação da leitura de absorbância em função do tempo.	152
Figura V.2.13 - Conjunto de réplicas para injeção de solução por 2,2 s com a bomba na velocidade 9.	153
Figura V.2.14 - Absorbância do complexo formado em função da concentração de zinco na solução padrão (tubo de alumínio).	154
Figura V.2.15 - Variação de absorbância em função do tempo de passagem de amostra para solução branco e solução padrão de $12 \mu\text{g L}^{-1}$ de Zn^{2+} .	157

Figura V.2.16 - Curva analítica de zinco com regressão polinomial. 160

Figura V.2.17 - Curva analítica de zinco para baixos teores com regressão linear. 161

LISTA DE TABELAS

Tabela V.1.1 - Posicionamento do motor fora do programa EPIC.	35
Tabela V.1.2 - Posicionamento do motor através de ajustes de curvas de potência e polinomial de 3ª ordem.	39
Tabela V.1.3 - Posicionamento do motor através de ajustes de curvas polinomiais de 4ª e 5ª ordem.	39
Tabela V.1.4 - Posicionamento do motor através de ajustes de curva polinomial de 6ª ordem.	40
Tabela V.1.5 - Posicionamento do motor através de ajustes de curvas polinomiais de 4ª e 5ª ordem. Faixa de 180 à 500 nm.	41
Tabela V.1.6 - Posicionamento do motor através de ajustes de curva polinomial de 5ª ordem. Faixa de 500 à 800 nm.	42
Tabela V.1.7 - Cálculo da posição do motor de passo em função do comprimento de onda através da equação senoidal.	45
Tabela V.1.8 - Tempo gasto com leitura e integração do sinal de emissão.	49
Tabela V.1.9 - Tempo de leitura com e sem conversão automática de valores.	50
Tabela V.1.10 - Variação da altura da linha de Ar em função do PMT. Aquisição via A/D.	58
Tabela V.1.11 - Variação da altura da linha de Ar em função do PMT. Aquisição via ICS.	59
Tabela V.1.12 - Velocidade de aquecimento do cadinho de teflon em bloco de alumínio.	66
Tabela V.1.13 – Condições experimentais do ICP e destilador.	76
Tabela V.1.14 – Condições experimentais para testes de PMT.	79
Tabela V.1.15 – Condições experimentais.	83
Tabela V.1.16 – Condições experimentais para os testes de destilação de HF.	84

Tabela V.1.17 – Condições experimentais para os testes com solução padrão de Si.	85
Tabela V.2.1 - Vazão em função da velocidade da bomba e do diâmetro do tubo.	134
Tabela V.2.2 - Medidas de absorvância em função do processo de depósito e reextração da fase sólida.	136
Tabela V.2.3a - Absorvância do complexo formado em função da concentração de zinco na solução padrão.	138
Tabela V.2.3b - Absorvância do complexo formado em função da concentração de zinco na solução padrão (para baixos teores).	140
Tabela V.2.4 - Parâmetros instrumentais relativos à curva mostrada na figura V.2.7.	141
Tabela V.2.5 - Parâmetros instrumentais utilizados no teste para verificar o efeito do volume na determinação do zinco.	143
Tabela V.2.6 - Parâmetros instrumentais relativos à curva mostrada na figura V.2.9.	144
Tabela V.2.7 Parâmetros utilizados para verificar o efeito de uso de solução não segmentada.	146
Tabela V.2.8 - Composição do tubo de alumínio (liga 6063).	144
Tabela V.2.9 - Parâmetros instrumentais para teste de repetibilidade com tubo de alumínio.	150
Tabela V.2.10 - Repetibilidade do sistema de injeção de fluídos no sistema.	153
Tabela V.2.11 - Parâmetros instrumentais para teste de variação de absorvância em função do tempo de passagem de amostra com tubo de alumínio.	156
Tabela V.2.12 - Absorvância de uma solução de $12 \mu\text{g L}^{-1}$ de zinco após duas etapas de pre-concentração.	160
Tabela V.2.13 - Tempo gasto em cada etapa de uma determinação. ^(a) Antes e ^(b) depois da etapa de otimização.	163

Tabela V.2.14 - Influência de volume de amostra, tempo de contato entre as fases e sinal de absorvância.	164
Tabela V.2.15 - Parâmetros instrumentais para teste de variação de absorvância em função da natureza do analito.	165
Tabela V.2.16 - Intensidade do sinal de absorvância em função da natureza do analito.	166
Tabela V.2.17 - Comparação entre a metodologia tradicional de análise e o processo mecanizado.	169

RESUMO

Neste trabalho são apresentados dois equipamentos construídos a partir de uma base comum (uma interface eletrônica): o primeiro é um equipamento mecanizado capaz volatilizar compostos com temperatura ebulição de até 160°C e introduzi-los diretamente na tocha de um Espectrofotômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES). O equipamento consiste em uma bandeja giratória, que funciona como suporte de cadinhos contendo as soluções da curva analítica e das amostras e um sistema de introdução dos cadinhos em um forno de decomposição/volatilização eletricamente aquecido. Os movimentos da bandeja e do sistema de introdução de amostras são controlados por um microcomputador, através de uma interface construída no nosso laboratório. Esta interface controla também o aquecimento do forno de decomposição e a aquisição de dados diretamente do ICP. O equipamento todo é controlado por um programa escrito em Visual Basic. Foi desenvolvido um módulo de tratamento de dados para trabalhar com os sinais transientes gerados pelo equipamento. O equipamento descrito foi acoplado a um ICP OES modelo OPTIMA (Perkin Elmer) e testado para a destilação de fluoreto de boro, obtendo-se uma curva analítica entre 20 e 75 ng de Boro com boa linearidade ($R = 0,9997$, $n = 5$).

O segundo equipamento utiliza a mesma interface para mecanizar extrações líquido-sólido, no qual a mistura extratora (1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) e Naftaleno) é fixada em um tubo de vidro ou alumínio e pode ser renovada automaticamente. O sistema consiste em uma bomba peristáltica para impulsionar os reagentes e a amostra, seis válvulas solenóides de teflon de três vias para o direcionamento dos fluxos, um tubo de vidro ou alumínio (2 mm de diâmetro interno por 35 cm de comprimento) funcionando como suporte da fase sólida, um detector espectrofotométrico, a interface adaptada para acionar as válvulas e ler a resposta do detector. Um microcomputador controla todo o sistema e faz a aquisição e o tratamento de dados através de um programa desenvolvido também em Visual Basic. Com este sistema obteve-se uma curva analítica na faixa de 1 a 12 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Zn ($R = 0,9989$, $n = 5$). O limite de detecção é estimado em 1,34 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Zn^{+2} , com um ganho de sinal de cerca de 40 vezes eluindo-se 44,4 mL de solução de 8 $\mu\text{g L}^{-1}$ de amostra. Em relação ao sistema convencional, obteve-se grande economia no uso de reagentes (de 400 mg para 1,6 mg de naftaleno e de 12 mg para 0,05 mg de PAN por extração).

ABSTRACT

In this work we present two equipment that were built from a common basis (an electronic interface): the first is a mechanized equipment capable of volatilizing compounds with boiling point up to 160°C and injecting them directly in to the torch of an inductively coupled plasma optical emission spectrometer. The equipment consists of a rotative tray that works as a crucible support containing the solutions of the analytic curve and samples, and a system for the introduction the crucible in an electrically heated decomposition/distillation furnace. The movements of the tray and of the system of introduction of samples are controlled by a microcomputer through an interface built in our laboratory. The interface also controls the heating of the decomposition furnace and the data acquisition by the spectrometer. A program written in Visual Basic controls the whole equipment. A module of data treatment was developed to work with the transient signals generated by the equipment. The described instrument was coupled to a ICP emission spectrometer Perkin Elmer (model OPTIMA) and it was tested for the distillation of boron fluoride. An analytic curve between 20 and 75 ng of boron with good linearity ($R = 0.9997$, $n = 5$) was obtained.

The second equipment uses the same interface to mechanize liquid-solid extractions, in which the extractant mixture (1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) and Naphthalene) is fixed in a glass or aluminum tube and can be automatically renewed. The system consists of a peristaltic pump to pump the reagents and the sample; six three-way Teflon™ solenoid valves for the flow control; a glass or aluminum tube (2 mm of internal diameter by 35 cm of length) working as a support of the solid phase; a spectrophometric detector and the interface adapted to switch the valves on and off and to read the answer of the detector. A microcomputer controls the whole system and makes the data acquisition and treatment through a program also developed in Visual Basic. With this system it was obtained an analytic curve in the range of 1 to 12 $\mu\text{g L}^{-1}$ of Zn^{2+} ($R = 0.9989$, $n=5$). The estimated detection limit is 1.34 $\mu\text{g L}^{-1}$ of Zn^{+2} , with a signal gain of about 40 times when 44.4 mL of an 8 $\mu\text{g L}^{-1}$ sample solution is eluted. Comparing to the conventional system, it is obtained a great economy of the reagents consumption (from 400 mg to 1.6 mg of naphthalene and from 12 mg to 0.05 mg of PAN for each extraction).

CURRICULUM VITAE

Junho, 2002

1 DADOS PESSOAIS

Nome: Angelo Capri Neto

Filiação: Nilo Capri e Norma Uliana Capri

Nascimento: 15/01/1959, São Paulo/SP - Brasil

Endereço profissional: Faculdade de Engenharia Química de Lorena,
Departamento de Engenharia de Materiais.
Polo Urbo-Industrial, s/ nº
12600000 Lorena, SP - Brasil - Caixa Postal:116
Telefone: (12) 31599920 Fax: (12)5533006
E-mail: capri@demar.faenquil.br

2 FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2002 Doutorado em Química.
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, São Paulo,
Brasil.
Título: Mecanização e automação de metodologias de análise
química. Instrumentação para destilação seguida de
detecção por (ICP OES) e para extração líquido-sólido
e detecção por espectrometria no visível.
Orientador: Celio Pasquini.
Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal
de Nível Superior, CAPES,
Brasil.

- 1987 Mestrado em Química.
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, São Paulo,
Brasil.
Título: Extração por fase única - adição de diferentes bases
sobre a conseqüente variação na extração de Ni.
Sistema água-etanol-metilidobutilcetona (ou ciclohexa-
no). Ano de obtenção: 1987.
Orientador: José Walter Martins.
Bolsista do(a): Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de
São Paulo, FAPESP.
- 1981 Graduação em Bacharel Em Química.
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, São Paulo,
Brasil.

3 ATUAÇÃO PROFISSIONAL

Faculdade de Engenharia Química de Lorena - FAENQUIL

Vínculo institucional

1988 - Atual Vínculo: Servidor público ou celetista,
Enquadramento funcional: Professor, Carga horária: 40.

Atividades

3/2001 - Atual Ensino, curso de Engenharia de Materiais

Disciplinas ministradas

1. Técnicas de Análise Química.

3/1988 - Atual Ensino, curso de Engenharia Química

Disciplinas ministradas

1. Química Inorgânica Tecnológica.
2. Química Analítica I.
3. Química Analítica II.
4. Química Inorgânica Experimental.
5. Análise Instrumental.

1/1988 - Atual Pesquisa e desenvolvimento.

Linhas de pesquisa

1. Desenvolvimento de metodologia analítica.
2. Instrumentação Analítica.

4 ÁREAS DE ATUAÇÃO

- 1 Química Analítica, Instrumentação Analítica.

6 PRODUÇÃO CIENTÍFICA**6.1 PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA****6.1.1 Trabalhos completos em eventos**

- 1 SOUZA, Danieli Aparecida de; CAPRI NETO, Angelo; NUNES, Carlos Angelo. Caracterização química de ligas Nb-Si produzidas via fusão a arco. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIENCIAS DOS MATERIAIS, 14 - CBECIMAT E CONGRESSO BRASILEIRO DE MICROSCOPIA DE MATERIAIS, 7 - MICROMAT

2000, 2000, São Pedro. 2000.

- 2 SOUZA, Danieli Aparecida de; CAPRI NETO, Angelo; NUNES, Carlos Angelo. Caracterização química de ligas V-Al produzidas via processo aluminotérmico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIENCIAS DOS MATERIAIS, 14 - CBECIMAT E CONGRESSO BRASILEIRO DE MICROSCOPIA DE MATERIAIS, 7 - MICROMAT 2000, 2000, São Pedro. 2000.
- 3 CAPRI NETO, Angelo; PASQUINI, Celio. Flow system for liquid-solid extraction and pre-concentration using renewable extracting solid phase. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FLOW ANALYSIS, 2000, Warsaw. 2000.
- 4 CONTE, Rosa Ana; CAPRI NETO, Angelo. Análise Química de Nióbio e Tântalo. In: SIMPÓSIO ANUAL DA ACIESP SOBRE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE NIÓBIO, 20, São Paulo. Simpósio Anual da ACIESP sobre Ciência e Tecnologia de Nióbio, 20. 1995.
- 5 CAPRI NETO, Angelo; MARTINS, José Walter. Influence of naoh or trietanolamine (tea) on the enolization of thenoyltrifluoroacetone (tta) in single – phase extraction. In: SOLVENTE EXTRACTIONS CONFERENCE - ISEC 88, 1988, MOSCOW - URSS.1988.
- 6 CAPRI NETO, Angelo; MARTINS, José Walter. Possível mecanismo para o aumento da porcentagem de extração em fase única quando da adição de trietanolanima. In: 38 REUNIÃO ANUAL DA SBPC, 1986, CURITIBA. 1986.

6.1.2 Trabalhos resumidos em eventos

- 1 CAPRI NETO, Angelo; PASQUINI, Celio. Uso de tubo de alumínio em de sistema de automação de extração líquido-sólido usado em pré-concentração. In: ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, 11, XI ENQA, 2001, Campinas. 2001.
- 2 CAPRI NETO, Angelo; PASQUINI, Celio. Equipamento Automático para Introdução de Amostras Gasosas em Espectrofotômetros de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado. In: 10 ° ENQA - ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, 1999, Santa Maria. 1999.
- 3 SOUZA, Danieli Aparecida de; CAPRI NETO, Angelo; NUNES, Carlos Angelo; RAMOS, Alfeu. Caracterização Microestrutural de Ligas V-Al Produzidas via Processo Aluminotérmico. In: 13° CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 1998, Curitiba. 1998.
- 4 SOUZA, Danieli Aparecida de; CAPRI NETO, Angelo. Desenvolvimento de Métodos de Análise via ICP AES para Caracterização Química de Ligas V-Al. In: VIII SEMANA DE ENGENHARIA QUÍMICA DO VALE DO PARAÍBA, 1998, Lorena. 1998.
- 5 CAPRI NETO, Angelo; RIBEIRO, Francisco. Determinação do teor de alumínio em sulfato de alumínio por espectrofotometria de absorção atômica com chama. In: X REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 1991, Caxambu. 1991.
- 6 CAPRI NETO, Angelo. O uso de nióbio como modificador de matriz para a determinação de zircônio em solução de oxicloreto de zircônio. In: VI ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, 1991,

Araraquara. 1991.

- 7 RIBEIRO, Francisco; CAPRI NETO, Angelo; SILVA, Gilberto Luis Jardim Pinto da. Determinação de metais refratários por espectrofotometria de absorção atômica. In: 13. REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 1990, Caxambu. 1990.
- 8 CAPRI NETO, Angelo. Determinação de impurezas metálicas em nióbio metálico por aas de silício por espectrometria. In: 1§ ENCONTRO ESTADUAL SOBRE NOVOS MATERIAIS, 1988, RIO DE JANEIRO - RJ. 1988.
- 9 CAPRI NETO, Angelo; MARTINS, José Walter. Extração de níquel por fase única e rápida determinação por espectrofotometria de absorção atômica. In: 3.ENQA - ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA, 1985, Campinas. 1985.

6.1.3 Artigos completos publicados em periódicos

- 1 SOUZA, Danieli Aparecida de; NUNES, Carlos Angelo; SANDIN, Hugo Ricardo Zschommler; RAMOS, Alfeu; CAPRI NETO, Angelo. The effect of excess Al and fabrication environment on the composition and microstructure of V-Al alloys. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, v. 18, p.55-60, 2000.

6.2 PRODUÇÃO TÉCNICA

6.2.1 Demais tipos de produção técnica

- 1 CAPRI NETO, Angelo. Determinação do teor de alumínio em sulfato de alumínio por espectrofotometria de absorção atômica com chama.

1991. (Apresentação de trabalho/Congresso).
- 2 CAPRI NETO, Angelo. O Uso de Nb como modificador de matriz para a determinação de zircônio em soluções de oxiclreto de Zr. 1991. (Apresentação de trabalho/Congresso).
 - 3 CAPRI NETO, Angelo. Determinação de metais refratários por espectrofotometria de absorção atômica. 1990. (Apresentação de trabalho/Congresso).
 - 4 CAPRI NETO, Angelo. Estudo comparativo entre espectrofotometria de absorção e emissão atômicas para a determinação de baixos teores de nióbio. 1990. (Apresentação de trabalho/Congresso).
 - 5 CAPRI NETO, Angelo. Possível mecanismo para o aumento da porcentagem de extração em fase única quando da adição de trietanolamina. 1986. (Apresentação de trabalho/Congresso).
 - 6 CAPRI NETO, Angelo. Extração de níquel por fase única e rápida determinação por espectrofotometria de absorção atômica. 1985. (Apresentação de trabalho/Congresso).

6.3 ORIENTAÇÕES CONCLUÍDAS

6.3.1 Iniciação científica

- 1 SILVA, Thais Daniel da. Desenvolvimento de Métodos de Análise para Determinação de Ni, Fe, Ta, Ti e Zr em Ligas V-Al obtidas por Aluminotermia. 2002. 54 f. Iniciação científica (Graduando em

Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena.
Orientador: Angelo Capri Neto.

- 2 COSTA, Mariana Conceição da. Estudo da interação entre fase sólida e suporte em extrações sólido-líquido através da microscopia óptica. 2001. 28 f. Iniciação científica (Graduando em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena. Orientador: Angelo Capri Neto.

I – Introdução

Nos últimos anos o mundo vem experimentando um acelerado desenvolvimento, em termos qualitativos e quantitativos, no setor de produção de bens de consumo, devido principalmente à globalização da economia e o conseqüente acirramento da disputa comercial. Esse desenvolvimento traz reflexos na área de novos materiais, como polímeros, cerâmicas ou metais e ligas especiais. Estes últimos apresentam especial interesse estratégico para o Brasil, em função das extensas reservas minerais que possuímos e da diferença de preços entre o minério bruto e o produto final. Podemos tomar como exemplo o nióbio para aplicações especiais, na forma de metal, metal ultrapuro para aplicações nucleares, ou óxidos especiais, que embora representem apenas 3% do consumo, equivalem a cerca de 15% em termos econômicos⁽¹⁾. O Brasil possui a maior parte das reservas conhecidas deste metal do mundo ocidental e, pelos números apresentados (apesar de desatualizados), fica claro o quanto o beneficiamento do minério aumenta o seu valor agregado.

Esses números revelam a importância da obtenção do produto de alta pureza e, conseqüentemente, a necessidade de um rigoroso controle de qualidade do metal destinado a aplicações especiais. O silício, por exemplo, quando presente mesmo a nível de alguns microgramas por grama, pode impedir a aplicação do material pois as propriedades mecânicas são fortemente influenciadas⁽²⁾. Isso gera um contínuo desenvolvimento tecnológico que, se por um lado permite a produção de materiais com maior grau de pureza, por outro demanda um desenvolvimento correspondente na área de controle de qualidade e de processos. Esse desenvolvimento inclui as técnicas de análise química utilizadas em áreas que abrangem desde a pesquisa de novos materiais até o controle de processos de produção e controle ambiental. Conseqüentemente, surge a necessidade de novos procedimentos analíticos que, por um lado devem ser rápidos e sensíveis o suficiente para acompanhar a produção, e por outro tenham um custo tão baixo quanto possível para não influir negativamente no preço final do produto.

No outro extremo dos processos industriais está o impacto que estes têm sobre o meio ambiente, desde a fase de extração da matéria prima até a reciclagem do produto final após a sua vida útil. Nas áreas de medicina e bioquímica aprende-se continuamente a influência de cada elemento químico sobre os organismos vivos o que, principalmente nos últimos anos, tem desafiado a área de química analítica (e particularmente a análise instrumental) a não só desenvolver metodologias analíticas que possam atingir limites de detecção extremamente baixos, como fazer isso com alta velocidade e baixo custo. Esses fatores tornaram-se essenciais pois na maioria dos países a conscientização ambiental tem forçado os dirigentes a adotar uma legislação cada vez mais rigorosa, de modo que mesmo pequenas e médias empresas são obrigadas a qualificar e quantificar seus produtos e efluentes.

O uso de micro computadores de baixo custo, disponíveis a partir da década de 80, provocou uma verdadeira revolução a nível mundial no desenvolvimento de instrumentação de laboratório, não somente simplificando a operação de muitos aparelhos, mas também suprimindo meios para o desenvolvimento de novos instrumentos. Hoje estes são usados para medir sinais em alta velocidade, obter e estocar dados, controlar equipamentos elétrica e mecanicamente, fazer manipulações lógicas e aritméticas e guardar ou apresentar informações, tornando-os extremamente versáteis e adequados ao uso em automação de processos⁽³⁾. Especificamente na área de instrumentação ligada à análise química, praticamente todos os equipamentos modernos são acompanhados de um microcomputador deste tipo ou possuem o interfaceamento padrão necessário para a conexão. Além de simplificar o controle e aquisição de dados, estes computadores se tornaram o instrumento ideal para a automação, que pode ir desde uma simples determinação de rotina até complexos processos de análise, que cobrem desde a coleta de amostras até a emissão do relatório de análise.

Segundo a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), automação é "o uso combinado de dispositivos mecânicos e instrumentais para substituir, refinar, estender ou complementar esforço humano e

facilitar a execução de um determinado processo, na qual pelo menos uma operação principal é controlada sem a interferência humana, através de um mecanismo de realimentação ("feedback")", e mecanização é "o uso de dispositivos mecânicos para substituir, estender, refinar ou complementar esforço humano". A distinção entre os dois termos é bem clara: a IUPAC recomenda que o termo "automação" seja reservado para sistemas envolvendo "loops" de "feedback"⁽⁴⁾. Alguns autores, entretanto, utilizam a mesma aproximação feita e discutida por STOCKWEEL⁽⁴⁾, onde o termo automação inclui "todos os desenvolvimentos que têm minimizado a intervenção humana em análises químicas". Neste caso, qualquer análise que utilize um equipamento ligado a um amostrador automático, por exemplo, pode ser considerada automatizada. Neste trabalho consideraremos automáticos somente aparelhos que "tomem decisões" em função dos resultados que estão sendo obtidos durante a análise.

Sistemas que façam alguma manipulação na amostra durante o processo de análise, porém sem um "loop" automático, consideraremos como mecanizados. Exemplos destes métodos são dados tipicamente por sistemas de análise em fluxo (contínuo, segmentado ou mono-segmentado).

Pode-se dizer que existem basicamente dois fortes motivos para que se queira mecanizar ou automatizar métodos de análise: o primeiro é a segurança, nos casos onde a análise tem que ser feita em ambiente hostil à presença humana ou o material a ser analisado oferece riscos à saúde (por exemplo, material explosivo ou radioativo). O segundo motivo está relacionado diretamente à redução de custos e aumento da velocidade e confiabilidade da análise. Este é o caso de indústrias e laboratórios de análises clínicas, por exemplo. Estes dois campos têm em comum o grande número de amostras que devem ser analisadas diariamente, normalmente com métodos cuidadosamente padronizados, onde os mesmos passos são repetidos dezenas ou centenas de vezes durante um período de trabalho. Neste caso, a substituição de um técnico especializado por um robô pode trazer uma economia substancial à empresa.

Pode-se dividir uma análise química em seis operações principais⁽⁴⁾:

- 1) Amostragem;
- 2) Pré-tratamento da amostra;
- 3) Medida da amostra, incluindo padronização e calibração do aparelho;
- 4) Controle dos parâmetros do instrumento;
- 5) Cálculo dos resultados;
- 6) Geração, distribuição e arquivamento de relatórios.

Neste contexto, consideraremos automatizados os processos em que pelo menos uma destas partes seja parcial ou totalmente automática.

A maioria das publicações no campo de análise automática têm se concentrado em apenas uma destas seis etapas. O estágio de medida da amostra tem recebido a maior atenção e quase todas as técnicas de medidas usadas em análise química tem sido parcial ou totalmente automatizadas. Mais recentemente, tem sido dada mais atenção aos estágios de pós-análise e processamento de dados, onde o uso de computadores ou microprocessadores têm sido extensivamente estudado⁽⁴⁾.

Apesar da maior parte do tempo nos sistemas de análise ser gasto nos passos de amostragem e pré-tratamento de amostras, pouco esforço foi dedicado no sentido de automatizar essas áreas até a última década do século passado. Nos últimos anos tem se observado um grande esforço para a automação do pré-tratamento de amostras, principalmente nas áreas de separação e pré-concentração do analito.

O primeiro passo (amostragem) pode ser considerado como uma operação externa inadequada para a automação. O pré-tratamento de amostras admite várias abordagens, dependendo do equipamento que será usado na determinação. No caso específico de análise de traços em ligas, a amostra pode ser simplesmente polida se a determinação for feita por fluorescência de raio-x, ou espectrometria de emissão por centelha. Essa operação já pode ser feita por robôs sem grandes dificuldades⁽⁵⁾.

Para se usar espectrômetros de emissão por plasma ou absorção atômica geralmente é necessário que a amostra esteja em solução. Neste caso

isso foi conseguido através da dissolução eletrolítica de amostras metálicas em análises por injeção em fluxo^{(6),(7)}. A mesma metodologia pode ser usada para determinações espectrofotométricas na região do visível, já que uma vez colocada em solução a amostra pode sofrer uma série de tratamentos comuns em análises por fluxo contínuo (reações com quelantes, extrações, etc.).

A fase da medida propriamente dita talvez seja a mais fácil de ser automatizada, já que praticamente todos os equipamentos de análise modernos vêm acoplados pelo menos a um processador, sendo mais comum o uso de microcomputadores da linha PC ou compatíveis. Existem trabalhos na literatura que não só mostram o desenvolvimento de programas para controle do equipamento, preparação de curvas de calibração e diluição apropriada das amostras como também providenciam os cálculos necessários e a geração de um relatório completo sobre a análise⁽⁸⁾.

Com a mecanização e/ou automação dos processos, geralmente obtém-se um aumento na velocidade e na repetitividade e menor manipulação e custo por amostra. Dessa forma, muitas vezes processos trabalhosos e lentos demais para serem utilizados como rotina podem se tornar viáveis quando automatizados.

Neste trabalho apresentamos um estudo na área de mecanização de análises químicas, procurando aplicá-lo a métodos originalmente lentos e trabalhosos e com isso melhorar a sua aplicabilidade como métodos de rotina. Este estudo consiste na construção e operação de uma interface eletrônica capaz de acionar uma série de dispositivos eletro-mecânicos e sensores, ler e transformar sinais analógicos em digitais e vice-versa. Essa interface, por sua vez, é controlada por um microcomputador responsável pela organização das etapas analíticas e pela manipulação e apresentação dos resultados obtidos. Isso envolveu a construção dos dispositivos eletro-mecânicos, da interface e de todo o software necessário para a mecanização de duas técnicas de análise completamente distintas: um destilador para compostos voláteis até 180 °C acoplado a um ICP OES (controlando inclusive o ICP) e um sistema para mecanizar extrações em fase sólida seguida de determinações por

espectrofotometria na região do visível. Como a mecanização é necessariamente a primeira e essencial etapa para a automação, eventualmente o equipamento desenvolvido poderia evoluir para se tornar um sistema automatizado.

II – OBJETIVOS

- construção de equipamento capaz de mecanizar e automatizar metodologias de análise química;
- desenvolvimento de "software" necessário ao controle instrumental e aquisição e manipulação de dados;
- aplicação da instrumentação desenvolvida à mecanização da análise de compostos voláteis por ICP OES;
- aplicação da instrumentação desenvolvida à mecanização de metodologia de extração e pré-concentração em fase sólida.

III – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será feita uma revisão sobre a mecanização e automação aplicadas a processos de análise química. Dentro deste tema, procuraremos direcionar a procura para a determinação de elementos traços em metais devido à nossa associação com o Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) da Faculdade de Engenharia Química de Lorena, cujo interesse principal durante o período de duração deste trabalho era na área de produção e caracterização de metais refratários e suas ligas.

A revisão sobre métodos específicos de análise, como a determinação de traços de Silício e Boro por espectrofotometria visível ou por ICP OES, por exemplo, será apresentada no capítulo V – Resultados e Discussão. Dessa forma, a metodologia adotada para o desenvolvimento do equipamento, bem como a necessidade das modificações em relação ao projeto original se tornarão mais claras.

Na literatura especializada pode ser encontrada, especialmente nos quinze últimos anos, um número razoável de artigos tratando da automação ou, principalmente, da mecanização de processos de análise, que vão desde sistemas simples de injeção de amostras até sofisticados robôs que trabalham em laboratórios totalmente automatizados. A grande maioria destes artigos, entretanto, refere-se à aplicações na área biomédica e de análises clínicas, com poucos trabalhos publicados na área de análises inorgânicas.

PUCHADES et al.⁽⁹⁾ publicaram uma revisão crítica posicionando o “estado da arte” das técnicas de análise “on line” acopladas à análise por injeção em fluxo. Um sistema analítico “on line” é aquele no qual uma amostra é retirada diretamente do processo e imediatamente começa a determinação do analito. Um sistema de amostragem automático é usado para extrair a amostra, condicioná-la e colocá-la em um instrumento analítico para a medida. É possível subdividir as técnicas “on-line” em duas categorias: métodos intermitentes, que requerem a injeção de uma porção de amostra no instrumento, e métodos contínuos que permitem à amostra fluir continuamente através do instrumento. Processos de análise contínuos em linha constituem a primeira forma de oferecer uma verdadeira capacidade de determinação em tempo real. Muitos dos artigos pesquisados referem-se ao tratamento e medidas de amostras em linha, e alguns poucos referem-se ao monitoramento contínuo de processos, a maioria deles aplicados ao tratamento de águas ou processos de fermentação. Dos 195 artigos citados, apenas cinco referem-se à determinação de traços ou componentes minoritários em metais ou ligas. Segundo o autor, até meados dos anos 80 é muito difícil encontrar qualquer referência de aplicações industriais da análise por injeção em fluxo no monitoramento contínuo ou controle de processo. Somente recentemente algumas aplicações tem sido relatadas, particularmente nos campos de vigilância da qualidade da água e biotecnologia.

McLEOD et al.⁽¹⁰⁾ usaram quinolin-8-ol e tri(piridildimetil)etileno-diamina immobilizados em uma resina para pré-concentração e posterior determinação de fósforo em aços.

ANDERSON and MCLEOD⁽¹¹⁾ usaram uma resina específica para boro (Amberlite XA 743) em um sistema FIA ICP e estudaram a interferência do ferro na determinação de boro em amostras sintéticas de aço.

IKEDA⁽¹²⁾ determinou selênio em ligas de cobre e esponjas de níquel. Neste trabalho a interferência causada pelo metal de transição foi removida em linha através de uma mini coluna de uma resina quelante com grupos iminodiacetato, seguida da geração do hidreto e determinação por absorção atômica com atomização eletrotérmica em cela de quartzo. O selênio foi determinado em soluções contendo 2,5 mg de cobre ou níquel à razão de 30 amostras por hora; o limite de detecção encontrado foi de 0,1 ng de selênio. O desvio padrão relativo de dez amostras de 5 ng de selênio foi de 3,8%.

BERGAMIN et al.⁽⁶⁾ estudaram a dissolução eletrolítica de ligas em análise por injeção em fluxo. A amostra sólida da liga é polida e colocada em uma pequena unidade de dissolução eletroquímica. O passo de dissolução é completado em poucos segundos, e o material dissolvido é introduzido diretamente na linha de um sistema de análise por injeção em fluxo. Este método foi utilizado para a determinação espectrofotométrica de alumínio em aços (0,01 a 0,13 % em peso). Após um período de trabalho de 8 h, foi observado somente uma pequena variação nos coeficientes da curva analítica (menor do que 5%). A lei de Beer não foi obedecida, de modo que foi usada uma equação de calibração de segunda ordem.

Este mesmo método foi utilizado posteriormente para determinação de molibdênio em aços (0,7 à 2,7% em peso). Durante um período de operação de 4 h não foi observada uma variação mensurável da linha base. O molibdênio pode ser determinado à razão de 40 amostras por hora; o desvio padrão relativo para 10 determinações em amostras contendo 2,21% do metal foi de 2,3%⁽⁷⁾.

Os mesmos autores usaram essa técnica para a determinação simultânea de cromo, manganês, níquel, silício e ferro em aços inoxidáveis por espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP OES). A solução contendo os íons eletrodissolvidos é impelida por um fluxo de ar para uma câmara de diluição e homogeneização do sistema FIA e aspirada para a tocha do

ICP. Um procedimento de quantificação é proposto para análises diretas em sólidos sem o uso de material de referência certificado. Sob as condições propostas, 60 amostras podem ser analisadas por hora. Os resultados obtidos apresentam boa concordância com os valores certificados⁽¹³⁾.

BALOGH and POTTER⁽¹⁴⁾ desenvolveram um método para preparação automática de amostras metálicas para análise química utilizando um sistema robotizado de laboratório. O robô pesa, dissolve e dilui as amostras e prepara as soluções da curva analítica para a análise multielementar por ICP OES. O método foi testado na determinação de Cu, Al, Mg, Fe e Mn (na faixa de 17 mg L⁻¹ até 5,15%, dependendo do elemento). Para uma bateria de dez amostras, o tempo de análise em relação ao método manual foi reduzido cinco vezes. A precisão e exatidão obtidas pelos dois métodos foi equivalente.

TROJANOWICZ et al.⁽¹⁵⁾ utilizaram um fotômetro de fluxo com um detector de múltiplos LEDs para determinação simultânea de alumínio e zinco, com um microcomputador controlando as medidas fotométricas e processando os resultados. Foram obtidas relações lineares para ambos os metais nas faixas de concentração de 0,2 à 25 mg L⁻¹. Ambos os elementos podem ser determinados para razões alumínio/zinco variando de 0,01 a 100 com um desvio padrão relativo de 1,1 e 1,4% respectivamente. O método foi aplicado para a determinação de Al e Zn em ligas contendo até 5% de Cu, Pb, Fe, Mg e Ni. A velocidade de análise chega até a 100 amostras por hora.

GARCIA, URIA and SANZ-MEDEL⁽¹⁶⁾ desenvolveram um método para determinação de arsênio através de separação contínua do elemento seguida de determinação por ICP OES. O arsênio é extraído continuamente da amostra como AsI em xileno. A fase orgânica é misturada continuamente com uma solução de NaHB₄ em dimetilformaldeído e ácido acético. O arsênio é continuamente gerado na fase orgânica, separado em um dispositivo de separação gás-líquido e aspirado no ICP. O método foi aplicado para determinação de arsênio em metais brancos (na faixa de 0,15%) e ligas cobre-níquel (por volta de 60 mg L⁻¹) com muito boa concordância entre os valores certificados e os obtidos experimentalmente.

BRENNAM et al.⁽¹⁷⁾ desenvolveram um método de rotina automatizado para a determinação de traços metálicos usando um sistema de injeção em fluxo em um espectrômetro de plasma de corrente direta. O sinal de emissão é obtido continuamente e, após digitalização, calculado e gravado pelo software "Touchstone®". O software possui facilidades para gravar o pico, gerar curvas de calibração, calcular e imprimir resultados, aumentar a sensibilidade das linhas monitorando o sinal e selecionando filtros de ruído, recalibração, correção de "background", monitoramento de status e diagnóstico geral. Até setenta elementos podem ser determinados em meio aquoso ou não aquoso. Neste trabalho não fica claro se os autores realmente testaram o método para os 70 elementos ou se estão apenas se baseando na capacidade multielementar do espectrômetro usado.

Um sistema automático para manipular amostras metálicas sólidas foi desenvolvido por uma empresa de equipamentos (ARL) para ser utilizado com um espectrômetro de emissão através de excitação por centelha. Um robô é utilizado para preparar e transportar a amostra até a fonte de centelha, removê-la após a análise, limpar e calibrar o espectrômetro. O aparelho todo é operado automaticamente sob o controle de um sistema de software⁽⁵⁾.

ANDERAU⁽⁸⁾ desenvolveu um pacote de software para controlar (automatizar) de modo "inteligente" métodos de análise que utilizem espectrometria de massas ou de emissão. O software tem capacidade para controlar tanto o aparelho como o amostrador automático. Se a qualidade dos dados for inaceitável, procedimentos pré-estabelecidos para restaurar a qualidade são adotados em tempo real. Em outras palavras, de acordo com o andamento da análise, o programa (chamado QC Expert software) vai tomar medidas para corrigir situações fora do limite preestabelecido. Este trabalho não trata de um método de análise propriamente dito, mas de um software que pode ser utilizado com praticamente qualquer método que exista ou que venha a ser criado, utilizando como detector um espectrômetro de massas ou ICP. Por isso resolveu-se incluí-lo nesta revisão.

MARSHAL et al⁽¹⁸⁾ publicaram uma revisão sobre métodos de análises industriais que utilizam técnicas de espectrometria atômica como meio de determinação. Um dos capítulos foi dedicado à processos de análises e automação mas somente duas referências tratam de determinações em metais.

Em 1997, Burguera⁽¹⁹⁾ publicou uma revisão sobre o uso de métodos de injeção em fluxo para aumentar a capacidade de detectores baseados em espectrometria atômica, com ênfase no desenvolvimento na área de automação. Nos últimos anos a tendência de se utilizar métodos de fluxo para pré-tratamento e pré-concentração de amostras, seguida de determinação por métodos espectroscópicos tem se acentuado, sendo aplicado a um grande número de analitos e matrizes diferentes, como sucos de fruta, solos, plancton marinho e urina⁽²⁰⁾ ou água do mar⁽²¹⁾.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

IV.1 - Soluções padrão

As soluções padrão de Boro, Zinco, Cádmio, Chumbo, Alumínio, Cálcio e Cobre foram preparadas através de diluições apropriadas de padrões Tritisol (MERCK).

As soluções de Nióbio foram preparadas a partir de padrão de Nióbio metálico (CERAC 99,9%), através da solubilização com mistura ácida HF:HNO₃ (MERCK, p.a.) 1:3.

Todas as soluções foram preparadas com água destilada e deionizada com resistividade acima de 17 MΩ cm⁻¹ (desionizador BARNSTEAD NANOPURE II).

IV.2 - Reagentes

Naftaleno (VETEC e MERCK), PAN [1-(2-piridilazo)-2-naftol] (CARLO ERBA), ácidos palmítico e esteárico, β-Naftol e NaHCO₃ (MERCK) foram utilizados sem purificação prévia.

IV.3 - Material

Todas as peças eletro-eletrônicas do equipamento desenvolvido foram adquiridas no comércio local (Lorena e Campinas), exceto partes específicas, como os motores de passo e sensores de posição, que foram reaproveitados de sucata de material de informática.

A fonte de força da interface foi reaproveitada a partir de sucata de material de informática.

As peças de teflon® que compõem o equipamento foram usinadas nas oficinas do DEMAR-FAENQUIL e do IQ-UNICAMP, a partir de tarugos de 2" de diâmetro.

A bandeja de amostras do destilador foi usinada a partir de chapas de PVC nas oficinas do DEMAR-FAENQUIL.

Os cadinhos de platina foram encomendados à firma especializada DEGUSSA S/A.

As válvulas de teflon de três vias (COLE PARNER NR 225T03) são importadas.

As soluções foram preparadas em balões de vidro ou polietileno (para soluções contendo HF) com pipetas volumétricas de 10 a 100 μL e de 100 a 1000 μL (EPPENDORF E GILSON).

IV.4 - Software

Todos os programas desenvolvidos durante o decorrer deste trabalho foram criados para a plataforma Windows™, utilizando as linguagens Visual Basic™ 3.0 e 4.0.

IV.5 - Instrumentação.

O equipamento desenvolvido foi acoplado inicialmente a um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) seqüencial da ARL, modelo 3410 com minitocha. O gerador de radiofrequência trabalha a 27,5 MHz e o sistema óptico é termostatizado. O controle do equipamento é feito através de um computador tipo PC 386, com o programa Plasma Vision.

Na segunda etapa, o equipamento foi acoplado a uma ICP OES simultâneo da PERKIN-ELMER, modelo OPTIMA 3000DV. Esse equipamento possui um sistema óptico que consiste em um policromador baseado em uma grade tipo Echelle, com um detector de estado sólido de alta performance (SCD). A emissão pode ser captada nas posições axial ou radial da tocha. O plasma é obtido através de um gerador de RF de estado sólido, trabalhando a 40 MHz.

Tanto o sistema de nebulização quanto o sistema óptico são termostatizados. O controle do ICP é feito através de software (WinLab).

Nos dois casos o sistema de introdução de amostras e nebulização dos aparelhos não foram utilizados, já que o tubo de saída do destilador foi ligado diretamente à base da tocha.

Para o desenvolvimento de "software" foram utilizados vários computadores tipo PC (386 DX40, 486 DX66 e Pentium 100). O controle dos equipamentos desenvolvidos e a aquisição de dados foi feita por computadores PC 386, exceto quando o equipamento foi acoplado ao ICP OES OPTIMA, quando foi utilizado um Pentium 100.

V – Resultados e Discussão

V.1- Projeto e construção do destilador de compostos voláteis.

O equipamento foi inicialmente concebido para destilar, de forma mecanizada (com possibilidades de automatização), compostos inorgânicos voláteis (com ponto de ebulição de até cerca de 200°C) e introduzi-los diretamente na tocha de um ICP OES. A idéia inicial era ter um amostrador automático capaz de transferir as soluções de amostras (ou padrões) para um destilador, que se encarregaria da secagem do solvente, destilação e introdução do produto gasoso no ICP. Todas as soluções encontradas para esse fim levaram em conta o equipamento disponível no laboratório e o método escolhido para detecção dos analitos (ICP OES). Por exemplo, para minimizar o tempo de destilação (e o custo da determinação), optou-se inicialmente pelo aquecimento do gás de arraste (Ar) em vez de aquecer o cadinho que contém a amostra.

A construção de um equipamento deste tipo pode ser dividida em três blocos distintos: uma parte mecânica, composta do sistema de destilação (posicionamento, destilação e introdução das amostras no ICP), uma parte eletrônica (ou de “hardware”), responsável pelo acionamento e controle da parte mecânica e aquisição de dados, e uma parte de programação (ou de “software”), responsável pelo controle lógico das outras duas, além do tratamento dos dados e da interface com o operador. Nos itens seguintes serão apresentados de forma detalhada o projeto inicial para cada um destes blocos e discutidas as modificações que se tornaram necessárias em função dos resultados obtidos no decorrer do trabalho.

V.1.1- Parte mecânica

O equipamento mostrado na figura V.1.1 consiste de duas bandejas circulares, com capacidade para até 32 cadinhos de amostras e/ou padrões, um forno de decomposição e destilação das amostras, um pistão para mover os

cadinhos da bandeja para o forno e vice-versa, dois motores de passo para posicionamento da bandeja e do pistão, dois suportes, um para cada motor, e uma estrutura metálica para suportar todo o conjunto. O equipamento possui ainda um sistema para o aquecimento do gás de arraste (argônio), que consiste de uma resistência elétrica e um sensor de temperatura embutidos em um bloco de alumínio, uma serpentina de cobre e um controlador de temperatura.

As bandejas possuem furos circulares concêntricos de diâmetros diferentes (14 mm na inferior e 20 mm na superior). Estas são feitas de PVC, um material leve, relativamente barato e muito resistente ao ataque de ácidos inorgânicos, e são unidas ao centro por um cilindro de alumínio torneado. Este cubo, por sua vez, encaixa-se a um suporte contendo um dos motores de passo, ligado ao seu eixo através de um par de engrenagens de redução de PVC para maior precisão no posicionamento da bandeja. Estas bandejas têm a função de suportar os cadinhos de amostras (feitos de teflon) e posicioná-los entre o pistão e o forno no momento adequado.

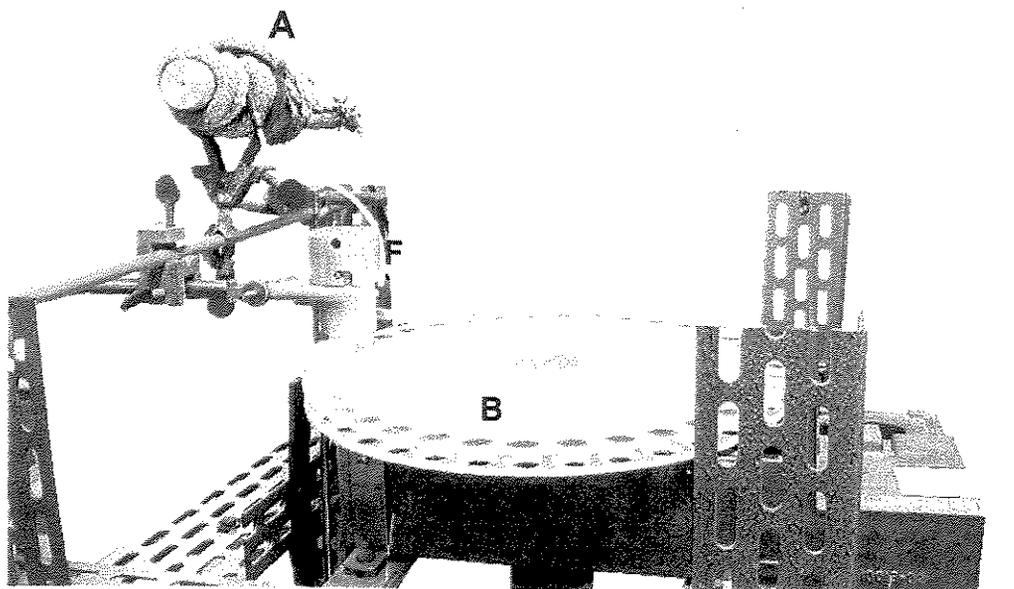


Figura V.1.1 - Foto do destilador mostrando o sistema de aquecimento (A), a bandeja (B) e o forno de destilação (F).

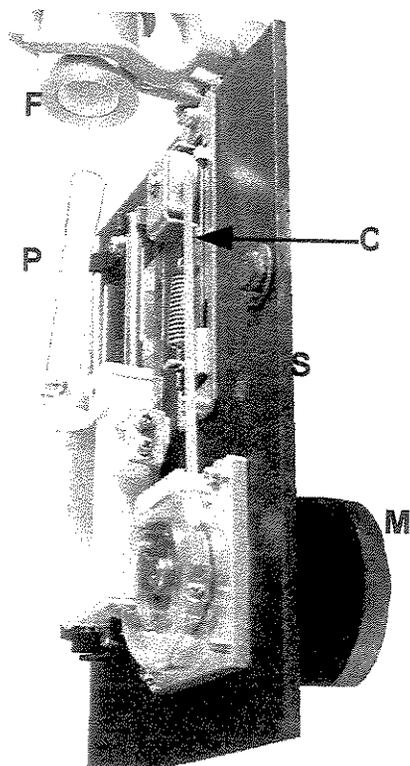


Figura V.1.2 - Mecanismo de acionamento do pistão de posicionamento de amostras, mostrando o forno (F), o pistão de polietileno (P), o suporte (S), o motor de passo (M) e a correia metálica (C).

Na figura V.1.2 é mostrado o pistão de posicionamento dos cadinhos com o respectivo mecanismo de acionamento. O pistão, feito a partir do êmbolo de uma seringa de injeção hipodérmica de 5 mL, está ligado a um suporte e, através de uma correia metálica, ao outro motor de passo. Após o posicionamento do cadinho sobre o pistão, este sobe empurrando-o para dentro do forno e mantendo-o lá até o final da determinação. A descida do pistão permite o retorno do cadinho para a bandeja por gravidade.

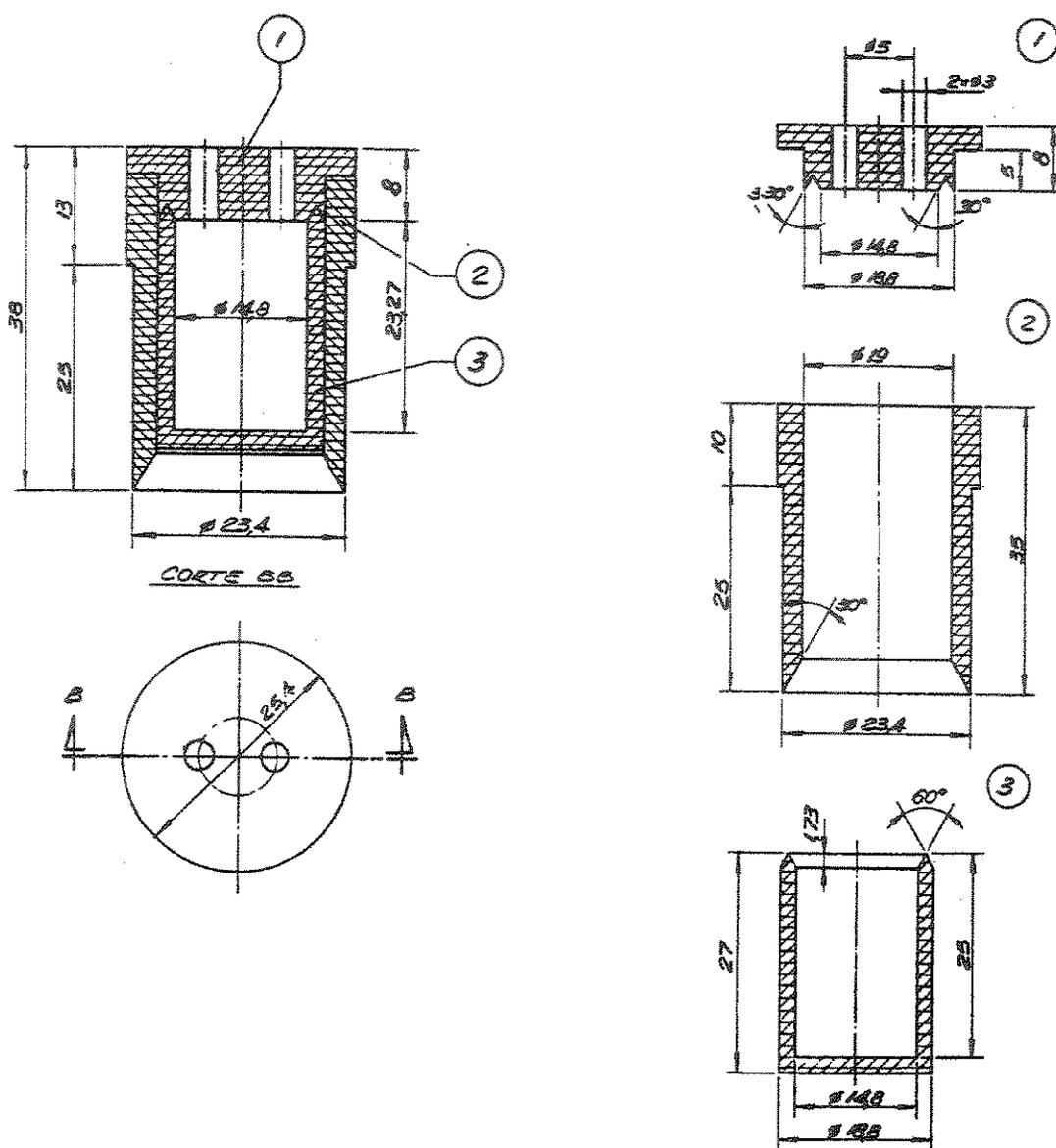


Figura V.1.3 - Projeto inicial do cadinho e câmara de destilação (medidas em mm).

O forno, cujo projeto é mostrado na figura V.1.3, consiste de uma camisa de teflon (2), uma tampa do mesmo material com dois furos para a entrada e saída dos gases (1). O cadinho de amostras (3) encaixa-se neste forno formando um sistema praticamente inerte ao ataque químico, capaz de suportar temperaturas de até 220°C . Na parte esquerda da figura V.1.3 é mostrado o conjunto fechado e na direita as três peças separadas. Este sistema é suportado por uma camisa externa de alumínio para aumentar a rigidez do conjunto. A borda

superior dos cadinhos e da tampa do forno são torneadas de forma a permitir um encaixe perfeito e a parte inferior do forno possui um ângulo de 30° para guiar a entrada do cadinho.

O gás de arraste (Ar), cujo diagrama do fluxo é mostrado na figura V.1.4, é retirado do mesmo cilindro usado pelo ICP e desviado em parte para uso no destilador. A idéia original era fazer o desvio logo após o regulador de pressão do cilindro (válvula) mas, desse modo, poderiam ocorrer problemas de instabilidade na tocha por variação de pressão quando as válvulas de controle fossem acionadas (V1 à V7). O espectrômetro utiliza três fluxos de gás: um para sustentar a tocha, um de resfriamento e um para aspiração da amostra. Optou-se por fazer o desvio do fluxo somente na linha de aspiração da amostra, mantendo os outros dois inalterados e aproveitando-se o regulador de pressão existente no próprio ICP.

V.1.2. O sistema de aquecimento

Testes iniciais com o sistema de aquecimento mostraram que a temperatura do cadinho pode atingir 180°C. Inicialmente o controle de temperatura foi feito através de um controlador manual mas, se necessário, isto poderia ser facilmente automatizado.

Com os primeiros experimentos, verificou-se que a temperatura dentro do forno depende de dois parâmetros: a temperatura e a massa do gás que está sendo admitido dentro dele.

Inicialmente montou-se uma serpentina de tubo de teflon (2 mm de diâmetro interno) enrolada diretamente em uma resistência blindada a fim de obter-se maior rapidez na estabilização entre as temperaturas do resistor e do interior do forno. Um controlador, com precisão de $\pm 10^\circ\text{C}$, foi usado para regular a potência fornecida à resistência. Com esse sistema obteve-se as seguintes taxas de aquecimento da serpentina (medida através do sensor de temperatura do

controlador, que foi embutido na serpentina) e do interior do cadinho de amostra, medida através de um termômetro de mercúrio:

- Temperatura. inicial (ambiente) = 27°C e pressão do Ar = 20 psi, ajustado no controlador do ICP.
- O controlador foi ajustado para 60°C e em 27 s o resistor atingiu 60°C (ajustada no controlador). Quando a energia foi desligada automaticamente pelo controlador, o resistor continuou aquecendo, superando os 80°C. Em 85 s o cadinho chegou à 60°C e continuou aquecendo até atingir 70°C em 135 s, permanecendo nesta temperatura até os 180 s. Quando a temperatura do resistor abaixou para 60°C, e a do cadinho caiu para 65°C.
- Em seguida o controlador foi ajustado para 100°C. Para aquecer de 60°C até 100°C, o resistor levou 30s, e o cadinho estabilizou-se em 96°C após 180 s.
- O controlador foi ajustado para 200°C. Para aquecer de 100°C até 200°C o resistor levou 60 s e o cadinho chegou à 133°C em 180 s, à 135°C em 240 s e à 140°C em 300 s.
- O controlador foi ajustado para 220°C. Para aquecer de 200°C à 220°C o resistor levou 28 s e o cadinho estabilizou-se em 150°C após 70 s.
- O controlador foi ajustado para 200°C. A temperatura do resistor baixou para 200°C e a do cadinho estabilizou-se em 145°C. A pressão do gás foi elevada para 40 psi e a temperatura do cadinho passou de 145 para 180°C em 45 s, chegando à 190°C em 105 s.
- Após o resfriamento do sistema até a temperatura ambiente, fez-se um teste de aquecimento direto até 180°C (no cadinho). O controlador foi ajustado para 200°C e a pressão do gás para 40 psi. Após 65 s o cadinho já estava em 100°C e levou 240 s para atingir 180°C, com o resistor chegando a 200°C após 80 s. Mantendo-se a temperatura do resistor e baixando-se a pressão do gás para aproximadamente 10 psi, a temperatura do cadinho baixou para 110°C.

Estes resultados mostram que a quantidade de Ar admitida no forno (medida através da pressão) é tão importante quanto a sua temperatura para o efetivo aquecimento do mesmo. Além disso, a forma de controlar a temperatura do resistor também precisava ser revista, uma vez que a mesma tem uma inércia muito grande para o aquecimento e resfriamento. Por isso, quando o controlador desliga ela continua aquecendo por mais de 20°C, mesmo acima dos 200°C onde é mais estável. Abaixo de 100°C essa variação pode chegar a 40°C.

Estes resultados levaram à primeira modificação no projeto inicial, que foi o embutimento do resistor no bloco de alumínio e o uso da serpentina de cobre (estas modificações já aparecem na foto mostrada na figura V.1.1). Com isso conseguimos maior controle sobre a flutuação da temperatura no resistor e maior taxa de transferência de calor para o gás. Por outro lado, com este sistema precisa-se de um tempo maior para obter-se mudanças de temperatura dentro do forno, uma vez que o bloco de alumínio apresenta uma certa inércia ao aquecimento. Como a velocidade de aquecimento pode ser um parâmetro importante em certas determinações, tentou-se controlar a temperatura somente com a vazão do gás. Isso poderia ser feito em uma larga faixa mantendo-se a temperatura do resistor o mais alto possível (por volta de 240°C) e controlando-se o fluxo de gás através das válvulas V1, V2 e V3 (figura V.1.4).

Este arranjo funcionou adequadamente até que tentou-se aplicá-lo com a tocha ligada. O sistema de controle do ICP é baseado na pressão do Ar, mas o parâmetro importante para a estabilidade da tocha é a vazão do gás, e isso é limitado pelo diâmetro do capilar do nebulizador. Desse modo, no ICP OES 3410 o máximo de vazão possível é de 2 L/minuto na linha do nebulizador. Acima disso a tocha simplesmente se extingue.

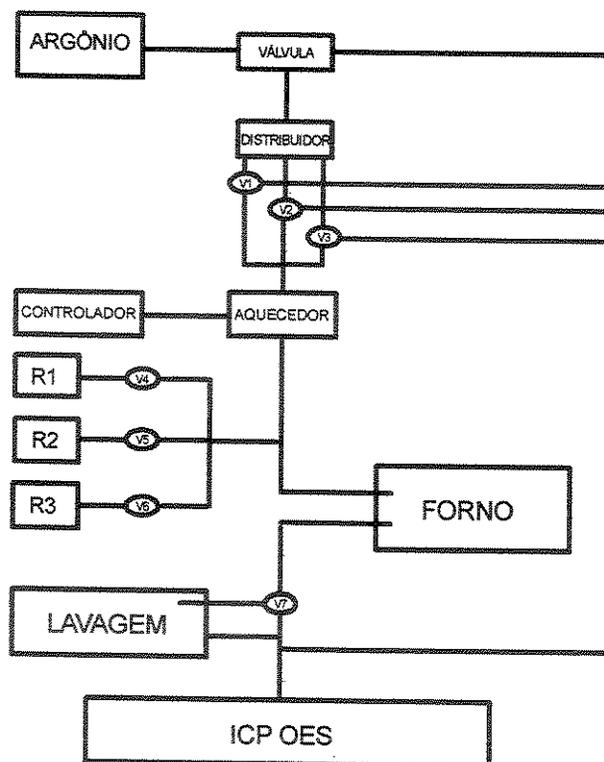


Figura V.1.4 - Esquema do fluxo de argônio no equipamento

Com o decorrer dos trabalhos, adaptamos um controlador de vazão ao sistema e refizemos os testes de aquecimento do cadinho com baixa vazão de Ar, obtendo os seguintes resultados:

- Temperatura ambiente = 19°C
- Temperatura do bloco de alumínio = 300°C
- Fluxo de Ar = 0,4 L/MIN.
- Temperatura do cadinho = 50°C
- Fluxo de Ar = 1,0 L/MIN.
- Temperatura do cadinho = 64°C
- Fluxo de Ar = 2,0 L/MIN.
- Temperatura do cadinho = 85°C

Essa temperatura está ainda muito abaixo do necessário, baseados nos experimentos com o sistema tradicional de separação de traços de silício de matrizes de metais refratários, onde a completa remoção somente ocorre em temperaturas acima de 200°C ⁽²²⁾. Desse modo, o sistema de aquecimento foi novamente reprojeto.

O novo sistema foi construído enrolando-se um fio de Ni-Cr, formando dois resistores, segundo o esquema mostrado na figura V.1.5.

A chave CH é um relê de estado sólido controlado pelo computador, via interface. Ao ser aplicada uma tensão de 5V no ponto 1, o relê desconecta o resistor R2 e aplicando-se uma tensão abaixo de 3V naquele ponto, R2 é conectada ao sistema. O resistor R1 está encapsulada por um tubo de alumina e é a responsável pelo aquecimento do argônio. Com uma vazão de 0,8 L/min de Ar e (somente) R1 ligada, a temperatura do interior do cadinho chega a 145°C (medida com um termômetro, como anteriormente), o que poderia ser suficiente para a destilação. O sistema tradicional baseia-se na remoção quantitativa do silício da amostra (por isso é necessário temperaturas tão altas) mas em sistemas automatizados isso freqüentemente não é estritamente necessário.

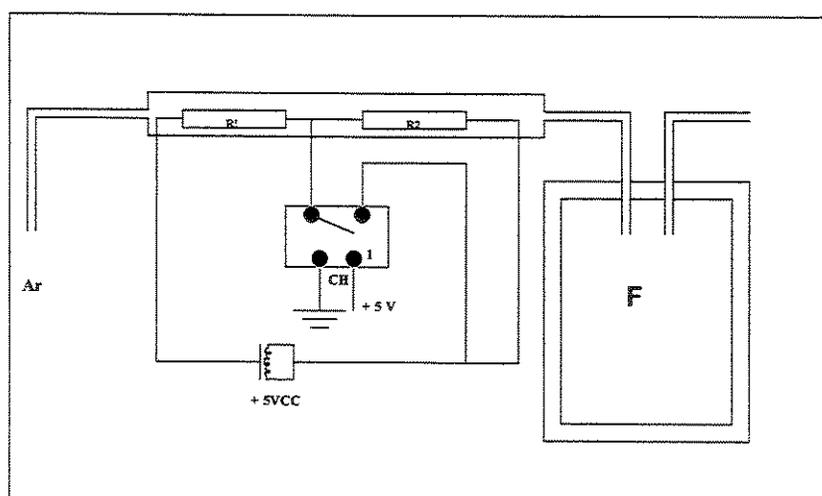


Figura V.1.5 - Circuito elétrico do sistema de aquecimento de Argônio, mostrando os resistores R1 e R2, a chave de estado sólido CH, o forno F e a fonte de de 5V.

O controle da temperatura seria feito, em princípio, desviando-se o Ar do cadinho enquanto são adicionados os ácidos responsáveis pela abertura da amostra. Desse modo pode-se manter o fluxo de gás na tocha durante o tempo necessário à decomposição da amostra sem que parte da mesma seja arrastada antes do tempo de medição. Durante este tempo, por outro lado, R1 aquece-se demais, pois deixa de ser refrigerada pelo gás. Neste momento liga-se R2 em série a R1, aumentando resistência total, diminuindo a corrente e, conseqüentemente, a temperatura.

Após a completa decomposição da amostra, desliga-se R2 restabelecendo-se o fluxo de Ar através do cadinho. Como o aquecimento do resistor é quase imediato, esperava-se uma destilação igualmente rápida do conteúdo do cadinho (solução ácida e o SiF_4 ou H_2SiF_6) e, conseqüentemente, um sinal de emissão relativamente pouco disperso.

Este sistema poderia ser incrementado com novos relês e resistências ligadas em série, de modo a obter-se valores diferentes de temperatura para cada etapa de um processo, ou processos diferentes.

O projeto previa ainda a possibilidade de adição de reagentes através das válvulas V4, V5 e V6 e a lavagem dos gases através da válvula V7. Desse modo o equipamento poderia ser utilizado inclusive em etapas de decomposição de amostras.

É importante ressaltar que todo Ar desviado da linha original do ICP volta para ela de modo a manter o fluxo de gás na tocha constante. Isso é necessário para manter a sua estabilidade.

V.1.3 - Projeto e construção da interface.

Para o computador controlar o equipamento foi necessário a construção de uma interface. Esta consiste de uma porta de entrada e saída de dados, ligada diretamente a um dos "slots" de expansão do computador e de um conjunto externo, responsável por transformar os comandos oriundos do computador em atividades mecânicas específicas, tais como o posicionamento da bandeja e do pistão, adição de reagentes, aquecimento e controle do fluxo do gás de arraste.

A porta de entrada/saída de dados tem como base o CI-82C55A-2. Este possui três portas paralelas programáveis de 8 bits, tendo sido utilizadas por outros autores neste tipo de interfaceamento^{(3),(23),(24)}. Este CI é configurado para trabalhar em regime de "handshaking" de modo que o micro envia um sinal de "strobe" (STR) a cada conjunto de 8 bits e aguarda um sinal de "acknowledge" (ACK) proveniente do instrumento após cada operação de envio ou leitura de dados. A porta A é usada para entrada e saída de dados, a porta B para enviar o sinal de "strobe" e a C para reconhecimento do sinal de "acknowledge".

O conjunto externo possui uma fonte independente, capaz de fornecer +5 e ± 12 volts, alimentando o circuito eletrônico e as válvulas, os motores de passo e os sensores. O controle e acionamento da parte mecânica é feito através de duas placas de circuitos contendo os componentes eletrônicos. Todas as partes são acondicionadas em uma caixa de alumínio de dois compartimentos sobrepostos, sendo o de baixo para a fonte e o de cima para o circuito eletrônico. Este conjunto foi projetado em função do projeto original do destilador, de modo que foram previstas entradas e saídas suficientes para a implementação de todos os dispositivos mostrados na figura V.1.4 (até sete válvulas, dois motores de passo, sensores de posição da bandeja e do pistão e controle de temperatura).

Esta interface funciona seguindo o padrão de comunicação endereço-dados-endereço-dados. Na figura V.1.5 é mostrado o circuito de decodificação de endereços, baseado no CI-74LS373. Este CI tem capacidade para endereçar até oito dispositivos diferentes. Neste caso estão sendo

endereçados mais três Chips do mesmo tipo, sendo um para o controle dos dois motores de passo, um para o controle das sete válvulas e outro para a leitura dos opto sensores de posicionamento da bandeja e do pistão. Além destes, estão endereçados também um conversor tipo D/A, para o controle do aquecimento do resistor, e um do tipo A/D para leitura da temperatura.

Para que seja acionado um determinado dispositivo (um dos motores de passo, por exemplo) são necessárias as seguintes etapas: o computador coloca na porta A do CI-82C55A-2 o endereço do CI 74LS373 responsável pelo controle do "drive" do motor de passo (número 2, figura V.1.5), seguido de um pulso na linha de STR. Ao receber o sinal de STR, o CI de endereçamento (74373 n.º 1, figura V.1.5) armazena o endereço e, simultaneamente, é enviado um sinal de ACK para o computador, confirmando o sucesso da comunicação. Ao receber este sinal, o computador coloca na porta de saída o byte de dados, ou seja, a ordem específica para o acionamento do motor, seguido de um outro sinal de STR. Este comando é colocado simultaneamente em todos os CIs ligados ao barramento de dados, mas somente o que foi endereçado anteriormente se torna apto a recebê-lo. No caso dos motores, seria o 74373 número 2, que aparece na figura V.1.5. Este, por sua vez, vai ativar o circuito que aciona o motor de passo, e será gerado um novo sinal de ACK, informando ao computador que a comunicação foi efetivada.

O circuito de acionamento dos motores de passo, baseado no CI SAA 1027, merece um certo destaque e é mostrado na figura V.1.5b. Este CI é específico para o acionamento deste tipo de motor, de modo que ao receber o comando de girar o motor em uma determinada direção, gera automaticamente em sua saída os pulsos na ordem e com duração necessários para acionar cada uma das quatro bobinas do motor. Como temos dois motores precisaríamos, em princípio, de dois CIs deste tipo. Alternativamente, colocamos entre a saída do CI e cada motor de passo um circuito com quatro portas lógicas AND (CIs 4081 B, figura V.1.6a). Este tipo de porta possui duas entradas e uma saída, que somente é ativada quando as duas entradas estão em nível lógico alto. Para cada porta, uma das entradas está ligada a uma das saídas do controlador do motor (SAA

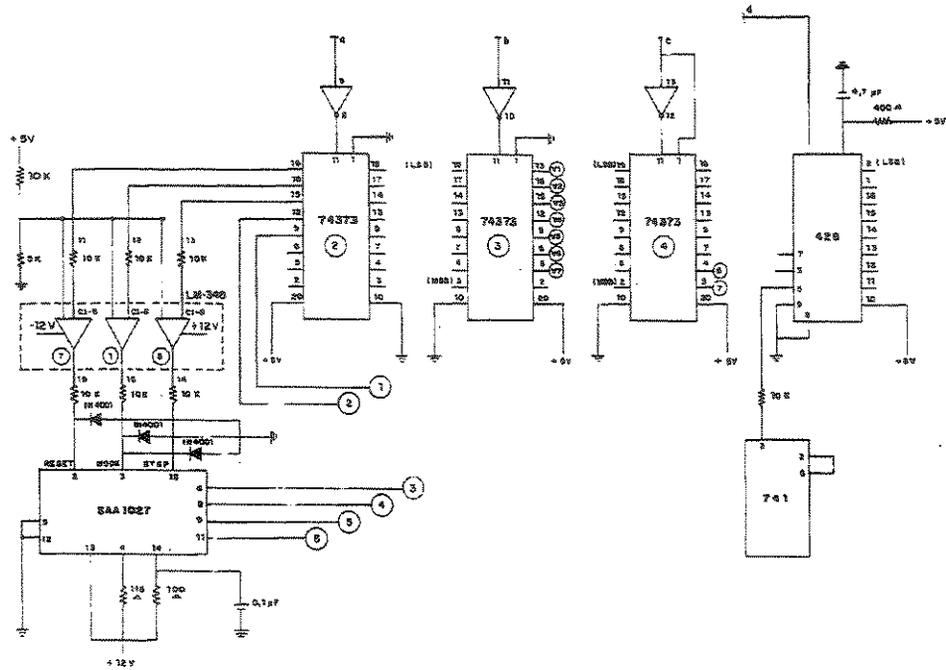


Figura V.1.5b - Circuito de endereçamento da interface, mostrando os circuitos integrados de acionamento dos motores (2 e SAA 1027), acionamento das válvulas (3) e aquisição de dados (4)

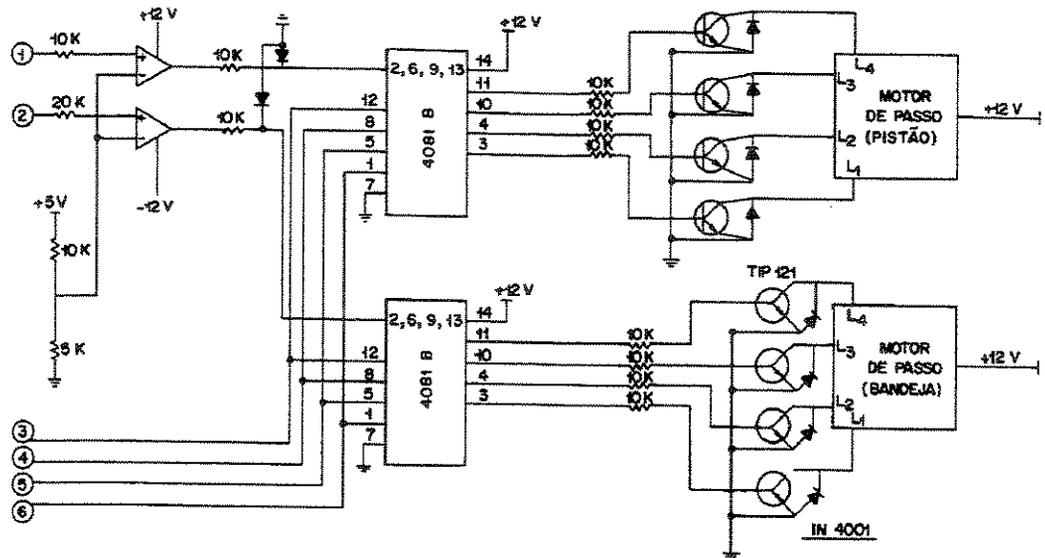


Figura V.1.6a - Circuito de acionamento dos motores de passo.

O controle e aquisição de dados do espectrofotômetro é feito através de uma saída serial padrão RS-232. Essa porta de saída é utilizada também pelo programa de controle original (Plasma Vision) do aparelho.

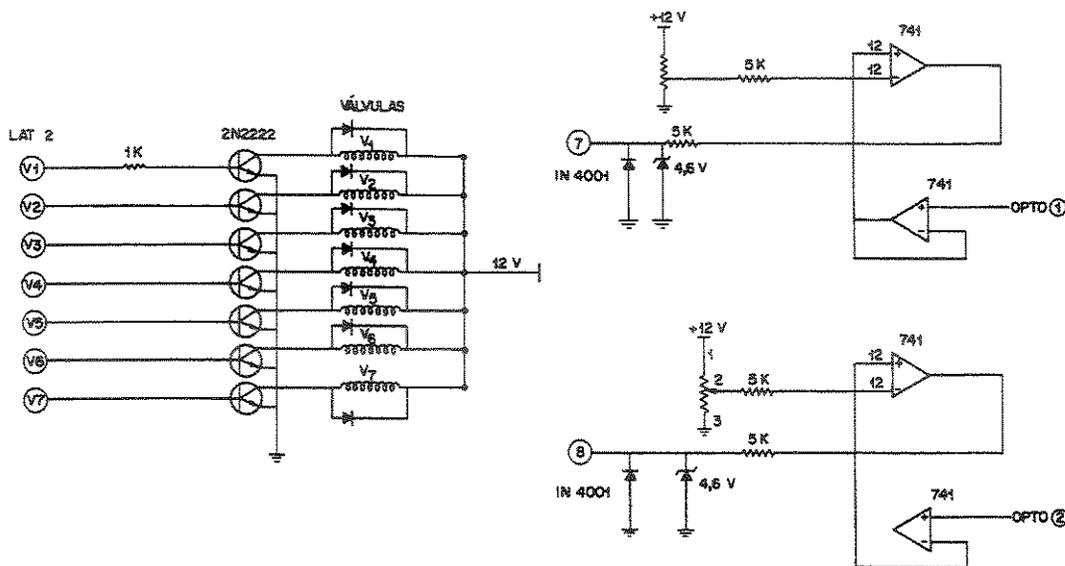


Figura V.1.6b - Circuito de acionamento das válvulas e leitura dos opto sensores.

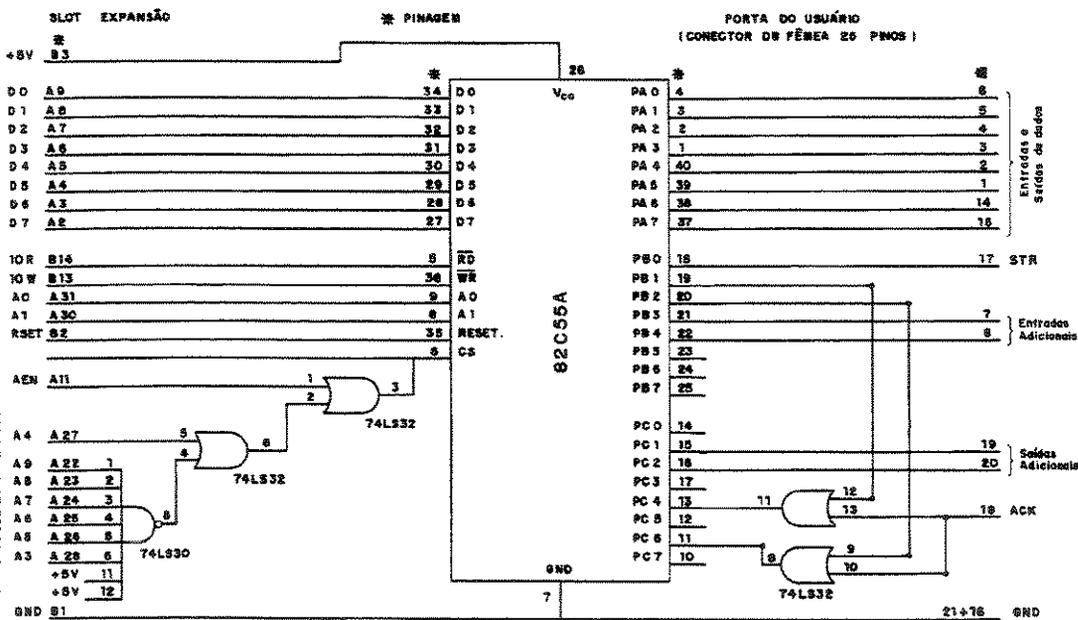


Figura V.1.7 - Circuito das portas de comunicação de dados.

V.1.4 - Projeto e desenvolvimento do "software".

O espectrofotômetro ARL modelo 3410 é totalmente controlado pelo computador, através de um programa gerenciador, que aciona uma série de outros programas independentes destinados a executar tarefas específicas, como por exemplo a escolha de linhas de emissão, construção de curvas analíticas, análise de amostras, tratamento de dados e relatórios. Todos estes programas são adquiridos junto com o aparelho, em um pacote chamado "Plasma Vision".

Inicialmente planejou-se desenvolver um gerenciador próprio, semelhante ao do "Plasma Vision", englobando todo o controle do destilador mais o controle do ICP, neste caso utilizando os próprios programas fornecidos no pacote original. Desse modo teríamos boa parte do "software" pronto e poderíamos nos concentrar somente nos novos passos das análises que não são previstos pelo fabricante do aparelho. Logo no início dos testes verificamos que esta estratégia não poderia ser aplicada por dois motivos: em primeiro lugar, apesar dos programas originais serem todos executáveis, ou seja, podem ser rodados independentemente, os resultados por eles obtidos são arquivados em formato especial, de modo que são inacessíveis para outros programas.

O segundo motivo refere-se à diferença entre os tipos de sinais de emissão gerados a partir de uma solução ou do destilador. Normalmente o aparelho funciona aspirando a amostra a partir de uma solução a uma certa velocidade, de modo que após um breve intervalo inicial de tempo, o sinal de emissão é essencialmente estacionário. Por outro lado, quando a amostra é injetada a partir do destilador o sinal é transiente, variando em função do tempo e de uma série de parâmetros ligados à destilação (como velocidade de aquecimento, massa e tipo de amostra). Para se entender melhor o significado prático destes dois fatores necessita-se de uma breve descrição de como o ICP opera normalmente.

Todas as operações realizadas durante uma determinada análise precisam ser pré-programadas através do programa PLASMA VISION. Essa programação é armazenada em arquivos chamados tarefas (TASKs), que contêm

informações sobre a análise (se é quali ou quantitativa), tipo de matriz, número de elementos a serem determinados com as respectivas linhas de emissão, correções de interferências, limites de detecção e de garantia, número e concentração dos padrões da curva analítica entre outros. No momento da análise estas informações são processadas por um programa especial (denominado ACS) e enviadas através da porta serial RS-232, na seqüência e momento adequados a um processador interno ao aparelho (chamado ICS). Este pode receber somente uma instrução de cada vez, que vai ser transformada em atividades específicas (posicionamento da grade de difração, ajuste na voltagem da fotomultiplicadora e outros). Além disso, a ICS gerencia todos os sistemas automáticos de segurança do aparelho (temperatura interna, pressão do gás e da água), integra o sinal da fotomultiplicadora e retorna a leitura à ACS. A ACS transfere o resultado ao PLASMA VISION, que providencia o tratamento adequado e formata a apresentação ao operador. Fazendo um paralelo com o destilador, a ICS tem basicamente as mesmas funções que o módulo externo da interface construída, ou seja, transforma comandos lógicos em atividades mecânicas e elétricas.

O principal problema é que não se tem como acessar as informações armazenadas nos TASKs, de modo que não podemos utilizar o trabalho de pré programação efetuado pelos programas do Plasma Vision. Além disso, também não podemos utilizar o ACS, que é acessado diretamente pelo Plasma Vision de maneira não transparente ao usuário. Isso nos obrigou a desenvolver todo o “software” necessário tanto ao controle do destilador quanto do ICP.

No projeto de “software” está incluído um “menu” principal de opções que, ao serem selecionadas pelo usuário, podem abrir menus secundários ou iniciar a execução de um programa independente. Neste menu estão previstos (mas nem todos implementados) recursos de gerenciamento de arquivos, criação e impressão de relatórios, criação de cópias de segurança de tarefas e resultados de análises, criação das tarefas e execução das análises, além de programas utilitários (ajuda ao usuário, calculadora, entre outros). Algumas das opções oferecidas não foram desenvolvidas neste trabalho, uma vez que o Visual Basic trabalha em total integração com o ambiente Windows (e também com o DOS, de

maneira um pouco menos direta). Desse modo, qualquer aplicativo pode ser acessado de dentro do menu principal para que sejam executadas tarefas específicas. Como exemplo podemos citar o uso da calculadora e o relógio do Windows, programas para "backup" e recuperação de arquivos (BACKUP, ARJ, PZIP) e quaisquer outros que se fizerem necessários.

Uma vez definido o "layout" básico da interface com o usuário, iniciou-se o desenvolvimento da parte de programação destinada ao controle dos equipamentos. O controle do destilador é feito através de sub-programas específicos para movimentar os motores, acionar as válvulas e ler sensores. Essa parte da programação foi relativamente simples, principalmente porque a interface foi construída "em casa" e sabia-se exatamente como funciona. Além disso, o grupo de pesquisa trabalha há algum tempo com este tipo de interface, de modo que as rotinas são bastante conhecidas, só que desenvolvidas para a linguagem Quick Basic 4.5. Nosso maior trabalho foi o de transcrever e adaptar os comandos para a nova versão da linguagem (Visual Basic 3.0 e, posteriormente, 4.0).

O controle do ICP, porém, revelou-se um problema bem mais complicado. Em primeiro lugar necessita-se do padrão de comunicação (que é a maneira como os bytes são transmitidos) da porta serial RS 232, ou seja, tamanho da palavra (5, 6, 7 ou 8 bits), velocidade de transmissão (baud rate - de 75 à 9600 bits por segundo), modo como é checada a comunicação (paridade par, ímpar, espaço, marca ou nenhuma) e número de "stop bits" (1, 1,5 ou 2). Esta informação normalmente não é fornecida pelo fabricante do aparelho, de modo que conseguí-la foi bastante difícil e consumiu um tempo razoável. No equipamento utilizado (ARL 3410) a comunicação é feita a uma velocidade de 9600 bits por segundo, palavra de sete bits com paridade ímpar e um stop bit.

O segundo passo foi obter o protocolo de comunicação entre a ACS e a ICS, que é a maneira como o comando a ser enviado é formatado para que seja reconhecido. O protocolo é o seguinte:

<comando>(S)<dado>(S)<checksum>(R)

onde:

(S) e (R) são espaço e retorno de carro, respectivamente;

- <comando> é um mnemônico de duas letras para a operação requisitada;
- <dado> é o dado que está sendo enviado do ACS para o ICS. A sintaxe depende do tipo do comando. Em alguns casos o comando não possui dados e o espaço precedente também deve ser omitido. Todos os dados numéricos são expressos em hexadecimal, e os zeros à esquerda devem ser suprimidos.
- <checksum> o checksum é computado por adição, módulo 256, dos valores dos caracteres ASC II (sem paridade) de todos os caracteres no comando, exceto o checksum e o retorno de carro. É formado por dois dígitos ASC II, representando um número hexadecimal.

O terceiro passo foi obter a lista dos comandos (mnemônicos) aceitos pelo ICS. Estes foram obtidos a partir do programa de testes do próprio aparelho. Apesar deste programa ser de uso restrito ao pessoal de assistência técnica, pode ser executado de dentro do menu principal do Plasma Vision. Quando se solicita a execução de uma determinada operação a partir deste programa (como ajustar a posição da grade de difração para um determinado comprimento de onda, por exemplo), o mnemônico que está sendo enviado à ICS aparece momentaneamente na tela do computador. Daí se consegue os comandos das principais operações necessários (posicionamento da grade, voltagem da fotomultiplicadora, tempo de integração, posicionamento de filtros).

Obtidas estas informações e estabelecida a comunicação entre o computador e o ICS (sem usar o ACS), passou-se a tentar encontrar uma linha de emissão de um elemento qualquer a partir do seu comprimento de onda.

V.1.5 - Determinando como o ICP localiza as linhas de emissão dos elementos.

Os testes foram feitos através dos comandos de acesso direto à ICS de um programa chamado EPIC. Este programa é uma versão anterior ao Plasma Vision, mas com acesso mais fácil aos comandos diretos. Para que estes comandos funcionem é necessário que a tocha esteja ligada e o "ZERO ORDER"

(ZO) feito. O ZO é um programa usado para fazer um "reset" da parte eletrônica, contar o número de passos que deve ser dado no motor para levar a grade de difração da posição inicial até a posição de reflexão total da luz (difração de ordem zero) e daí até a localização do comprimento da linha de emissão de referência (Ar, 355,431 nm). O Zero Order deve ser executado toda vez que o aparelho é ligado.

Ao terminar o ZO, o aparelho encontrava-se na seguinte situação:

- 1- O motor de passo estava posicionado na última posição de leitura do ZO (685786 passos). Esta posição é definida pelo tamanho da janela de varredura especificada na tarefa (0,2 nm, neste caso).
- 2- Os parâmetros para o ZO são os seguintes:
 - Passos para atingir a posição 0 (step to 0) = 72989
 - PMT* = 10
 - janela = 0,2 nm (para um máximo de 0,28 nm)
 - comprimento de onda (λ) de referência = 355,431 (argônio)

Com estes parâmetros o aparelho localizou o pico na posição aparente de 355,5258 nm. A diferença entre a posição do pico e a posição aparente é apresentada como "ref. position" $((355,5252 - 355,431) = 0,0948 \text{ nm})$.

- 3- O comando "GSET" posiciona a grade de difração em um dado comprimento de onda. Quando usamos este comando para posicionar a grade no comprimento de onda do Ar (355,431) o computador enviou a "palavra" -as B913B-. O comando "as" envia diretamente o número de passos à ICS, de modo que o comando original (GSET) é inicialmente enviado à ACS, que faz a transformação do comprimento de onda selecionado em número de passos antes de transmitir para o aparelho. O número de passos é dado pelo número hexadecimal B913B, que transformado em decimal dá 758075 passos. Na tela do computador, entretanto, aparece a posição 685181 para o motor. A diferença entre estes dois valores corresponde exatamente ao número de passos para o ZO (72894). Em outras palavras, o computador tem armazenado a informação

* O PMT é um parâmetro instrumental que varia de 0 a 15 (números inteiros) e está relacionado de forma não linear com a voltagem aplicada à fotomultiplicadora.

que $\lambda = 355,431$ corresponde (teoricamente) à 685181 passos, mas na prática posiciona a grade somando estes passos ao número de passos do ZO.

- 4- Na tela aparece ainda a informação de que o incremento por "step" é igual a cinco (esse número pode ser mudado). No relatório de inspeção de controle de qualidade (QC REPORT) do aparelho está anotado que o número de nanômetros por passo é 0,0028125 nm.

Aparentemente, quando se manda o EPIC posicionar a grade em um determinado λ , ele soma o "REF. POSITION" a este λ , transforma o valor obtido em número de passos do motor, soma o número de passos do ZO e somente então envia o comando. Isso não aparece na tela.

Com estes dados tentou-se determinar o número de passos necessários para posicionar a grade em 200, 500 e 800 nm. Como o manual do aparelho fornece um valor de comprimento de onda por passo (0,0028125 nm), sugerindo que essa relação pode ser linear neste monocromador, fêz-se uma primeira tentativa através de uma regra de três simples: se 355,431 nm corresponde à 685181 passos então o λ desejado corresponderia a x. A Tabela V.1.1 resume os resultados obtidos.

Tabela V.1.1 - Posicionamento do motor fora do programa EPIC.

COMPRIMENTO DE ONDA_	POSIÇÃO CALCULADA	POSIÇÃO OBTIDA	DIFERENÇA
355,431	685.181	685.181	REFERÊNCIA
800,000	1.542.198	2.007.233	-465.035
500,000	963.873	1.000.803	+36.930
200,000	385.549	376.837	+8.712

Estes cálculos foram repetidos usando-se como referência o número de passos efetivamente dados para atingir-se 355,431 nm (somando-se o ZO ao número de passos indicado) mas os resultados obtidos foram semelhantes. Pelos resultados obtidos nota-se que o modo como o computador relaciona o

comprimento de onda pedido com o número de passos do motor para atingi-lo não é simples. Transformando a diferença de número de passos para nanômetros obtemos um erro de até 241,2 nm no final da escala (800 nm). Como o posicionamento preciso da grade de difração é absolutamente essencial para qualquer tentativa de trabalho com um ICP, já que uma janela normal de trabalho é de 0,06 nm, realizou-se uma série de experimentos visando otimizar este posicionamento.

V.1.6 - Determinação da relação entre o comprimento de onda e o número de passos do motor do ICP.

Estes experimentos foram realizados com o auxílio dos comandos de acesso direto à ICS através do programa EPIC. Novamente fez-se o ZO e o pico de referência do Ar (355,431 nm) foi encontrado em 355,5265 nm, dando a "ref. position" = + 0,0955 nm. Solicitou-se, então, à ICS, posicionar a grade em vários comprimentos de onda diferentes, anotando o número de passos dados pelo motor em cada caso.

Plotou-se os resultados em um gráfico de número de passos do motor versus comprimento de onda, que é mostrado na figura V.1.8 Como pode ser observado, não existe uma relação linear entre λ e o número de passos do motor. Em todos os experimentos empregou-se como referência o comprimento de onda do Ar (355,431), cuja posição em termos de número de passos do motor é sempre 685181. A curva 1 refere-se aos números que aparecem na tela do computador após a execução do comando "GSET", e a curva 2 refere-se à soma destes números com o número de passos do "zero order", que é a posição real da grade.

É interessante ressaltar, ainda, que a posição de referência do ZO (step to zero) pode variar a cada vez que se liga o aparelho (a primeira atividade do programa que faz o ZO é definir este valor) mas existe uma posição inicial definida por "soft" que aparece na tela de parâmetros do ZO (72877 passos).

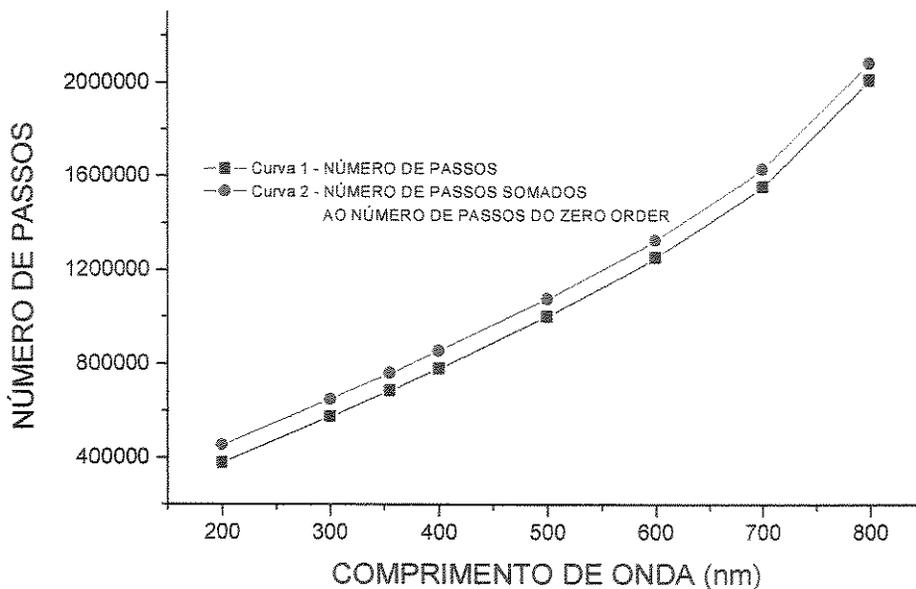


Figura V.1.8 - Número de passos do motor em função do comprimento de onda.

Dessa forma, existem duas maneiras possíveis de determinar-se a posição do motor: ou constroem-se uma tabela contendo todos os comprimentos de onda de interesse ou descobre-se uma função matemática que apresente boa correlação com a curva mostrada na figura V.1.8. A construção de uma tabela com os comprimentos de onda desejados pode teoricamente ser feita mas, na prática, esbarra na dificuldade de definir-se uma janela de tamanho apropriado para procurar-se cada pico de emissão dos elementos. Essa janela deveria ser de, no máximo, 0,28 nm ao redor do λ , devido à relação entre o número de passos do motor e o posicionamento da grade de difração (aproximadamente 100 passos para 0,28 nm). Esse é o valor máximo aceito pelo programa original do aparelho para fazer o ZO (o mais comum seria uma janela de 0,06nm). Uma janela maior tornaria muito provável a interferência de outros picos (devido à riqueza do espectro de emissão por ICP) e o tempo de varredura começaria a ficar muito longo, mesmo utilizando um tempo de integração pequeno (por exemplo, 0,3 s) e uma leitura a cada 5 passos. Desse modo, tentou-se descobrir uma função

matemática que posicionasse o motor próximo ao valor fornecido pelo programa original do aparelho, de preferência a menos de 100 passos deste valor.

V.1.7 - Procurando uma equação matemática para ser usada no posicionamento da rede de difração.

Estes testes foram realizados sobre os pontos experimentais usados no gráfico mostrado na figura V.1.8 (sem somar os passos do ZO). A estes pontos tentou-se ajustar curvas de potência e polinomiais de várias ordens. Para cada ajuste forneceu-se os valores de λ e recalculados os números de passos correspondentes, comparando-se os valores obtidos com os originais. Nas tabelas V.1.2, V.1.3 e V.1.4 são apresentados os resultados.

As equações utilizadas para os cálculos foram as seguintes (N= número de passos):

1) Potência: $N = 705,3751 * \lambda^{1,175849}$

2) Polinomial 3ª: $N = 4,969375E-03*\lambda^3 - 5,275113*\lambda^2 + 3815,239 \lambda - 220234,5$

3) Polinomial 4ª: $N = 1,142553E-05*\lambda^4 - 1,787263E-02*\lambda^3 + 10,75589*\lambda^2 - 797,6492 \lambda + 231372,8$

4) Polinomial 5ª: $N = 2,219462E-08*\lambda^5 - 4,328491E-05*\lambda^4 + 3,345528E-02*\lambda^3 - 11,98757*\lambda^2 + 3925,84 \lambda - 133891,7$

5) Polinomial 6ª: $N = 5,603852E-11*\lambda^6 - 1,424425E-07*\lambda^5 + 1,507601E-04*\lambda^4 - 8,354367E-02*\lambda^3 + 25,92629*\lambda^2 - 2310,751*\lambda + 271419,3$

Tabela V.1.2 - Posicionamento do motor através de ajustes de curvas de potência e polinomial de 3ª ordem.

COMP. DE ONDA (nm)	POSIÇÃO (passos)	CURVA DE POTÊNCIA		POLINOMIAL 3ª ORDEM	
		CÁLCULO	DIFERENÇA	CÁLCULO	DIFERENÇA
200	376.837	358.165	-18.672	371.564	-5.273
300	572.623	576.953	+4.330	583.750	+11.127
355,431	685.181	704.243	+19.062	692.543	+7.362
400	778.537	809.188	+30.651	779.883	+1.346
500	1.000.803	1.051.946	+51.143	989.778	-11.025
600	1.250.400	1.303.485	+53.085	1.243.253	-7.147
700	1.552.132	1.562.519	+10.387	1.570.123	+17.991
800	2.007.223	1.828.164	-179.059	2.000.204	-7.019
Coef. de correlação		0,9920		0,9996	

Tabela V.1.3 - Posicionamento do motor através de ajustes de curvas polinomiais de 4ª e 5ª ordem.

COMP. DE ONDA(nm)	POSIÇÃO (passos)	POLINOMIAL 4ª ORDEM		POLINOMIAL 5ª ORDEM	
		CÁLCULO	DIFERENÇA	CÁLCULO	DIFERENÇA
200	376.837	377.378	+541	377.262	+425
300	572.623	570.094	-2.529	571.597	-1.026
355,431	685.181	686.497	+1.316	684.370	-811
400	778.537	781.900	+3.363	778.750	+213
500	1.000.803	1.001.536	+773	1.002.231	+1.428
600	1.250.400	1.245.162	-5.238	1.248.557	-1.843
700	1.552.132	1.556.358	+4.226	1.552.993	+861
800	2.007.223	2.006.130	-1.093	2.007.075	-148
Coef. de correlação		1,0000		1,0000	

Tabela V.1.4 - Posicionamento do motor através de ajustes de curva polinomial de 6ª ordem.

COMPRIMENTO DE ONDA (nm)	POSIÇÃO (passos)	POLINOMIAL 6ª ORDEM	
		CÁLCULO	DIFERENÇA
200	376.837	372.192	-4.645
300	572.623	571.754	-869
355,431	685.181	685.167	-14
400	778.537	778.911	+374
500	1.000.803	1.001.436	+633
600	1.250.400	1.249.709	-694
700	1.552.132	1.552.354	+222
800	2.007.223	2.007.214	-9
Coef. de correlação		1,0000	

Os resultados mostram que os melhores ajustes foram conseguidos através das equações polinomiais, e que aumentando a ordem do polinômio os valores calculados aproximam-se mais dos obtidos experimentalmente. Mesmo utilizando-se o polinômio de sexto grau, entretanto, em alguns pontos da curva a diferença entre eles pode chegar à mais de 4000 passos, apesar dos cálculos indicarem um coeficiente de correlação excepcionalmente bom. Isso mostra que as equações ajustam-se muito bem em alguns segmentos da curva, mas apresentam diferenças significativas em outros. Tentamos contornar este problema subdividindo a faixa de comprimentos de onda em regiões menores e recalculando as equações.

Para estes testes a região espectral foi dividida em duas faixas, de 180 até 500 nm e de 500 à 800 nm. Em cada faixa aumentou-se o número de pontos experimentais de modo a permitir que sejam aplicadas equações polinomiais de até 6ª ordem.

Na faixa de 180 até 500 nm as equações polinomiais de 4ª, 5ª e 6ª ordens apresentaram coeficientes de correlação iguais a 1, evidenciando a excelente concordância entre os pontos experimentais e os cálculos teóricos. Nos três casos o posicionamento do motor pode ser feito a menos de 100 passos do valor calculado pelo programa original do aparelho para todos os pontos da curva. As curvas de 4ª e 5ª ordem (Tabela V.1.5) apresentaram resultados muito próximos, com leve vantagem desta última, ambas melhores que a de 6º ordem.

Na faixa de 500 à 800 nm, entretanto, os resultados foram muito piores, sendo que nenhuma das equações poderia posicionar o motor próximo aos comprimentos de onda desejados. Na Tabela V.1.6 são mostrados os melhores resultados, obtidos através da equação de 5º grau.

Tabela V.1.5 - Posicionamento do motor através de ajustes de curvas polinomiais de 4ª e 5ª ordem. Faixa de 180 à 500 nm.

COMP. DE ONDA(nm)	POSIÇÃO (passos)	POLINOMIAL 4ª ORDEM		POLINOMIAL 5ª ORDEM	
		CÁLCULO	DIFERENÇA	CÁLCULO	DIFERENÇA
180	338.508	338.543	+35	338.530	+22
220	415.402	415.356	-46.	415.360	-42
260	493.357	493.355	-22	493.351	-6
300	572.623	572.637	+14	572.647	+24
340	653.488	653.510	+22	653.504	+16
355,431	685.181	685.197	+16	685.187	+6
380	736.289	736.290	+1	736.279	-10
420	821.426	821.407	-19	821.408	-18
460	909.391	909.378	-13	909.397	+6
500	1.000.803	1.000.813	+10	1.000.805	+2
Coef. de correlação		1,0000		1,0000	

Tabela V.1.6 - Posicionamento do motor através de ajustes de curva polinomial de 5ª ordem. Faixa de 500 à 800 nm.

COMP. DE ONDA (nm)	POSIÇÃO (passos)	POLINOMIAL 5ª ORDEM	
		CÁLCULO	DIFERENÇA
500	1.000.803	998.630	-2.173
540	1.096.464	1.099.001	+2.537
580	1.197.454	1.199.774	+2.320
620	1.305.299	1.304.800	-499
660	1.422.284	1.419.226	-3.058
700	1.552.132	1.549.626	-2.506
740	1.701.745	1.704.116	+2.371
780	1.887.156	1.892.480	+5.324
800	2.007.233	2.002.909	-4.314
Coef. de correlação		1,0000	

A equação de 5ª ordem obtida a partir dos valores mostrados na Tabela V.1.5 pode ser utilizada para o posicionamento do motor de passo do ICP, com um erro aceitável em relação ao número de passos calculados pelo programa original do aparelho (EPIC), desde que o comprimento de onda desejado se situe na faixa de 180 à 500 nm. Esse é um resultado importante, já que a maior parte das linhas de emissão de interesse analítico se situa nesta faixa para a técnica ICP OES. Acima desta faixa, até 800 nm, seriam necessários novos estudos para determinar-se uma equação adequada.

A equação que melhor ajustou os pontos (180 a 500 nm) é a seguinte:

$$N = - 1,243867E-09*\lambda^5 + 3,464749E-06*\lambda^4 - 2,231509E-03*\lambda^3 + 0,9586857*\lambda^2 + 1704,11\lambda + 1034,89 \quad (1).$$

Durante o desenvolvimento deste trabalho, uma pesquisa paralela na parte de instrumentação[†] revelou que uma função senoidal é a que melhor descreve a relação entre número de passos do motor e o comprimento de onda neste tipo de monocromador. A partir desta informação, de alguns parâmetros encontrados no manual técnico do aparelho e de muito trabalho chegou-se à seguinte relação (equação 2):

$$N = \frac{MxGxCoef2}{360} \times \arcsen \left(\frac{mx\lambda}{2x \frac{Lx \cos \phi}{LxCoef3}} \right) \quad (2)$$

onde:

N = número de passos do motor

M = número de passos por revolução (25000)

G = número de dentes da engrenagem da grade

Coef2 = passos por revolução (0.99988)

Coef3 = coeficiente da grade (1.00022)

L = número de linhas da grade/mm (2400)

λ = comprimento de onda (em nm)

θ = ângulo da montagem

m = número de ordem

Substituindo os valores das constantes na equação obtém-se a equação simplificada:

[†] Trabalho desenvolvido pelo Sr. José Roberto Vilar Barbosa

$$N = 27080,083 \times \arcsen\left(\frac{\lambda}{831,3979564}\right) \quad (3)$$

Para a construção dos gráficos a partir dos resultados do ICP esta equação deve ser resolvida para lambda:

$$\lambda = 831,3979564 \text{sen}\left(\frac{N}{27080,083}\right) \quad (4)$$

Esta nova equação foi aplicada aos pontos das tabelas V.5 e V.6, gerando os resultados mostrados na Tabela V.1.7.

Como pode ser observado, os resultados obtidos com esta nova equação são muito melhores, principalmente na faixa de 180 a 500 nm. Utilizando inicialmente a equação polinomial e, a partir de um certo momento as equações 3 e 4, começou-se a realizar alguns testes para desenvolver o programa independente de controle do ICP.

O primeiro passo foi desenvolver rotinas adequadas para inicialização do ICP e refinamento de linhas de emissão. A inicialização do equipamento (Zero Order) continuou sendo feita através do programa original pois trata-se de uma rotina totalmente independente das tarefas analíticas. O acesso a esse programa, no entanto, é feito diretamente através do menu do programa desenvolvido neste trabalho.

Como o espectrômetro utilizado é seqüencial, uma etapa importante na determinação dos analitos é o refinamento das linhas de emissão. Esta etapa consiste em posicionar a grade de difração próximo ao comprimento de onda que está sendo refinado e fazer uma varredura (scan) ao redor, procurando o pico de emissão. A posição de maior emissão é guardada pelo sistema como o número de passos dados pelo motor de posicionamento da grade, a partir de uma posição inicial dada por um sensor acoplado ao mecanismo de movimentação da grade.

Este refinamento é essencial mesmo na operação normal do equipamento, onde o sinal de emissão é constante e a varredura ao redor do pico de emissão é feita a cada vez que o sinal é medido. No presente caso essa varredura não pode ser feita durante as medidas pois o sinal é rápido e transiente, como explicado anteriormente. Desse modo, as primeiras rotinas de acesso ao espectrômetro foram as de posicionamento da grade, leitura do sinal de emissão, seleção dos filtros e ajuste na voltagem da fotomultiplicadora (PMT).

Tabela V.1.7 - Cálculo da posição do motor de passo em função do comprimento de onda através da equação senoidal.

COMP. DE ONDA	POSIÇÃO CALCULADA	POSIÇÃO OBTIDA	DIFERENÇA
180	338.508	338.507	-1
220	415.402	415.400	-2
260	493.357	493.355	-2
300	572.623	572.621	-2
340	653.488	653.487	-1
355,431	685.181	685.180	-1
380	736.289	736.288	-1
420	821.426	821.427	+1
460	909.391	909.394	+3
500	1.000.803	1.000.809	+6
540	1.096.464	1.096.473	+9
580	1.197.454	1.197.469	+15
620	1.305.299	1.305.322	+23
660	1.422.284	1.422.317	+33
700	1.552.132	1.552.179	+47
740	1.701.745	1.701.811	+65
780	1.887.156	1.887.219	+63
800	2.007.233	2.007.172	-61

Todas as rotinas desenvolvidas acessam diretamente a ICS através da RS-232, inclusive a de leituras de dados. Desse modo as leituras são feitas e integradas pela ICS antes de serem transmitidas ao computador.

Com estas rotinas desenvolvidas, passou-se a verificar a estabilidade das leituras em função do tempo. O teste foi realizado da seguinte maneira: uma solução de 1 mg L⁻¹ de Mg foi aspirada continuamente durante 60 minutos e a cada 3 minutos lia-se alternadamente as linhas 355,431 (Ar) e 275,553 (Mg). Utilizou-se o sistema de nebulização resistente à corrosão, apesar deste sistema piorar significativamente os resultados em relação ao sistema de quartzo (o RSD passa de cerca de 2% para 10%). Isso por que se pretendia utilizar este sistema com um mínimo de modificações para introduzir as amostras gasosas, incluindo fluoretos de silício e boro. Antes de iniciar o teste o aparelho foi reiniciado e as linhas refinadas através das rotinas apropriadas desenvolvidas no programa FRANK. Os resultados são mostrados na figura V.1.9.

Como pode ser observado, a linha de Ar apresenta uma estabilidade muito maior do que a de Mg (3,3% contra 11,9% de desvio padrão relativo). Isto indica que a principal fonte da flutuação deve ocorrer na nebulização, mas indica também que o processo de leitura está sendo feito adequadamente. No presente caso esta variação não acarreta problemas já que o equipamento está sendo desenvolvido para amostras gasosas.

Um outro ponto de extrema importância que precisava ser verificado era o tempo de resposta do equipamento, ou melhor, o intervalo de tempo mínimo entre duas leituras consecutivas. Como explicado anteriormente, o sinal esperado para o nosso sistema é transiente e até o momento estava-se fazendo a leitura através do processador interno do ICP (a ICS), que foi projetado para trabalhar com um sinal constante.

O intervalo entre as leituras é dado pelo tempo de integração do sinal, pelo tempo gasto na comunicação entre o computador e a ICS e pelo tempo gasto pelo programa para transformar o valor recebido de hexadecimal para decimal, formatá-lo adequadamente e armazená-lo e/ou apresentá-lo na tela. O tempo de integração é escolhido pelo operador, e pode variar de um mínimo de

0,1 s até 99 s. Nas determinações quantitativas convencionais esse tempo tem uma influência direta na repetibilidade das leituras e costuma variar de 1 a 2 s.

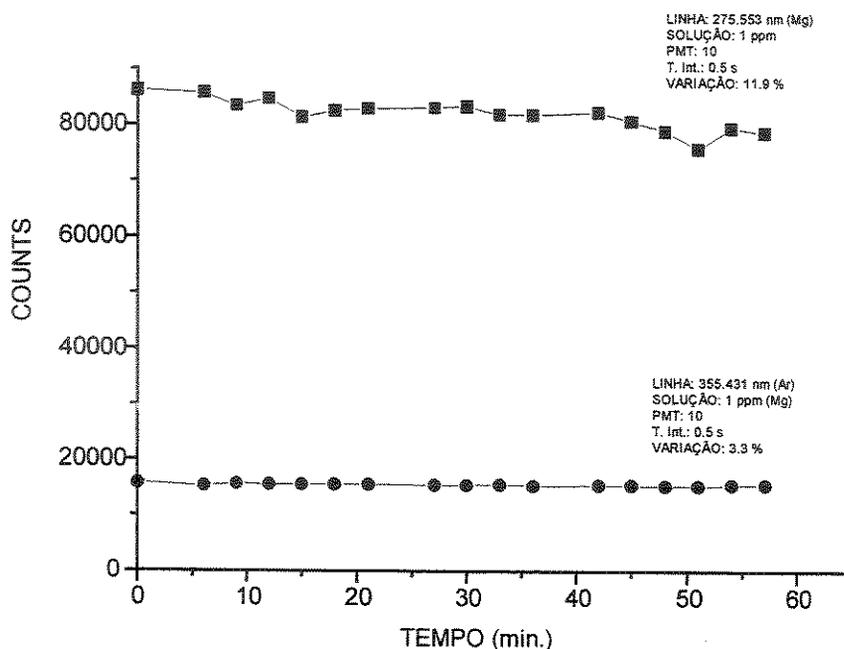


Figura V.1.9 - Estabilidade de leituras do ICP em função do tempo.

Para um sinal transiente, é preciso ler o sinal de emissão continuamente durante o tempo gasto na destilação. Poder-se-ia ter, em princípio, dois tipos de aquisição de dados. Uma opção seria a de se utilizar o menor tempo de integração possível, fazendo um grande número de leituras seguidas. Isso pode ser conseguido estabelecendo um grande número de replicatas no comando enviado à ICS, pois o processador retorna cada leitura efetuada, deixando o cálculo da média para o computador. Ao final da determinação estas leituras poderiam ser plotadas em função do tempo, desde que fosse possível medir o tempo de cada uma delas de maneira confiável. Neste processo perder-se-ia qualquer sinal presente no intervalo de tempo entre duas leituras consecutivas, e

isso pode ter maior ou menor importância em função da velocidade da destilação das amostras.

Uma segunda alternativa seria fazer uma única leitura com um tempo de integração longo o suficiente para cobrir toda a etapa da destilação. Desse modo todo sinal emitido durante este tempo seria integrado diretamente pela ICS, retornando somente um valor ao computador. Assim, a emissão relativa ao analito seria totalmente medida, mas a emissão relativa ao ruído de fundo também seria aumentada significativamente. Além disso, um tempo de integração muito longo pode causar saturação do detector e, neste caso, a ICS retorna somente uma mensagem de “overflow”.

O próximo passo foi o de realizar uma série de experimentos com o intuito de estabelecer a melhor metodologia de medição do sinal.

V.1.8. Investigação sobre os tempos de destilação e leituras de emissão.

Para estes testes a rotina de leitura do sinal foi preparada inicialmente de modo que o operador programa previamente o número de leituras (n) e o tempo de integração (t) de cada uma delas. Nesse ponto o programa formata o comando que será enviado à ICS, contendo a ordem de integrar o sinal da fotomultiplicadora pelo tempo t . Em seguida o comando de iniciar as leituras é acionado e o programa entra em um “loop” de n passos, onde a ordem de ler o sinal de emissão é enviado e a resposta da ICS recebida, decodificada e armazenada na memória. Após as n leituras, o programa sai do loop de leitura e o resultado é apresentado na tela como um gráfico de intensidade de emissão (counts) em função do número da leitura.

Nos primeiros testes realizados medimos o tempo gasto com um cronômetro manual, entre o comando de iniciar as leituras e o momento que o gráfico aparecia na tela. Neste ponto do programa uma série de passos já haviam sido executados (cálculos e apresentação do gráfico na tela) além da leitura propriamente dita. Para este teste variou-se o tempo de integração e o número de leituras de modo que o tempo total gasto com as leituras fosse sempre de 15 s. O

tempo morto foi calculado pela diferença entre o tempo total e os 15 s utilizados efetivamente na integração do sinal de emissão. O resultado é mostrado na Tabela V.1.8

Tabela V.1.8 - Tempo gasto com leitura e integração do sinal de emissão.

Tempo de Integração (s)	Número de leituras	Tempo total gasto (s)	Tempo morto (s)
0,05	300	149	134
0,10	150	96	81
0,20	75	56	41
0,30	50	43	28
1,00	15	24	9

Como pode ser observado, quanto maior o número de leituras maior a relação tempo morto/tempo de integração, o que pode indicar que ou o nosso algoritmo está gastando muito tempo para confirmar, converter e apresentar o valor da leitura em decimal, ou a comunicação entre o computador e a ICS é realmente lento. Para testar estas hipóteses alteramos o algoritmo para permitir a opção de receber a mensagem completa da ICS ou somente o valor da leitura em decimal. Desse modo a decodificação e conversão das leituras pode ser feita de dentro ou externamente ao loop de leitura. O tempo de resposta foi testado nos dois casos, e os resultados são mostrados na Tabela V.1.9. Alteramos também o método de medida do tempo gasto, que passou a ser feito pelo próprio computador, através da função "Timer", exatamente entre a entrada e a saída do "loop" de leitura e integração sendo, portanto, mais precisa do que o método manual utilizado na tabela anterior. Esta função não apresenta boa precisão para tempos abaixo de 1 segundo, mas é muito boa para tempos acima disso.

Como pode ser observado, a parte de decodificação e tratamento dos dados tem pouca influência no tempo total. Após estes testes mediu-se o tempo de resposta da função responsável por enviar o comando à ICS e receber

a resposta, observando que a comunicação leva no mínimo 0,5 s para se efetivar, além do tempo de integração escolhido. Desse modo, com um tempo de integração de 2,0 s, a resposta da ICS leva 2,5 s para chegar. Da mesma forma, para 0,1 s de tempo de integração a resposta chega em 0,6 s. Este é o fator limitante para a velocidade de aquisição de dados e, comparado a ele, todos os cálculos e conversões realizados pelo computador são desprezíveis.

Tabela V.1.9 - Tempo de leitura com e sem conversão automática de valores.

Tempo de Integração (s)	Número de leituras	Tempo gasto (s) (Com conversão)	Tempo morto (s) (Com conversão)	Tempo gasto (s) (Sem conversão)	Tempo morto (s) (Com conversão)
0,1	150	90,40	75,40	90,31	75,31
0,2	75	53,40	38,40	53,21	38,21
0,3	50	40,91	25,91	40,87	25,87
0,4	37	44,16	29,36	33,28	18,48
0,5	30	29,54	14,54	29,44	14,44
0,6	25	27,25	12,25	27,25	12,25
0,7	21	21,20	6,50	25,15	10,45
0,8	18	24,77	10,37	23,51	9,11
0,9	16	22,09	7,69	22,09	7,69
1,0	15	22,13	7,13	22,09	7,09
1,5	10	19,62	4,62	19,55	4,55
2,0	7	17,19	3,19	17,14	3,14

Com estes resultados fez-se um teste de aquisição de dados com uma solução de 50 mg L⁻¹ de bismuto. Como o objetivo final do trabalho é a medida de sinais transientes, iniciou-se a medida aspirando uma solução de HCl 1mol L⁻¹ (branco) e, após cerca de 20 s passou-se para a solução de Bi (em HCl

1 mol L⁻¹) por cerca de 15 s e retornou-se para o branco. Foi utilizado um tempo de integração de 0,3 s (portanto com cerca de 0,8 s entre medidas) e PMT = 12. O resultado é mostrado na figura V.1.10.

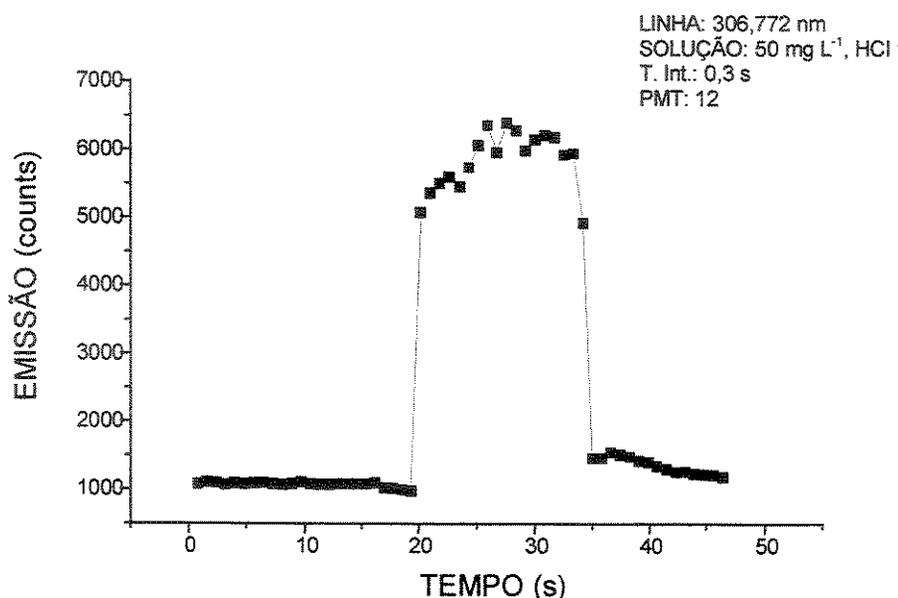


Figura V.1.10 - Aquisição de sinal de emissão transiente, simulado com uma solução de 50 mg L⁻¹ de bismuto.

Analisando o gráfico pode-se observar um pequeno efeito de memória e uma certa flutuação no sinal quando ocorre a emissão do bismuto. Esta flutuação pode ser causada pelo sistema de nebulização ou pelo baixo tempo de integração utilizado em função da necessidade de aumentar a frequência das medidas. Se essa frequência de leitura é suficiente ou não para os propósitos deste trabalho depende da velocidade da destilação, que foi estudada em seguida.

V.1.9 – Sinais de emissão a partir de amostras gasosas.

Os primeiros testes em amostras gasosas foram feitos através da geração do hidreto de bismuto dentro do equipamento de destilação. O fato do hidreto formar-se à temperatura ambiente permitiu realizar estes testes sem a necessidade de se preocupar com os parâmetros ligados ao aquecimento. Para a obtenção do hidreto, colocou-se 0,5 mL da solução de 50 mg L⁻¹ de Bi no cadinho de destilação, que foi fechado dentro do forno. Uma seringa de polietileno, contendo 1 mL de uma solução de NaBH₄ a 1% em KOH 0,05 mol L⁻¹, foi adaptada através de uma junção de teflon em T na linha de Ar pouco antes da entrada no cadinho. Após o início das leituras, o conteúdo da seringa era descarregado na linha do gás, sendo levado por este ao cadinho onde ocorre a reação de formação da bismutina. O hidreto formado é então levado à tocha pelo fluxo de Ar, onde ocorre o processo de emissão. Para se certificar que o sinal medido não se deve a uma perturbação na tocha em função da variação na composição do gás, fez-se um branco substituindo a solução de bismuto pela mesma quantidade de HCl 1 mol L⁻¹. Desse modo não ocorre a formação do hidreto de bismuto, mas continua ocorrendo um grande desprendimento de H₂. O resultado é mostrado na figura V.1.11.



Estes resultados mostram que o equipamento está conseguindo captar o sinal de amostras gasosas de modo eficiente com as condições escolhidas, mas surpreendentemente a intensidade de emissão foi muito baixa, menor do que a obtida com a solução aquosa. Após os experimentos notamos que grande parte do bismuto era reduzido a Bi⁰ e permanecia como um resíduo preto no fundo do cadinho. Para aumentar o sinal de emissão seriam necessárias etapas de otimização de parâmetros tanto instrumentais quanto químicas. Realizou-se um trabalho extenso neste sentido, envolvendo testes de otimização

de vazão nas linhas do Ar e sua influência na resposta do ICP em relação à posição e intensidade dos pico de Ordem Zero, do Argônio e do Bismuto.

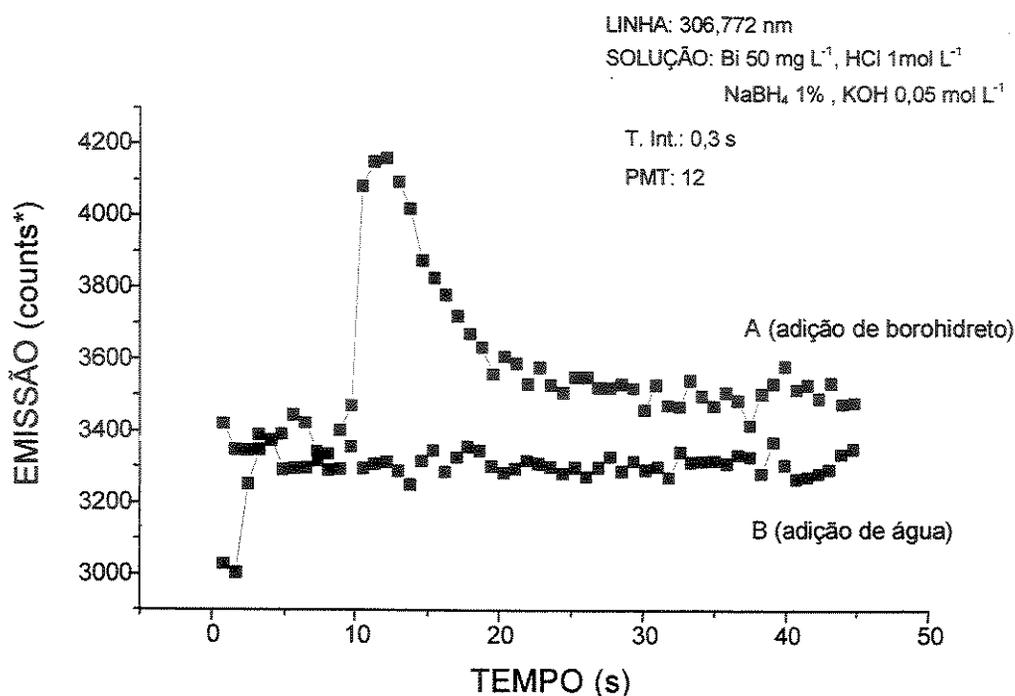


Figura V.1.11. Sinal de emissão do bismuto, gerado a partir do destilador como BiH₃. *counts = unidades arbitrárias usadas pelo programa para expressar a intensidade da emissão.

Estudamos também variações de volume e concentração da solução de bismuto, posição do tubo de entrada de Ar no destilador (tubo mergulhado ou não na solução) e com parada do fluxo do Ar durante a reação de formação da Bismutina. Ao final deste processo, chegamos ao resultado mostrado na figura V.1.12, que compara o sinal de emissão de solução de 1 mg L⁻¹ de Bismuto aspirada através do nebulizador convencional com o obtido a partir de 0,75 mL desta mesma solução utilizando o sistema de destilação proposto.

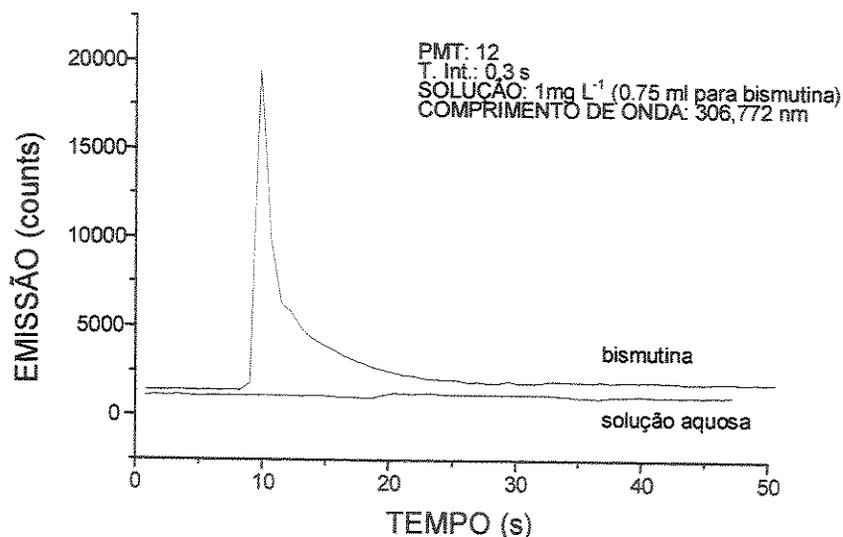


Figura V.1.12. Sinal de emissão de Bi a partir de solução aquosa e de Bismutina.

T. int: 0,3 s

gas carregador = 10 psi

PMT = 12

gas gerador do plasma = 26 psi

LINHA = 306,772 nm

gas refrigerador = 30 psi

SOLUÇÃO DE Bi = 1 mg L⁻¹, 0,75 ml (1 mol L⁻¹ HCl)

SOLUÇÃO DE NaBH₄ = 0,75 ml (0,05 mol L⁻¹ KOH)

Se por um lado se consegue obter um sinal de grande intensidade nas condições escolhida, por outro o perfil deste sinal deixa alguma preocupação, pois da linha base até o pico de emissão existe apenas um ponto experimental. Isso indica que a velocidade de aquisição de dados está sendo muito lenta e o ponto que aparece no gráfico como pico pode não ser realmente o valor máximo de emissão. Este pode estar em qualquer ponto entre o início da destilação e o valor máximo (de emissão) lido pelo ICP. Em uma série de experimentos posteriores isso foi confirmado, causando total falta de repetibilidade nas medidas. Era comum se obter um alto sinal de emissão em determinadas condições e ao repetir-se a medida o sinal ser bem menor ou, em alguns casos, inexistente.

Se esse problema já aparece com o sinal do hidreto, seria muito provável que aparecesse com maior intensidade com o uso do sistema de

aquecimento, principalmente se as massas dos analitos fossem pequenas. Com isso resolveu-se alterar o sistema de medida, obtendo o sinal diretamente da fotomultiplicadora, sem o auxílio da ICS. Com isso seria eliminado o tempo de 0,5 s perdido na etapa da comunicação entre o computador e a ICS.

V.1.10 - Um novo sistema para a aquisição de dados;

Para implementar o novo processo de leitura de dados, utilizou-se a saída de sinal da fotomultiplicadora ligada, através de um cabo coaxial, diretamente a um A/D de 10 bits da interface. Após os ajustes necessários, o software para a aquisição e tratamento de dados começou a ser desenvolvido e vários testes foram realizados para ajuste e comparação com a resposta obtida pela ICS. Com esse sistema sendo executado em um computador tipo PC 386 podemos obter até 250 leituras por segundo.

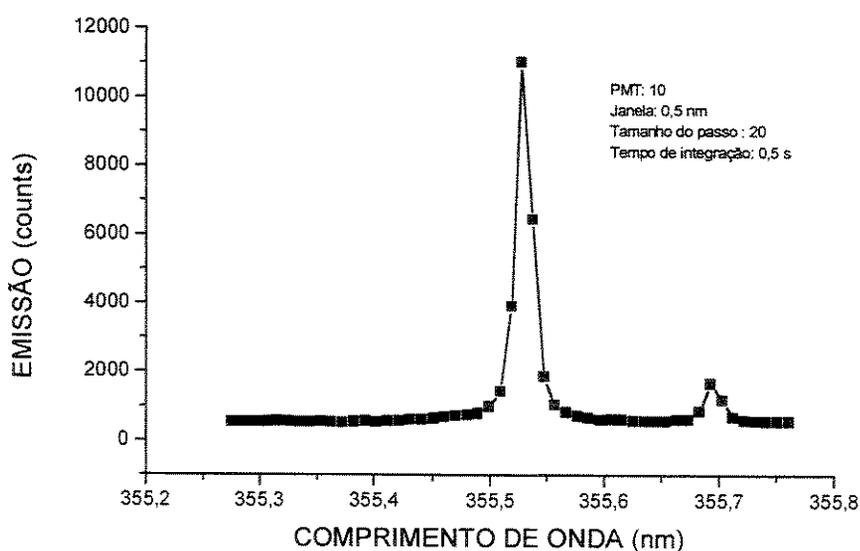


Figura V.1.13 - Varredura da linha de Ar (aquisição de dados através da ICS)

Com o sistema funcionando fez-se duas varreduras da linha de Ar (355,431). A primeira, mostrada na figura V.1.13, utilizando-se a leitura normal via ICS. No segundo (figura V.1.14), utilizou-se as leituras do A/D. A diferença entre

elas está no valor relativo das mesmas (uma é dada em "counts" e a outra em volts) e na relação entre altura de pico e linha base o que, na prática, define a sensibilidade do equipamento.

Em seguida leu-se uma curva analítica em solução aquosa de Bi (linha 306,772 nm - 50, 150 e 300 mg L⁻¹), também via ICS e A/D. Esta linha não é muito sensível, de modo que as leituras forneceram valores relativamente baixos nos dois casos. Aqui aparece a principal diferença entre os dois sistemas: o programa original do equipamento pede para que seja aspirado o padrão, aguarda um certo tempo para que este chegue até a tocha e estabilize o sinal e então faz uma varredura em torno do comprimento de onda, integrando o sinal recebido (provavelmente delineando o sinal e integrando a área do pico).

A leitura via A/D, por outro lado, fixa a grade no comprimento de onda e lê a tensão da fotomultiplicadora tantas vezes quantas forem especificadas, faz uma média destas leituras e armazena o resultado. Para obter-se a curva analítica com este sistema, começa-se lendo enquanto ainda está sendo aspirado o branco (no caso, água), aspira-se o padrão durante um certo tempo e retorna-se para o branco. Deste modo simula-se a leitura de um sinal transiente, do tipo que será encontrado nas amostras gasosas.

Os resultados das leituras obtidas desta maneira aparecem no gráfico mostrado na figura V.1.15. Nela estão graficados os valores das leituras para o branco e para os padrões de 50, 150 e 300 mg L⁻¹ (com PMT = 10) e para o padrão de 300 mg L⁻¹ com PMT = 12. Pode-se notar que o ruído é bastante significativo (e que aumenta proporcionalmente com a tensão) e que a sensibilidade é bastante baixa (a leitura do padrão de 50 mg L⁻¹ é aproximadamente igual ao branco).

Tentar medir a altura dos picos e "montar" uma curva a partir desses valores é um pouco temerário em função do ruído e do pequeno número de pontos. Mesmo assim isto foi feito e utilizando-se os valores do branco, 150 e 300 mg L⁻¹ obtém-se um valor de coeficiente de correlação relativamente bom (>0,99) dando um indício de que a relação entre tensão e concentração deve ser linear.

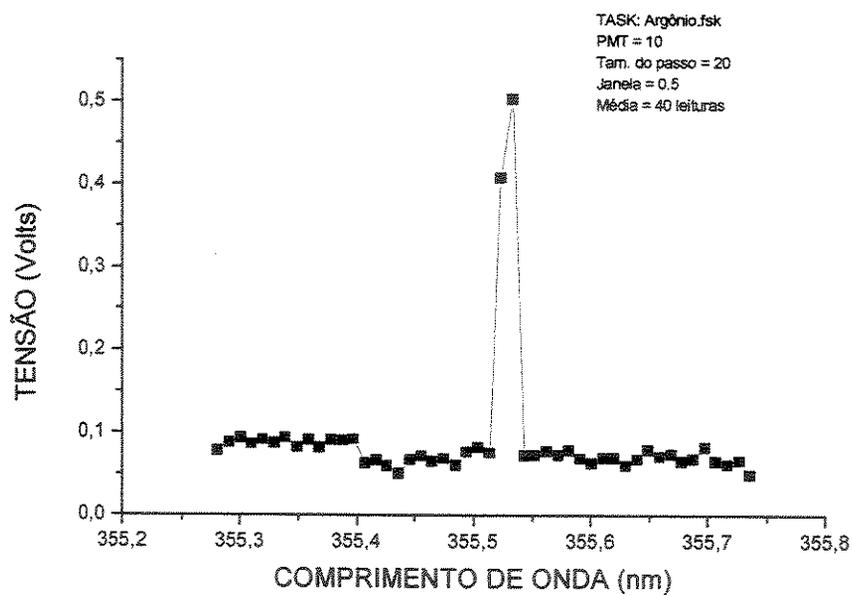


Figura V.1.14 - Varredura da linha de Ar (aquisição de dados através da interface).

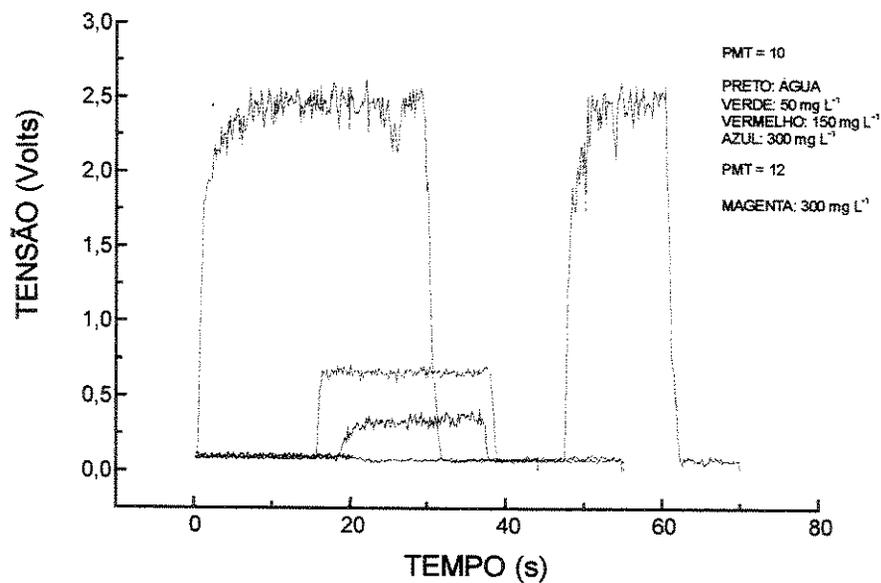


Figura V.1.15 - Teste de aquisição de dados via interface. Curva analítica de Bi.

Lendo esta mesma curva através da ICS obteve-se um coeficiente de correlação de 0,9990 com uma leitura de 26656 counts para o padrão de 300 mg L⁻¹ (PMT = 10).

Em seguida fez-se alguns testes a fim de verificar quanto a falta de sensibilidade constatada no experimento anterior pode afetar os resultados das determinações feitas com o uso do A/D.

Para isto, as rotinas de obtenção do "ORDEM ZERO" e da varredura foram modificadas de modo que as leituras fossem feitas através do A/D. Em seguida fez-se o "ordem zero" e uma série de varreduras ao redor da linha de Ar (355,431 nm), com aquisição dos resultados tanto através da ICS quanto do A/D. Os resultados estão resumidos nas tabelas V.1.10 e V.1.11 e nas figuras V.1.16 e V.1.17.

Tabela V.1.10 - Variação da altura da linha de Ar em função da PMT. Aquisição através do A/D.

VALOR DO PMT	PICO (nm)	ALTURA (Volts)
ZERO	355,482	0,0784
5	355,533	0,0831
8	355,526	0,1284
10	355,526	0,7081
12	355,526	1,4510
15	355,526	4,3528

Em ambos os casos utilizou-se uma janela de 0,2 nm. No caso da aquisição pela ICS utilizou-se um tempo de integração de 0,3 s, o que é normal para um SCAN. Em análises utiliza-se no mínimo 0,5 s, o que provoca um aumento proporcional nas leituras. No caso da aquisição pelo A/D, cada ponto representa uma média de 40 leituras consecutivas.

Tabela V.1.11 - Variação da altura da linha de Ar em função do PMT. Aquisição via ICS.

VALOR DO PMT	PICO (nm)	ALTURA (Counts)
ZERO	355,528	97
5	355, 528	1321
8	355, 528	5663
10	355, 528	13470
12	355, 528	30048
15	355, 528	50576

A principal observação feita neste experimento é que o programa não encontrou o pico de referência de “ordem zero”. Isto ocorre, provavelmente, por que este pico é determinado pela ICS com PMT = zero. Em função de menor sensibilidade do A/D, ao utilizar-se a mesma rotina o pico não foi encontrado. Desse modo, estes testes foram feitos utilizando-se os valores encontrados pela ICS (“ordem zero” e “posição de referência”).

Através das tabelas pode ser observado também que a ICS encontra o pico sempre no mesmo lugar, desde PMT = 0. Já o A/D aparentemente só começa a definir realmente o pico com PMT acima de 5. Nas leituras com PMT 0 e 5 o pico aparece em posições diferentes das demais, o que indica que o mesmo tem aproximadamente a mesma intensidade do ruído de fundo.

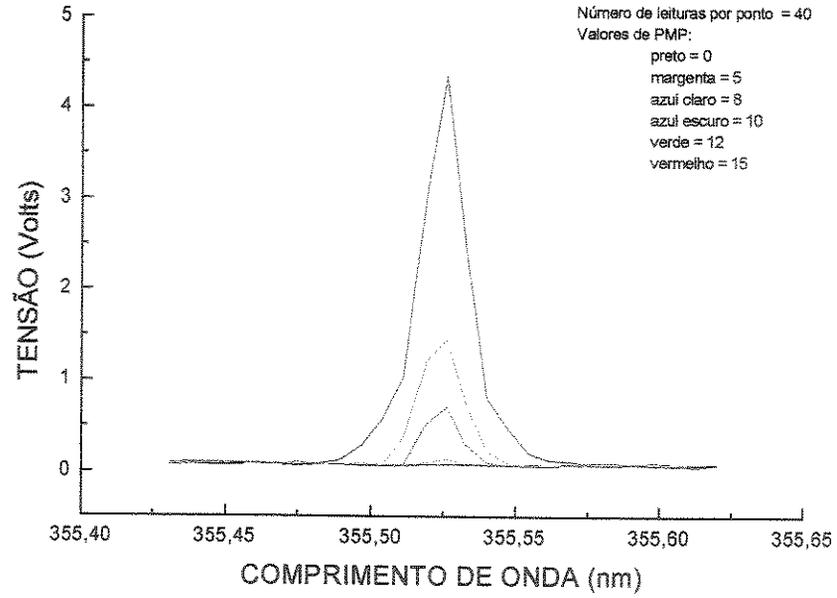


Figura V.1.16 - Variação da altura da linha de Ar em função do PMT. Aquisição através do A/D.

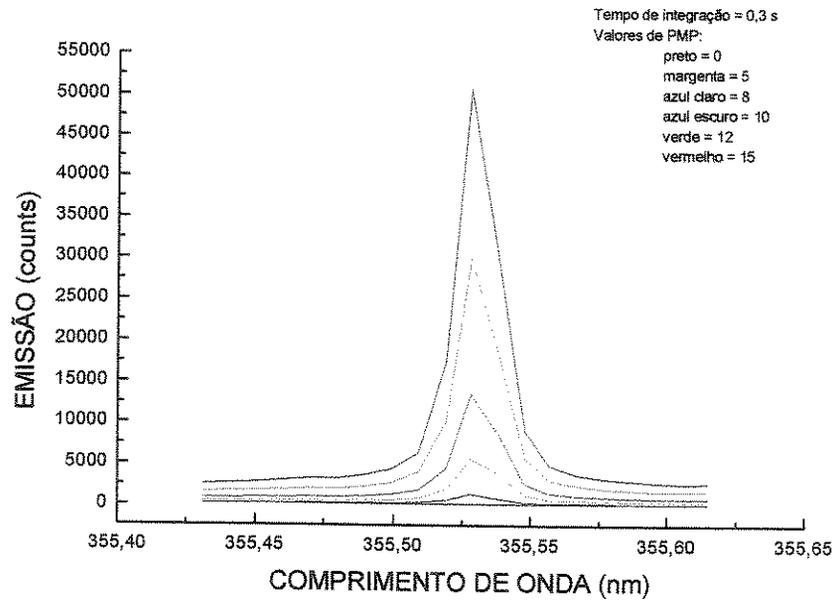


Figura V.1.17 - Variação da altura da linha de Ar em função do PMT. Aquisição através da ICS.

Para determinar a fonte de ruídos observados nas leituras através do A/D e verificar o comportamento do mesmo em função do número de leituras realizadas, foi feita uma série de experimentos com uma fonte de tensão externa estável (construída com uma bateria de 9V e um resistor variável). Esta foi ligada na entrada da interface, de modo a fornecer uma tensão entre 0 e -5 V, simulando o sinal da fotomultiplicadora.

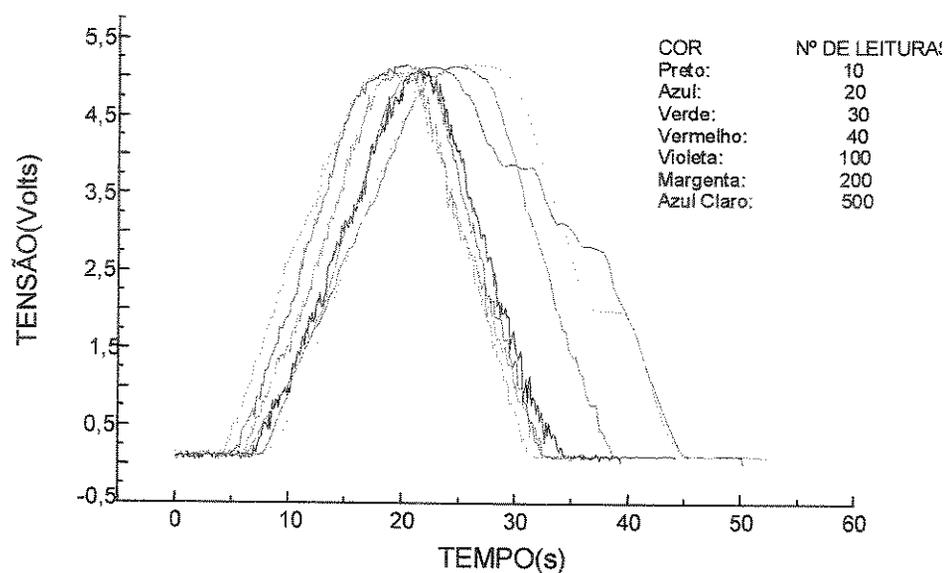


Figura V.1.18 - Variação do ruído do A/D em função do número de leituras por ponto.

O programa foi executado e, utilizando-se a rotina de teste do conjunto ICP/interface, mediu-se a tensão da bateria em função do tempo. A variação da tensão foi obtida manualmente através do resistor. A variação no número de leituras para efetuar-se a média foi feita modificando-se a linha de comando correspondente no programa de aquisição de dados. O resultado é mostrado na figura V.1.18.

Como era de se esperar o ruído diminui progressivamente com o aumento do número de leituras. O melhor compromisso entre velocidade de leitura e nível de ruído pode ser determinado caso a caso mas aparentemente o valor

que está sendo utilizado até agora (média de 40 leituras) dá estabilidade suficiente para não comprometer os resultados das determinações, de modo que se continuou a utilizá-lo.

Para efeito de comparação, na figura V.1.19 são mostrados os gráficos obtidos com a bateria e os obtidos através da fotomultiplicadora (PMT 10 e 12, com solução aquosa de 300 mg L^{-1} de Bi e nebulizador resistente à corrosão). Em todos os casos utilizou-se média de 40 leituras para cada ponto, o que representa uma leitura a cada 4 milisegundos.

Como pode ser observado, utilizando-se PMT = 10 a principal fonte de ruído parece vir do circuito do A/D, já que este é comparável em intensidade com o do sinal da bateria. Com PMT = 12 ocorre um significativo aumento no ruído proveniente da fotomultiplicadora.

Um outro ponto deve ser observado: no sinal da fotomultiplicadora com PMT = 12 o ruído aparece somente no ponto onde a amostra está sendo aspirada, mas não quando o branco (água pura) está passando. Isto poderia significar que este ruído seja proveniente somente do processo de nebulização/atomização da amostra. Se fosse este o caso, ele poderia simplesmente desaparecer quando utilizássemos as amostras gasosas já que não teríamos a parte de nebulização.

Com o decorrer dos trabalhos terminou-se por modificar novamente a rotina de aquisição de dados, substituindo a média de um determinado número fixo de leituras pela integração do sinal por um tempo determinado pelo operador. Com isso se conseguiu melhorar ainda mais o controle sobre o ruído e aumentar a flexibilidade do sistema, uma vez que o tempo de integração poderia ser ajustado para cada determinação em função de um processo de otimização.

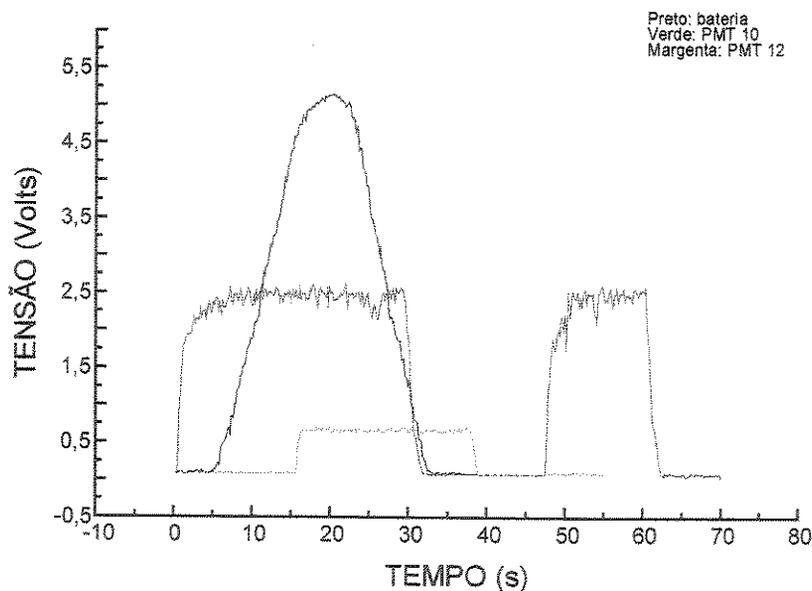


Figura V.1.19 - Variação do ruído do A/D em função da fonte do sinal (bateria ou fotomultiplicadora).

V.1.11 – Alterações no sistema de aquecimento.

Com o novo sistema de aquisição de dados funcionando retomamos os testes com as amostras gasosas e com o sistema de aquecimento. Nesse ponto surgiu um problema com a estabilidade da tocha de plasma: com a vazão de 0,8 L/min., que era suficiente para aquecer o cadinho até 145°C, a tocha passa a ter um comportamento muito instável por ocasião da troca de cadinhos e mesmo na etapa de destilação, dependendo da quantidade de vapor formada. Com isso ela se extinguiu com certa frequência, tornando impossível a obtenção de resultados confiáveis. Com a diminuição do fluxo de Ar até o ponto necessário para manter a tocha acesa, a massa do gás era tão pequena que a temperatura do cadinho chegava somente a pouco acima de 50°C, mesmo com o tubo de alumina a 600°C.

Com isso alterou-se novamente o sistema de aquecimento para utilizar uma resistência elétrica (de ferro de soldar de 30 W) acoplada ao topo do pistão de introdução de amostra. Para isso foi necessário reprojeter todo o sistema de suporte e introdução de amostra. O pistão de polietileno foi substituído por um tubo de alumina e o seu suporte foi substituído por um de alumínio (projeto mostrado na figura V.1.20).

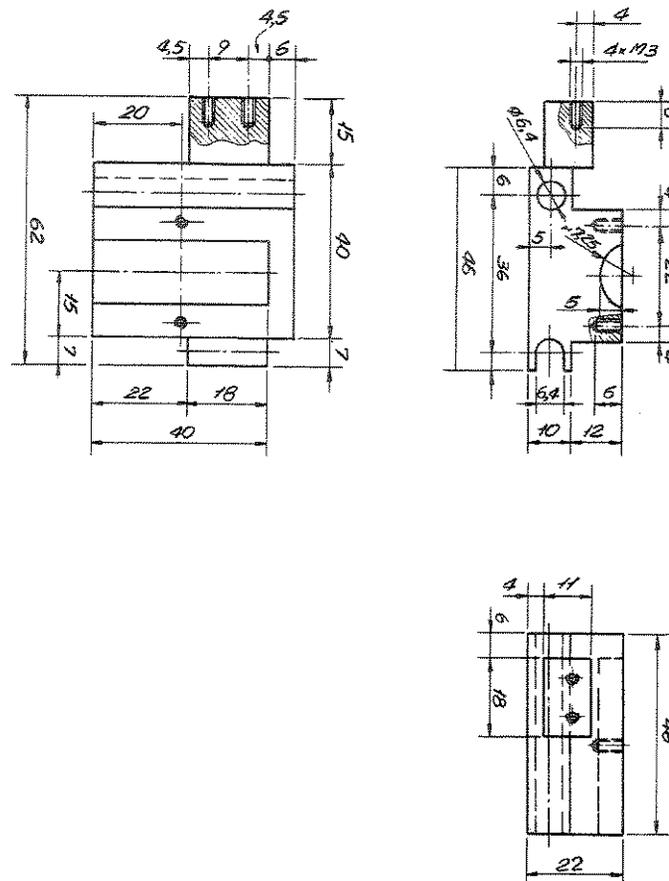


Figura V.1.20 - Suporte de sustentação do pistão de introdução de amostra (medidas em mm).

O primeiro teste com a resistência, feito através de um termopar externo, mostrou que a temperatura da mesma ultrapassa os 450°C. Como os cadinhos de teflon® agüentam no máximo 240°C, precisou-se desenvolver também um sistema de controle de potência para regular a temperatura.

O controle de temperatura foi feito da maneira mais simples possível, utilizando um relê de estado sólido controlado por “software” para limitar a potência aplicada à resistência. O controle foi feito de maneira muito simples, com uma rotina de “software” que liga e desliga a resistência por períodos de tempo e frequência ajustados pelo operador. Este sistema revelou-se suficiente e foi utilizado até o final dos testes dentro deste projeto.

Na ponta da resistência foram adaptadas primeiramente uma peça de aço destinada a melhorar a transferência de calor entre a resistência e o cadinho de teflon. Apesar desta peça chegar até 250°C, no interior do cadinho a temperatura não passou dos 90°C.

A peça de aço foi substituída por uma de cobre (feita soldando-se um fio de cobre de 10 mm a um disco de cobre, com solda de prata). Com esta peça a temperatura do cadinho levou cerca de sete minutos para atingir 100°C e chegou até 128°C após cerca de 90 minutos de aquecimento. A lentidão no aquecimento se deve à baixa condutividade térmica do teflon e ao suporte de alumínio do forno, que funciona como um trocador de calor com o ambiente. A figura V.1.21 mostra uma foto do sistema montado no destilador.

Para efeito de comparação mediu-se a temperatura de um cadinho grande aquecido por um sistema tradicional de bloco de alumínio (vide revisão bibliográfica mais à frente). Neste caso a temperatura chega até 240°C e o aquecimento ocorre praticamente na mesma velocidade do bloco (com cerca de 5 minutos de atraso em baixas temperaturas e menos do que isto acima de 150°C). Os resultados são mostrados na Tabela V.1.12.

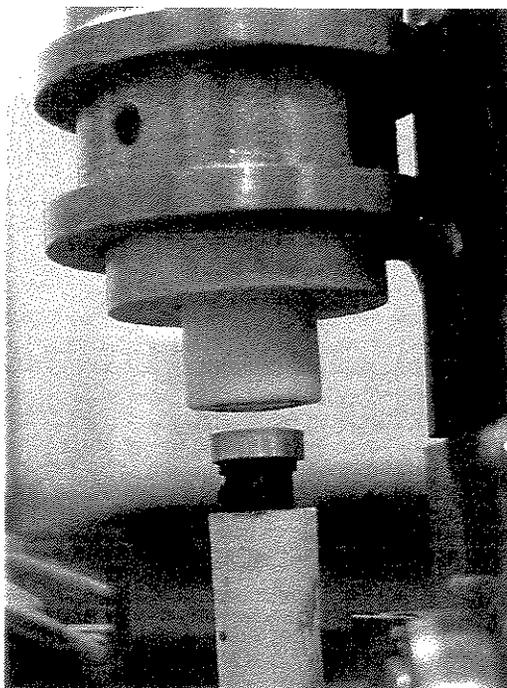


Figura V.1.21 - Sistema de posicionamento e aquecimento do cadinho por resistência.

Tabela V.1.12 - Velocidade de aquecimento do cadinho de teflon em bloco de alumínio.

TEMP.DO BLOCO (°C)	TEMP. CAD. INICIAL (°C)	TEMP. CAD. APÓS 5' (°C)
60	45	60
120	60	127
180	120	184
220	214	221
240	238	244

Como o sistema de aquecimento não mostrou ser suficiente para aquecer as amostras aos níveis desejados, o cadinho também foi reprojetoado, sendo o fundo e parte da parede interna revestido de platina para uma melhor transferência de calor. Desse modo a amostra seria depositada sobre a platina,

que esta sendo suportada diretamente sobre a resistência do aquecedor. As paredes mais grossas do cadinho e forno de teflon servem como isolantes e dão a rigidez necessária ao conjunto. Na primeira tentativa o cadinho interno de platina ficou muito baixo e no teste de aquecimento apresentou vazamento. Os cadinhos e a tampa de teflon foram reprojctados, substituindo o sistema de encaixe em “V” (vide figura V.1.3) por um corte reto e um o-ring de teflon. Tanto na oficina do DEMAR quanto da UNICAMP não foi possível fazer um cadinho de paredes mais altas, de modo que precisamos obtê-los de uma firma especializada. Antes de encomendar os cadinhos, testou-se este arranjo com uma chapa dobrada de platina colocada sobre o aquecedor, e a temperatura chegou rapidamente a cerca de 200 °C, mesmo havendo uma considerável perda de calor em função da alta condutividade da platina (a chapa ficou exposta ao ar durante o experimento). O projeto do cadinho de platina é mostrado na figura V.1.22 e uma foto do conjunto platina/teflon é mostrada na figura V.1.23.

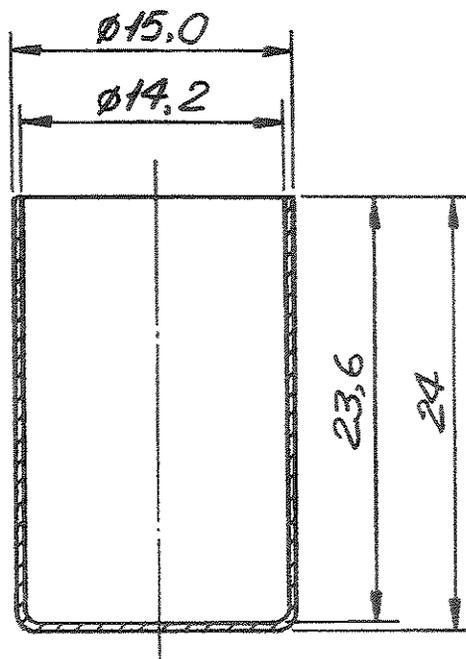


Figura V.1.22 - Projeto do cadinho de platina para decomposição/destilação de amostras (medidas em milímetros)

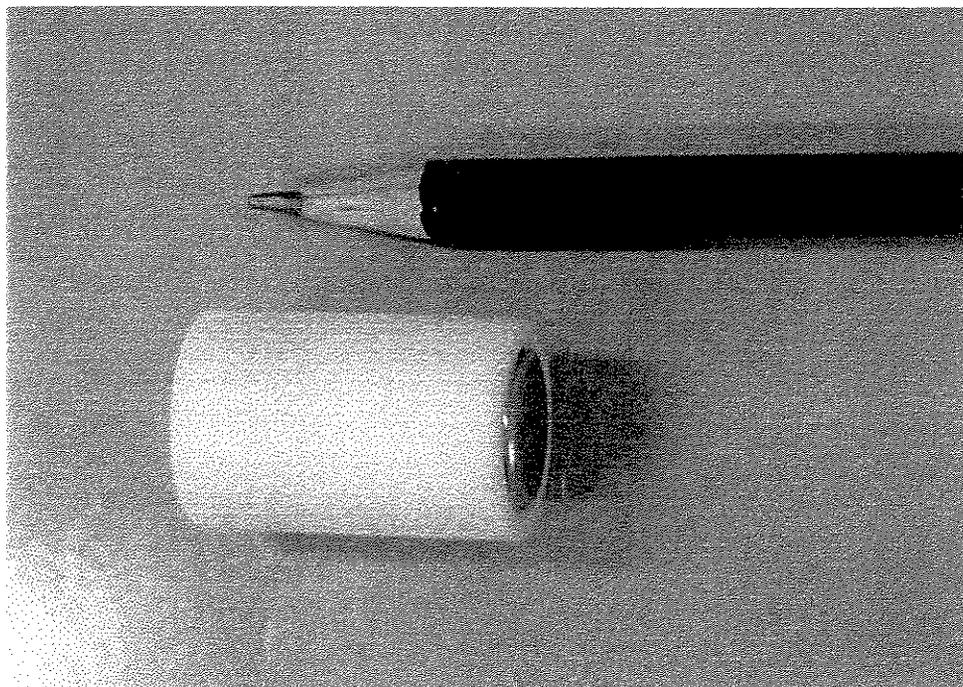


Figura V.1.23 - Foto do conjunto cadinho de platina/teflon para decomposição e destilação de amostras

Após estes resultados iniciou-se os testes envolvendo substâncias que necessitam de aquecimento para a destilação. Um problema interessante desta espécie é a determinação de traços de Si em metais refratários que, como vimos no Capítulo I (Introdução), pode afetar significativamente as propriedades mecânicas dos mesmos. Antes de se passar aos testes, cabe aqui uma pequena revisão de como este elemento vem sendo determinado em metais e ligas.

O método mais usado para a determinação colorimétrica de traços de silício utiliza o complexo ácido silicomolibdico, formado pela reação entre o ácido silícico e molibdato de amônio em meio ácido⁽²⁵⁾.

JOLLES e NEURATH foram provavelmente os primeiros a sugerir o emprego do composto em análises, em 1898⁽²⁶⁾. Anos mais tarde, em 1924, ISAACS introduziu a subsequente redução do composto⁽²⁶⁾. A literatura analítica fornece, nos anos subsequentes, um grande número de métodos, adaptados para materiais específicos usando condições cuidadosamente padronizadas. Em todos os casos, entretanto, as condições analíticas foram determinadas empiricamente e muito pouco conhecimento foi obtido sobre as reações que ocorrem durante a análise. Esta situação durou até 1952, quando STRICKLAND⁽²⁶⁾ investigou a fundo os mecanismos de formação e da redução do ácido silicomolibdico, distinguindo duas formas de interesse analítico denominadas BETA e ALFA. Esta possui a fórmula empírica $H_4SiMo_{12}O_{40}.29H_2O$. O autor mostrou que a forma BETA é convertida mais ou menos rapidamente, dependendo das condições experimentais, na forma ALFA (mais estável) e que as duas formas têm absorvâncias diferentes nos comprimentos de onda normalmente utilizados para as determinações. Este fato veio elucidar alguns relatos aparentemente contraditórios feitos anteriormente.

MORRISON e WILSON estudaram o efeito das condições experimentais na formação, estabilidade e redução das duas formas do composto, e investigaram a eficácia de vários reagentes utilizados para prevenir a interferência do fosfato. Os resultados mostraram que ambas as formas do composto podem ser utilizadas em métodos para a determinação de Silício em água⁽²⁷⁾.

STOBART⁽²²⁾ estudou a determinação de traços de silício nos metais refratários nióbio, tântalo, molibdênio e tungstênio. A hidrólise destes metais em soluções aquosas impede a aplicação do método colorimétrico diretamente. O uso de agentes complexantes para inibir a hidrólise não apresentou resultados satisfatórios em todos os casos, tornando necessária a separação prévia da matriz.

A separação através de extração por solventes e cromatografia de troca iônica foi investigada experimentalmente mas não apresentou resultados satisfatórios⁽²²⁾.

Na análise de fluoretos, a sua separação como ácido fluorossilícico através de destilação de soluções acidificadas em presença de excesso de sílica consiste em uma técnica bem estabelecida⁽²²⁾. O uso análogo da destilação para recuperar pequenas quantidades de silício na presença de excesso de fluoretos recebeu relativamente pouca atenção, até que HOLT descreveu a separação de silício de plutônio e outros metais desta maneira⁽²⁸⁾. STOBART⁽²²⁾ aplicou esta técnica para a determinação de baixas concentrações de silício nos metais refratários ($< 100 \text{ mg L}^{-1}$), obtendo uma recuperação de 90% do silício adicionado e um erro menor do que 5 mg L^{-1} . A separação por este método, segundo o autor, pode ser aplicada a todos os metais refratários e suas ligas, é praticamente específica para silício e proporciona baixos valores de branco.

Um método de determinação de traços de silício em arsenito de gálio foi descrito por KIKUCHI, baseado na separação de SiF_4 por destilação em sistema fechado de PTFE (Teflon®), seguido de determinação fotométrica do complexo sílico molibdico $\text{I}^{(29)}$. O limite de detecção encontrado foi de 2 microgramas por grama e o desvio padrão ao nível de 30 mg L^{-1} foi de 3,4%. A recuperação variou entre 99 e 103%, e os resultados apresentaram excelente concordância com os obtidos através da técnica de emissão (OES CMP) utilizada como segunda metodologia de determinação⁽²⁹⁾.

Dos trabalhos pesquisados, fica evidente que a separação por destilação seguida da determinação fotométrica é o processo mais seletivo, sensível e de custo relativamente baixo para a determinação de traços de silício

em metais refratários. Os maiores inconvenientes desta metodologia ficam por conta da manipulação e tempo gasto na análise. A mecanização deste procedimento poderia eliminar ou minimizar os problemas apontados, mas até esta fase do trabalho não haviam sido encontradas referências a respeito. Em 1997 apareceu na literatura uma primeira tentativa de mecanização deste tipo de procedimento⁽³⁰⁾ mas ainda hoje a metodologia mais utilizada é a separação de matriz por destilação seguida de determinação espectrofotométrica^{(31),(32),(33)}.

De posse dos novos cadinhos, e com o novo sistema de aquecimento funcionando, passou-se a pesquisar a destilação de SiF_4 (ou H_2SiF_6), adicionando ao forno pequenas quantidades de HF e solução estoque de 1000 mg L^{-1} de Si. Após os primeiros testes, verificou-se que ocorria condensação no tubo de teflon que liga a saída do destilador à câmara de nebulização do ICP, obrigando a uma nova modificação no projeto. No novo projeto o destilador foi colocado logo abaixo da tocha do ICP e o destilado chega a esta diretamente através de um tubo de teflon aquecido de cerca de 20 cm. O aquecimento do tubo foi feito enrolando-se um fio resistivo de Ni no tubo de teflon, ligado a uma fonte de 12V. Em testes externos, sem o fluxo de Ar, a temperatura do interior do tubo chegou a 160°C , o que é suficiente para eliminar a condensação de líquidos no seu interior. Desse modo, eliminou-se a câmara de nebulização do sistema, o que deveria aumentar ainda mais a sensibilidade das determinações, uma vez que a câmara é uma fonte potencial de desvio do destilado, através da condensação ou da solubilização na água da superfície das paredes da câmara.

Com este sistema foram obtidos os resultados mostrados na figura V.1.24, onde se observa a falta de repetibilidade (vide duplicatas representadas pelas linhas vermelha e magenta) tanto em termos de tempo de destilação quanto em termos de área ou altura dos picos obtidos (quando os mesmos eram obtidos). A linha preta mostra uma “destilação” do cadinho vazio, após a realização dos testes, indicando que não existe um efeito de memória que possa ser associado ao comportamento anômalo das determinações. Além disso, uma dificuldade muito grande era manter a tocha acesa durante a colocação e retirada do cadinho e, principalmente, durante a destilação. Isso por que a câmara de nebulização

funcionava como um amortecedor das variações de fluxo e pressão de Ar e a sua retirada tornou o sistema mais instável do que antes.

Em função destes resultados resolveu-se repetir os testes fazendo a leitura na linha de argônio. Desse modo ter-se-ia um sinal que deveria ser constante e poderia-se verificar a variação que ocorre no plasma em função das várias etapas da destilação. Os resultados são mostrados na figura V.1.25.

Chama a atenção que a destilação de água (linha preta), água + HF (linha vermelha) e água + HF + Si (linha verde) apresentam o mesmo comportamento, o que é bom. Mas este comportamento é totalmente inesperado, o que não é tão bom. Basicamente o que acontece é que durante a destilação a luminosidade da tocha aumenta, quando na verdade deveria acontecer justamente o contrário: o vapor deveria esfriar a tocha e, portanto, a emissão deveria cair e não aumentar. A linha azul mostra a repetição da destilação da água com o fluxo de Ar muito diminuído (de 0,8 para 0,2 L/min.) e, neste caso, o comportamento da tocha volta ao normal, ou seja, a emissão cai durante a destilação.

Estes resultados podem ser interpretados como uma característica puramente instrumental. Durante a destilação ocorre uma grande variação na tocha que é compensada automaticamente pelo ajuste fino do ICP (automático). Como a destilação é muito rápida, o que os gráficos mostram na verdade é a tentativa do aparelho de controlar a variação de potência refletida da tocha e mantê-la acesa. Com a diminuição do fluxo de Ar, a destilação torna-se mais lenta e o aparelho tem mais tempo para compensar as variações de potência.

Em função destes testes resolveu-se testar novamente a variação da temperatura do cadinho em função do tempo de aquecimento, desta vez tentando o máximo de aproximação com as condições reais de destilação.

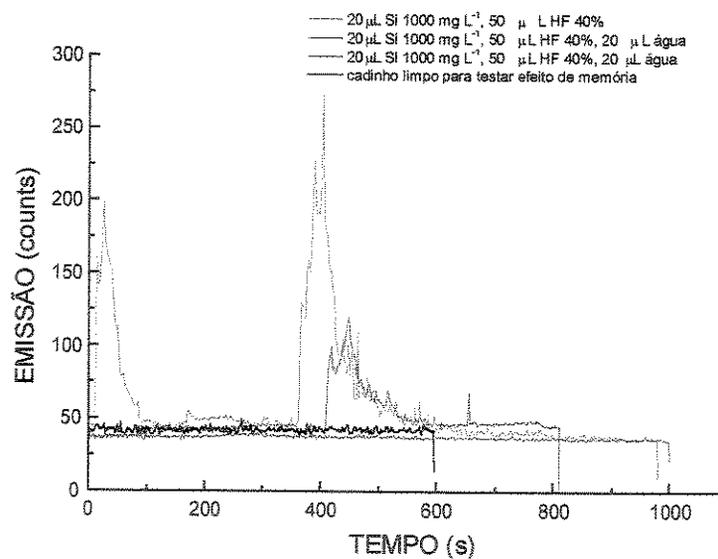


Figura V.1.24 - Testes de destilação de Si.

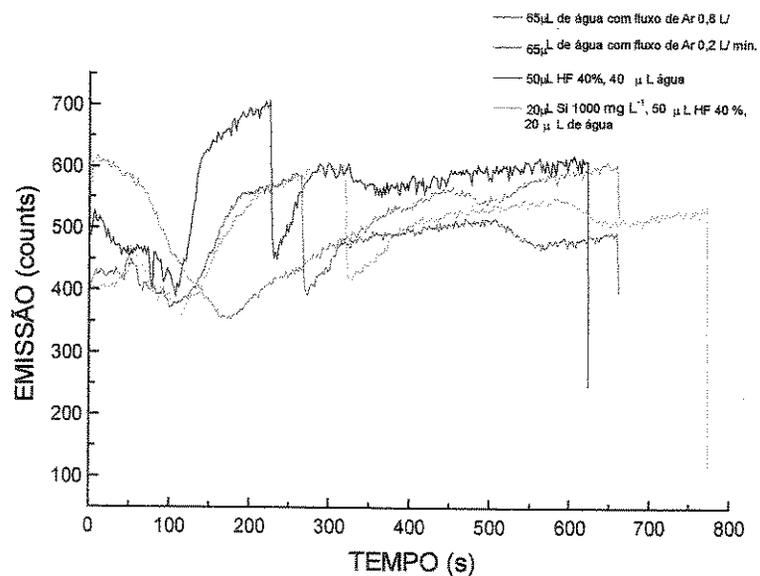


Figura V.1.25 - Testes de destilação de Si com leituras na linha de Ar

O teste foi feito com o sistema montado e um termopar introduzido pelo orifício de saída do forno, encostando na superfície interna inferior do cadinho. Em função deste arranjo, não foi possível fazer o teste com o fluxo de Ar mas como este gás é um mau condutor de calor pode-se esperar um resultado próximo do real. O cadinho continha 70 μL de água e a resistência foi ligada com potência máxima. Os resultados são mostrados no gráfico da figura V.1.26.

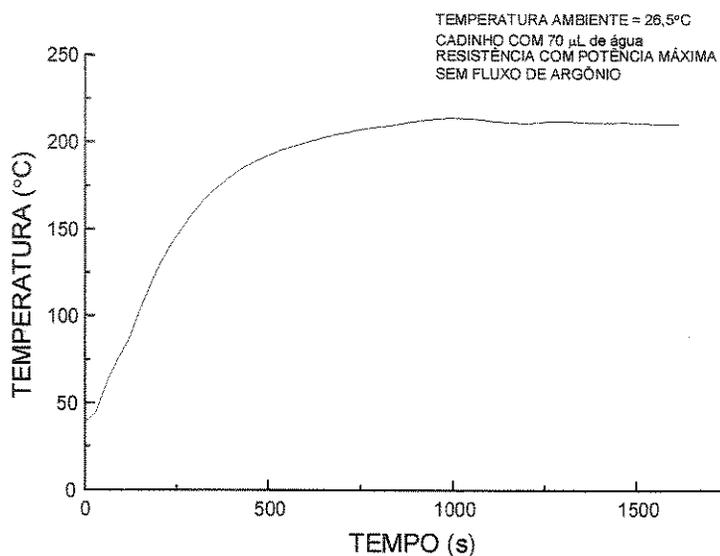


Figura V.1.26 - Teste de aquecimento do cadinho em função do tempo

Apesar de todas as alterações efetuadas no sistema o aquecimento ainda continua relativamente lento, principalmente acima de 160°C. A destilação do Si ocorre, aparentemente, logo após a secagem da solução, ou seja, pouco acima de 100°C, de modo que esta montagem é, provavelmente, suficiente tal como está. Como alternativa, seria possível aumentar a potência da resistência de aquecimento de 30 para 50 W mas isso não foi feito até o final deste trabalho.

Com estas informações fez-se uma nova bateria de testes, aumentando-se a concentração da solução de silício de 1000 para 4679 mg L^{-1} e

diminuindo-se a velocidade de aquecimento nos primeiros 3 minutos (a cada 3 ciclos de 2 s de leitura, a resistência permanece dois ligada e um desligada) e a vazão de Ar (de 0,8 para 0,2 L min⁻¹) a fim de diminuir-se a velocidade de destilação e a quantidade de vapor gerado. A partir destes testes também passou-se a utilizar Ar saturado de vapor d'água, de modo que o ICP estará ajustado corretamente para esta condição. Em relação à solução de Si, existe ainda uma outra modificação que é a ausência de sódio na solução mais concentrada (esta foi preparada dissolvendo-se uma certa massa de quartzo e a de 1000 mg L⁻¹ é preparada a partir de um silicato de sódio – TRITISOL da MERCK). O impacto desta diferença ainda não pode ser avaliado, mas o objetivo principal desta série é a determinação de quando e como o silício é destilado. Os resultados são mostrados na figura V.1.27.

No primeiro teste (linha preta) nota-se que a curva se distancia da linha base logo acima de 100 s e apresenta uma forte emissão entre 400 e 500 s (os valores de emissão são muito maiores do que estavam sendo obtidos até o momento). Fez-se duas replicatas (linhas azul e magenta) mas estas apresentaram problema de apagar a tocha quando o cadinho estava sendo introduzido. Com isto levou-se algum tempo para religá-la e os picos obtidos são muito mais finos e aparecem logo no início do aquecimento. Isto parece indicar a destilação do silício está muito mais ligada à secagem da solução do que propriamente à temperatura do cadinho. Além disso, a própria passagem do gás de arraste, mesmo frio, se encarrega de secar a solução em função do pequeno volume (10 µL). Novamente foi feito um teste de efeito de memória (linha verde) que não apresentou nenhum sinal.

Em seguida dobrou-se a quantidade de Si (e também o volume da solução), aparecendo um pico mais baixo e mais largo (linha vermelha, e desta vez a tocha não apagou).

Os sinais de 10 e 20 µL da solução de Si foram integrados no programa ORIGIN® e o resultado é mostrado na figura V.1.28. As massas de Si são, respectivamente, 46,79 e 93,58 µg . Na Tabela V.1.13 são mostradas as condições experimentais do ICP.

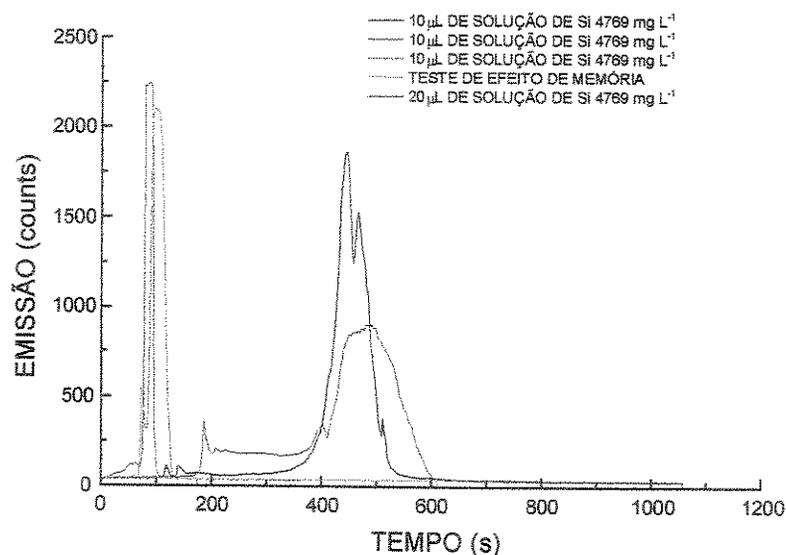


Figura V.1.27 - Testes de destilação de Si com Ar úmido.

Nesta tabela, os parâmetros COOLANT, PLASMA e CARRIER referem-se às pressões de Ar reguladas nos respectivos manômetros do ICP, em psi. Os parâmetros TEMPINT E PMT referem-se, respectivamente, ao tempo de integração e ao valor de PMT escolhidos na tarefa (TASK) para aquele experimento

Tabela V.1.13 - Condições experimentais do ICP e destilador.

Task	Tempint(s)	Coolant(psi)	Plasma(psi)	arrier (psi)	Fluxo (mL min ⁻¹)	PMT
Silício	2	30	26	10	200	10

A integração foi feita utilizando-se a linha base e marcando-se a região a ser integrada manualmente, já que a marcação automática dos picos feita

no programa ORIGIN™ não se mostrou eficiente nestes gráficos mais complexos (com vários picos juntos).

O resultado da integração mostra praticamente o mesmo valor para os dois casos, apesar da grande diferença no formato dos picos. Isto indica que até este momento conseguiu-se obter com certeza o sinal do Si, mas muitos experimentos ainda deveriam ser feitos até que se consiga a repetibilidade e a linearidade necessárias para a utilização como método analítico.

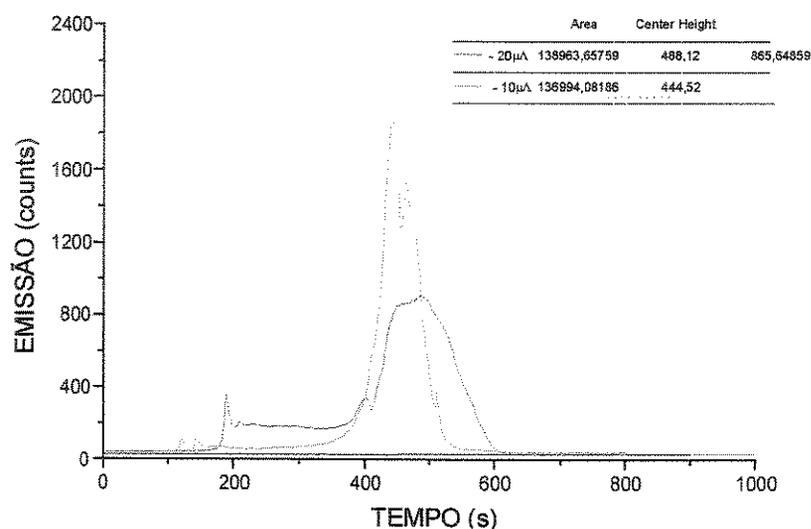


Figura V.1.28 - Integração do sinal de 10 e 20 µL de solução 4679 mg L⁻¹ de Si.

Um outro dado interessante é que normalmente surgem pelo menos dois picos nos gráficos. Isto pode tanto indicar a destilação de duas espécies diferentes como uma irregularidade no fundo do cadinho. Desse modo uma parte do fundo pode secar antes da outra e o fluoreto que estiver nesta parte vai destilar primeiro.

Após um longo tempo de inatividade (por falta de Ar) o destilador foi novamente montado e fez-se inicialmente uma "destilação" com o cadinho limpo

seguido de três destilações de 50 μL de HF 48%. Os resultados são mostrados na figura V.1.29.

A destilação com o cadinho limpo não apresentou sinal de Si até cerca de 320 s. A destilação do HF, entretanto, apresentou picos muito significativos, que diminuem progressivamente com a seqüência de destilações. Isto indica duas coisas importantes: em primeiro lugar que existe uma contaminação significativa de todo o sistema durante o tempo de inatividade. Em segundo lugar que o sistema pode ser limpo satisfatoriamente com destilações seguidas de ácido concentrado.

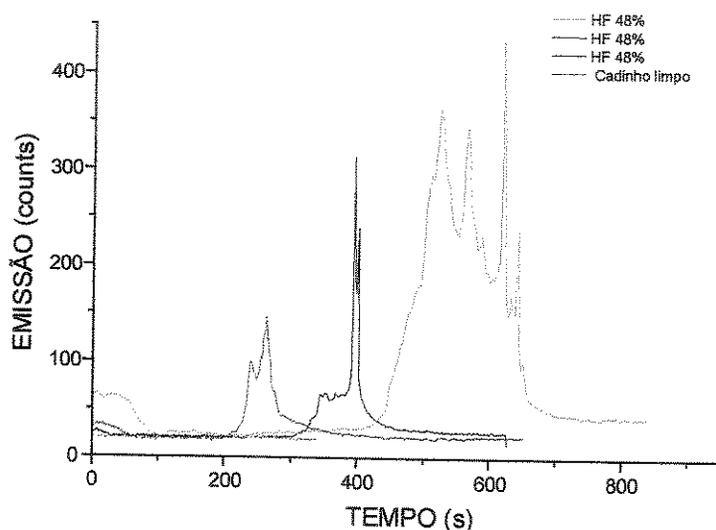


Figura V.1.29 – Sinal analítico para a destilação com o cadinho limpo e na presença 50 μL de HF 48%.

Em seguida fez-se uma série de experimentos para estudar as melhores condições para a destilação de fluoreto de silício. Nos primeiros testes, variou-se o volume da solução estoque de Si e a voltagem da fotomultiplicadora (PMT) pois em alguns casos o sinal ultrapassava o limite do A/D. Na figura V.1.30 é mostrado o resultado da destilação de 5 μL de solução 4679 mg L^{-1} de Si mais 45 μL de HF 48% em três valores de PMT. Na figura V.1.31 é mostrado a

destilação de 10 μL de solução 4679 mg L^{-1} de Si mais 40 μL de HF 48% nos mesmos valores de PMT. As condições experimentais são mostradas na Tabela V.1.14.

Na etapa seguinte fixou-se o valor de PMT em 6 e destilamos 5, 10 e 50 μL da solução estoque de Si. Nos casos de 5 e 10 μL o volume foi completado para 50 μL com a quantidade apropriada de HF 48%. Após o experimento destilamos 100 μL de HF 48% para limpeza do sistema e verificação do efeito de memória. O resultado é mostrado na figura V.1.32.

Tabela V.1.14 - Condições experimentais para testes de PMT.

TASK	TEMPINT	COOLANT	PLASMA	CARRIER	FLUXO
Silício	2	40	31	10	200

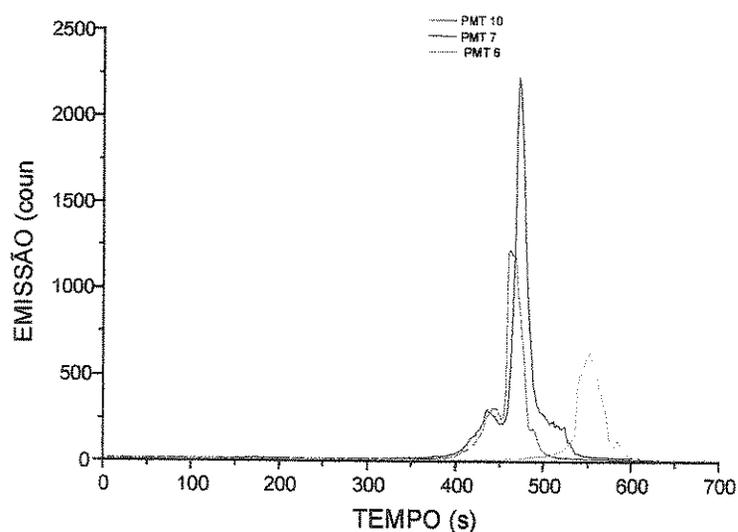


Figura V.1.30 - Destilação de 5 μL de solução 4679 mg L^{-1} de Si. Intensidade do sinal em função da variação de PMT.

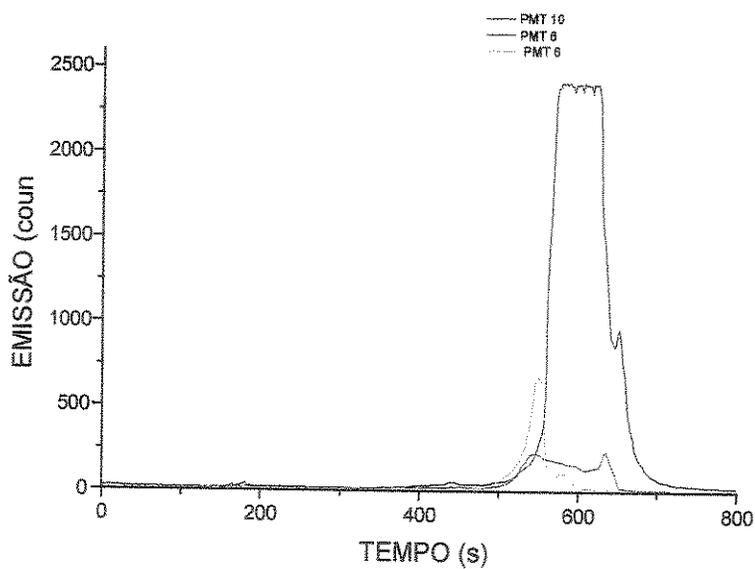


Figura V.1.31 - Destilação de 10 µL de solução 4679 mg L⁻¹ de Si. Intensidade do sinal em função da variação de PMT.

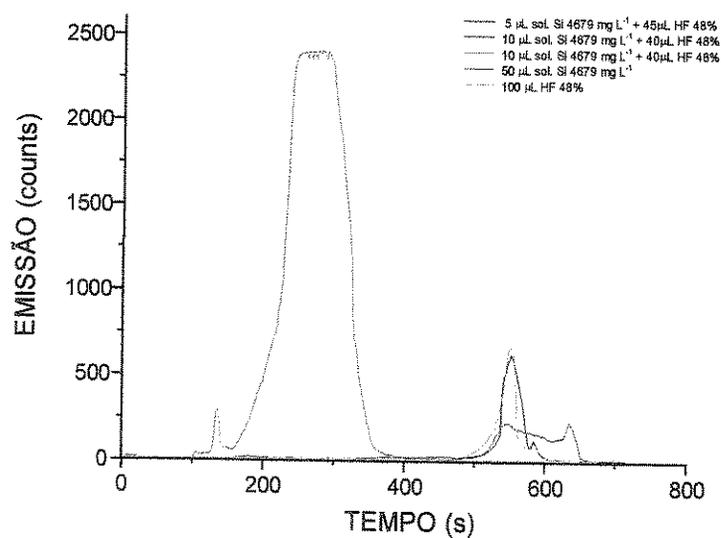


Figura V.1.32 - Destilação de Si. Intensidade do sinal em função da variação do volume da solução padrão.

Nestas condições experimentais a tocha manteve-se acesa sem problemas, mas não houve nem repetibilidade entre duas destilações iguais e seguidas (10 μL de solução, linhas vermelha e verde) e nem uma relação direta entre sinal e massa de Si (linhas preta - 5 μL - e vermelha ou verde - 10 μL). A destilação de 50 μL de solução padrão novamente estourou a escala (por volta de 2450 counts para o PMT e tempo de integração empregados). O dado mais significativo desta série é que a destilação de 50 μL de HF, feita logo após a de 50 μL de Si não apresentou pico, o que comprova que todo o Si presente está realmente sendo destilado.

Em seguida fez-se uma série de testes para tentar obter uma curva analítica. Para isso variou-se a pressão do Ar nas três linhas, tensão na fotomultiplicadora (PMT) e, principalmente, volume de solução e velocidade de aquecimento. Com estes testes ficou claro que a formação de uma grande quantidade de vapor (seja em função do volume da solução ou velocidade de aquecimento) cria sérios problemas para a manutenção da tocha. Na figura V.1.33 mostramos os resultados da destilação de 5, 10 e 15 μL da solução estoque de 4679 mg L^{-1} de Si, tomando o cuidado de completar o volume para 50 μL com HF 48% em cada caso. Em função de modificações no processo de leitura do A/D, o PMT foi reduzido para 2 de modo que a solução mais concentrada não saturasse a leitura. O resultado da integração dos picos obtidos foi graficado contra o volume da solução, sendo mostrado na figura V.1.34. O coeficiente de correlação desta curva é 0,9878, ($n = 4$).

Nas mesmas condições experimentais empreendeu-se uma destilação de Si a partir de uma amostra de Nb metálico em pó (80-200 mesh, padrão CERAC). Tratou-se 22 mg do metal com 150 μL de uma mistura 1:1 de HF:HNO₃ conc. e destilou-se a solução resultante. No primeiro teste a tocha se extinguiu.

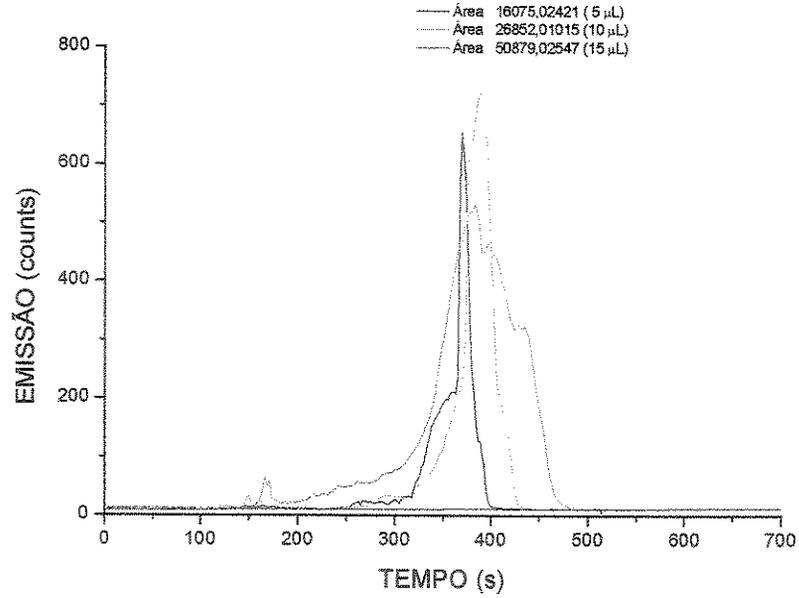


Figura V.1.33 - Destilação de Si. Integração do sinal de intensidade de emissão em função do volume da solução padrão.

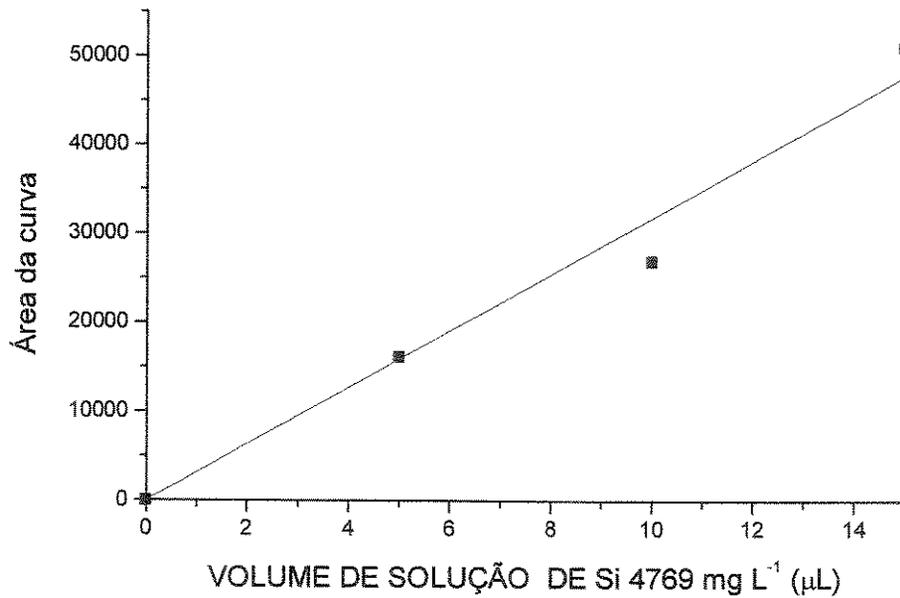


Figura V.1.34 - Destilação de Si. Curva analítica obtida a partir dos dados de integração das curva apresentadas na figura V.1.33.

As condições de destilação foram alteradas e os novos valores são mostrados na Tabela V.1.15. Com estas condições obteve-se os resultados mostrados na figura V.1.35.

Tabela V.1.15 - Condições experimentais.

TASK	TEMPINT (s)	PMT	AQMENTO
Silício	2	2	450-2/4
COOLANT(psi)	PLASMA(psi)	CARRIER(psi)	FLUXO(mL min ⁻¹)
40	31	10	200

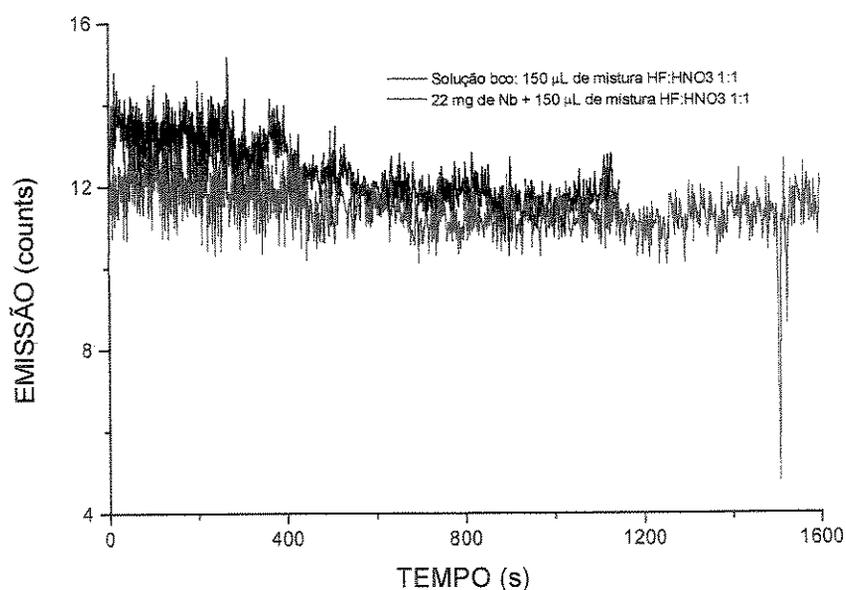


Figura V.1.35 - Destilação de Si a partir de Nb°.

A partir destes resultados tentou-se novas destilações, inclusive dopando-se algumas amostras com solução padrão de Si, mas em todas as tentativas a tocha se extinguiu.

Pelos resultados obtidos até o momento fica claro que o volume de solução a ser destilada tem uma enorme influência sobre a posição, altura e área

das curvas, além da capacidade do ICP de manter a tocha acesa. Nas várias experiências anteriores procurou-se manter o volume final de solução em 50 μL . Nas tentativas de abertura de amostras metálicas, necessitou-se de cerca de 150 μL da mistura de ácidos 1:1, e a tocha foi extinta em diversas oportunidades.

Em seguida fez-se um teste para acompanhar a estabilidade da tocha em função do aumento do volume da solução. Neste experimento a taxa de aquecimento foi reduzida e destilou-se 100 e 200 μL de HF 48 %, acompanhando-se a destilação na linha de emissão do Ar. As condições experimentais são mostradas na tabela V.1.16 e os resultados obtidos na figura V.1.36.

Tabela V.1.16 - Condições experimentais para os testes de destilação de HF.

TASK	TEMPINT (s)	PMT	AQUMENTO
Argônio	2	2	500-2/6
COOLANT(psi)	PLASMA(psi)	CARRIER(psi)	FLUXO(mL min^{-1})
40	31	10*	200

Os resultados mostram comportamento coerente da tocha com volume de 100 μL , mas não permanece acesa com 200 μL de solução, mesmo com a redução na velocidade de aquecimento.

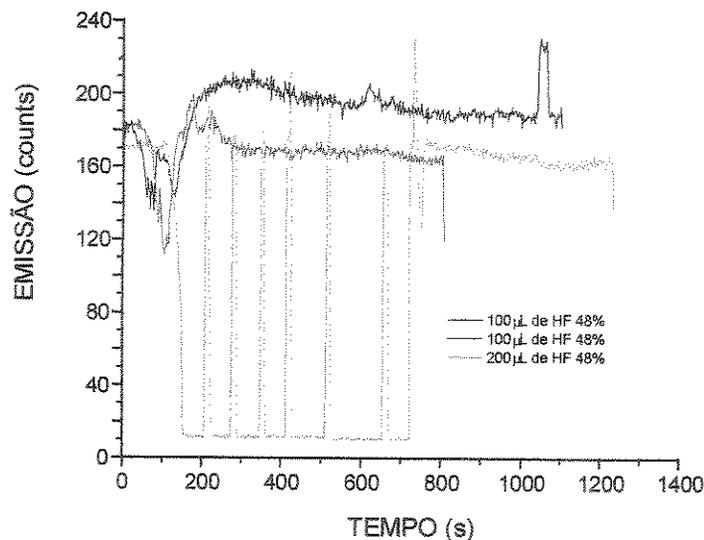


Figura V.1.36 - Comportamento da tocha do ICP em função do volume de HF 48% destilado.

Nos testes seguintes utilizou-se somente a solução padrão de Si (4679 mg L⁻¹), que já está em meio fluorídrico. A idéia é verificar se a estabilidade da tocha aumenta e se os resultados apresentam uma relação área/massa mais linear. As condições experimentais de uma curva analítica feita nestas condições são mostradas na tabela V.1.17 e os resultados nas figuras V.1.37 e V.1.38.

Tabela V.1.17 - Condições experimentais para os testes com solução padrão de Si.

TASK	TEMPINT (s)	PMT	AQMENTO
Silício	2	2	500-2/6
COOLANT(psi)	PLASMA(psi)	CARRIER(psi)	FLUXO(mL min ⁻¹)
40	31	10*	200

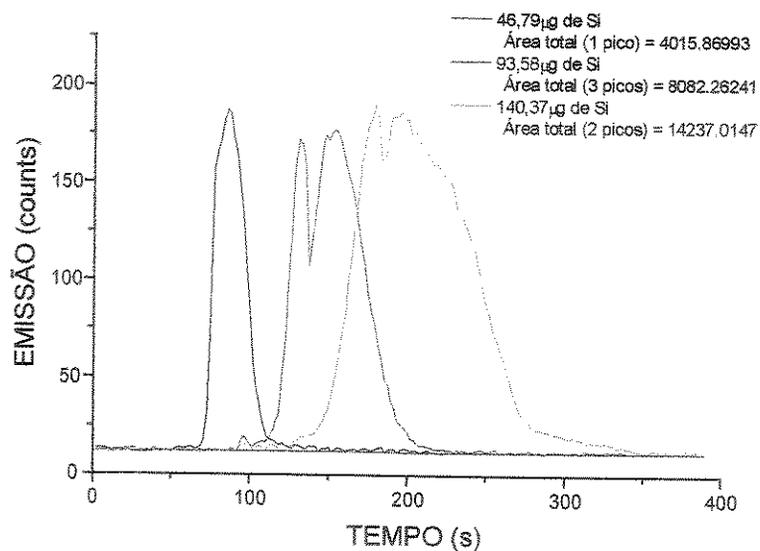


Figura V.1.37 - Destilação de solução de Si (4679 mg L^{-1}).

Os resultados mostram que a altura dos picos praticamente não varia em função da massa de Si mas o tempo de destilação aumenta, alargando-os. Isso dá uma indicação clara que a relação entre massa de Si e área da curva é mais importante do que a relação massa/altura. A posição do pico em relação ao tempo de destilação, por outro lado, depende do volume da solução e do programa de aquecimento que determina a velocidade da destilação.

Tentou-se novamente construir uma curva analítica com a mesma solução, aumentando o número de pontos, variando a massa de 46,79 a 327,53 µg de Si. O resultado, mostrado na figura V.1.39, indica que mesmo o cálculo da área do pico não apresenta uma relação linear com a massa.

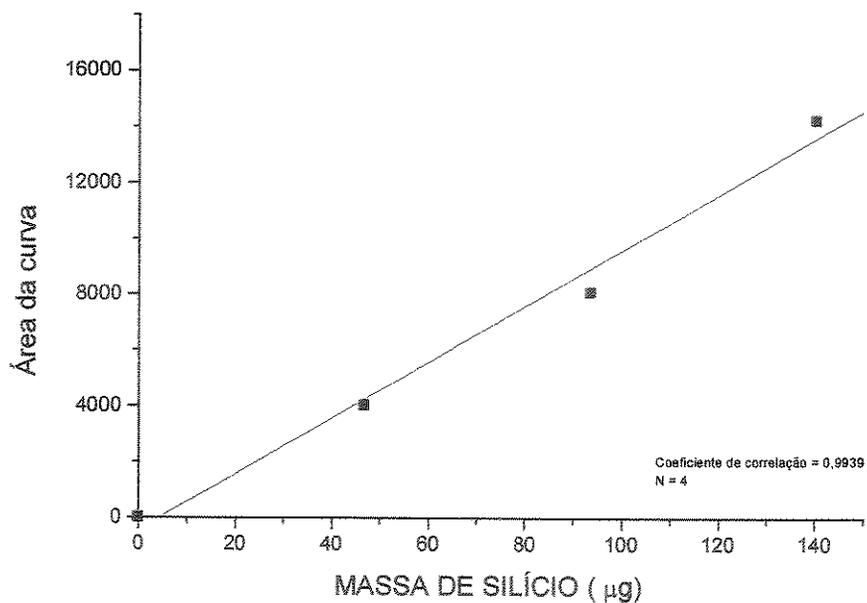


Figura V.1.38 - Destilação de Si. Curva analítica obtida a partir dos dados de integração das curva apresentadas na figura V.1.37.

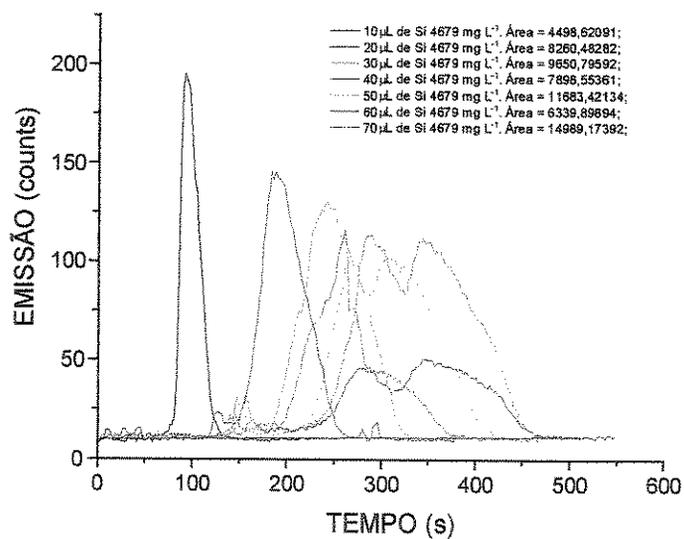


Figura V.1.39 - Curva analítica de Si a partir de solução padrão 4679 mg L⁻¹.

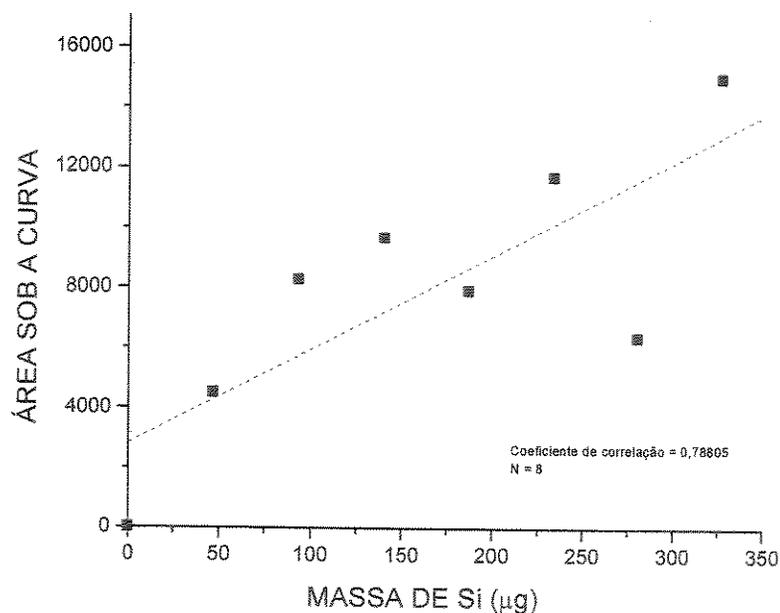


Figura V.1.40 - Curva analítica obtida a partir dos resultados mostrados na figura V.1.39.

Logo em seguida a esta série de medidas, repetiu-se o primeiro ponto da curva várias vezes para verificar a repetibilidade da medida e o efeito de memória do sistema. O resultado é mostrado na figura V.1.41. Nas três primeiras destilações ocorre variação na altura e posição dos picos, mas o cálculo da área mostra uma repetibilidade razoável. Na quarta tentativa, porém, a área calculada difere significativamente das demais.

Além desta falta de repetibilidade nas medidas, a intensidade de emissão também estava muito baixa nas condições experimentais selecionadas. Nestas tentativas iniciais de se obter uma curva analítica, o primeiro ponto já tem quase 50 µg de Si quando o objetivo era trabalhar abaixo de 5 µg para poder aplicar a metodologia às determinações de Si em metais refratários. Em função disso, iniciou-se uma série de testes para se obter o sinal a partir de solução estoque de 1000 mg L⁻¹ (Tritisol, MERCK) e a partir de nióbio metálico (padrão CERAC, em pó de 100 a 400 mesh).

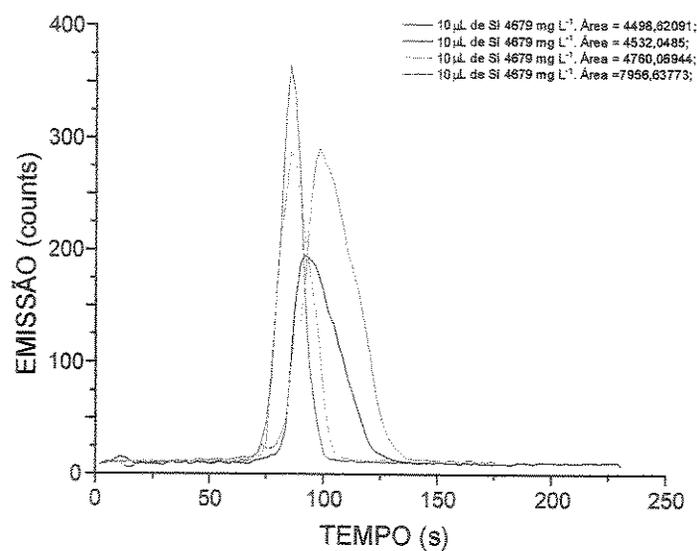


Figura V.1.41 - Teste de efeito de memória nas destilações.

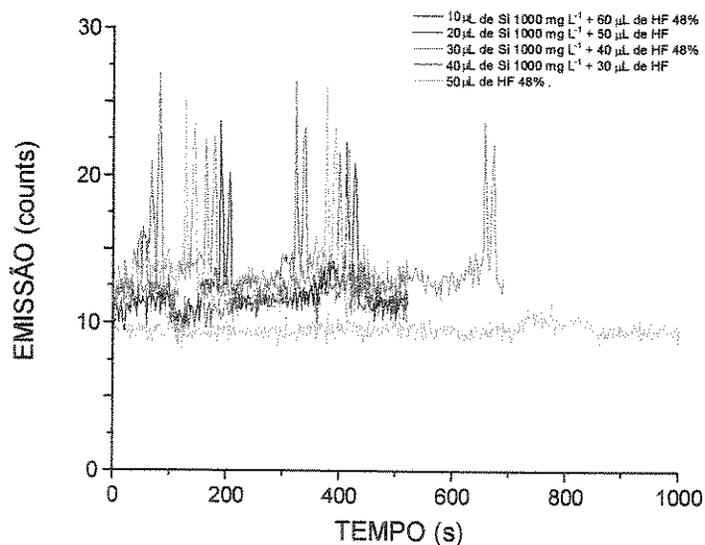


Figura V.1.42 - Sinal de emissão em função da massa de Si em solução

Na figura V.1.42 é mostrada a primeira tentativa de se obter uma curva analítica a partir da solução de 1000 mg L⁻¹ de Si. Apesar do sinal do Si ser

claramente visível, a sua intensidade é muito baixa de modo que não foi possível obter-se uma definição dos picos e, conseqüentemente, a integração do sinal. Uma nova etapa de otimização foi realizada e chegou-se ao resultado mostrado na figura V.1.43.

Nesta etapa, além de se modificar as condições da destilação e do ICP, começou-se os testes adicionando ácido sulfúrico concentrado ao sistema, uma vez que nos métodos espectrofotométricos de determinação de fluoretos de silício a destilação completa só ocorre com a adição de um ácido forte concentrado. Alguns resultados, como os mostrados na figura V.1.43, parecem evidenciar que a quantidade de ácido sulfúrico adicionado ao sistema tem bastante influência na intensidade do sinal obtido. Logicamente, as próximas etapas do trabalho deveriam visar a otimização das quantidades relativas dos ácidos para finalmente se chegar ao nível de sensibilidade suficiente para obter-se o sinal a partir do nióbio metálico, o que não havia sido conseguido até esta etapa (vide linha azul clara na figura V.1.43).

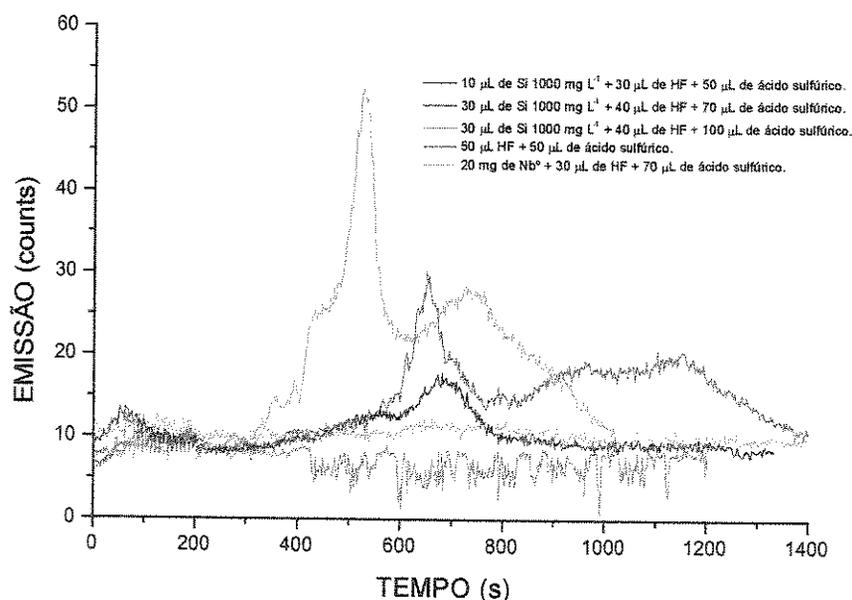


Figura V.1.43 - Destilação de fluoretos de silício a partir de soluções contendo ácido sulfúrico e a partir de nióbio metálico (Padrão CERAC, 100–400 MESH).

Entretanto dois problemas impediram de levar adiante esta etapa de otimização: devido à alta temperatura de ebulição do ácido sulfúrico, começou a haver condensação no tubo de teflon entre o final da resistência de aquecimento e a tocha. Com isso, após umas poucas destilações, começa a haver reabsorção do fluoreto nestas gotas, obrigando à desmontagem do sistema para limpeza e secagem. Mesmo diminuindo ao máximo o espaço entre o final da resistência e a base da tocha (chegou-se a cortar cerca de 2 cm da base da tocha para isso), a condensação não pode ser evitada. Além disso, o problema de se manter a tocha acesa durante a troca de cadinhos e o início da destilação agravou-se, principalmente em função do aumento do volume de solução a ser destilada.

Em função destes resultados, testou-se a destilação a partir de outras misturas ácidas. O foco principal dos testes foi a substituição do ácido sulfúrico por misturas capazes de solubilizar metais refratários (especialmente Nióbio) e que influenciassem positivamente na destilação do fluoreto. A partir de dados da literatura⁽²²⁾ e da experiência adquirida no nosso laboratório, chegou-se à mistura HF-HNO₃-HClO₄. Após vários testes, obteve-se resultados como os mostrados na figura V.1.44, onde fica evidente a falta de repetibilidade nas medidas, apesar dos sinais de emissão serem bem maiores do que os obtidos até agora. Além disso, os problemas com a instabilidade da tocha e com a condensação de solução no tubo continuaram, apesar de ocorrerem com uma intensidade muito menor do que anteriormente. Uma outra observação a ser feita é que durante a destilação ocorria uma grande variação na potência refletida da tocha, indicando que a unidade de ajuste automática deveria estar tentando compensar a variação constantemente, o que sem dúvida diminui a repetibilidade das leituras.

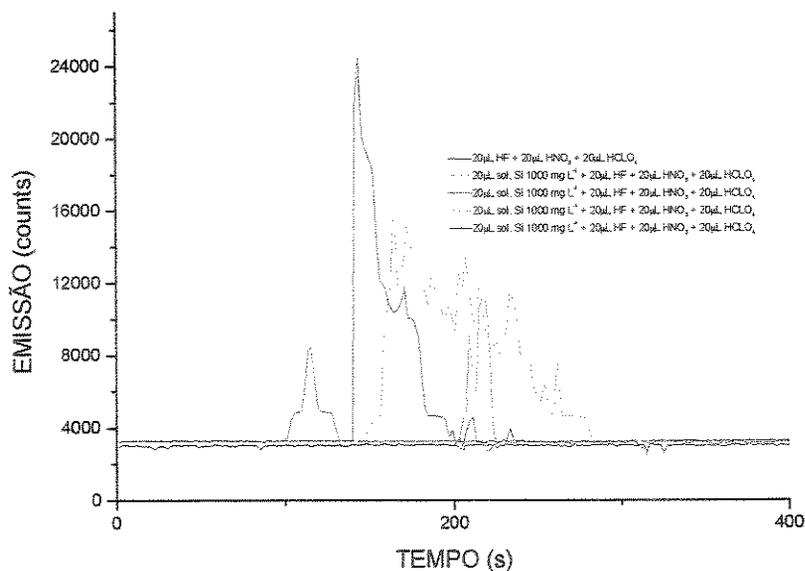


Figura V.1.44 - Destilação a partir de soluções de misturas de ácidos. Teste de repetibilidade.

Estes resultados mostraram que seria muito difícil continuar os estudos neste equipamento, pois mesmo depois de todas as tentativas de ajuste, a baixa potência da tocha (650 W) impede que se obtenha resultados confiáveis sequer para começar os estudos dos parâmetros ligados diretamente à destilação. Como alternativa, transferiu-se o equipamento para o laboratório de emissão e absorção atômica da UNICAMP e começou-se uma nova fase do trabalho que visava o seu acoplamento a um equipamento mais moderno e potente, especificamente a um espectrômetro da Perkin Elmer, modelo OPTIMA 3000 DV, que trabalha com tocha axial com até 1500 W (portanto com maior sensibilidade e estabilidade), além de permitir determinações simultâneas, o que poderia ser extremamente útil para determinações multielementares com sinais transientes.

No próximo item serão discutidos os detalhes desta transferência, que envolveu algumas mudanças no equipamento e na metodologia de aquisição e tratamento de dados.

V.1.12 – Acoplamento do sistema de destilação a um novo ICP OES.

Nesta fase foi utilizado o equipamento da UNICAMP (Perkin Elmer Optima 3000 DV), que trabalha com potência de até 1500 Watts e deveria ser capaz de sustentar o plasma, mesmo com as variações no fluxo de Ar provocadas pelo destilador.

A adaptação consistiu na confecção de um novo tubo de teflon aquecido de cerca de 90 cm e de uma luva (também de teflon) para ligar a saída do destilador na base da tocha. O aquecimento do tubo foi feito enrolando-se um fio resistivo de NiCr. Em função da temperatura necessária (até cerca de 200 °C) e da resistividade do fio disponível, a ligação teve que ser feita em 24 V (através de um transformador externo de 110 para 24 V, independente da fonte da interface). Desse modo, todo o sistema de nebulização foi retirado do equipamento, assim como foi feito com o ICP 3410 do DEMAR (Lorena).

A adaptação do destilador ao novo ICP foi, portanto, bastante simples mas o seu controle e a aquisição e tratamento de dados exigiu uma mudança radical em relação à estratégia adotada até então. Para continuar com o controle total sobre o ICP, seria necessário obter o protocolo de comunicação entre o espectrômetro e o computador e adaptar as rotinas de controle de hardware e aquisição de dados, já que o novo aparelho é simultâneo e se comunica através de uma interface paralela e não serial como o outro. Como no caso do ICP ARL 3410, a obtenção do protocolo de comunicações é a parte realmente complicada do problema. Por outro lado, o software do ICP (WinLab) trabalha sobre um sistema operacional multitarefa (Windows 95), de modo que se poderia fazer ao menos os primeiros testes rodando dois programas simultaneamente, sendo um para controlar o posicionamento da bandeja de amostras, do pistão e da taxa de aquecimento do destilador desenvolvido, e o outro para controlar o ICP e fazer a aquisição de dados (WinLab). Na figura V.1.45 é mostrada uma foto do equipamento montado e acoplado ao ICP Optima e na figura V.1.46, a tela do computador rodando os dois programas simultaneamente.

Restava ainda o problema do tratamento dos dados, já que o WinLab foi concebido para o tratamento de resultados obtidos a partir de sinais de emissão constantes e, como já foi explicado, o nosso sinal é transiente. Em função disso, foi necessário descobrir como o WinLab armazena os resultados, selecionar e extrair parte do arquivo correspondente e proceder ao tratamento adequado para se obter a informação de interesse. Isso foi feito a partir de algumas informações obtidas do manual do aparelho e empiricamente, segundo o procedimento descrito a seguir.

Os programas que compõem o WinLab usam a tecnologia de banco de dados relacional para organizar as informações em um formato estruturado. Estas informações incluem parâmetros necessários para fazer a análise, dados coletados durante a análise e parâmetros usados pelos programas utilitários associados ao WinLab (programas de arquivamento e recuperação de resultados e geração de relatórios, entre outros). Os dados gerados antes, durante e após as análises são guardados em bibliotecas, compostas de índices e tabelas relacionadas.

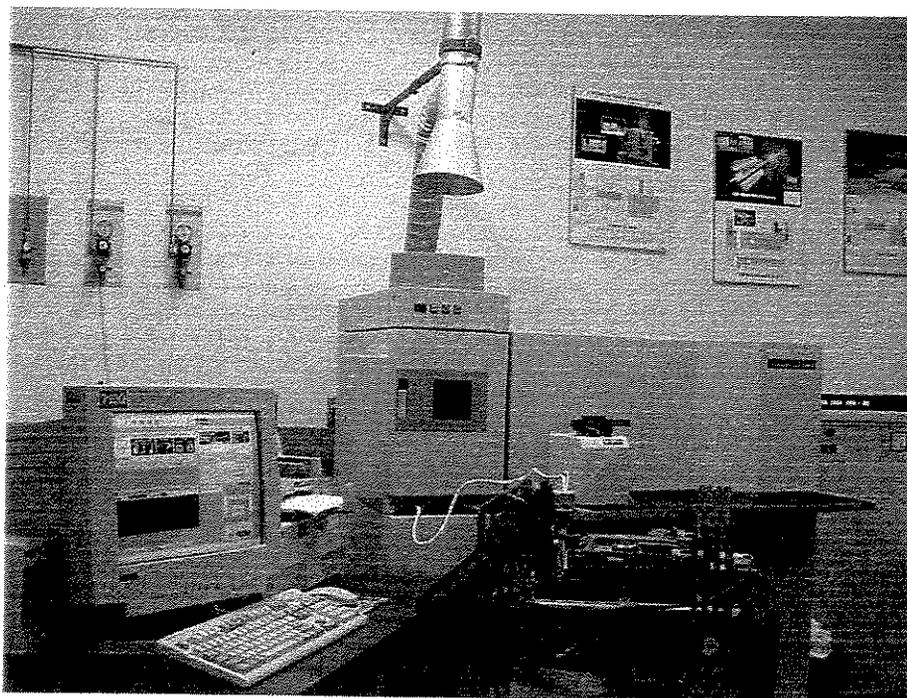


Figura V.1.45 - Acoplamento do destilador ao ICP OES Optima.

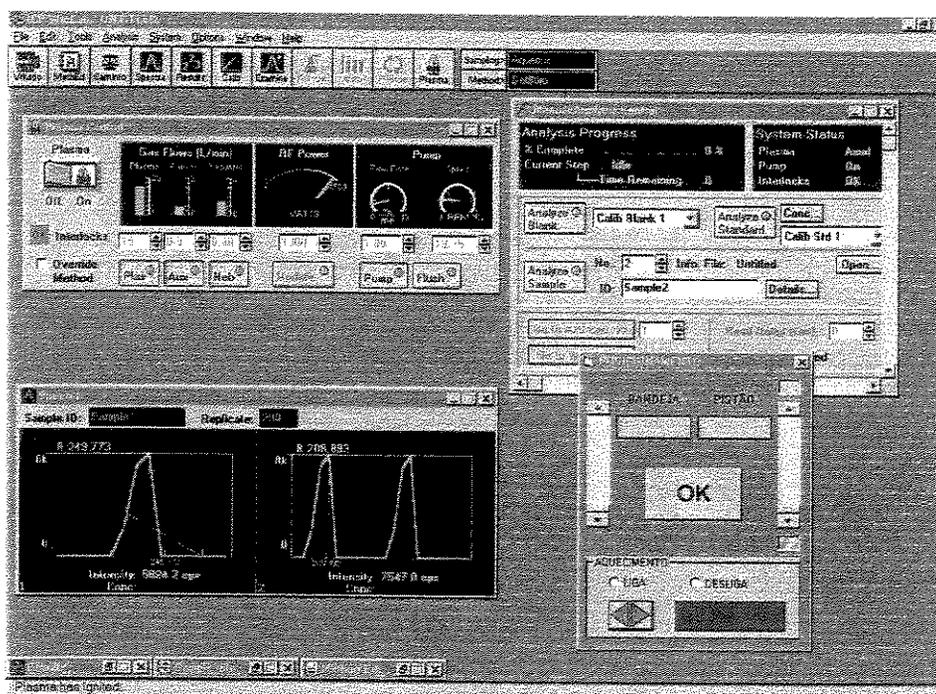


Figura V.1.46 - Utilização simultânea dos programas WinLab (controle do ICP) e de controle do destilador.

Cada biblioteca é formada por um ou mais arquivos que são alocados em uma estrutura de nomes e localização precisas no disco rígido do computador. Esta estrutura possui um formato compatível com o programa de banco de dados Paradox 4 e pode, teoricamente, ser lida por este ou outros programas de gerenciamento de banco de dados. O programa cria uma estrutura de diretório deste tipo para cada usuário cadastrado no sistema.

Em termos práticos, quando um novo usuário se cadastra no sistema o programa automaticamente cria oito novos subdiretórios, contendo cerca de 180 arquivos com nomes dados pelo programa, e começa a guardar tudo que este novo usuário faz utilizando o ICP lá dentro, em algum lugar. A parte empírica do processo consistiu em descobrir onde e como exatamente as informações de interesse seriam guardadas, e como extrair somente estas informações do conjunto de dados. Para isso, criou-se um novo usuário e executou-se algumas tarefas básicas, como criação de um novo método (com definição de elementos e respectivos comprimentos de onda, filtros e tempos de integração, entre outros), vários ajustes no equipamento (como vazão de gases e potência da tocha),

definição e leitura de curvas de calibração e de amostras. Para cada passo, verificou-se as mudanças ocorridas e relacionou-se os arquivos utilizados com as operações realizadas. No final descobriu-se que o sistema funciona em grande aproximação assim: no diretório Methods, o programa grava o arquivo MMETHODS.DB que relaciona o nome utilizado no método com um índice (daqui para frente chamado de ID para facilitar), que será utilizado em todos os outros arquivos de dados para indexação dos resultados. Além disso ele grava vários parâmetros do ICP, como calibração, opções de tratamento de dados e controle do amostrador automático, se disponível.

O arquivo MI_ANALYT.DB contém os parâmetros de análise relacionados pelo índice ID, como elementos, comprimentos de onda, posição onde são lidos os valores de emissão de fundo (BG1 e BG2), potência da tocha, fluxos dos gases, etc.

No diretório resultados, é gravado o arquivo SAMPINFO.DB que relaciona o ID com um segundo índice (ID2), que varia de 1 até n e representa as n soluções que passaram pelo aparelho (branco, curva analítica e amostras) utilizando-se aquele método. Se uma solução é utilizada mais de uma vez, recebe ID2 diferente a cada vez. Se o método tem mais de um elemento para ser determinado, o programa trata cada um deles como se fosse uma nova solução (mesmo sendo um aparelho simultâneo) e atribui um novo índice (ID2) para cada um. Além disso, guarda uma série de outras informações, como um número para cada ID2 identificando o tipo de solução (101 para o branco, 1 até m para os m pontos da curva analítica e 0 para as amostras).

No arquivo MEAN.DB (diretório results) ele guarda os resultados das análises (curva, branco e amostras) identificados por ID e ID2, contendo a leitura, desvios, etc.

No arquivo MI_SPMTH.DB (diretório results) ele guarda vários parâmetros da análise, como fluxos, potência, tempo de integração, etc. É muito parecido com o arquivo MI_ANALYT.DB do diretório Methods

Os valores de emissão de cada leitura, entre muitas outras informações, são armazenados no arquivo REPL.DB, no diretório Results. Este

arquivo consiste de uma tabela com 40 colunas e um número de linhas igual ao número de leituras feitas, ou seja, o arquivo cresce continuamente cada vez que se faz qualquer leitura no ICP, independentemente do método utilizado mas sempre relacionado a um determinado usuário. Por exemplo: se foi feita a determinação de uma amostra, em três linhas diferentes e com 100 réplicas, o banco de dados vai crescer 300 linhas. No presente caso isso se tornou um problema pois, com este software (WinLab), a única maneira de se conseguir ler o sinal transiente é fazendo um grande número de réplicas (de 100 a 300) com o menor intervalo de tempo possível entre elas. Em certos experimentos, chegou-se a ler linhas de Ar, B e Si com 300 réplicas cada uma, ou seja, o banco de dados aumentou 900 linhas para uma única destilação de cinco minutos (com uma leitura por segundo). Dessa forma, em poucos dias o arquivo chegou a 40 Mb, tornando o processo de leitura e gravação bastante lento e com sério risco de perdas de dados. Mesmo em operação normal, o manual do aparelho recomenda fortemente que seja feita regularmente uma cópia dos resultados e que estes sejam apagados do banco de dados para diminuir o seu tamanho e evitar má operação. No nosso caso, em certas fases do trabalho, isso foi feito diariamente.

Dentre todos os arquivos pesquisados, o REPL.DB se mostrou o ideal para os propósitos deste trabalho pois além da leitura líquida de emissão (descontando o sinal de fundo) ele armazena a hora exata da leitura, o que possibilita a construção dos gráficos de emissão por tempo. O problema agora era somente descobrir uma maneira de extrair os resultados de uma determinada destilação (de 100 a 300 valores de emissão e tempo) de uma tabela de 40 colunas por até cerca de 40.000 linhas (1.600.000 valores), que é mais ou menos o tamanho que o arquivo atingia antes de ser apagado. Inicialmente tentou-se desenvolver uma rotina no nosso programa de tratamento de dados que lesse diretamente o arquivo, mas não se conseguiu fazer com que funcionasse (ao final do trabalho, descobriu-se que faltava um filtro na nossa versão do Visual Basic). A alternativa encontrada foi utilizar o programa Paradox (versão 4.5), abrir o arquivo REPL.DB e exportá-lo como um arquivo ASCII. Este tipo de arquivo pode ser lido sem problemas pelo programa desenvolvido, de modo que se pode desenvolver

rotinas adequadas para pesquisar os resultados, selecioná-los, extraí-los e apresentá-los.

Para tratar estes dados desenvolveu-se uma rotina que seleciona o resultado escolhido e mostra o gráfico na tela. Esta rotina inicialmente pede ao operador a data da determinação, depois o número da amostra, pesquisa e coleta os dados e mostra o valor da emissão (já descontado o sinal de fundo) em função do tempo de destilação (em segundos, calculado a partir da hora de leitura de cada réplica). Além disso, o programa permite selecionar uma parte do gráfico e integrar a área sob a curva nesta região, localizar e medir a altura do pico de emissão e arquivar ou imprimir os resultados, como mostra a figura V.1.47. Após a extração do banco de dados, os resultados relativos a cada amostra podem ser armazenados individualmente em arquivos tipo ASCII.

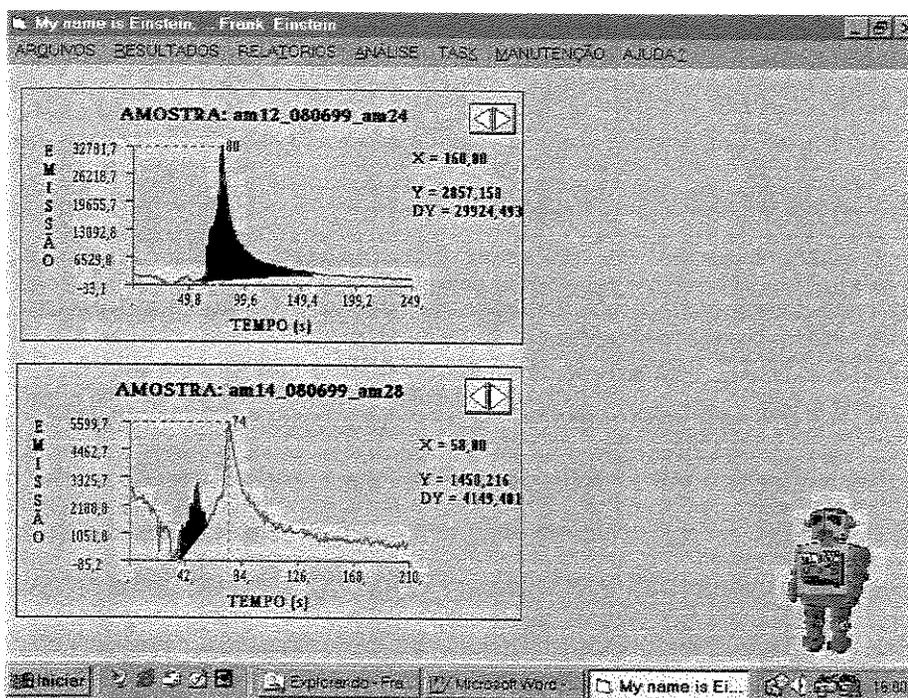


Figura V.1.47 - Tratamento de dados, mostrando os cálculos de área e altura de picos.

Resolvido novamente o problema de aquisição de dados, começamos a fazer novos testes de destilação para ajustar os parâmetros tanto da destilação como do ICP. Começamos os testes com água deionizada e a tocha

permaneceu estável destilando-se até 300 μL e durante a troca dos cadinhos. Também não ocorreu condensação no tubo aquecido, entre o forno e a tocha.

Após uma série de ajustes nos parâmetros da destilação e do ICP, obtivemos sinais de emissão de Si bastante altos, como pode ser observado na figura V.1.48. O problema é que o sinal é muito alto também para o branco, o que poderia causar problemas na determinação de baixos teores do elemento. Para verificar o comportamento do sinal na presença de uma matriz complexa, fizemos uma destilação de 100 μL uma solução de 10000 mg L^{-1} de Nióbio metálico (padrão CERAC). O resultado, mostrado na figura V.1.49, indica que o sinal do Si presente no padrão de Nb (contendo pelo menos 5 μg de Si) não poderia ser distinguido do sinal do branco obtido nas mesmas condições. Com isso passamos a pesquisar as causas do alto valor do branco, levantando inicialmente três possibilidades: o uso de reagentes contaminados, uma contaminação na tocha do ICP ou ainda um ataque do HF sobre a tocha.

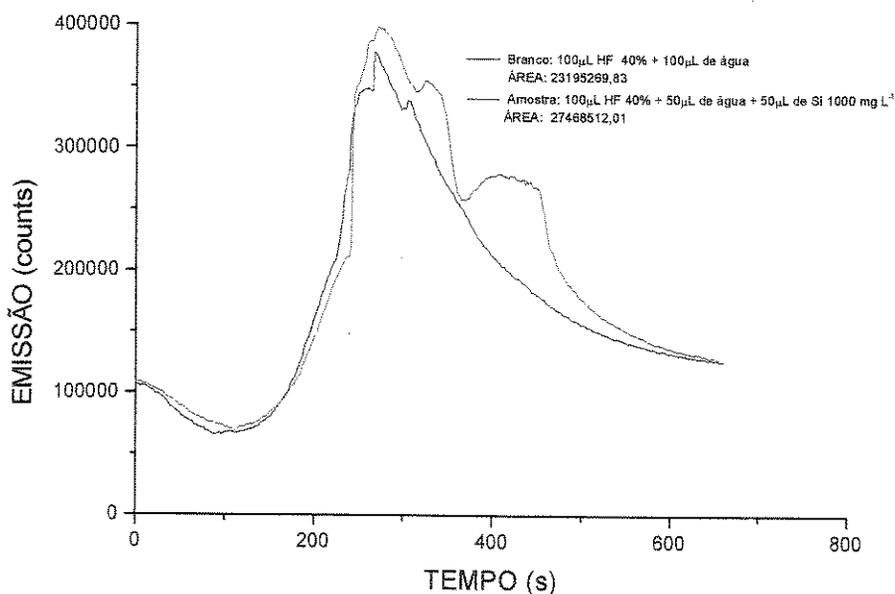


Figura V.1.48 - Sinal de emissão de Si obtido a partir de destilação de fluoreto de silício.

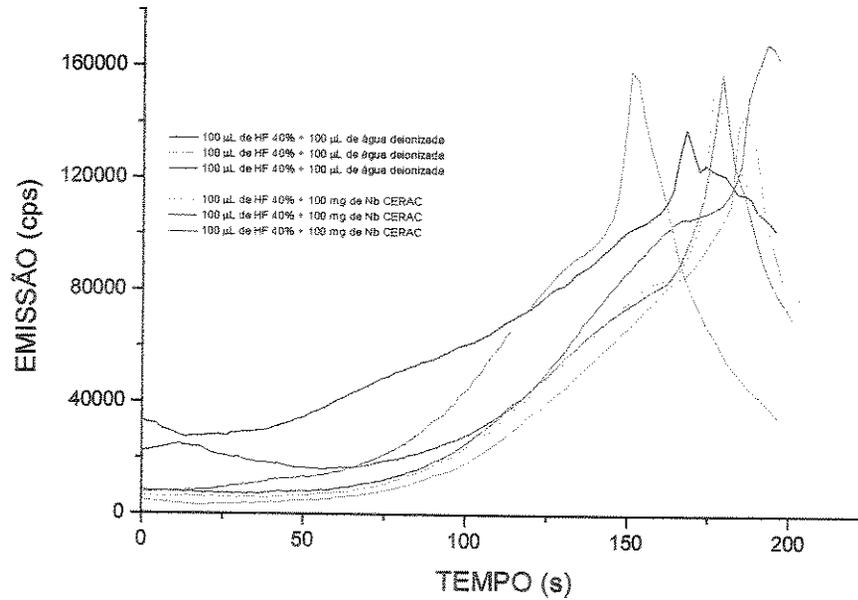


Figura V.1.49 - Sinal de emissão de Si obtido a partir de destilação de solução padrão de nióbio.

Segundo o manual do aparelho, o sistema de nebulização é resistente à ação de qualquer ácido mineral até a concentração de 20 % v/v, e a tocha é resistente a qualquer concentração de ácido. Embora essa informação seja válida especificamente para soluções aquosas, a maior concentração de HF destilado foi de 20% (não se utilizou o sistema de nebulização durante as destilações). Além disso, inspeções periódicas na tocha não revelaram sinais de ataque à parte de quartzo, de modo que podemos descartar o ataque à tocha como fonte da contaminação do Si.

Os reagentes (e a água do laboratório) foram testados e nenhum deles apresentou contaminação de Si suficientemente alta para justificar a intensidade do sinal obtido nas destilações.

Observando os resultados mostrados nas figuras V.1.48 e V.1.49, chamou a atenção o fato de existir uma grande diferença entre eles na intensidade de emissão. Como entre os dois experimentos foram realizadas uma série de destilações do branco (200 µL de HF 20%) para ajustes do equipamento, suspeitou-se que a tocha poderia estar contaminada com Si. No início de cada dia,

o ICP era ligado com o sistema de nebulização montado e era passada uma solução de HNO_3 a 1% durante cerca de 5 minutos para limpeza do sistema. Após esse procedimento, o equipamento de destilação era montado e os testes realizados. Os primeiros resultados sugerem que a solução utilizada para a limpeza não estava sendo eficaz para descontaminação da tocha, embora a leitura de emissão na linha de Si durante a passagem desta solução fosse praticamente a mesma da água deionizada. Para tirar a dúvida, foram feitos alguns testes com uma solução de HF a 5% (utilizando o nebulizador) e os resultados são mostrados na figura V.1.50.

Na figura V.1.50, cada linha preta (1, 2 e 3) representa uma série de 5 leituras de emissão com a solução de HF 5%, realizadas de 2 em 2 segundos (aproximadamente). Entre uma série e outra, ocorreu um intervalo de cerca de cinco minutos mas durante esse tempo a solução continuou a ser aspirada. Isso mostra que o sistema nebulizador/tocha estava realmente contaminado e que a solução de HF 5% promove a descontaminação, só que de uma forma um tanto lenta. A linha vermelha mostra uma série de 15 leituras feitas aproximadamente uma hora após o início da descontaminação e mostra que o sinal continua caindo, mas muito mais devagar. A linha azul representa uma série de 15 leituras de emissão de água deionizada antes do processo de descontaminação e a verde o mesmo, depois do processo. Isso mostra que essa contaminação não afeta necessariamente determinações de Si em soluções que não contenham HF, mas a limpeza completa do sistema somente pode ser feita com a utilização deste ácido. Como a variação no sinal de emissão passou a ser muito pequena ao final da limpeza (linha vermelha na figura V.1.50), montou-se novamente o destilador para novos testes, mostrados na figura V.1.51.

As condições do teste nos dois casos foram as seguintes:

Plasma: 15 L/min

Power: 1300 W

Aux. 0.5 L/min

View: 15 mm, axial

Neb: 1 L/Min

Sample flow: 1 mL/min (fig. V.50).

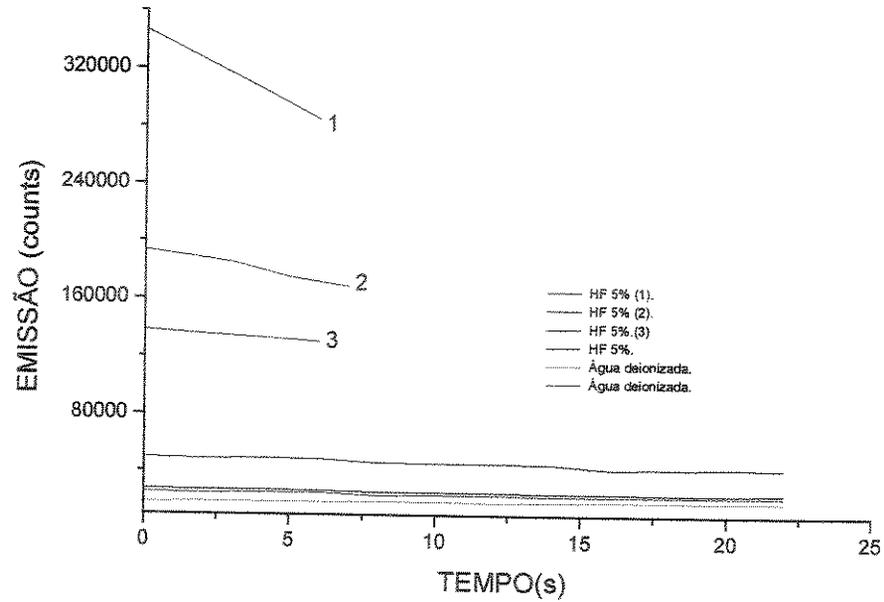


Figura V.1.50 - Sinal de emissão de Si obtido a partir de solução de HF 5% (com nebulizador).

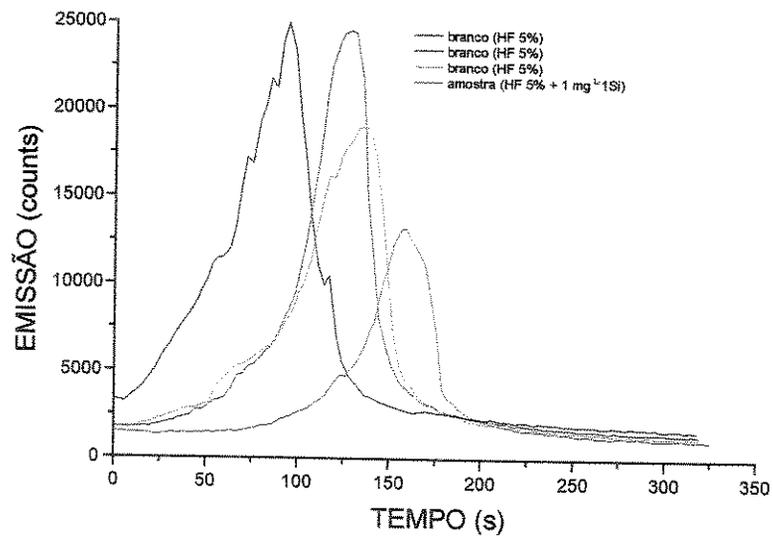


Figura V.1.51 - Sinal de emissão de Si obtido a partir de destilações de solução de HF 5% (branco) e solução 1 mg L⁻¹ de Si.

Como pode ser observado, a área sob a curva diminui progressivamente com a sequência de soluções que são destiladas, indicando que o sistema continua contaminado e que a passagem dos gases provenientes da destilação são mais efetivos do que a solução aquosa para a descontaminação.

Testes subsequentes mostraram que destilações seguidas de solução de HF 5% apresentam sinais de emissão progressivamente mais baixos, evidenciando que a limpeza do sistema poderia (e deveria) ser feita desta maneira. Isso leva muito tempo, mas poderia ser feito uma única vez, desde que o espectrômetro fosse utilizado apenas com soluções de baixo teor de silício. O problema é que, nesta época, o equipamento estava sendo utilizado regularmente para determinações em sedimento de rio, tornando muito difícil esta etapa de limpeza. Desse modo resolveu-se procurar um outro elemento para estudar os parâmetros relacionados à destilação. Escolheu-se o Boro, por formar um composto volátil com o fluoreto de modo que se poderia continuar utilizando o HF como reagente. Como foi explicado anteriormente, uma das idéias de aplicação deste sistema era para determinações em metais refratários em cuja dissolução o uso de HF é corriqueiro. Os resultados destes testes são apresentados no ítem seguinte.

V.1.13 – Destilações de fluoreto de boro.

Para os testes de destilação de trifluoreto de boro escolhemos a linha de detecção a 249,773 nm por ser a de maior sensibilidade. As condições instrumentais foram as mesmas dos últimos testes realizados com a destilação de silício e são listadas abaixo.

fluxos: 15/0,5/0,8 (Plasma/Aux./Neb)

potência 1300 watts

integração: 9 ptos/pico, altura do pico.

tocha: axial

Antes dos testes de destilação, com o sistema de nebulização montado o sistema foi limpo com uma solução de HNO₃ a 3% durante cerca de uma hora (a 2 mL min⁻¹), uma solução de HF a 2% durante cerca de 40 minutos e novamente com a solução de HNO₃ por dez minutos. Durante este período obteve-se varreduras nas linhas de Si e B a cada 10 minutos, até que o sinal de emissão chegou próximo à linha base.

Após esta etapa montou-se o destilador e se procedeu a uma série de testes destilando 100 µL de solução do branco (HF 2%) e 100 µL de uma solução de 10 mg L⁻¹ de Boro em HF 2%. Para efeito de comparação, realizou-se uma pseudo-destilação com o cadinho limpo e seco e tomou-se os valores de emissão obtido como a linha base do equipamento. Nas primeiras destilações de Boro, ora o sinal de emissão ultrapassava o final da escala ora simplesmente não aparecia sinal algum, mesmo em experimentos seguidos. Continuou-se os testes variando a concentração e o volume da solução de Boro para tentar obter um sinal que se pudesse tomar como ponto de partida. Finalmente conseguiu-se o sinal mostrado na figura V.1.52, com 50 µL de uma solução 2 mg L⁻¹ de Boro em HF 2%.

Nesta figura pode-se observar o mesmo comportamento encontrado nas destilações de Si, ou seja, a destilação do trifluoreto de boro ocorre dentro de

uma faixa estreita de tempo em relação ao tempo total da destilação, podendo o pico não ser detectado entre duas leituras consecutivas. Por outro lado, quando uma leitura coincide exatamente com o pico de emissão esta ultrapassa o final da escala e, neste caso, o equipamento simplesmente não grava mais nada durante esta determinação.

Este tipo de problema já tinha ocorrido quando se empregou o ICP ARL 3410, e a solução encontrada para aumentar a frequência de leituras foi o desenvolvimento do hardware e software adequados para aquisição e tratamento de dados (vide item V.1.9). Agora não se tinha o mesmo acesso ao equipamento, de modo que se procurou inicialmente encontrar as melhores condições possíveis para obter o sinal utilizando o programa original do aparelho.

Novamente as condições de operação do ICP e do destilador que permitissem obter um sinal significativo foram encontradas empiricamente, variando-se os tempos de leitura e aquecimento, volume e concentração de ácido e padrões e número de réplicas por determinação.

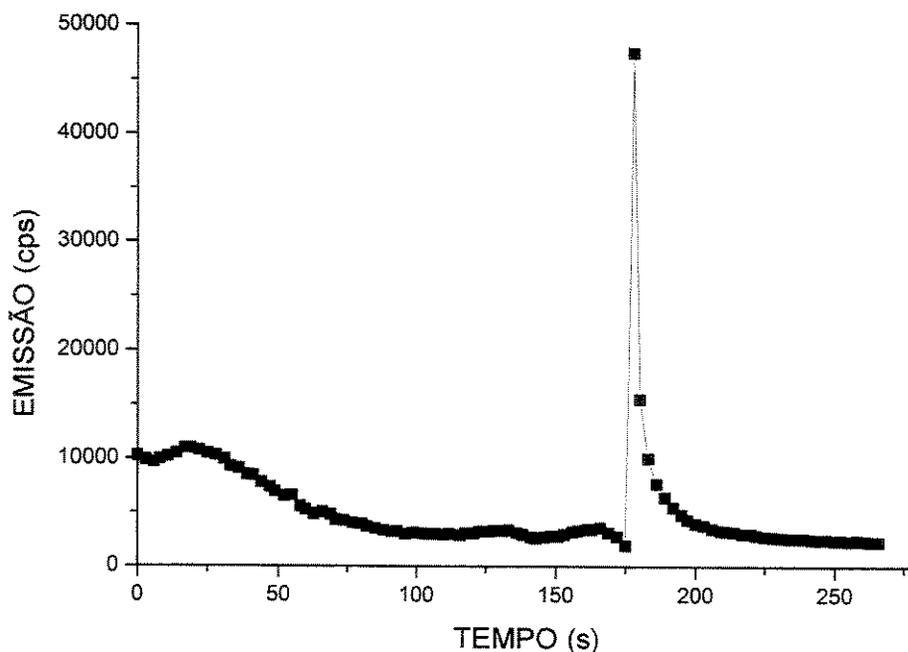


Figura V.1.52 - Destilação de trifluoreto de Boro.

Nas condições listadas abaixo, conseguiu-se obter o conjunto de resultados mostrados nas figuras V.1.53 e V.1.54.

fluxos: 15/0,5/0,8 (Plasma/Aux./Neb)

potência. 1300 watts

integração: 9 pto/pico, altura do pico p/ todas as linhas

tocha: axial

réplicas = 120

aquecimento: 50-50 + 70-100%#

O volume total destilado foi sempre de 100 μL . O resultado mostra que mesmo com a limpeza realizada através de soluções aquosas (descrita anteriormente), a tocha continua contaminada e o sinal de emissão de Boro continua decaindo em função de destilações sucessivas de soluções contendo HF (a lista dos experimentos que aparece na legenda da figura V.1.53 está na mesma ordem em que foram realizadas no laboratório).

Após estas medidas, fez-se novamente uma série de destilações do branco e o sinal continuou caindo, mas ao final dos testes ainda não poderíamos distinguir facilmente entre o sinal do branco e da solução de 1 mg L^{-1} de Boro (100 ng de Boro), como pode ser observado na figura V.1.54.

É interessante notar que desde o início das destilações aparece um sinal do analito proveniente do cadinho ou da tocha, que deve ser causado pelo arraste do mesmo causado pelo fluxo de Ar que passa continuamente pelo sistema, carregado de vapores ácidos. Após a destilação cessa a passagem de vapor e o sinal volta à linha base do equipamento.

estes valores significam que aplicou-se 50% de potência na resistência de aquecimento nas primeiras cinquenta réplicas e 100% de potência nas outras 70 (total de 120 réplicas).

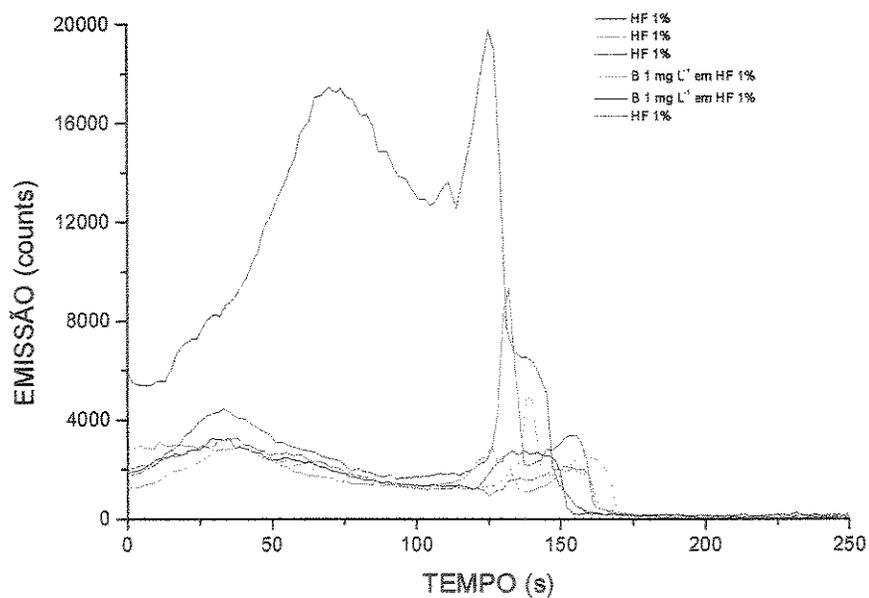


Figura V.1.53 - Limpeza do sistema e avaliação do sinal de emissão de uma solução de 1 mg L^{-1} de Boro.

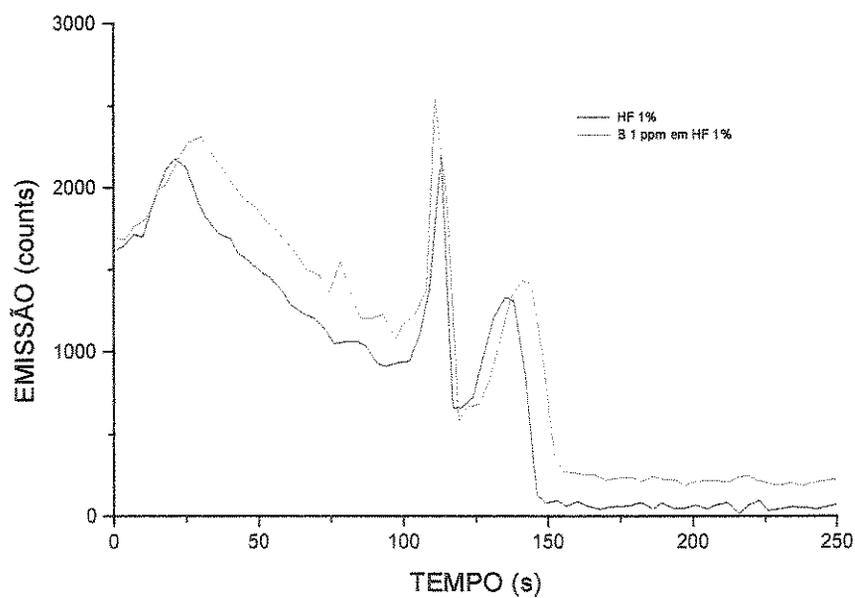


Figura V.1.54 - Diferença entre o sinal de emissão de uma solução de 1 mg L^{-1} de Boro e o branco.

Uma vez conseguido o sinal, passou-se a tentar melhorar a sensibilidade e a freqüência de leituras, que permanecia em aproximadamente uma leitura a cada 3 s, mesmo utilizando-se tempos de integração de 0,2 s. Para tentar alcançar o objetivo fez-se um grande número de testes variando-se os parâmetros de análise e recursos de software, como número de pontos por pico, perfil de pico, resolução (normal ou alta) e medida por altura ou área de pico.

Em relação aos parâmetros diretamente ligados à destilação e à leitura foram estudados os efeitos de:

- variação da concentração da solução de Boro: 1, 5 e 10 mg L⁻¹;
- variação da concentração do HF: 1, 1,5 e 2 %;
- variação da massa de Boro destilada, ou pela variação da concentração da solução padrão ou pela mistura em proporções variadas de uma determinada solução padrão com a solução branco;
- o volume da solução destilada variou de 10 a 100 µL;
- variação na velocidade de aquecimento do cadinho;
- variação no fluxo de gás carregador (de 0,2 a 1 L/min.);
- variação no tempo de integração (de 0,1 a 1 s);
- testes em três linhas de emissão: 249,773, 208,893 e 236,388 nm.

Após os testes chegamos às seguintes condições de operação do equipamento:

resolução: normal

gás de purga: normal

linha: 249,773 nm; int. time=0,1s; read time 0,1s

fluxos: 15/0,6/0,3 L/min. (Plasma/Aux./Neb)

potência: 1300 watts

integração: 9 ptos/pico, altura do pico.

tocha: axial

réplicas = 100

aquecimento: 100% desde o início

spectral profiling = no

solução de Boro 1 mg L⁻¹ em HF 1,5%.

Nestas condições chegou-se aos resultados mostrados na figura V.1.55. Nesta figura, os gráficos de mesma cor representam destilações em duplicata de padrões contendo massas iguais de Boro.

Uma vez obtido o sinal, iniciaram-se os testes de metodologias diferentes para o seu tratamento. Inicialmente descartou-se a simples medida de altura de pico, já que a maior massa destilada apresentou o sinal de menor altura. A seguir avaliou-se duas metodologias de integração do pico: o somatório das alturas e o método do trapézio.

Nos dois casos, inicialmente o operador escolhe manualmente a região a ser integrada e o programa traça uma linha base entre estes dois pontos (vide figura V.1.47). No método da somatória das alturas, o programa soma, ponto a ponto, a diferença entre o sinal de emissão e a linha base. Este método apresenta maior ou menor precisão em função do perfil do pico e do número de pontos que o definem.

No método do trapézio, o programa desenha um trapézio a cada dois pontos consecutivos e calcula a sua área. A área da curva é obtida pela somatória das áreas dos trapézios entre os dois pontos que definem a região a ser integrada. Teoricamente esta metodologia deveria apresentar melhores resultados, principalmente em regiões com poucos pontos experimentais. Os resultados obtidos com a aplicação das duas metodologias aos resultados mostrados na figura V.1.55 são apresentados como curvas analíticas de Boro nas figuras V.1.56 e V.1.57.

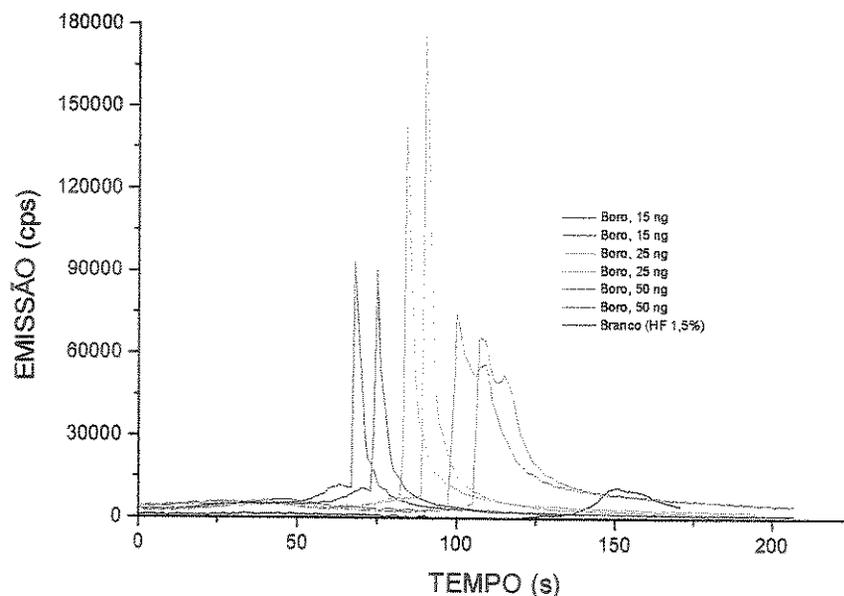


Figura V.1.55 - Sinal de emissão de Boro obtidos a partir da destilação de diferentes massas do elemento.

Estas figuras mostram que já se estava conseguindo obter uma relação aproximadamente linear entre massa de analito e emissão. Nesta primeira experiência, o método de cálculo por somatória das alturas apresentou um resultado ligeiramente melhor em termos de linearidade (melhor coeficiente de correlação) mas se for descontada a emissão do branco em cada ponto a linha de regressão linear cortaria o eixo de emissão em um ponto abaixo de zero, o que não ocorreu com o método do trapézio. Experiências posteriores confirmaram que este último procedimento apresentava melhores resultados na maioria dos casos, sendo adotado como metodologia padrão.

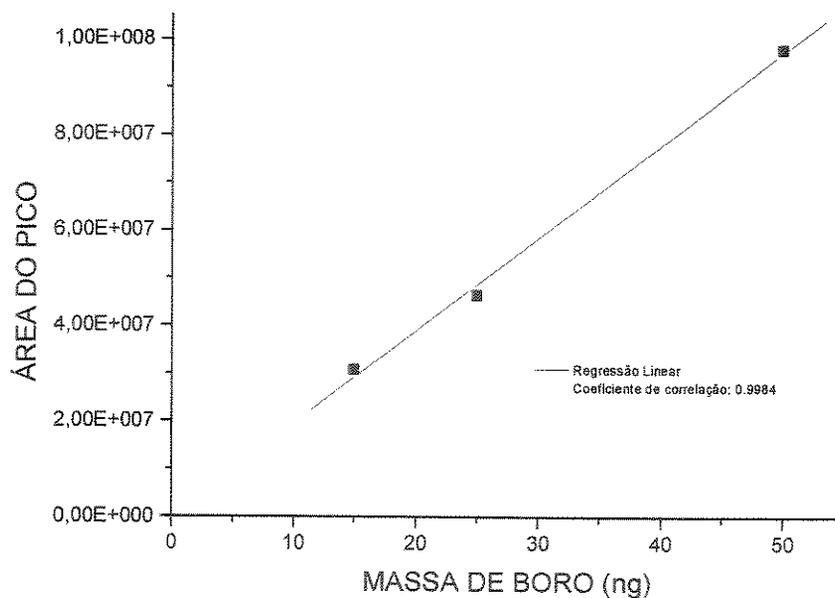


Figura V.1.56 - Curva analítica de Boro obtida através do método de somatório das alturas.

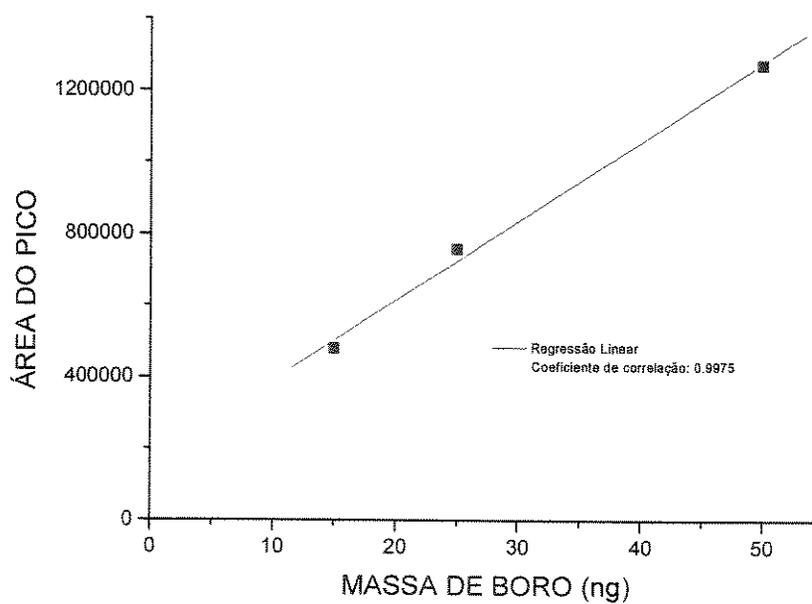


Figura V.1.57 - Curva analítica de Boro obtida através do método do trapézio.

O passo seguinte foi a obtenção de uma curva analítica para se determinar a faixa de linearidade e o limite de detecção do analito. Para tentar aumentar o número de leituras por pico diminuimos ainda mais o fluxo do gás de arraste (para 0,25 L/minuto). Também passou-se a trabalhar com um volume de solução constante, tomando a massa de boro a partir de uma solução padrão de 1 mg L^{-1} e completando o volume para $100 \mu\text{L}$ com solução branco (HF 1,5%). Na figura V.1.58 é mostrado o resultado obtido para massas entre 20 e 75 ng do analito.

Em relação ao resultado anterior (figura V.1.55), pode-se observar que realmente se conseguiu um maior número de pontos, principalmente na parte inicial do pico, e que estes estão mais próximos em relação ao tempo, independentemente da massa destilada.

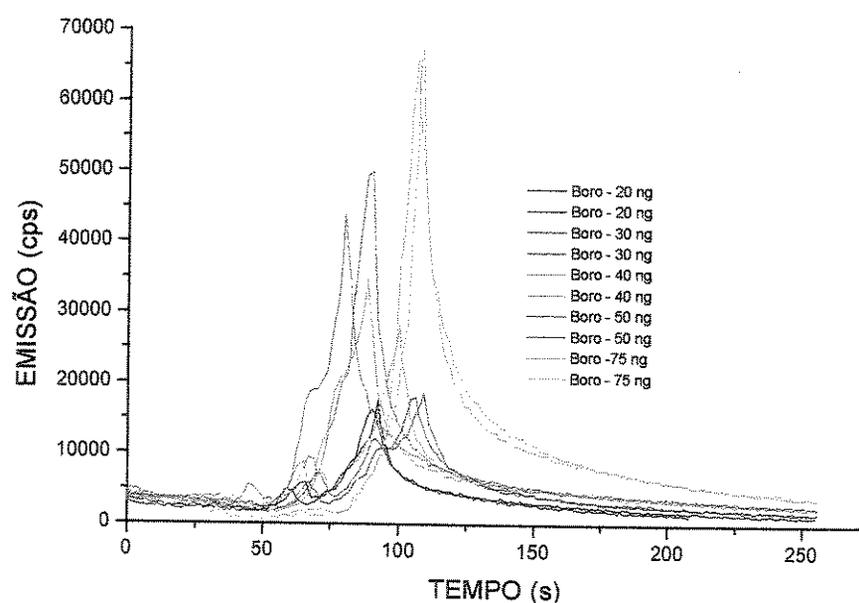


Figura V.1.58 - Sinal de emissão de Boro obtidos a partir da destilação de diferentes massas do elemento, mantendo o volume constante.

As curvas foram integradas (método do trapézio) e com a média das duplicatas construiu-se a curva analítica mostrada na figura V.1.59. A faixa linear vai de 20 a 75 ng, com coeficiente de correlação de 0,9997.

No passo seguinte procurou-se verificar se o sinal de Boro poderia ser obtido a partir de uma matriz mais complexa. Para isso preparou-se uma solução de nióbio e com ele verificou-se o comportamento do sinal do boro na presença de uma massa de nióbio 1000 vezes maior. O resultado é mostrado na figura V.1.60.

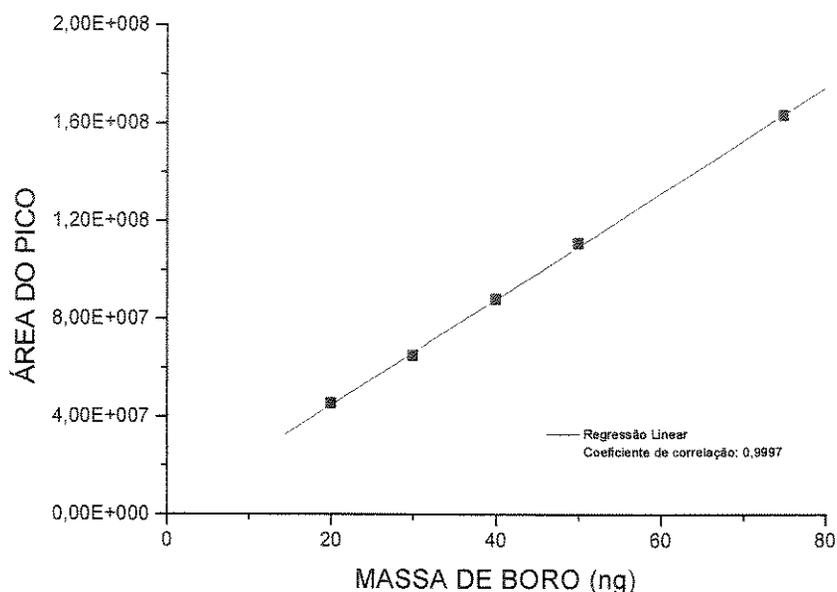


Figura V.1.59 - Curva analítica de Boro obtida com volume constante.

Como pode ser observado, o sinal continua sendo mensurável e a interferência causada pela matriz pode ser claramente distinguida. Além disso, o efeito de memória do sinal é muito pequeno, como pode ser notado observando-se as linhas preta e ciano, que representam, respectivamente, as destilações do branco antes e depois do teste. Esse resultado, embora preliminar, mostra que o equipamento neste estágio de desenvolvimento já poderia detectar (e provavelmente determinar) até um mg L^{-1} do analito em Nióbio metálico de alta pureza, consumindo 25 mg de amostra. Como a detecção está baseada em

massa e não em volume, e uma amostra metálica para ser representativa precisa ter ao menos 100 mg, o potencial do equipamento fica ainda mais evidente.

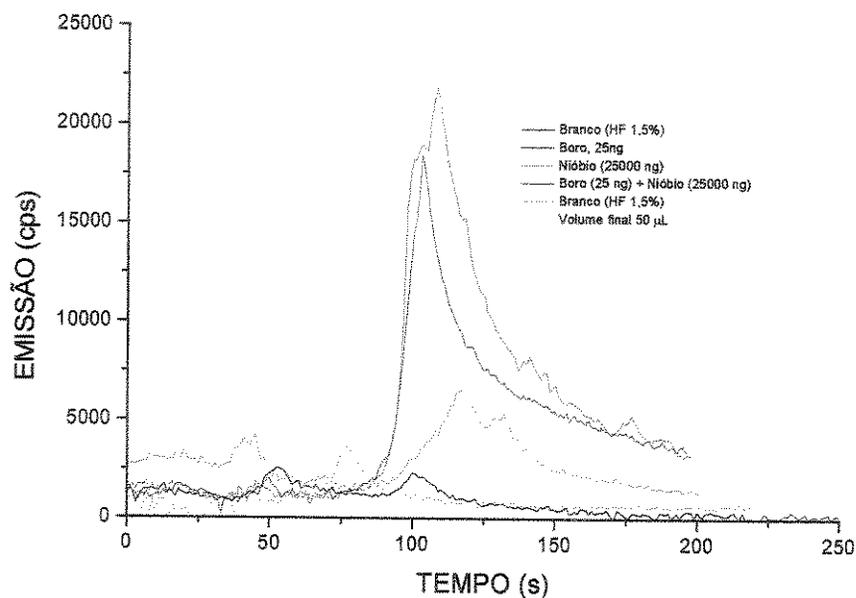


Figura V.1.60 - Sinal de Boro obtido em matriz de nióbio.

No teste seguinte refez-se uma curva analítica na faixa linear, sem duplicatas, para ver se a mesma linearidade era obtida em uma situação mais próxima da que seria encontrada em análises de rotina (figura V.1.61). Para tentar diminuir o tempo por determinação fixou-se o volume em 50 µL, exceto para o último ponto (75 µL) pois estava-se trabalhando com uma solução padrão de 1 mg L⁻¹. Além disso foi feita uma série de destilações em branco antes (figura V.1.62) e depois (figura V.1.63) da curva para verificar o efeito de memória. A curva é mostrada na figura V.1.64.

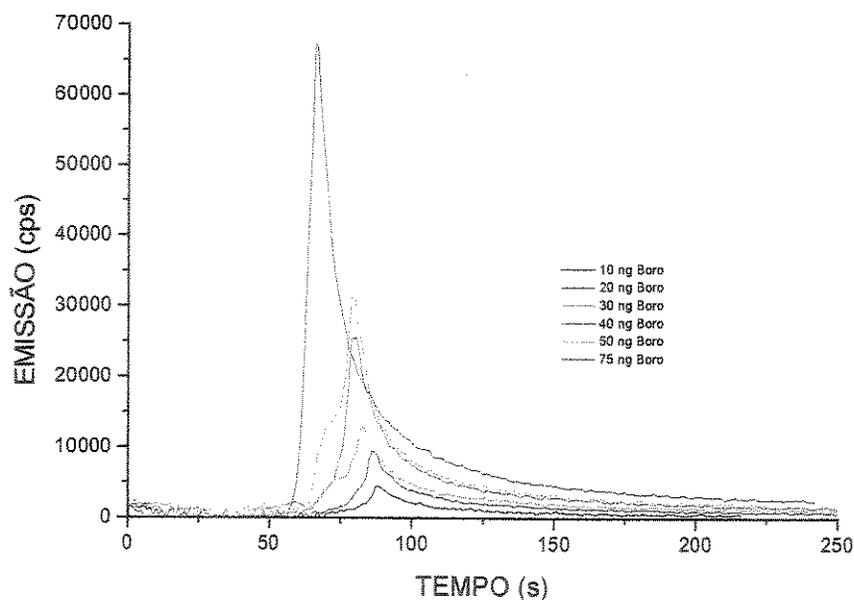


Figura V.1.61 - Sinais de emissão de Boro obtidos a partir da destilação de diferentes massas do elemento. Simulação de rotina de análise.

Os resultados mostraram que fixando-se o volume final contido no cadinho a posição dos picos relativos ao analito é aproximadamente a mesma, independente da massa. Isso indica que as leituras poderiam ser limitadas a uma faixa mais estreita (no caso, entre 50 e 120 segundos, por exemplo), de modo a diminuir o tamanho do banco de dados gerado. Além disso, uma vez estabelecidas condições padronizadas, o sinal passa a ser previsível e reprodutivo, dispensando o uso de duplicatas para a curva analítica, o que é confirmado pela boa linearidade da curva na faixa estudada.

Finalmente, o pequeno efeito de memória encontrado pode ser rapidamente eliminado com uma ou duas destilações do branco.

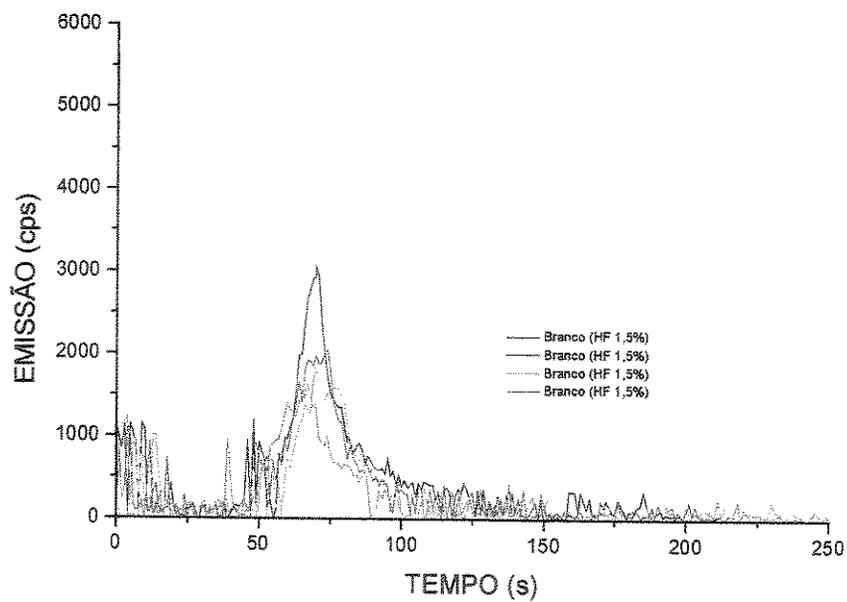


Figura V.1.62 - Avaliação do efeito de memória: sinal do branco antes da curva.

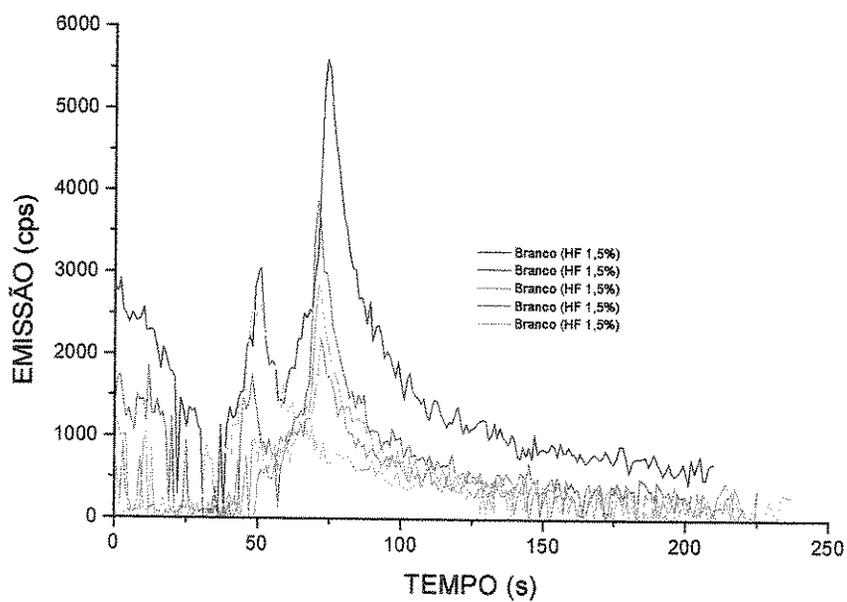


Figura V.1.63 - Avaliação do efeito de memória: sinal do branco depois da curva.

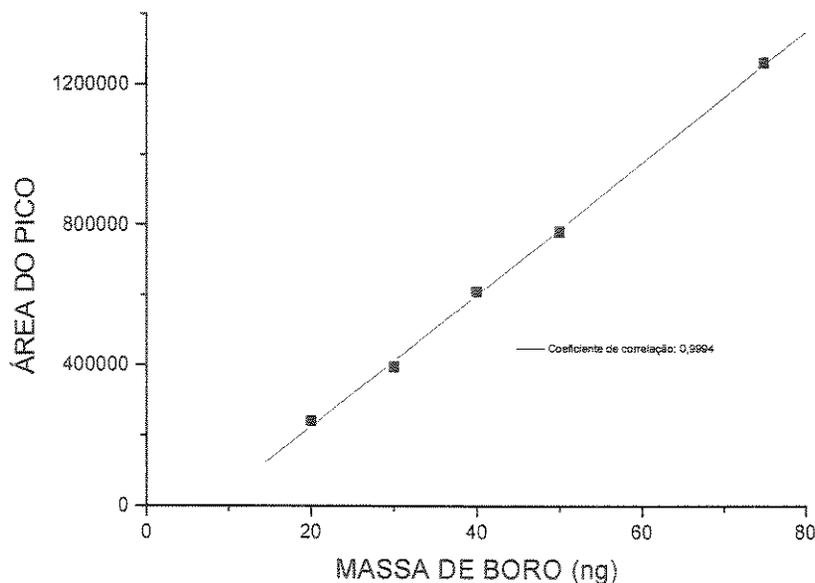


Figura V.1.64 - Curva analítica de Boro simulando rotina de análise.

Um fato interessante neste experimento é que a curva analítica não passa pela origem, ou seja, o desvio positivo na parte inicial da mesma aumentou. Como a única modificação importante nestes experimentos em relação aos anteriores foi o volume final destilado, esse efeito pode estar associado à quantidade total de HF presente no cadinho. Isso por que os volumes da solução padrão de 1 mg L^{-1} foram iguais nos dois casos (figuras V.1.59 e V.1.64), mas a quantidade de HF 1,5 % adicionada para completar o volume (para 100 e 50 μL , respectivamente) foi diferente.

Na etapa seguinte tentou-se melhorar o perfil do sinal analítico, tornando-o mais estreito e alto. Com isso poder-se-ia fazer a integração em um intervalo mais curto e melhor definido, com o que se esperava melhorar a repetibilidade das medidas e aumentar a frequência de determinações, que por enquanto era estimada em cerca de 3 a 5 minutos por amostra (contando somente as etapas de destilação e leitura).

A observação dos resultados anteriores nos mostra que para isso seria essencial que se aumentasse a vazão do gás carregador. A questão era o

quanto essa vazão poderia ser aumentada, já que isso está diretamente relacionado com a velocidade de aquisição de dados, parâmetro sobre o qual não se poderia fazer muita coisa neste equipamento. O quanto o aumento do fluxo de Ar pode melhorar o sinal pode ser observado das figuras V.1.65a e V.1.65b, que representam destilações (em duplicata) de 10 ng de Boro com, respectivamente, 0,25 L/min e 1,00 L/min de gás de arraste. Nos dois casos plotou-se também duplicatas das destilações do mesmo volume do branco (50 μ L de HF 1,5%).

Apesar do sinal ser muito maior e aparentemente mais reprodutível, conseguir duas determinações como as mostradas na figura V.1.66 é muito raro pois não existe nenhum ponto experimental entre o início e o topo do pico.

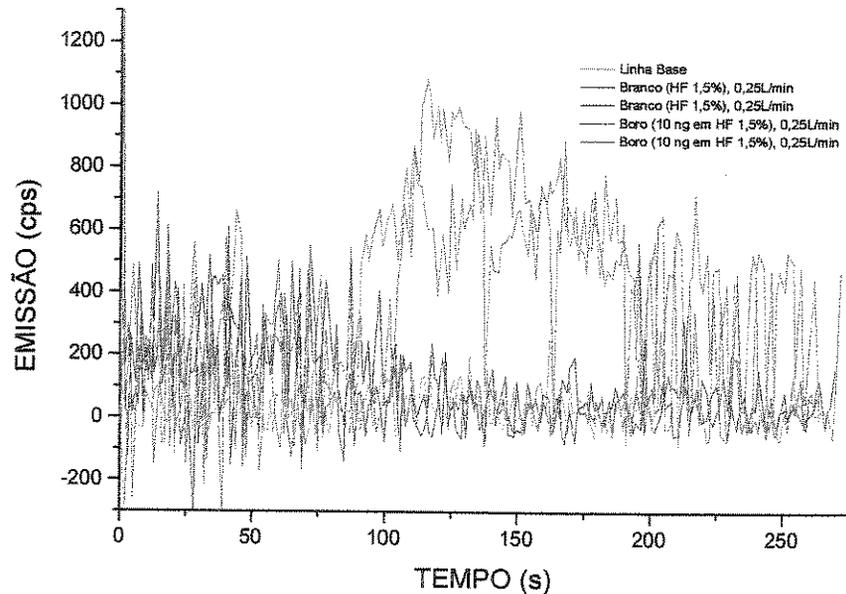


Figura V.1.65a - Avaliação do efeito da vazão do gás de arraste sobre o sinal de boro: 0,25 L/min.

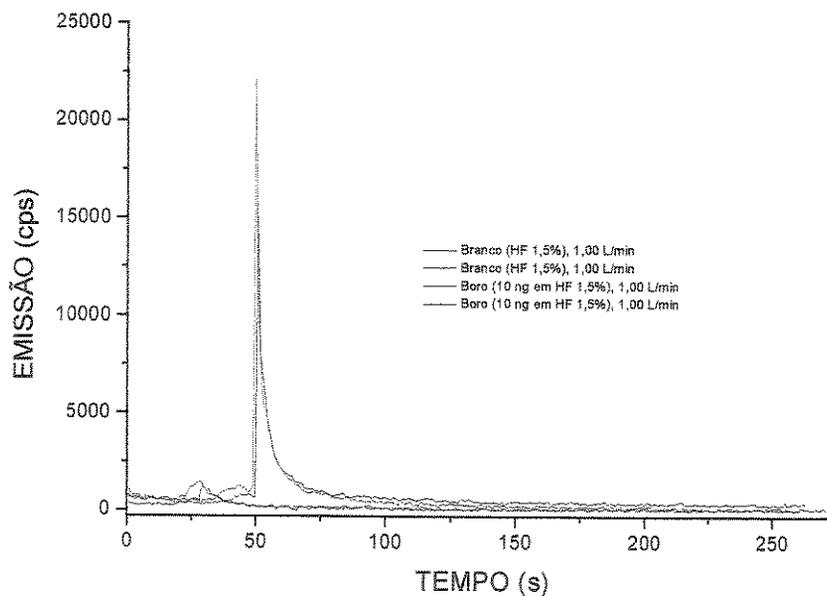


Figura V.1.65b - Avaliação do efeito da vazão do gás de arraste sobre o sinal de boro: 1,00 L/min.

Além da melhor definição do pico, o aumento do fluxo diminuiu sensivelmente o tempo de destilação, como esperávamos.

Na figura V.1.66 mostra-se o mesmo efeito sobre o sinal de 1 ng de Boro. Com o fluxo mais baixo o sinal já não pode ser identificado com essa massa.

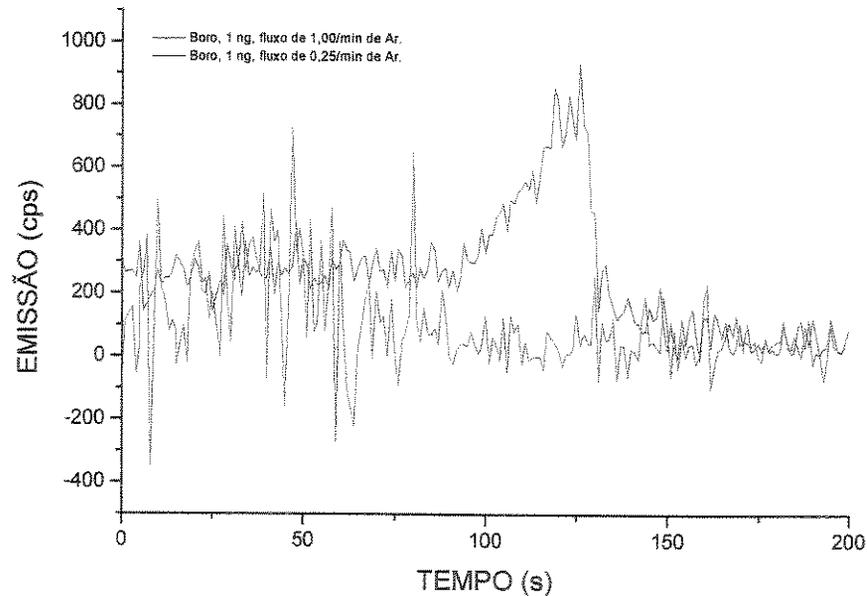


Figura V.1.66 - Comparação do sinal em função do fluxo de gás de arraste.

Em função destes resultados procurou-se alterar os parâmetros do equipamento de várias maneiras, mas o menor intervalo de tempo conseguido entre duas leituras foi de cerca de 1 s. O problema não está no processo de aquisição de dados, que é muito rápido, mas no software que perde muito tempo para manipulá-lo e apresentá-lo na tela do computador. Antes de cumprir estas etapas o computador não solicita a obtenção de um novo dado, o que impede o aumento da frequência de leituras. Esse problema poderia ser resolvido com a aquisição diretamente do detector, como foi feito no ICP do DEMAR, mas mesmo com repetidos contatos com a assistência técnica do equipamento não se conseguiu a informação necessária para se tentar esse procedimento. Nos últimos contatos, os técnicos do Brasil disseram que iriam solicitar a informação à sede da empresa e que deveria-se aguardar. Como até o final deste trabalho esta informação não foi obtida, resolveu-se desenvolver um novo projeto que utilizasse parte do equipamento desenvolvido relatado a partir do próximo item.

V.2 – Mecanização de processos de extração líquido-sólido.

Como foi dito no início do capítulo, o equipamento desenvolvido utiliza uma interface capaz basicamente de acionar dispositivos e ler sensores. Isso o torna versátil o suficiente para aplicações tão diferentes quanto controlar um destilador acoplado a um ICP e fazer extrações líquido-sólido com detecção espectrofotométrica, somente alterando-se os dispositivos ligados a ela e o programa que os controla. Neste e nos próximos itens será descrito como, a partir desta interface, pôde-se construir um equipamento relativamente simples capaz de mecanizar/automatizar extrações líquido-sólido com renovação da fase sólida a cada extração. Esta técnica de separação e pre-concentração somente tem sido usada até o momento em processos manuais.

O uso de extração líquido-sólido para a separação e/ou pré-concentração de analitos antes da detecção é conhecida há bastante tempo. Mais recente é o uso de sistemas de análise em fluxo para mecanizar/automatizar estes procedimentos. Nos últimos anos o uso da automação em preparação de amostras por extração em fase sólida cresceu de maneira significativa. Isso se deve principalmente à disponibilidade de equipamentos comerciais para as áreas que demandam grande número de amostras, como a ambiental, clínica e forense, por exemplo. O desenvolvimento de novas tecnologias, como o processamento em paralelo, aumentou a frequência de análises de maneira impressionante, chegando até 400 amostras por hora nos equipamentos mais sofisticados⁽³⁴⁾. Normalmente estes sistemas empregam um ligante imobilizado sobre um suporte sólido que é utilizado para preencher uma pequena coluna. A amostra é bombeada através da coluna e o analito reage com o ligante e é retido. Em seguida o analito é eluído com a menor quantidade possível de um solvente apropriado, deixando o ligante intacto na coluna⁽³⁵⁾.

Uma metodologia um pouco diferente, utilizada em processos em batelada, consiste na solubilização total da fase sólida (suporte e complexo ligante-analito) em um solvente adequado para posterior determinação do analito, geralmente por técnicas espectroscópicas ou cromatográficas.

Em 1978 Satake e colaboradores propuseram uma metodologia de extração líquido-sólido baseada na adsorção de complexos de íons metálicos em naftaleno⁽³⁶⁾. Nesta técnica o agente extrator (complexante) é misturado à solução aquosa contendo o analito e, em seguida, uma solução de naftaleno em acetona (ou outro solvente orgânico miscível em água) é adicionada. Desse modo, o naftaleno precipita, adsorvendo o complexo metálico. Posteriormente, a mistura sólida é filtrada e dissolvida com um pequeno volume de um solvente orgânico adequado (dimetilformamida, por exemplo) e o analito é determinado por espectrometria atômica ou molecular.

Novos estudos levaram a uma nova metodologia, onde o agente extrator é coprecipitado junto com o naftaleno e a mistura, depois de seca, é acondicionada em uma coluna. Uma quantidade relativamente grande da solução aquosa passa através da coluna onde o analito é complexado e retido. Depois de seca, toda a fase sólida (complexo mais suporte) é dissolvida com uma pequena quantidade do solvente orgânico e o analito determinado pelas técnicas convencionais de análise⁽³⁷⁾.

A partir deste estudo inicial, uma série de trabalhos foram desenvolvidos variando-se o suporte sólido, o agente complexante e o analito, e aplicou-se a metodologia para várias matrizes diferentes, envolvendo desde amostras ambientais até metalúrgicas^{(38),(39)}.

Este procedimento, apesar de bem estabelecido e com inúmeras aplicações desenvolvidas, não foi adaptado para sistemas de fluxo, aparentemente por causa da dificuldade de se encontrar uma maneira de renovar a fase sólida entre extrações sucessivas. O que apresentaremos a seguir é um equipamento capaz de renovar sucessivamente a fase sólida e, portanto, proporcionar a ferramenta necessária para mecanizar/automatizar extrações deste tipo e mostrar a sua aplicabilidade para pré-concentrar metais pesados em amostras de água. Novamente o trabalho envolveu desenvolvimentos na parte eletro/eletrônica, mecânica e de “software”.

V.2.1 – Descrição e funcionamento do equipamento.

Um esquema do equipamento montado é mostrado na figura V.2.1 e uma foto do mesmo está na figura V.2.1a e consiste de um tubo (2.0 mm de diâmetro interno por 35 cm de comprimento) colocado em posição vertical, com um conector de teflon com cinco entradas acoplado na sua extremidade inferior (figura V.2.1b). Cada uma destas entradas está ligada a uma válvula solenóide de três vias (de teflon) responsáveis pela seleção do fluido que será admitido no tubo de extração. Uma bomba peristáltica impulsiona os fluidos através das válvulas e do tubo.

O processo de extração ocorre da seguinte maneira: ao tubo limpo e seco são bombeados de 50 a 80 μL de uma solução alcoólica contendo naftaleno e PAN (piridilazonaftol). Este volume é controlado de maneira satisfatória através do tempo de abertura e fechamento da primeira válvula solenóide. Esta solução é distribuída ao longo do tubo como um filme fino quando é carregada por um fluxo de ar, admitido no tubo através da segunda válvula. Em seguida um alto fluxo de Ar passa através do tubo, secando o solvente e deixando a parede recoberta com a fase sólida. Através da quarta válvula, a solução aquosa contendo o analito flui através do tubo (aproximadamente 4 a 80 mL), onde ocorre a reação de complexação com o PAN fixado na parede e conseqüente retenção do analito. Em seguida cerca de 200 μL de etanol puro passa através do tubo arrastado por um fluxo de ar, dissolvendo a fase sólida contendo o complexo analito-PAN, que é detectado através de um detector espectrofotométrico simples colocado no final do tubo. A seguir, o tubo é lavado com etanol puro e seco com um fluxo de Ar, ficando pronto para um novo ciclo de extração. O controle das válvulas, sensores e leitura do espectrofotômetro é feito através da mesma interface descrita no item V.1.3, e a seqüência de operações é definida por um “software” escrito em Visual Basic® 4.

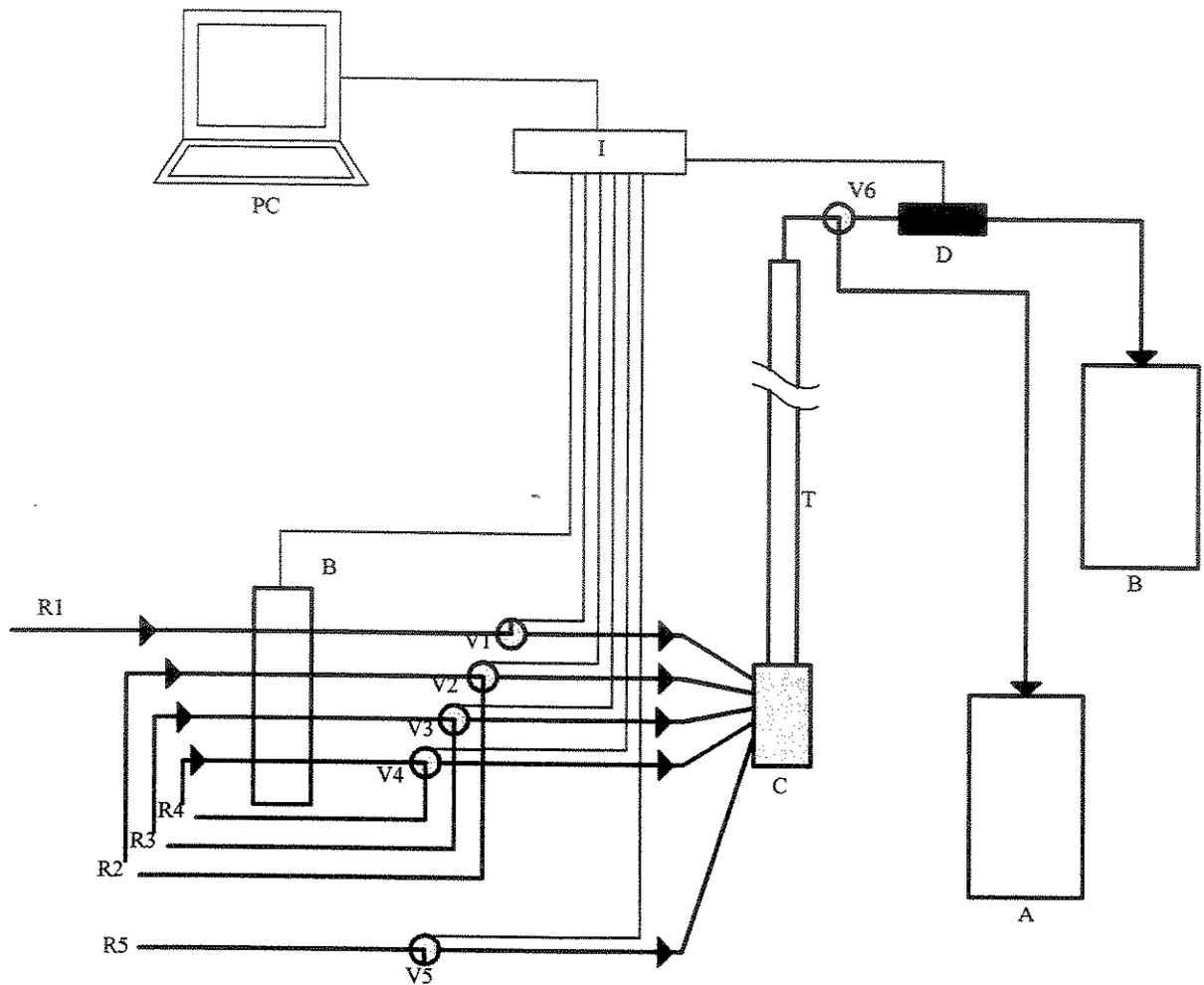


Figura V.2.1 - Desenho esquemático do equipamento para extrações. B – bomba peristáltica; R1 à R5 – linhas de reagentes e gases; C – conector de cinco vias; V1 à V6 – válvulas solenóides; T – tubo de suporte da fase sólida; D – detector espectrofotométrico; A e B – frascos de descarte das soluções aquosas e orgânicas, respectivamente; I – interface; PC – microcomputador.

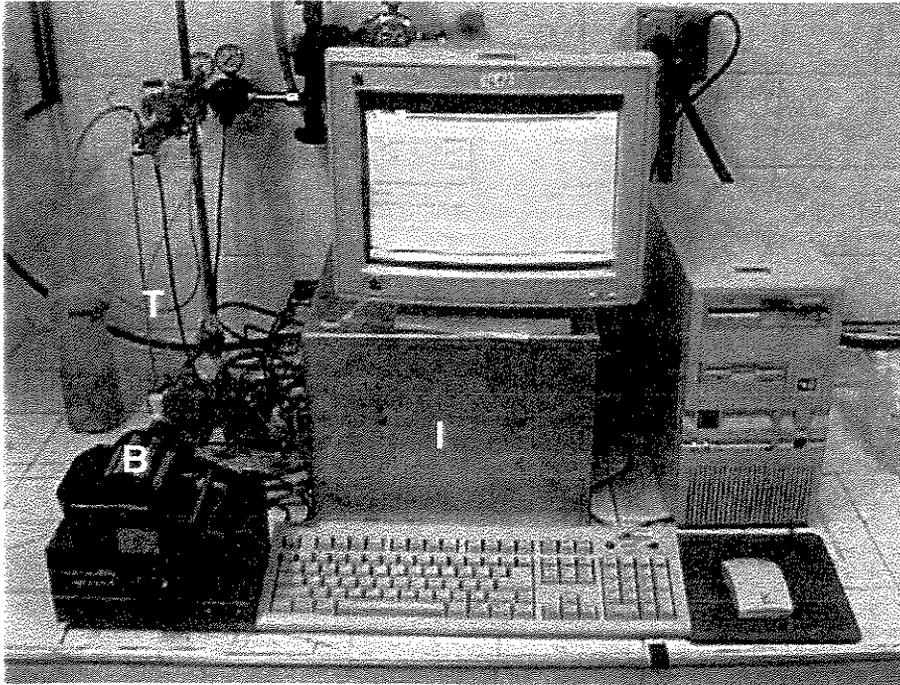


Figura V.2.1a – Equipamento para extrações em fase sólida montado, mostrando o tubo de extração (T), a bomba peristáltica (B), a interface e o computador (I).

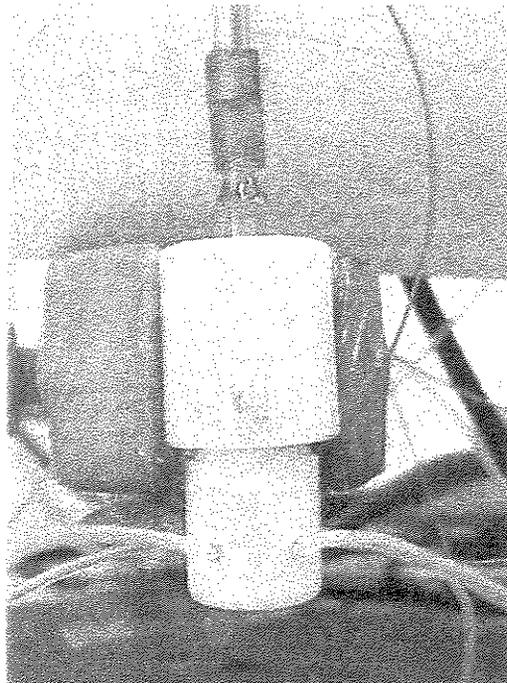


Figura V.2.1b – Detalhe do conector de cinco vias de teflon.

V.2.2 – Adaptações na interface para o novo projeto

Para controlar adequadamente este novo equipamento a interface descrita no item V.1.3 sofreu uma pequena alteração. O A/D utilizado para ler a intensidade do sinal estava ajustado para ler tensões entre 0 e -5 V, pois esta é a faixa de operação do detector do ICP. O detector espectrofotométrico utilizado neste projeto trabalha na faixa de 0 a 10 Volts, de modo que para ler o sinal foi necessário modificar o circuito relacionado ao A/D. Isso pode ser feito alterando-se somente alguns resistores e desconectando-se um circuito simples para inversão de sinal que era utilizado no projeto anterior.

No projeto anterior estava previsto o uso de até sete válvulas, de modo que para acionar as seis utilizadas neste caso não foram necessárias modificações. A fonte de luz do detector (um LED verde) pode ser ligada e desligada por “software” uma vez que está conectado na posição relativa à sétima válvula. Para controlar a posição dos roletes da bomba peristáltica utilizou-se um sistema de sensor semelhante ao que era utilizado para controlar as posições do pistão e da bandeja no destilador, de modo que nenhuma adaptação precisou ser feita. Neste caso, uma fina fita de papel alumínio foi colada no suporte dos roletes da bomba. Uma pequena caixa de papelão dividida ao meio, contendo de um lado uma pequena lâmpada (do tipo utilizado para iluminação de painel de rádio automotivo) e do outro um sensor (fotodiodo). Esta caixa foi colada próximo ao suporte dos roletes da bomba, de modo que a luz é emitida na direção do mesmo e o seu reflexo captado pelo sensor. Quando a fita de alumínio passa em frente a este sistema, a intensidade de luz refletida sobre o sensor aumenta significativamente, gerando um sinal captado pela interface e interpretado pelo computador com um marco da posição dos roletes. Na figura V.2.c é mostrado uma foto do sistema.

Nos próximos itens, quando se estiver descrevendo os experimentos realizados, será explicado de forma mais detalhada o funcionamento do equipamento bem como algumas modificações que se tornaram necessárias. A

placa interna do computador, contendo as portas de entrada e saída, não sofreu nenhuma alteração.

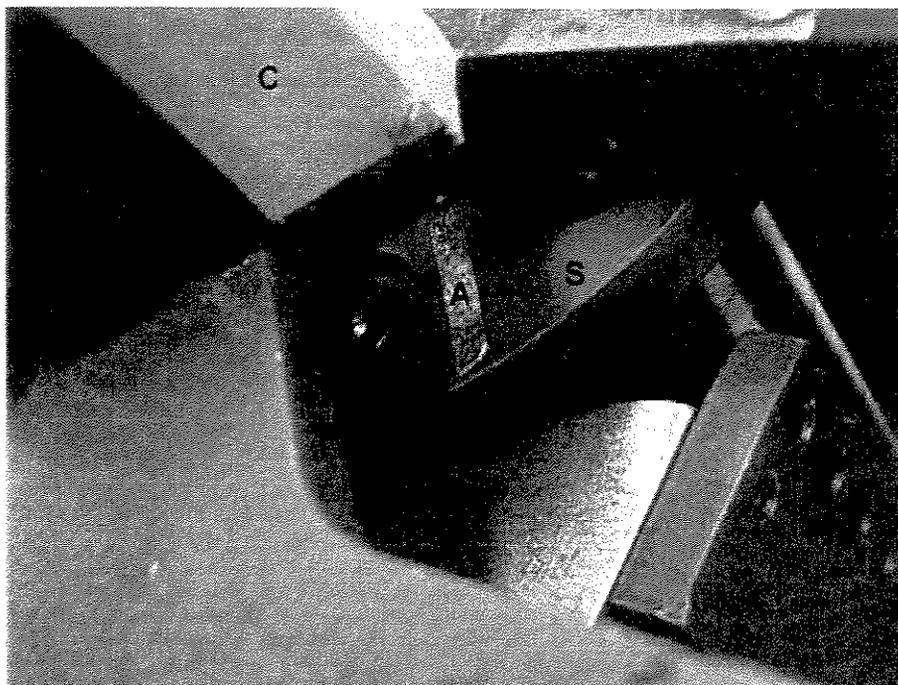


Figura V.2.1c - Sensor de posição dos roletes da bomba peristáltica, mostrando a caixa contendo a lâmpada e o sensor (C) e o suporte dos roletes da bomba (S) com a fita de papel alumínio colada (A).

V.2.3 – Desenvolvimento do “software” necessário para acionar o sistema.

Como este projeto é totalmente novo e diferente do anterior, o “software” necessário para controlar o processo de análise teve que ser totalmente refeito. Do programa anterior sobraram somente as rotinas específicas de acesso à interface e acionamento dos dispositivos. A seqüência e o tempo de duração de acionamento são, como não poderia deixar de ser, totalmente diferentes. Por conseqüência, a interface com o usuário também teve que ser totalmente reprojeta.

A tela de abertura do novo programa é mostrada na figura V.2.2 e mostra as opções para execução das determinações (botão “Análise”) e o modo

“Teste”, onde os resultados podem ser examinados. Neste modo o computador bloqueia todas as funções de acesso à interface, já que ele pode travar se esta estiver desligada ou desconectada. Com isso o programa pode ser instalado em uma segunda máquina para avaliação dos resultados, enquanto as determinações são realizadas por um computador dedicado (até hoje as determinações são controladas por um PC 386).

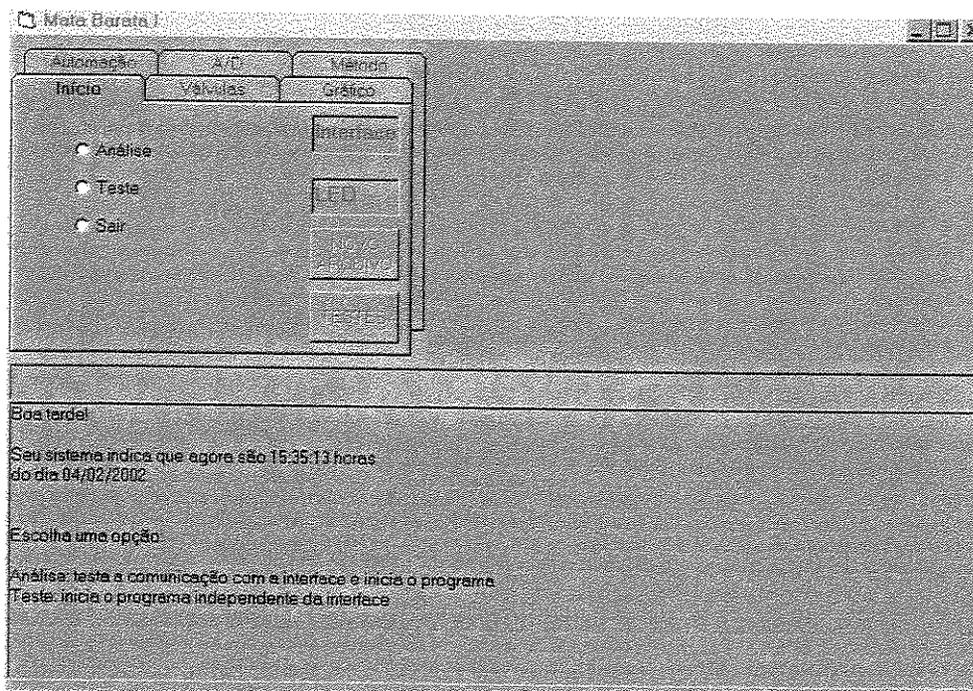


Figura V.2.2 – Tela de abertura do programa de controle e aquisição de dados.

No modo teste o operador tem acesso ao módulo Gráfico, mostrado na figura V.2.3. Neste módulo o botão Arquivos permite escolher um determinado arquivo de análises realizadas. Uma vez escolhido o arquivo de dados, o programa automaticamente ajusta a escala dos eixos do gráfico, plota o gráfico de transmitância versus número da leitura, calcula e plota a linha de 0% de transmitância (linha azul inferior, obtida com a fonte de luz do detector desligada) e 100 % de transmitância, calculada a partir da transmitância do solvente puro (linha azul superior). Em seguida encontra cada pico obtido durante as determinações, identifica-os (EtOH = etanol, Bco = branco e A1 até A5 =

amostras) e calcula suas intensidades em milivolts, mostrados ao lado das linhas vermelhas verticais entre a linha base e a altura média do pico. Identificações iguais indicam as réplicas de cada solução. Na figura V.2.1, por exemplo, os cinco picos marcados como A1 são réplicas da mesma amostra. Finalmente, a partir destes resultados são calculadas as absorbâncias relativas a cada pico, que são mostradas na janela do lado direito da tela.

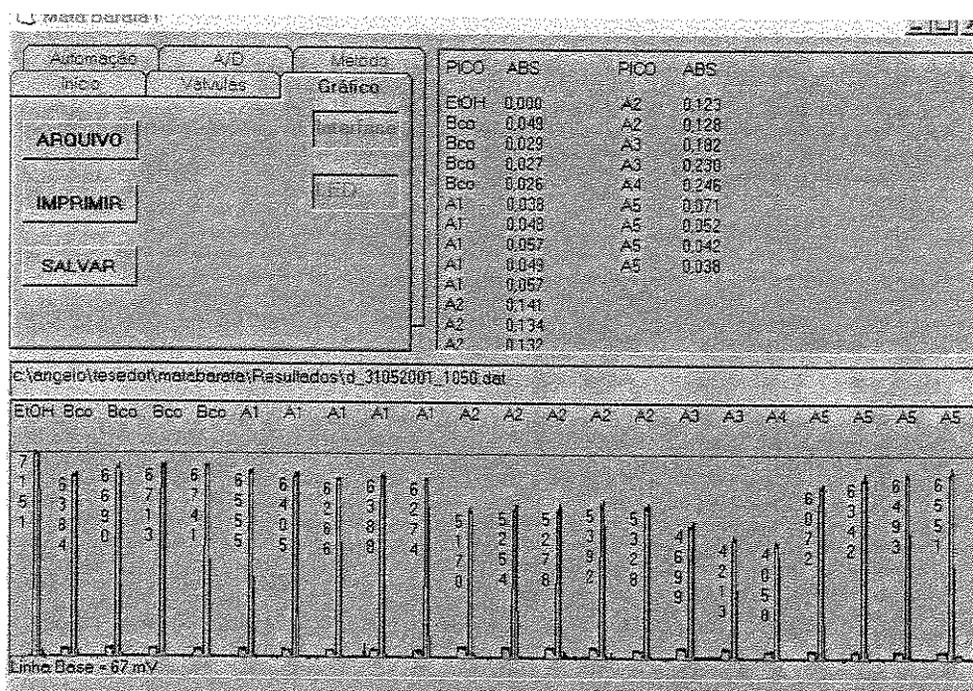


Figura V.2.3 – Tela do módulo gráfico, mostrando um resultado de análise com os cálculos das alturas dos picos de transmitância e o cálculo das absorbâncias correspondentes.

Neste momento são ativados os botões salvar, para gravar os cálculos de absorvância e o gráfico em disco e imprimir, que imprime somente o gráfico.

No modo Análise (figura V.2.2) o computador testa a comunicação com a interface e, se estiver tudo funcionando, são ativados os módulos Válvulas, A/D e Automação. Os dois primeiros possuem rotinas específicas de testes para

as válvulas e leitura do A/D, respectivamente. O módulo Automação é utilizado para programar a seqüência de determinações e é mostrado na figura V.2.4.

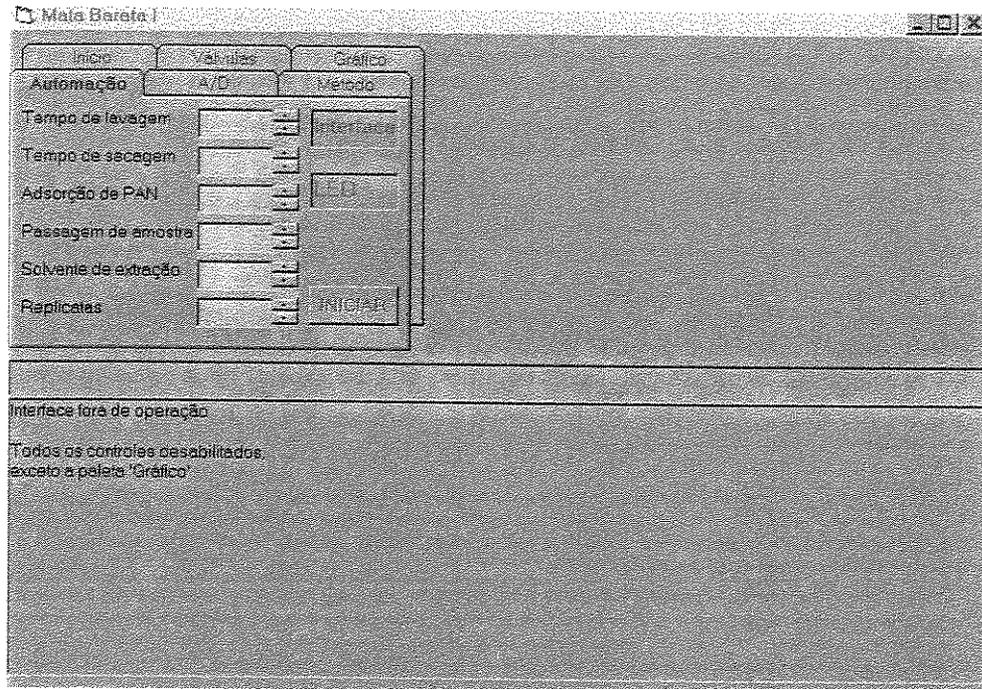


Figura V.2.4 - Programação de uma determinação.

Através desta tela são programados os tempos de abertura das válvulas durante a determinação. Estes tempos definem o volume dos vários fluidos admitidos no sistema. A relação entre o tempo e o volume tem que ser estabelecida experimentalmente em função da velocidade da bomba peristáltica e o diâmetro dos tubos empregados.

Os botões “Interface” e “LED” tornam-se verdes se a interface e a fonte de luz do detector estiverem funcionando corretamente e cinza se algum problema ocorrer.

O botão “INICIAR” dá início à seguinte seqüência de operações, que definem o processo de análise:

1 – Abrem-se as válvulas de ar e do etanol durante o tempo definido como “tempo de lavagem”. Desse modo o tubo e a cela espectrofotométrica são lavados

- com segmentos de etanol delimitados por bolhas de ar, gerando alta turbulência e conseqüentemente melhorando a capacidade de limpeza;
- 2- Após a lavagem, fecha-se a válvula do ar e, mantendo-se a do etanol aberta, coloca-se 200 μ L do solvente no início do tubo. Fecha-se então a válvula do etanol e abre-se a do ar, que vai empurrar este “plug” de etanol para a cela espectrofotométrica. Pouco antes da chegada do “plug” à cela, o LED é desligado e o A/D começa a coleta de dados que vão servir para definir a linha base (0% de transmitância). Antes do “plug” chegar à cela o LED é ligado novamente e durante a passagem do etanol pela cela é definido o pico que vai ser tomado como 100 % de transmitância;
 - 3 – Após um tempo suficiente para o “plug” atravessar a cela, fecha-se também a válvula do ar;
 - 4 – Abre-se a válvula do Argônio durante o tempo definido em “Tempo de secagem” para secar o tubo e a cela;
 - 5 – Abrem-se simultaneamente as válvulas do ar e da solução dos reagentes que irão compor a fase sólida durante o tempo definido em “Adsorção de PAN”. Este tempo é calculado para que o volume da solução admitida seja suficiente para formar um filme na parede do tubo, sem ultrapassar a sua extremidade superior;
 - 6 – Fecha-se a válvula da solução de PAN-Naftaleno e permanece a de ar aberta por tempo suficiente para que a película líquida seja formada por todo o tubo;
 - 7 - Fecha-se a válvula do ar e abre-se a de Ar para secar o solvente. A posição vertical do tubo não só permite uma maior homogeneidade da película como impede que o fluxo de Ar a arraste para além do final do tubo;
 - 8 – Terminado o “Tempo de secagem”, fecha-se a válvula de Ar e abrem-se as de ar e de amostra, pelo tempo definido em “Passagem da amostra”. A solução contendo o analito passa pelo tubo recoberto com a fase sólida (PAN depositado em Naftaleno). O fato de ser segmentada gera uma turbulência durante a passagem da solução pelo tubo, melhorando muito o contato entre o analito e o agente complexante. Nesta etapa abre-se ainda uma sexta válvula colocada entre o tubo e o detector, desviando o fluxo da solução aquosa para

um frasco de descarte diferente do descarte orgânico de modo a manter o detector seco e livre de contaminação;

- 9 – Após a passagem da amostra, abre-se a válvula de Ar por um tempo cinco vezes maior do que o especificado em “Tempo de secagem”, pois a água demora muito mais para secar do que o etanol. Mesmo com este tempo o tubo não seca completamente, mas a quantidade de água é reduzida o suficiente para evitar erros na detecção espectrofotométrica⁽⁴⁰⁾;
- 10 – Ao final da etapa de secagem, fecha-se a válvula de Ar e abrem-se as de ar e de etanol pelo tempo definido em “Adsorção de PAN”, após o que fecha-se a válvula de etanol mas mantém-se a do ar aberta. Com isso passa-se pelo tubo um volume de etanol igual ao da solução de PAN-Naftaleno que foi depositada, que vai dissolver a fase sólida formando novamente o filme líquido na parede, mas não tem volume suficiente para passar do fim do tubo;
- 11 – Após um certo tempo (definido empiricamente) fecha-se a válvula de ar e abre-se a de etanol pelo tempo dado em “Solvente de extração”. Isso coloca no início do tubo um determinado volume do etanol (entre 160 e 230 μL). Abre-se então a válvula de ar que vai empurrar este volume através do tubo, coletando o complexo PAN-analito que foi solubilizado na etapa anterior juntamente com o naftaleno;
- 12 – Quando a solução está próxima do detector, o A/D é acionado e começa a coleta de dados, que vai conter um pico de absorção (proporcional à concentração do complexo PAN-analito) quando a solução estiver atravessando a cela espectrofotométrica.;
- 13 – Após a detecção do complexo, seguem-se novas etapas de lavagem e secagem do sistema, deixando-o pronto para um novo ciclo. Os passos 5 a 13 são repetidos tantas vezes quanto forem especificadas em “Replicatas”.

Um aviso sonoro é emitido quando termina o último ciclo (última replica daquela solução). Nas extrações subsequentes, as etapas de 1 a 4 (linha base e 100%T) não serão mais executadas, a menos que o programa seja interrompido e reiniciado. Em uma seqüência de determinações com soluções

diferentes, portanto, a partir da segunda o botão “INICIAR” executa os passos de 5 a 13.

O módulo “Método” foi planejado para armazenar metodologias de análise, prevendo uma etapa posterior a este trabalho, que seria a total automação do sistema. As rotinas que definiriam este módulo não foram implementadas no decorrer deste trabalho.

V.2.4 – Extração e pré-concentração de Zinco em sistema mecanizado de extração em fase sólida.

O sistema foi montado com um tubo de vidro, conectado nas extremidades com tubos de silicone. A ligação do conector de cinco vias com o tubo de extração foi feita, inicialmente, com uma tampa de rosca de acrílico, usada para fixar um pequeno tubo de vidro com flange (Figura V.2.5).



Figura V.2.5 - Base de vidro para ligação entre o tubo e o conector de teflon.

A flange do vidro está diretamente apoiada sobre o teflon e um “o-ring” de borracha entre a parte superior da flange e a tampa fornece vedação

suficiente para evitar vazamentos. Com o decorrer dos trabalhos verificou-se que o acrílico era atacado pelo solvente, de modo que a tampa foi substituída por uma de teflon (como mostrado na figura V.2.1B).

Inicialmente preparamos uma solução de 15 mg de PAN e 0,5081 g de naftaleno em 25 mL de etanol e uma solução aquosa de $300 \mu\text{g L}^{-1}$ de zinco. Esta solução mantém a proporção utilizada por outros autores de aproximadamente 3% (em massa) de complexante em relação ao naftaleno⁽³⁹⁾. Em princípio, supondo-se que utilizaríamos aproximadamente 100 μL da solução PAN-Naftaleno por extração e contando com estequiometria 1:2, a capacidade máxima de retenção seria 7,8 μg de zinco (ou 26 mL da solução de $300 \mu\text{g L}^{-1}$). Com estas soluções estudamos uma série de parâmetros instrumentais, tais como:

- Vazão, em função da velocidade da bomba e do diâmetro dos tubos utilizados. Esta medida é de extrema importância pois o volume de solução admitido no sistema é controlado pelo tempo de abertura das válvulas, de modo que a relação volume/tempo tem que ser calibrada para cada combinação velocidade/diâmetro dos tubos. Os valores encontrados para as linhas neste início de trabalho são mostrados na tabela V.2.1;
- Resposta do detector, em função do branco e do máximo de absorbância conseguido nestas condições. Isto também tem que ser calibrado pois o detector gera uma tensão em função de quantidade de luz que recebe. Esta tensão, entretanto, tem limites definidos, de modo que a partir de uma certa quantidade de luz ele estará saturado e dará sempre a mesma resposta. Caso a fonte esteja emitindo muito acima deste limite, a quantidade de luz absorvida pelo complexo pode não ser suficiente para provocar uma resposta no detector. Se houver pouca luz, por outro lado, uma quantidade muito pequena do complexo pode evitar que ela chegue ao detector, diminuindo muito a sua faixa de utilização. A situação ideal, portanto, é aquela em que a fonte emite a quantidade de radiação o mais próxima possível do nível de saturação do detector, porém sem atingi-la;

Tabela V.2.1 - Vazão em função da velocidade da bomba e do diâmetro do tubo.

LINHA	VEL. BOMBA	μLs^{-1}
ETANOL	9	87
AMOSTRA	9	60
PAN-NAFTALENO	9	60
ETANOL	6	65
AMOSTRA	6	45
PAN (ETANOL)	6	45
ETANOL	4	43
AMOSTRA	4	30
PAN (ETANOL)	4	30

- Volume da solução de PAN-Naftaleno, que deve ser suficiente para formar o filme por toda a parede do tubo de extração, mas sem ultrapassar o seu final;
- Definição dos "tempos de espera", que são os lapsos de tempo necessários para o fluxo de ar arrastar as soluções ao longo do tubo e, em alguns casos, até o final do sistema, passando inclusive pelo detector. Este estudo também é função da relação velocidade/diâmetro dos tubos da bomba, e servem para otimizar o período de tempo em que será feita a coleta de dados ou o tempo mínimo que se deve esperar para começar uma etapa de secagem, por exemplo.

Nestes testes definiu-se também o material dos tubos da bomba peristáltica, já que o de Viton® foi o único que resistiu ao solvente orgânico. Mesmo este degrada quase imediatamente se for usada acetona, que é normalmente utilizada para a preparação da mistura PAN-Naftaleno⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾. Isso levou a mudança de solvente para etanol, o qual funcionou bem apesar do aumento do tempo gasto em cada etapa de secagem. Futuramente poderia se substituir a forma de admissão do volume da solução contendo PAN-Naftaleno empregando-se uma seringa controlada por motor de passo, o que permitiria o uso de qualquer solvente.

V.2.5 – Variações no sinal de transmitância do complexo PAN-Zn em função do processo de depósito e re-extração.

As medidas de absorvância de complexos metálicos de PAN são bem conhecidas. Mas estas medidas normalmente são feitas a partir de soluções perfeitamente homogêneas e preparadas a tempo suficiente para que a cor devido aos complexos formados sejam estabilizadas. No sistema desenvolvido, o processo de solubilização da fase sólida ocorre muito próximo da medida, de modo que se procedeu a um estudo inicial para verificar qual a influência que isto poderia ter no sinal. Para tanto preparou-se uma solução contendo 19 mg de PAN (380 mg L^{-1}), 1,000 g de Naftaleno (20000 mg L^{-1}) e $100 \mu\text{g}$ de Zn^{+2} (2 mg L^{-1}) em 50 mL de etanol.

Com esta solução (e o respectivo branco em relação ao zinco), fez-se duas séries de experimentos: primeiro simplesmente passou-se a solução através do sistema e mediu-se a resposta do detector. Em seguida foi feito o processo de deposição-secagem-re-extração e a resposta do detector foi medida. Note-se que, neste caso, foi efetuado apenas o processo de fixação e re-extração de uma solução do complexo já formado e não o processo total de extração e pré-concentração, que viria na etapa seguinte. Os resultados são mostrados na tabela V.2.2.

Tabela V.2.2 - Medidas de absorvância em função do processo de depósito e re-extração da fase sólida.

	ABSORVÂNCIA DO BRANCO	ABSORVÂNCIA SOL. PAN-Zn	RELAÇÃO SINAL/SINAL	RELAÇÃO VOL./VOL.
MEDIDA DIRETA	0,015	$0,306 \pm 0,003$ (N=7)	0,58	0,48
DEPÓSITO (78 μL) EXTRAÇÃO (162 μL)	0,016	$0,178 \pm 0,024$ (N=6)		

Os resultados mostram uma diminuição na precisão das medidas quando se deposita e se reextrai o complexo PAN-Zn. Isto pode indicar a ocorrência de um problema de falta de homogeneização da solução entre o final do tubo de extração e o detector, que pode provocar gradientes de concentração ou mesmo solubilização incompleta da fase sólida. Visualmente nenhuma das duas coisas pode ser notada. A boa precisão obtida com as leituras diretas, por outro lado, indica que o sistema de detecção em si opera corretamente.

A diminuição na intensidade do sinal era esperada porque o depósito foi feito com 78 μL de solução e a re-extração com 162 μL de etanol, que é praticamente o volume mínimo necessário para preencher a cela espectrofotométrica. As duas últimas colunas da tabela V.2.2 mostram, respectivamente, a relação sinal da solução/sinal da solução reextraída e volume depositado/volume da re-extração. Se estas relações não são exatamente iguais, como poderia-se esperar, pelo menos estão bastante próximas e a diferença pode ser explicada por fatores como a própria falta de precisão das medidas (principalmente dos volumes), perda de material durante a secagem (o naftaleno é muito volátil) ou pela parte da solução que fica no sistema sem ser medida (como um filme nas paredes do sistema ao longo de todo o percurso). Com todos estes fatores, considerou-se o resultado suficientemente bom para continuar os estudos sem modificações no sistema.

A próxima etapa foi verificar o comportamento do sistema frente ao processo de extração de soluções de zinco. Para isso utilizou-se uma solução contendo 20 mg de PAN (400 mg L^{-1}) e 1,000 g de Naftaleno (20000 mg L^{-1}) em 50 mL de etanol para formar a fase sólida e soluções padrão (250 mL) de 40 a 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de zinco, às quais foram adicionados 500 μL de uma solução saturada de NaHCO_3 para manter o pH em 7. Dados da literatura mostram que neste pH a reação de complexação é máxima⁽³⁹⁾ e testes preliminares mostraram que a adição desta quantidade de bicarbonato é suficiente para mantê-lo constante.

Em função da precisão obtida no teste anterior, neste experimento foi feito um grande número de réplicas por ponto para maior confiabilidade. Em função das concentrações das soluções, a capacidade máxima teórica de

retenção da coluna é de 4,087 μg de zinco. Utilizou-se 9 mL de cada solução aquosa (bombeando 2,5 minutos a 60 $\mu\text{L/s}$), de modo que a maior massa de zinco (referente à solução de 200 $\mu\text{g L}^{-1}$) está um pouco abaixo da metade da capacidade teórica da coluna. Por outro lado, caso se conseguisse reter quantitativamente o zinco de alguma das soluções, significaria um fator de pré-concentração de 55,6 vezes (de 9 mL para 162 μL). Na tabela V.2.3a são mostrados os resultados e na figura V.2.6a mostramos a curva obtida a partir dos valores da tabela.

Tabela V.2.3a - Absorbância do complexo formado em função da concentração de zinco na solução padrão.

CONCENTRAÇÃO ($\mu\text{g L}^{-1}$) (massa total de Zn^{2+})	ABSORBÂNCIA (\pm desvio padrão)
0	0,003 (N=2)
40 (0,36 μg)	0,083 \pm 0,023(N=10)
60 (0,54 μg)	0,131 \pm 0,036(N=10)
80 (0,72 μg)	0,185 \pm 0,032(N=10)
100 (0,90 μg)	0,204 \pm 0,020(N=10)
200 (1,80 μg)	0,213 \pm 0,019(N=5)

A curva obtida é razoavelmente linear até cerca de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de zinco ($R = 0,9944$). A partir daí, ocorre a saturação da fase sólida ou do detector. Novos estudos seriam necessários para definir qual das duas coisas estava acontecendo. Mas, neste momento estava-se mais interessado em estudar a faixa inferior da curva, já que o principal interesse deste tipo de técnica está em amostras ambientais, onde as concentrações costumam ser muito baixas. Em vista disso refez-se o experimento na faixa de 4 a 32 $\mu\text{g L}^{-1}$ de zinco, e os resultados foram muito ruins, como mostrado na tabela V.2.3b e na figura V.2.6b.

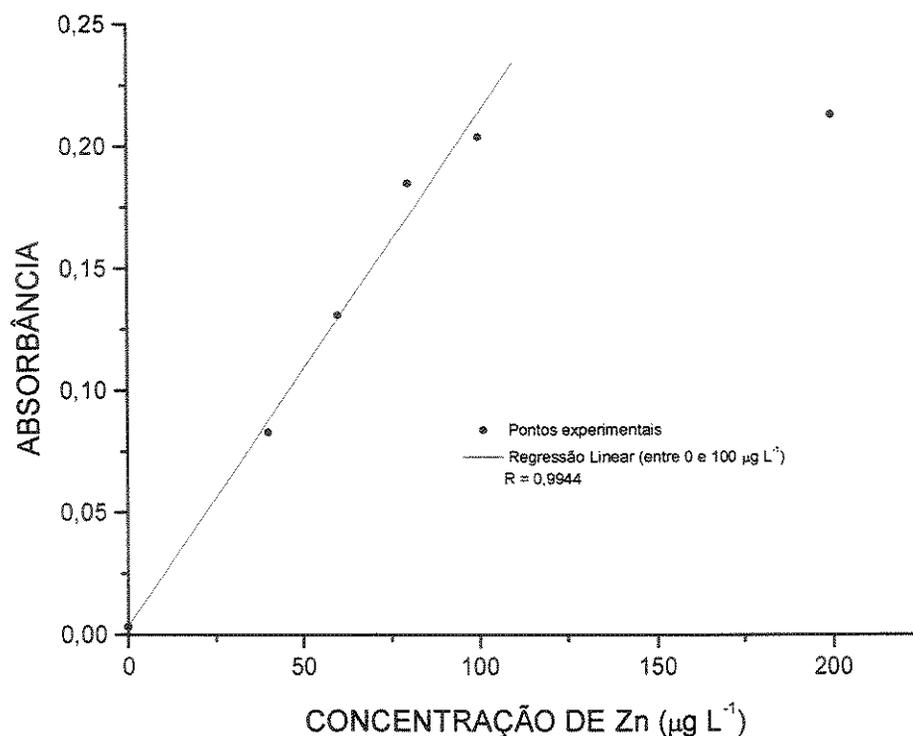


Figura V.2.6a - Absorbância do complexo formado em função da concentração de zinco na solução padrão.

Com isso, iniciou-se uma série de estudos para tentar melhorar a resposta do sistema nesta faixa de concentração. Isso envolveu a preparação de algumas soluções contendo a mistura PAN-Naftaleno (20/1000, 24/1479, 46/1018, 24/1021, 54/1479, 138/554, 30/1162 e 23/1011 mg para PAN e Naftaleno, respectivamente). Com elas, estudou-se o comportamento do sistema em função da velocidade da bomba, tempo de secagem após o depósito da fase sólida e após a passagem da amostra, massa da fase sólida depositada (em função da concentração da solução e da duplicação da etapa de deposição/secagem da fase sólida) e medição do sinal em fluxo e estático (com “stop flow” durante a medida).

Durante estes experimentos observou-se, principalmente quando utilizavam-se as soluções de PAN mais concentradas, que ocorria o despreendimento da fase sólida durante a passagem da amostra. Isso foi

observado pela primeira vez após a troca do tubo de vidro, uma vez que aquele utilizado nos primeiros experimentos quebrou-se. Para contornar este problema, atribuído inicialmente a algum tipo de película na superfície interna do tubo, tentou-se limpar o tubo com uma série de soluções, como ácidos diluídos (HCl e HNO₃), solventes orgânicos (etanol, tetracloreto de carbono e alcoolato) e, finalmente, um ataque por dois minutos com uma solução a 2% (v/v) de HF. Após este último recurso, aparentemente os depósitos permaneciam estáveis com a passagem da amostra.

Tabela V.2.3b - Absorbância do complexo formado em função da concentração de zinco na solução padrão (para baixos teores).

CONCENTRAÇÃO ($\mu\text{g L}^{-1}$) (massa total de Zn^{2+})	ABSORBÂNCIA (\pm desvio padrão)
0	0,005 \pm 0,010(n=5)
4 (0,036 μg)	0,032 \pm 0,044(n=8)
8 (0,072 μg)	0,030 \pm 0,009(n=6)
16 (0,144 μg)	0,059 \pm 0,016(n=6)
32 (0,288 μg)	0,073 \pm 0,032(n=6)

Após estes testes, obteve-se a curva analítica mostrada na figura V.2.7, com os parâmetros mostrados na tabela V.2.4. Se a linearidade não melhorou muito, pelo menos a intensidade do sinal praticamente dobrou para a mesma concentração, mesmo utilizando-se menos da metade do padrão (4,2 contra 9 mL).

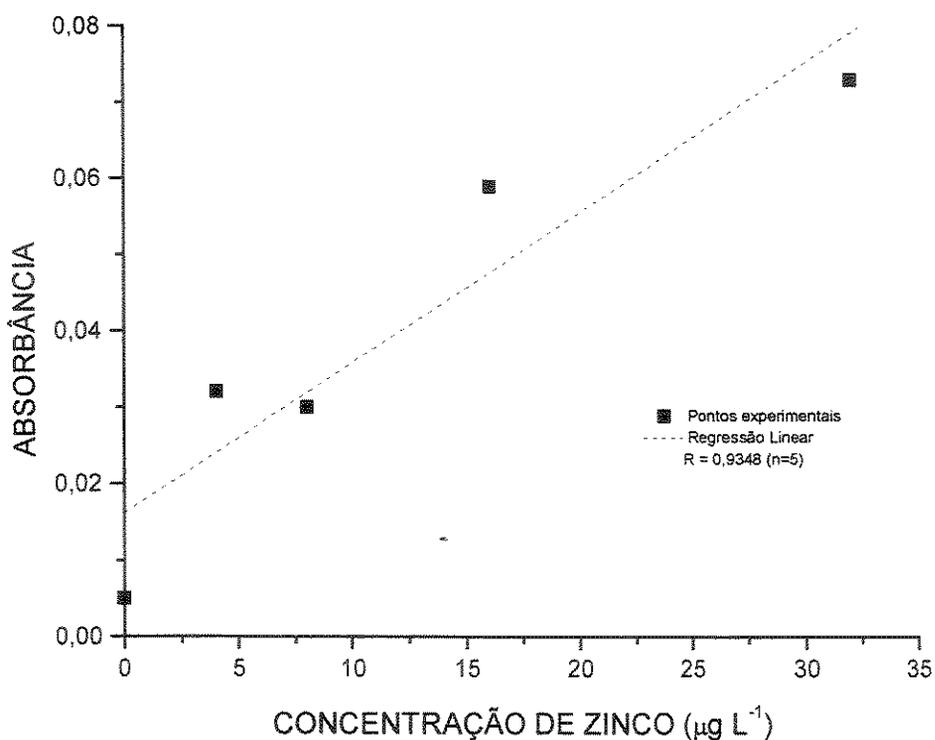


Figura V.2.6b - Absorbância do complexo formado em função da concentração de zinco na solução padrão (para baixos teores).

Tabela V.2.4 - Parâmetros instrumentais relativos à curva mostrada na figura V.2.7.

<i>Programa</i>	<i>Executável</i>
<i>Solução PAN-Naftaleno</i>	<i>24/1021 mg, 50 mL de etanol</i>
<i>Velocidade da bomba</i>	<i>9</i>
<i>Tempo de lavagem</i>	<i>30 s (1,8 mL)</i>
<i>Tempo de secagem</i>	<i>120 s</i>
<i>Adsorção de PAN</i>	<i>81 μL</i>
<i>Solvente de extração</i>	<i>207 μL</i>
<i>Volume de Amostra</i>	<i>4,2 mL</i>
<i>Pressão Ar</i>	<i>2,5 Kg</i>

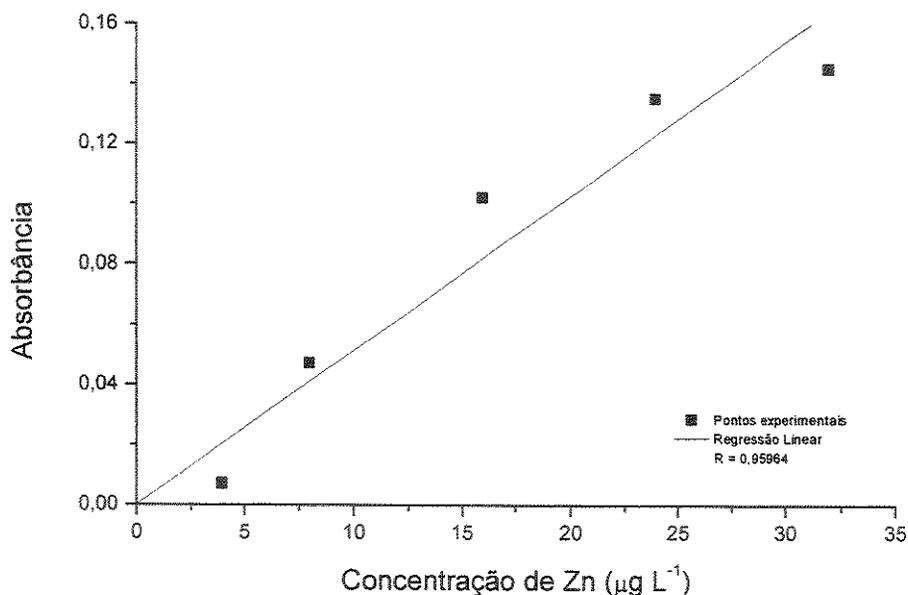


Figura V.2.7 - Absorbância do complexo formado em função da concentração de zinco (para baixos teores) após os ajustes.

O próximo passo foi testar a variação do sinal de absorbância em função do volume da solução padrão aquosa, mantendo-se a concentração constante. Para isso utilizou-se uma solução de $8 \mu\text{g L}^{-1}$ de zinco e variou-se o volume de 3,6 a 28,8 mL. As condições experimentais são mostradas na tabela V.2.5 e os resultados são mostrados na figura V.2.8.

Surpreendentemente a absorbância do complexo fica praticamente constante após a passagem de cerca de 10 mL da solução aquosa, o que poderia indicar a saturação da coluna não fossem os resultados anteriores onde foram obtidas respostas com massas muito maiores de zinco (vide figura V.2.6). O experimento foi refeito, desta vez praticamente dobrando a concentração de PAN na solução alcoólica. Os resultados são mostrados na tabela V.2.6 e figura V.2.9.

Tabela V.2.5 - Parâmetros instrumentais utilizados no teste para verificar o efeito do volume na determinação do zinco.

<i>Programa</i>	<i>Executável</i>
<i>Solução PAN-Naftaleno</i>	<i>24/1021 mg, 50 mL de etanol</i>
<i>Velocidade da bomba</i>	<i>9</i>
<i>Tempo de lavagem</i>	<i>30 s (1,8 mL)</i>
<i>Tempo de secagem</i>	<i>120 s</i>
<i>Adorção de PAN</i>	<i>69 μL</i>
<i>Solvente de extração</i>	<i>207 μL</i>
<i>Volume de Amostra</i>	<i>3,6 a 28,8 mL</i>
<i>Pressão do Ar</i>	<i>3,0 Kg</i>

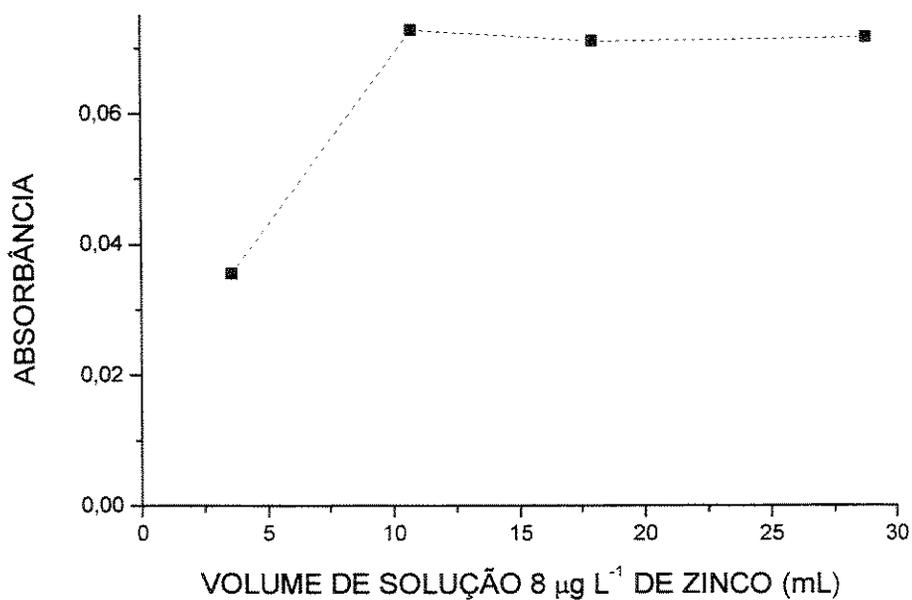


Figura V.2.8 - Absorbância do complexo formado em função do volume de uma solução de 8 μ g L⁻¹ de zinco.

Tabela V.2.6 - Parâmetros instrumentais relativos à curva mostrada na figura V.2.9.

<i>Programa</i>	<i>Executável</i>
<i>Solução PAN-Naftaleno</i>	<i>46/1018 mg, 50 mL de etanol</i>
<i>Velocidade da bomba</i>	<i>9</i>
<i>Tempo de lavagem</i>	<i>30 s (1,8 mL)</i>
<i>Tempo de secagem</i>	<i>120 s</i>
<i>Adorção de PAN</i>	<i>69 μL</i>
<i>Solvente de extração</i>	<i>207 μL</i>
<i>Volume de Amostra</i>	<i>3,6 a 21,6 mL</i>
<i>Pressão do Ar</i>	<i>3,0 Kg</i>

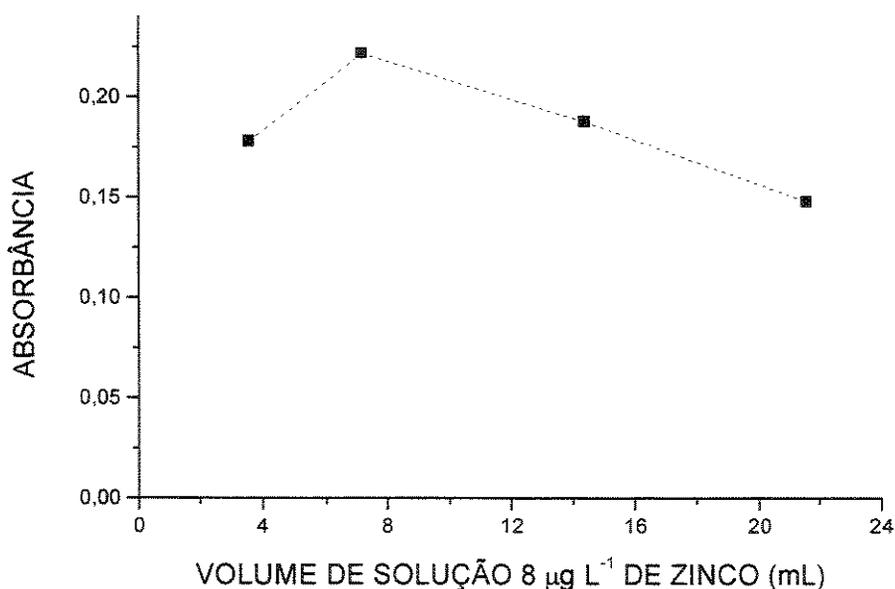


Figura V.2.9 - Absorbância do complexo formado em função do volume de uma solução de 8 $\mu\text{g L}^{-1}$ de zinco e solução mais concentrada de PAN.

Neste experimento os valores de absorbância foram muito mais altos, o que já era esperado em função da maior quantidade de PAN, mas o

comportamento permaneceu o mesmo, ou seja, a absorvência atinge um máximo antes dos dez minutos de passagem de amostra e começa a decair a partir daí.

Durante estes experimentos o problema de desprendimento da fase sólida durante a passagem de amostra voltou a acontecer. Inicialmente, após o ataque ao tubo com a solução de HF, fez-se um grande número de extrações sem que fosse notado o problema. Quando começou a ocorrer, deixou-se o tubo cheio de etanol por cerca de doze horas e assim pode-se fazer uma nova série de extrações antes que a fase sólida começasse a desprender. Isso se repetiu várias vezes, sempre com intervalos menores (ou seja, menos extrações) para o problema se manifestar e com a necessidade de maior tempo com o tubo mergulhado em etanol para que desaparecesse. A partir de um certo momento, passou-se a deixar o tubo cheio de etanol sempre que o equipamento estava desligado. Este estado de coisas evoluiu para uma situação onde não se conseguiu fazer mais do que cinco extrações sem que a fase sólida começasse a se soltar. Um novo tratamento com HF foi tentado, mas não resolveu mais o problema. Quando começou-se a aumentar o tempo de passagem de amostra, o problema tornou-se mais grave ainda, praticamente inviabilizando a obtenção de novos resultados.

Uma maneira de contornar o problema seria a passagem da amostra sem a segmentação. Desse modo não haveria mais o turbilhonamento dos segmentos de solução, o que deveria diminuir tanto o mecanismo de arraste da fase sólida como o contato entre o analito e o complexante. Resolveu-se então testar a magnitude destes dois fatores para ver se o sistema poderia ser utilizado tal como estava. A tabela V.2.7 mostra as condições experimentais para a obtenção da curva mostrada na figura V.2.10, onde os padrões passaram pela coluna sem segmentação.

Como era de se esperar os valores de absorvência diminuíram bastante, tornando o método pouco sensível nesta faixa de concentração. Para verificar o que ocorreria em concentrações maiores do padrão, repetiu-se o experimento para soluções de zinco na faixa de 40 a 320 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os resultados são mostrados na figura V.2.11 (as condições experimentais são as mesmas da tabela

V.2.7). Nesta faixa de concentrações o sistema já apresenta uma resposta melhor, evidenciada pelo coeficiente de correlação da regressão linear e mesmo após as várias extrações realizadas não foi observado o desprendimento da fase sólida.

Tabela V.2.7 - Parâmetros utilizados para verificar o efeito de uso de solução não segmentada.

<i>Programa</i>	<i>Executável</i>
<i>Solução PAN-Naftaleno</i>	<i>24/1021 mg, 50 mL de etanol</i>
<i>Velocidade da bomba</i>	<i>9</i>
<i>Tempo de lavagem</i>	<i>30 s (1,8 mL)</i>
<i>Tempo de secagem</i>	<i>90 s</i>
<i>Adorção de PAN</i>	<i>62 μL</i>
<i>Solvente de extração</i>	<i>230 μL</i>
<i>Volume de Amostra</i>	<i>7,2 mL</i>
<i>Pressão do Ar</i>	<i>3,5 Kg</i>

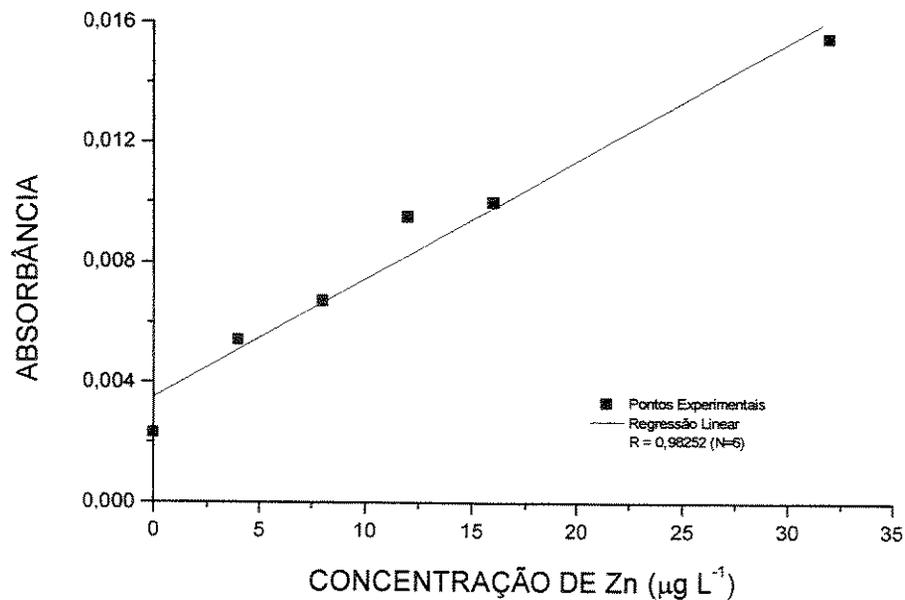


Figura V.2.10 - Absorbância do complexo formado em função da concentração de zinco (para baixos teores) empregando-se solução não segmentada.

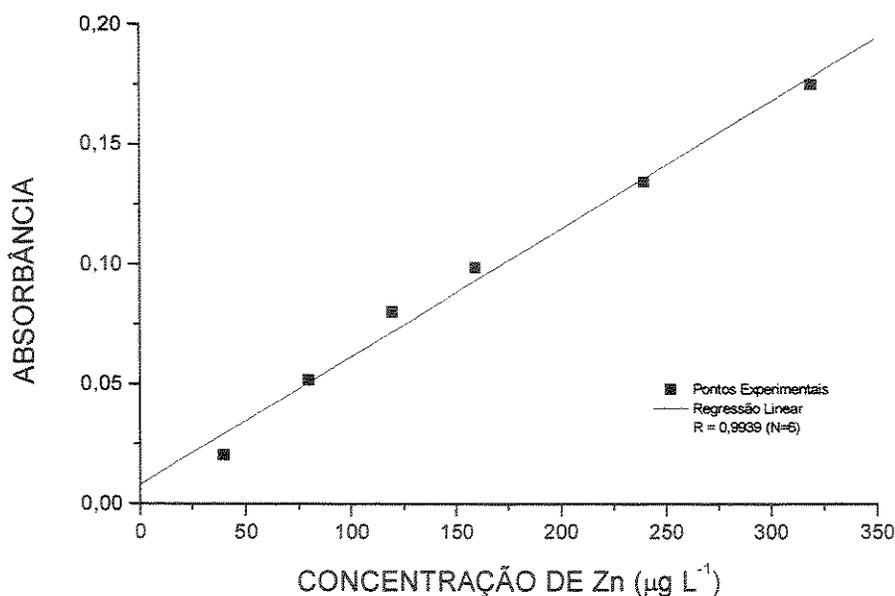


Figura V.2.11 - Absorbância do complexo formado em função da concentração de zinco (para altos teores) para solução não segmentada.

Apesar do resultado obtido nesta faixa de concentrações mais altas, continuava-se interessado nos baixos teores, de modo que procurou-se alternativas que viabilizassem a utilização do sistema para concentrações do analito próximas a $1 \mu\text{g L}^{-1}$. A substituição pura e simples do tubo de vidro por um novo não pareceu uma solução satisfatória pois mesmo que funcionasse no início, não seria prática para futuras aplicações do equipamento em análises de rotina. Principalmente quando são usadas soluções mais diluídas de PAN-Naftaleno, o desprendimento da fase sólida não é facilmente perceptível no início, podendo induzir a erros sistemáticos inadmissíveis. Isto se torna mais grave em equipamentos mecanizados ou automatizados, onde nem sempre existe um operador presente para detectar falhas.

Como alternativa procurou-se modificar a composição da fase sólida ou do próprio suporte. O primeiro teste foi feito substituindo-se o naftaleno por β -naftol, já que este composto também é utilizado em extrações em fase sólida. Preparou-se uma solução contendo 1,0000 g de β -naftol e 50 mg de PAN em 50

mL de etanol. Nos testes verificou-se que este composto tem comportamento similar ao naftaleno e que o depósito sobre a parede do tubo aparentemente é mais homogêneo, mas este se solta com a mesma facilidade.

Iniciou-se os testes com outros possíveis suportes para a fase estacionária. Como regra geral procurou-se compostos com pouca ou nenhuma solubilidade em etanol. A idéia inicial era a de revestir a superfície do vidro com um outro composto orgânico e depositar a mistura PAN-Naftaleno sobre ele.

O primeiro teste foi feito com estearina comercial. Este produto é utilizado na produção de velas e é, na realidade, uma mistura de ácidos graxos de baixo peso molecular mais a estearina (ácido esteárico). Por conta disso, nos primeiros testes o composto apresentou alta solubilidade em etanol interagindo muito bem com a mistura PAN-Naftaleno, ou seja, formando o filme líquido essencial para o funcionamento do equipamento. A aderência, entretanto, é muito baixa e o suporte soltou facilmente da parede do tubo de vidro com a passagem de água.

Em uma segunda etapa a estearina comercial foi, de modo rudimentar, parcialmente purificada. O processo consistiu simplesmente na dissolução do produto comercial em etanol seguido de filtração. Como os ácidos de peso menor do que a estearina são solúveis em etanol, estes são retirados no filtrado. Novos testes de deposição foram realizados mostrando que o problema de desprendimento da fase sólida continua. Neste ponto conseguiu-se ácido esteárico e ácido palmítico PA. Os testes foram repetidos com estes compostos puros e os resultados obtidos foram os mesmos.

Em seguida fez-se os mesmos testes com parafina. Esta adere fortemente à parede do tubo e é resistente à passagem da água, mas o etanol não molha a superfície.

Partiu-se então para misturas de ácido esteárico e parafina. Testamos misturas 1:1, 2:1, até 5:1. A partir da mistura 3:1 a superfície começa a ser molhada pelo etanol, mas também começa a ocorrer a solubilização da mesma.

Finalmente iniciou-se testes de outros suportes, diferentes do vidro. O aço inoxidável não pode ser usado pois o PAN reage rapidamente com metal. Por outro lado, uma teste feito sobre o papel alumínio mostrou que a mistura PAN-Naftaleno adere fortemente, não muda de cor ao aderir, mostrando que não ocorre a formação do complexo, resiste à passagem de água e é facilmente solúvel em etanol. Em vista disso conseguiu-se obter no comércio um tubo de alumínio com aproximadamente as mesmas dimensões do tubo de vidro que estava sendo utilizando e passou-se a uma nova fase do trabalho, que será descrita nos próximos itens.

V.2.6 – Extração e pré-concentração de zinco em sistema mecanizado de extração em fase sólida. Uso de tubo de alumínio como suporte.

O tubo de alumínio encontrado no comércio é, na verdade, uma liga (6063), que foi analisada no laboratório e tem a composição mostrada na tabela V.2.8. O tubo de diâmetro externo de 5/32" tem o mesmo diâmetro interno do tubo de vidro que estava sendo utilizado até o momento (2 mm), portanto começou-se os testes por ele, já que esta medida é importante para se estabelecer os tempos de espera para cada etapa do processo de mecanização.

Tabela V.2.8 - Composição do tubo de alumínio (liga 6063).

ELEMENTO	QUANTIDADE (%)
Cu	0,028
Zn	0,028
Fe	0,110
Mg	0,260
Mn	0,013
Al	99,561 (Balanço)

Inicialmente o tubo foi lavado com metilisobutilcetona seguido de etanol para desengraxá-lo. Os primeiros testes feitos depois disso mostraram que a solução PAN-Naftaleno adere fortemente à superfície externa, mas aparece a cor vermelha característica dos complexos metálicos de PAN. O tubo foi então decapado com uma solução de ácido clorídrico a 10% e os testes na superfície externa foram repetidos. Dessa vez não foi observada a cor característica dos complexos metálicos. Nos dois casos, o depósito foi facilmente removido com etanol.

O tubo foi montado no sistema e fez-se um primeiro teste de repetibilidade com uma solução de $24 \mu\text{g L}^{-1}$ de zinco, nas condições mostradas na tabela V.2.9. Como retirou-se cerca de 3 cm do tubo para análise de composição (que passou a ter 32 cm) e os tempos e volumes utilizados no sistema tiveram que ser corrigidos.

Tabela V.2.9 - Parâmetros instrumentais para teste de repetibilidade com tubo de alumínio.

<i>Programa</i>	<i>Executável</i>
<i>Solução PAN-Naftaleno</i>	<i>59/1091 mg, 50 mL de etanol</i>
<i>Velocidade da bomba</i>	<i>9</i>
<i>Tempo de lavagem</i>	<i>25 s (1,5 mL)</i>
<i>Tempo de secagem</i>	<i>70 s</i>
<i>Adorção de PAN</i>	<i>51 μL</i>
<i>Solvente de extração</i>	<i>230 μL</i>
<i>Volume de Amostra</i>	<i>4,6 mL</i>
<i>Pressão do Ar</i>	<i>4,0 Kg</i>

Nestas condições obteve-se uma absorvância média para 12 extrações correspondente a $0,067 \pm 0,006$, e não foi observado desprendimento da fase sólida até o final do teste.

Como o problema de desprendimento da fase sólida foi resolvido, considerou-se o desvio obtido no experimento anterior relativamente alto, e começou-se a investigar as causas disso. O primeiro passo foi um teste na resposta do detector, independentemente do processo de complexação. Para isso fez-se três novos experimentos, mostrados na figura V.2.12, onde se mediu a variação ao longo do tempo do sinal de absorvância para a cela cheia de etanol sem nenhuma atividade entre as leituras (linha verde), o mesmo para “plugs” de etanol com passagem em fluxo pela cela (linha preta) e finalmente para uma solução contendo o complexo (Zn-PAN) já formado também com “plugs” passando em fluxo (linha vermelha). Nos três casos o primeiro ponto foi tomado como referência, tendo sido atribuído absorvância igual a zero (independentemente da sua absorvância real) e os valores dos pontos seguintes representam a diferença de absorvância entre aquele ponto e o primeiro. Note-se que no caso do complexo não ocorre o processo de deposição, extração e re-extração, o que elimina qualquer efeito referente à água que sobra após a passagem da amostra, ou os efeitos associados a gradientes de concentração ou cinética da reação.

Os resultados mostram que existe uma tendência ao aumento do sinal ao longo do tempo com a leitura da solução estática na cela (linha verde). Este comportamento não se repete com as amostras em fluxo, apesar de ter ocorrido uma variação maior entre leituras consecutivas nestes casos (linhas vermelha e preta). Também observa-se que as variações entre as medidas em fluxo do etanol e do complexo não são muito diferentes apesar das leituras estarem praticamente nos extremos da escala de absorvância (próximas a zero para o etanol e por volta de 0,380 para o complexo)

Testou-se também a repetibilidade do volume da solução da fase sólida que é injetada no tubo a cada extração. De todos os volumes injetados este é o mais crítico, pois é o que necessita do menor tempo de válvula aberta e com ele vai o agente complexante, que é o responsável pela intensidade da cor que vai ser medida. Para isso desconectou-se o tubo correspondente do sistema e desviou-se a solução que seria admitida no tubo para um frasco colocado sobre o prato de uma balança analítica. O experimento consistiu em abrir a válvula por um

tempo próximo aos que vinham sendo utilizados nas extrações e anotar a massa da solução que era dispensada no frasco. Os resultados são mostrados na tabela V.2.10.

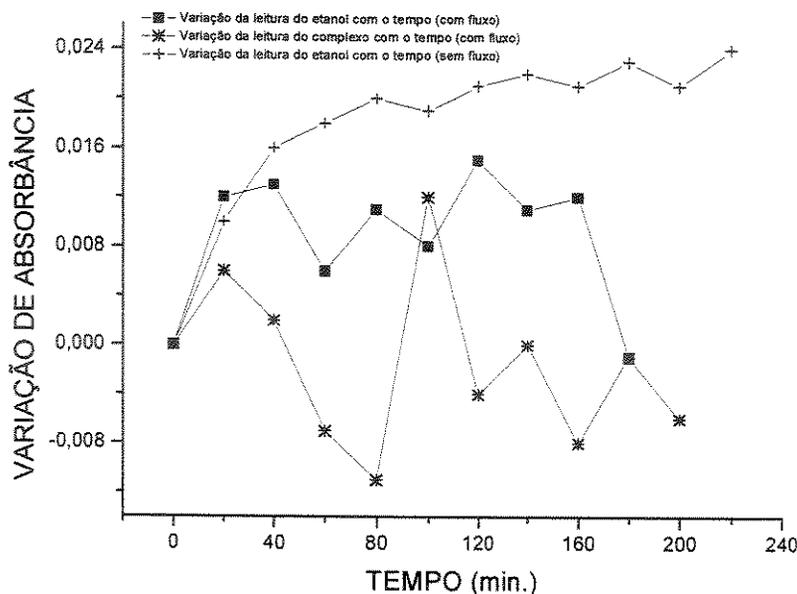


Figura V.2.12 - Variação da leitura de absorvância em função do tempo.

Nesta tabela a assim chamada “velocidade da bomba” é a posição do botão que controla essa velocidade (vai de 1 a 10). Utilizamos os tempos de abertura de 2,2 e 2,5 segundos e no corpo da tabela mostra-se a massa da solução dispensada (em gramas) com o respectivo desvio padrão e o número de medidas (réplicas). Na figura V.2.13, mostra-se um gráfico onde aparece a variação entre as réplicas de um dos experimentos (velocidade = 9 e tempo = 2,2) para demonstrar que, apesar do desvio padrão ser pequeno, pode haver variações significativas entre duas medidas consecutivas.

Estas variações são importantes e poderão ser melhoradas em uma etapa posterior de otimização do sistema, mas para determinações na faixa de alguns nanogramas por mililitro são perfeitamente aceitáveis.

O próximo passo foi a obtenção de uma curva analítica entre 4 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de zinco. Os parâmetros instrumentais são os mesmos mostrados na tabela V.2.9 e o resultado é mostrado na figura V.2.14.

Tabela V.2.10 - Repetibilidade do sistema de injeção de fluídos no sistema. No corpo da tabela é mostrada a massa da solução (em g), o desvio padrão e o número de réplicas.

VELOCIDADE DA BOMBA	TEMPO DE ABERTURA DA VALVULA (s)	
	2,2	2,5
5	-----	0,033 \pm 0,001, n=17
9	0,053 \pm 0,002, n=16	-----
10	0,057 \pm 0,001, n=16	0,066 \pm 0,002, n=18

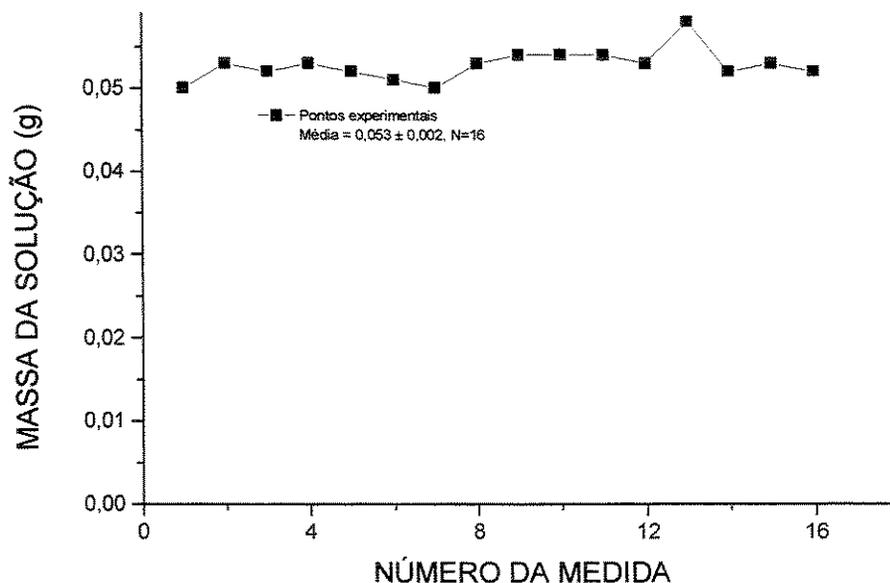


Figura V.2.13 - Conjunto de réplicas para injeção de solução por 2,2 s com a bomba na velocidade 9.

Em relação aos resultados obtidos com o tubo de vidro, nota-se que na faixa superior da curva (acima de $40 \mu\text{g L}^{-1}$) os valores de absorbância são bastante parecidos, com faixa linear até por volta de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ nos dois casos (vide figura V.2.6). Para baixos teores os resultados foram bem melhores (vide figura V.2.7) e o coeficiente de correlação da curva também melhorou.

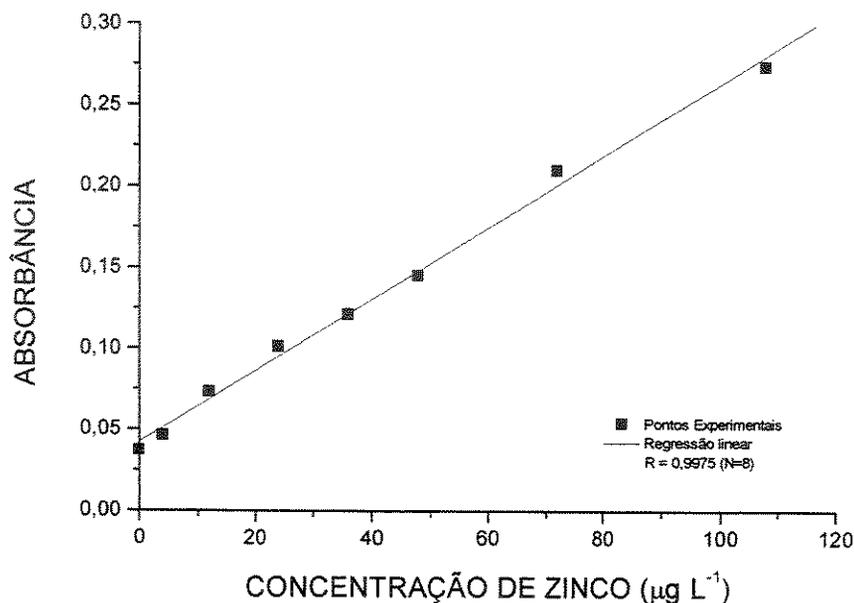


Figura V.2.14 - Absorbância do complexo formado em função da concentração de zinco na solução padrão (tubo de alumínio).

O próximo experimento procurou determinar a capacidade real de pré-concentração do sistema. Para isso foram preparadas soluções contendo:

10 μL da solução padrão de 1000 mg L^{-1} de Zn^{2+} (concentração final de $1000 \mu\text{g L}^{-1}$);

2 mL da solução de PAN-Naftaleno (59 /1029 mg, respectivamente, em 50 mL de etanol)

Avolumou-se para 10 mL com etanol em balão volumétrico.

A solução foi diluída em relação àquela utilizada para depositar o PAN pois durante a extração são depositados 51 μ L do extrator e a extração é feita com 230 μ L de etanol. Ocorre, portanto, uma diluição de aproximadamente 4,5 vezes da solução original. Desse modo temos soluções de concentrações muito próximas das análises reais passando pelo detector.

Com esta solução, e as condições mostradas na tabela V.2.9, obteve-se uma leitura de absorvância de **0,252 \pm 0,005, N=6**, passando-se a solução diretamente pela cela espectrofotométrica, sem as etapas de fixação e remoção da fase sólida. Esse valor de absorvância equívale, após o processo de pré-concentração, ao de uma concentração de 95 μ g L⁻¹ de zinco em solução aquosa. Isso significa que ao passar pelo sistema, a solução sofre um fator de enriquecimento de **10,5** vezes.

Fez-se ainda um outro teste, que consistiu em depositar a solução contendo o complexo formado (50,6 μ L), secar e remover o complexo com “plugs” de etanol de 230 e 184 μ L. As absorvâncias medidas foram, respectivamente, de **0,081 \pm 0,012 (N=6)** e **0,114 \pm 0,012 (N=6)**, mostrando que a taxa de pré-concentração poderia melhorar com novas etapas de otimização. O problema de se empregar “plugs” menores de remoção está no tempo muito curto de preenchimento total da cela espectrofotométrica, o que deixa um tempo muito curto para fazer a medida, mas isso pode ser contornado com velocidades menores da bomba.

V.2.7 - Novos testes com o tempo de passagem da solução aquosa.

Neste ponto do trabalho resolveu-se refazer o estudo sobre a variação da absorvância em função do tempo de passagem de amostra, já que desde que começamos a utilizar o tubo de alumínio o problema de desprendimento da fase sólida não voltou a ocorrer. No teste anterior (figuras V.2.8 e V.2.9) plotou-se o sinal em função do volume de amostra e, neste caso, está-se colocando o sinal em função do tempo de passagem de amostra (ou tempo de abertura da válvula correspondente), por razões que serão explicadas mais adiante. Desta vez utilizou-se uma solução padrão de $12 \mu\text{g L}^{-1}$ de zinco e variou-se os tempos de abertura da válvula entre 1 e 7 minutos (a $60 \mu\text{L s}^{-1}$). Os parâmetros instrumentais são mostrados na tabela V.2.11 e os resultados obtidos para o padrão e para o branco são mostrados na figura V.2.15.

Tabela V.2.11 - Parâmetros instrumentais para teste de variação de absorvância em função do tempo de passagem de amostra com tubo de alumínio.

<i>Programa</i>	<i>Executável</i>
<i>Solução PAN-Naftaleno</i>	<i>59/1091 mg, 50 mL de etanol</i>
<i>Velocidade da bomba</i>	<i>9</i>
<i>Tempo de lavagem</i>	<i>25 s (1,5 mL)</i>
<i>Tempo de secagem</i>	<i>70 s</i>
<i>Adorção de PAN</i>	<i>51 μL</i>
<i>Solvente de extração</i>	<i>207 μL</i>
<i>Volume de Amostra</i>	<i>3,6 a 25,2 mL ($60 \mu\text{L s}^{-1}$)</i>
<i>Pressão do Ar</i>	<i>4,0 Kg</i>

Este resultado, apesar dos valores relativamente altos para o branco, parece indicar que existe um componente cinético importante na reação de complexação.

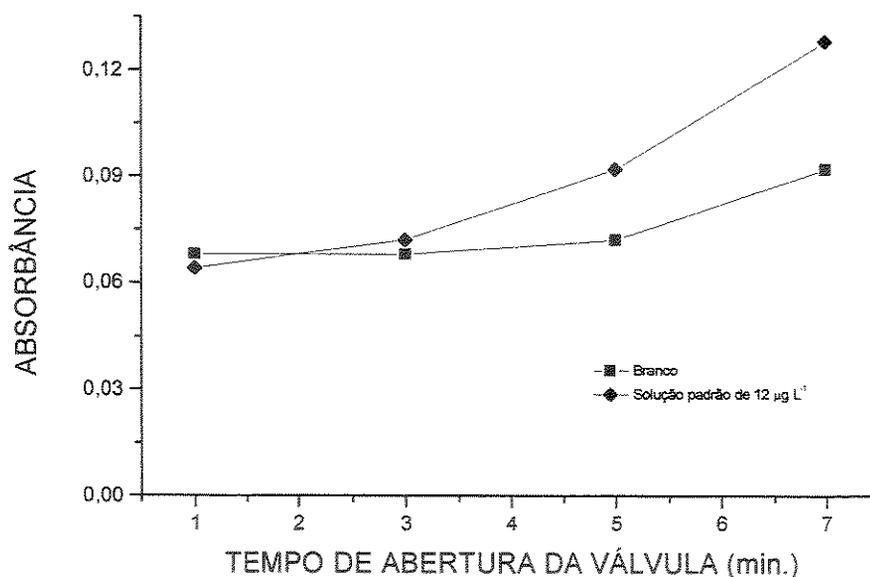


Figura V.2.15 - Variação de absorvância em função do tempo de passagem de amostra para solução branco e solução padrão de $12 \mu\text{g L}^{-1}$ de Zn^{2+} .

Esse componente pode ser explicado se for assumido o seguinte mecanismo para a reação de complexação: inicialmente a fase sólida está seca e quando a solução aquosa começa a passar por ela forma-se um filme fino, que é mantido constante enquanto a solução estiver passando. Como a solução passa de forma segmentada, ela renova continuamente o filme mantendo a concentração do analito constante. Desse modo, há tempo suficiente para que a reação de complexação entre o analito contido no filme e o complexante fixo na fase sólida atinja uma situação de equilíbrio. Só isso, em princípio, não poderia explicar por que os valores de absorvância do branco e do padrão são iguais para tempos curtos (de 1 a 3 minutos) e aumentam para tempos mais longos. Acontece que não se determinou a origem da contaminação, que pode ser devida a praticamente todos os metais da tabela periódica que reagem com o PAN formando complexos coloridos. Como reações diferentes têm cinéticas diferentes, isso explicaria o aumento da diferença entre o branco e a solução padrão com o aumento do tempo de contato da solução com a fase sólida.

Obviamente existe uma série de fatores que afetam a razão entre as absorvâncias do branco e do analito, como natureza e concentração do ou dos contaminantes, absorvidade molar do contaminante na faixa de comprimentos de onda onde é feita a medida, a própria cinética envolvida ou a temperatura. Existe ainda o tempo de secagem da solução aquosa (350 s) após a sua passagem pelo tubo, onde o filme existe (diminuindo continuamente) mas não é renovado. Como estas relações podem mudar para cada ponto em uma curva analítica (pois a cada ponto muda a concentração do analito) pensou-se em duas coisas: primeiro que este é um ótimo tema para um especialista em quimiometria e segundo que, neste trabalho, era melhor controlar-se a contaminação da melhor maneira possível.

Fez-se ainda um outro teste com estas soluções, que consistiu em passar a solução de $12 \mu\text{g L}^{-1}$ durante 7 minutos (25,2 mL), recolher a solução (ou efluente) e passá-lo novamente em uma nova etapa de extração. O resultado é mostrado na tabela V.2.12.

Tabela V.2.12 - Absorvância de uma solução de $12 \mu\text{g L}^{-1}$ de zinco após duas etapas de pre-concentração.

SOLUÇÃO	ABSORVÂNCIA MÉDIA
Branco	0.051 ± 0.004 (N = 8)
Solução de $12 \mu\text{g L}^{-1} \text{Zn}^{+2}$	0.082 ± 0.012 (N = 7)
Efluente	0.040 ± 0.006 (N = 5)

Este resultado mostra que, nestas condições, o sistema consegue reter grande parte do analito (e da contaminação) já que a absorvância do efluente é menor até mesmo do que a do branco.

Depois de um procedimento de descontaminação de todo o sistema, que consistiu basicamente em lavagem por um longo tempo com água deionizada ou etanol, dependendo da linha da bomba peristáltica, e de olho no aumento de sinal proporcionado pelo tempo mais longo de passagem da amostra, refez-se o experimento anterior nas mesmas condições mostradas na tabela V.2.10, exceto o

volume de amostra que foi de 43,2 mL (12 minutos). O resultado mostrou uma absorvância de $0,036 \pm 0,009$, $n=5$ para o branco e de $0,127 \pm 0,011$, $n=4$ para a solução de $12 \mu\text{g L}^{-1}$ de zinco.

Por estes valores, e tomando-se como base que a absorção de uma solução de 1 mg L^{-1} de zinco na solução alcoólica de PAN-Naftaleno é de 0,252 (vide resultados mostrados na página 150), pode-se a grosso modo estimar que a concentração do “plug” de extração é de $(0,127/0,252) * 1000 = 503 \mu\text{g L}^{-1}$. Portanto a pré-concentração é de aproximadamente $503/12=42$ vezes, isso admitindo-se que a resposta do detector seja linear em toda a faixa estudada (a curva mostrada na Figura V.2.14 indica que 0,250 é aproximadamente o topo da faixa linear).

O próximo passo foi a obtenção de uma outra curva analítica aumentando o tempo de passagem das soluções padrões pelo sistema. Inicialmente pensou-se em reproduzir a curva mostrada na figura V.2.14, mas em virtude dos incremento nos valores de absorvância esperadas limitou-se a concentração até $48 \mu\text{g L}^{-1}$ de zinco. As condições experimentais foram as mesmas mostradas na tabela V.2.10, exceto o volume de amostra que foi de 43,2 mL. O resultado é mostrado na figura V.2.16.

Estes resultados revelam três fatos importantes: primeiro que, com o aumento de sensibilidade, passa-se a ter um problema constante com altos valores de absorvância do branco. Segundo que mesmo fora da faixa linear de resposta do detector o sistema pode apresentar utilidade analítica através de aplicação da ferramenta matemática adequada. E terceiro, que existe a possibilidade de deslocar a faixa linear da curva analítica com o uso de um parâmetro instrumental, que é o tempo de abertura da válvula que controla a passagem da amostra. Isso implica que em vez de alterar a concentração das amostras (através de diluições, por exemplo) para ajustá-las à metodologia analítica, podemos alterar um parâmetro e ajustar a metodologia à cada amostra facilmente, o que aumenta muito a flexibilidade do equipamento.

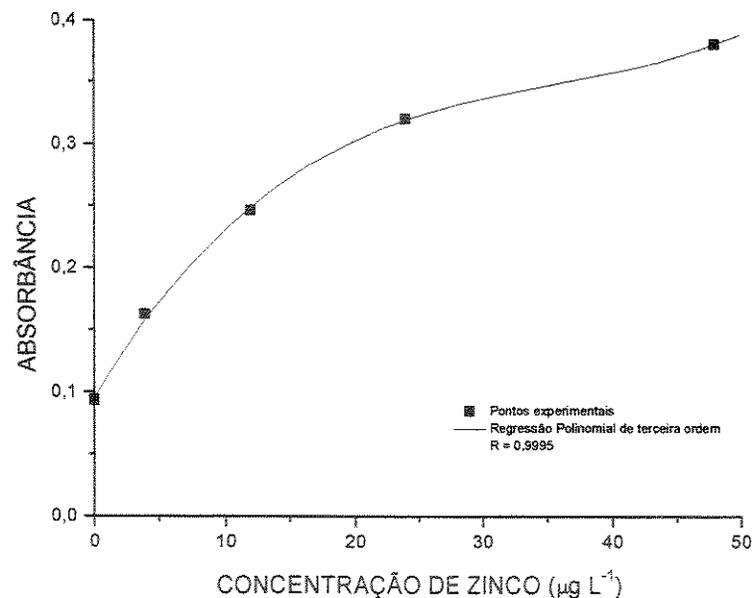


Figura V.2.16 - Curva analítica de zinco com regressão polinomial.

O fato da resposta do detector não ser linear nesta faixa de concentração não implica necessariamente que ela será linear em concentrações mais baixas, de modo que isto também precisou ser testado. Na figura V.2.17, mostramos uma curva na faixa de 1 a 12 $\mu\text{g L}^{-1}$ de zinco, obtida nas mesmas condições mostradas na tabela V.2.11.

O valor do branco para esta curva (figura V.2.17) é de $0,090 \pm 0,010$ ($N=4$), o que é muito alto em relação ao padrão mais diluído. Mesmo a água desionizada apresenta um valor de absorbância de $0,020 \pm 0,005$ ($N=4$), provavelmente devido à absorbância do próprio agente complexante. O coeficiente de correlação obtido pode ser considerado bom em vista dos baixos níveis de concentração medidos e da simplicidade do equipamento.

Tomando como limite de detecção o triplo do desvio do branco (0,010) e fazendo-se a interpolação na reta, obtêm-se um **Limite de Detecção = 1,34 $\mu\text{g L}^{-1}$** , quando o volume de amostra empregado é de 43,2 mL e obtidos nas mesmas condições experimentais mostradas na tabela V.2.10.

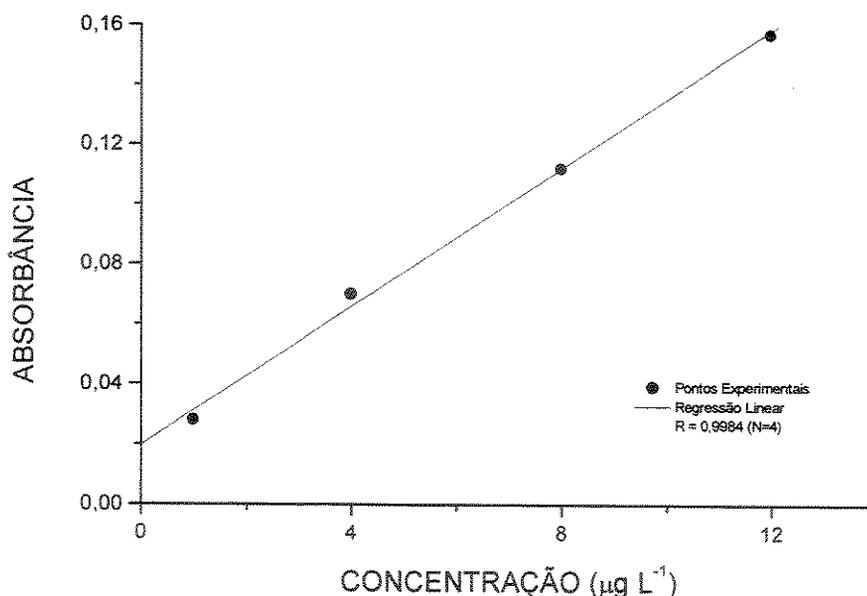


Figura V.2.17 - Curva analítica de zinco para baixos teores com regressão linear.

V.2.8 - Considerações sobre o tempo de análise.

A tabela V.2.13 mostra os tempos para cada operação executada pelo equipamento, do início até o final da passagem da primeira amostra (ou branco). Na segunda coluna da tabela mostra-se os tempos como utilizados nos últimos experimentos e na terceira o mesmo após uma etapa de otimização, que será descrita mais adiante. No início (até a linha “subtotal”) tem-se as operações de lavagem do sistema e leitura do primeiro “plug” de etanol puro, que será usado como referência de zero de absorbância. O tempo de espera (2ª linha) é necessário para separar os segmentos da lavagem do “plug” de leitura pois do contrário o sub-programa que calcula as absorbâncias e plota o gráfico pode não operar corretamente. O tempo de “Arraste” é necessário antes de cada etapa de secagem para retirar a maior parte da solução do sistema, sobrando somente um filme nas paredes dos tubos. Se isso não for feito, ao abrir a válvula do Ar ocorre um aumento muito grande de pressão sobre o sistema, provocando retorno de soluções e vazamentos, chegando até a soltar conexões.

Além destes tempos, existe um certo tempo perdido e que é variável em função das válvulas da amostra, do PAN e do etanol (em alguns casos) esperarem o posicionamento correto dos roletes da bomba para abrirem.

Com isso tem-se, antes da etapa de otimização, um tempo total de cerca de 28 minutos para a primeira determinação e de 24 minutos e meio para as determinações subsequentes.

Efetuuou-se, em seguida, um estudo para verificar se era possível manter a sensibilidade e diminuir o tempo das determinações. Para isso testou-se uma série de tubos de viton® (para a bomba peristáltica) de diâmetros diferentes para a verificar qual a relação entre o volume da amostra, o tempo de contato entre as fases líquidas e sólida e a intensidade de sinal. Com isso pode-se manter o mesmo volume de amostra com tempos de contato diferentes e vice-versa. Os resultados estão resumidos na tabela V.2.14. Os valores em negrito na tabela foram tomados como referência e o cálculo de porcentagem de sinal (coluna “Diferença”) foi feito somente entre resultados com a mesma concentração do analito.

Tabela V.2.13 - Tempo gasto em cada etapa de uma determinação. ^(a)Antes e ^(b)depois da etapa de otimização.

OPERAÇÃO	^(a) TEMPO (s)	^(b) TEMPO (s)
Lavagem	25	25
Espera (1/2)	17	17
Plug EtOH	9	5
Arrasta/leitura	74	30
Secagem	70	70
SUB-TOTAL	195	147
Injeta extrator	2	2,5
Arrasta (1/2)	37	31
Secagem	70	70
Amostra	720	360
Seca Amostra	350	350
Molha c/ Etanol	2	2,5
Arrasta (1/2)	37	31
Plug Extração	9	5
Arrasta	74	62
Lavagem	25	25
Arrasta	74	62
Secagem	70	70
SUB-TOTAL	1470	1071
TOTAL	1665	1218

Tabela V.2.14 - Influência de volume de amostra, tempo de contato entre as fases e sinal de absorvância.

[Zn ²⁺] (ng/L)	Volume (mL)	Tempo (s)	Absorbância	Diferença (%)
8	44,4	720	0,118	Referência
8	44,4	360	0,076	- 35,6
8	44,4	930	0,126	+ 10,7
8	88,8	720	0,185	+ 57
12	44,4	720	0,163	Referência
12	25	420	0,031	- 81

Os resultados mostram que ambos os fatores têm influência direta no sinal, aproximadamente com a mesma intensidade para os dois. Para o desenvolvimento (e otimização) de métodos de rotina será necessário um estudo caso a caso, provavelmente envolvendo planejamento de experimentos.

Mantendo o volume de amostra nos valores utilizados (44,4 mL) e reduzindo o tempo de passagem para a metade, além de uma otimização nos outros passos do programa, conseguiu-se reduzir o tempo por amostra de 24:30 min. para 17:51 min. (**cerca de 72% do valor inicial**) mas o sinal de absorvância também cai de 0,118 para 0,076 (**cerca de 64% do valor inicial**), como pode ser observado na tabela V.2.13 (terceira coluna) e V.2.14.

V.2.9 - Testes com outros elementos.

O PAN é um agente complexante pouco seletivo nas condições que estamos utilizando (pH = 7), de modo que era de se esperar que o sistema respondesse de maneira similar ao zinco para um grande número de elementos da tabela periódica. Por outro lado, variáveis importantes como a absorvância de cada complexo no comprimento de onda onde é feita a medida ou a cinética de cada reação de complexação podem alterar significativamente a sensibilidade do

método para cada elemento. Para estimar a ordem de grandeza destas diferenças, aplicou-se a metodologia de análise a uma série de soluções padrão de elementos diferentes na mesma faixa de concentração estabelecida na curva analítica do zinco (figura V.2.17). As condições experimentais adotadas são mostradas na tabela V.2.15 e os resultados obtidos na tabela V.2.16.

Tabela V.2.15 - Parâmetros instrumentais para teste de variação de absorvância em função da natureza do analito.

<i>Programa</i>	<i>Executável</i>
<i>Solução PAN-Naftaleno</i>	<i>47,5/1082 mg, 50 mL de etanol</i>
<i>Velocidade da bomba</i>	<i>9</i>
<i>Tempo de lavagem</i>	<i>25 s (1,5 mL)</i>
<i>Tempo de secagem</i>	<i>70 s</i>
<i>Adsorção de PAN</i>	<i>51 μL</i>
<i>Solvente de extração</i>	<i>207 μL</i>
<i>Volume de Amostra</i>	<i>43,2 mL (60 μL/s, 720 s)</i>
<i>Pressão do Ar</i>	<i>4,0 Kg</i>

Tabela V.2.16 - Intensidade do sinal de absorbância em função da natureza do analito.

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO ($\mu\text{g L}^{-1}$)	ABSORBÂNCIA	ABSORBÂNCIA DO BRANCO	ABSORBÂNCIA LÍQUIDA
Zinco	8	0,147 \pm 0,014 (N=3)	0,090 \pm 0,010 (N=4)	0,057
Cádmio	8	0,131 \pm 0,007 (N=4)	0,090 \pm 0,010 (N=4)	0,041
Cobre	8	0,215 \pm 0,037 (N=4)	0,103 \pm 0,047 (N=3)	0,112
Níquel	8	0,240 \pm 0,012 (N=4)	0,103 \pm 0,047 (N=3)	0,137
Alumínio	8	0,177 \pm 0,003 (N=4)	0,103 \pm 0,047 (N=3)	0,074
Chumbo	8	0,164 \pm 0,014 (N=5)	0,103 \pm 0,047 (N=3)	0,061
Chumbo	16	0,190 \pm 0,015 (N=4)	0,106 \pm 0,033 (N=3)	0,084

Os resultados mostrados na tabela V.2.16 têm caráter exploratório, pois ainda há problemas com os valores de branco altos e não foram feitas curvas analíticas ou qualquer outro estudo com nenhum dos elementos além do zinco. Desse modo os valores de absorbância líquidos só podem ser comparados entre si tendo-se em mente que são válidos somente para as condições experimentais estabelecidas na tabela V.2.15, e não como parâmetro para se definir de modo geral a sensibilidade da metodologia em função da natureza do analito. Porém, eles mostram que existe uma resposta mensurável para cada um dos elementos testados nesta faixa de concentração, o que viabiliza o equipamento para testes de “screening” de metais pesados em amostras ambientais, por exemplo.

V.2.10 - Aplicação em amostras de água potável.

Somente a título exploratório, foi feito um teste passando pelo equipamento água mineral potável (coletada diretamente do bebedouro do DEMAR) e água da torneira do laboratório (esta diluída de 1:10 com água desionizada). Os valores de absorbância obtidos foram, respectivamente, de $0,062 \pm 0,007$ (N=5) e $0,378 \pm 0,032$ (N=4), utilizando as mesmas condições da tabela V.2.15. Estes resultados mostram um sinal relativamente pequeno para a água mineral, que pode ser devido aos sais existentes na água, já que cálcio, magnésio e ferro podem ser complexados pelo PAN⁽³⁹⁾. Já para a água de torneira o sinal é bastante alto, mesmo diluindo-se a amostra dez vezes, o que pode ser devido aos mesmos elementos citados anteriormente ou ainda zinco e cobre provenientes do encanamento.

De qualquer maneira, estudos envolvendo interferências interelementares, variações de pH e uso de agentes mascarantes deverão ser realizados em novos trabalhos antes que o equipamento seja utilizado em procedimentos de rotina. Para o método convencional, muitos destes estudos já foram feitos, o que dá uma excelente base para o desenvolvimento instrumental. Mas esta nova técnica apresenta particularidades específicas, como a massa menor dos reagentes, por exemplo, que podem influir na reação entre o analito e o

complexante. A possibilidade da utilização de outras técnicas de detecção, como absorção ou emissão atômica, sugerem que a otimização dos parâmetros instrumentais deve ser estudada caso a caso e aplicadas a amostras e analitos específicos.

V.2.11 - Considerações finais sobre o equipamento desenvolvido.

Na tabela V.2.17 é apresentada uma comparação entre os valores (por extração) obtidos para a pré-concentração e determinação de zinco através do equipamento desenvolvido e dados da literatura,⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾ para o mesmo tipo de processo em extrações convencionais.

Vale salientar que o foco do nosso trabalho está no processo de mecanização em si, de modo que os resultados analíticos apresentados não foram obtidos em condições otimizadas. Portanto, a comparação apresentada na tabela deve ser encarada apenas como referência para posicionar o desempenho de um equipamento nos estágios iniciais de desenvolvimento frente a uma metodologia bem estabelecida de análise.

Um outro fato que deve ser considerado é uma diferença entre os dois processos analíticos em si. Na metodologia tradicional o processo consiste em extrair 100 % do analito da amostra e obter a sua concentração através de interpolação em curva analítica obtida de maneira totalmente independente do processo de extração. No nosso caso, ao menos neste estágio de desenvolvimento, estamos determinando a concentração do analito contra uma curva analítica cujos padrões sofreram o mesmo processo de pré-concentração, de modo que a extração quantitativa não é essencial para a análise. O resultado mostrado na tabela V.2.11 mostra que o efluente que sai da coluna tem sinal de absorvância menor até que o branco, mas como não se fez testes suplementares nem balanço de material, não se pode afirmar que a extração foi quantitativa. Com o desenvolvimento do equipamento e otimização das condições de extração pode ser que se chegue a 100% de extração mas por enquanto não temos razões para

supor que isso seja necessário ou traga alguma vantagem sobre o processo tal como está.

Tabela V.2.17 - Comparação entre a metodologia tradicional de análise e o processo mecanizado.

	EXTRAÇÃO CONVENCIONAL ^(38,39)	EXTRAÇÃO MECANIZADA
Massa da mistura PAN-Naftaleno	200 a 400 mg	1 a 1,6 mg
Massa de PAN (3%, m/m)	6 a 12 mg	0,03 a 0,05 mg
Volume da fase aquosa	300 a 400 mL	25 a 89
Vazão da fase aquosa	0,5 a 1 mL min ⁻¹	3,6 a 7,3 mL min ⁻¹
Limite de detecção para zinco	0,45 µg L ⁻¹ , para AAS/Chama	1,34 µg L ⁻¹ (estimado) para espectrofotometria visível
Volume do solvente orgânico	10 mL (DMF)	0,23 mL (etanol)
Tempo por determinação	Não relatado	17 a 24 minutos

De qualquer modo, os resultados da tabela V.2.17 mostram que para valores de pré-concentração e limites de detecção parecidos, a mecanização do processo proporciona uma economia substancial de reagentes e de solvente orgânico por extração. O tempo de análise não foi medido na extração convencional, mas somente a etapa de preparação da fase sólida (coprecipitação e secagem) leva cerca de 30 horas⁽³⁹⁾. Mesmo considerando-se esta etapa como externa ao processo de análise em si (já que a mistura pode ser preparada previamente e estocada) é fácil imaginar que a preparação da coluna, a passagem da amostra a uma velocidade de 3 a 7 vezes menor e a secagem de uma massa muito maior da fase sólida não pode ser feita em 17 minutos, como na extração mecanizada. O recurso de se fazer várias extrações em paralelo para diminuir o

tempo de análise por amostra pode ser utilizado nos dois casos. O custo do equipamento em si também foi muito barato no presente caso, principalmente devido à técnica de detecção utilizada. Novos desenvolvimentos, entretanto, podem levar à utilização de técnicas de análise mais sofisticadas como, por exemplo, usar somente a parte de extração e dispensar o plug de solvente contendo o analito diretamente no amostrador automático de espectrômetro de absorção ou de emissão atômica.

Neste estágio de desenvolvimento, o equipamento proposto ainda apresenta alguns problemas que demandarão uma grande quantidade trabalho até serem totalmente solucionados. Por exemplo, o uso do tubo de alumínio resolveu de maneira plenamente satisfatória o problema de fixação da fase sólida no tubo, mas restringiu muito a faixa de pH que pode ser utilizada, que é um dos principais parâmetros que temos disponíveis para aumentar a seletividade neste tipo de reação. Só este fato abre um vasto campo de estudos na área de materiais, já que novos metais e ligas deverão ser testados (já foi testado o Nióbio e aparentemente funciona bem, mas ainda não se conseguiu obter um tubo deste material).

A transformação do equipamento de mecanizado para automatizado, segundo terminologia da IUPAC, requer somente desenvolvimento de software. Por exemplo: em rotinas bem estabelecidas de análise o computador pode monitorar o resultado de cada determinação e se uma determinada amostra apresenta um valor de absorbância acima ou abaixo dos limites da curva analítica, ele pode tomar a decisão de refazê-la, alterando automaticamente o volume da amostra introduzido na coluna. Com isso acredita-se ter demonstrado a viabilidade e potencialidade do equipamento para a mecanização e possível automação de extrações líquido-sólido, com a solubilização total da fase sólida.

VI. CONCLUSÕES.

Os resultados obtidos no decorrer deste trabalho mostraram que, a partir de uma base comum, pôde-se construir e testar dois equipamentos de análises químicas completamente diferentes em termos de conceito de funcionamento e aplicações. O objetivo geral, comum aos dois projetos, foi o de mecanizar/automatizar processos de análise manuais normalmente realizados em batelada.

VI.1: O destilador.

O destilador para compostos voláteis até 160°C mostrou potencial para ser utilizado para determinações de massas de Boro na faixa de poucos nanogramas, e testes preliminares mostraram que o sinal de emissão relativo a 25 ng de boro pode ser obtido na presença de 25000 ng de Nióbio.

O desenvolvimento do equipamento chegou até um determinado estágio e foi interrompido em função da falta de uma informação sobre o funcionamento do ICP OES que estava sendo utilizado.

Neste estágio de desenvolvimento, a curva analítica é linear na faixa de 10 a 75 ng de Boro, com coeficiente de correlação de 0,9994.

O consumo de solução pode variar de 10 a 200 μ L por determinação.

O tempo estimado por determinação é de 3 a 5 minutos, considerando-se somente as etapas de destilação e leitura de sinal, contra cerca de 6 horas para a metodologia convencional por destilação e espectrofotometria visível.

O equipamento mostra grande potencial para o desenvolvimento de rotinas de análise em amostras ambientais ou metalúrgicas, mesmo considerando seu atual estágio inicial de desenvolvimento.

A sensibilidade analítica pode ser incrementada se obtivermos a informação sobre como aumentar a frequência de leituras do ICP OES utilizado (PERKIN-ELMER OPTIMA), ou acoplarmos o destilador a um espectrômetro para

o qual esta informação esteja disponível. No ICP da ARL (3410), a informação necessária foi obtida mas o equipamento não apresenta potência de plasma suficiente para determinações em amostras gasosas geradas pelo destilador.

Alternativamente, o equipamento pode ser utilizado em conjunto com outros instrumentos, como um espectrômetro de absorção atômica com chama ou forno de grafite.

VI.2: Extrações líquido-sólido.

O equipamento proposto apresenta uma nova forma de se efetuar a pré-concentração através da técnica de extração líquido-sólido, com solubilização completa da fase sólida. O fato de ser mecanizado, libera o operador em boa parte do tempo, diminuindo os custos relativos a mão de obra. Com o uso deste conceito, sistemas irreversíveis de complexação puderam ser empregados pela primeira vez junto a sistemas de fluxo para extração líquido-sólido.

Comparado à extração convencional, o sistema mecanizado apresenta consumo da fase sólida cerca de 200 vezes menor e consumo de solvente orgânico cerca 43 vezes menor (para fatores de pré-concentração e limite de detecção de mesma ordem de grandeza). Estas características vão de encontro à tendência atual de redução da produção de resíduos pelo laboratório analítico.

Avaliado para zinco, o equipamento mostra curva analítica com faixa linear de 1 a 12 nanogramas do analito ($R=0,9984$, $N=4$).

O equipamento pode tornar-se automatizado com a simples introdução de rotinas de acompanhamento de análises no “software” de controle. Esta etapa de desenvolvimento deve ser feita após o desenvolvimento de tarefas analíticas específicas, o que deve ser feito através de estudos complementares com o equipamento.

Desenvolvimentos futuros podem utilizar a parte de extração como pré-tratamento de amostras para outras técnicas de análise, como ICP OES, AAS ou fluorescência de Raios-x.

O sistema proposto tem, portanto, grande potencial de evoluir com o auxílio da área de instrumentação, com o uso de novos materiais no tubo de extração ou variações na composição da fase sólida, desenvolvimento de software (automatização) ou de metodologias específicas de análise (amostras ambientais e metalúrgicas).

O campo de estudos aberto com esta nova maneira de fixar e extrair a fase sólida abrange desde a adaptação de todas as metodologias propostas até o momento para esta técnica analítica, até novas abordagens exclusivamente instrumentais, como determinações em paralelo, geometria e comprimento do tubo de extração e temperatura de soluções e gases, entre outras.

VII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) COMPANHIA BRASILEIRA DE METALURGIA E MINERAÇÃO – CBMM. *O mercado do Nióbio*. Araxá, s.d.
- (2) MILLER, G. L. Columbium and its uses. *Materials and Methods*, v. 45, p.131 1957.
- (3) MALCOME-LAWES, D. J. *Microcomputers and laboratory instrumentation*. New York : Plenum Press, 1988.
- (4) STOCKWELL, P. B. The role of flow injection analysis within the framework of an automated laboratory. *J. of Autom. Chem.*, v. 12, n.3, p.95-103, 1990.
- (5) SPECTROMÉTRIE à émission optique: ARL automatise la manipulation d'échantillons. *Analisis*, v. 15, n. 10, 1987.
- (6) BERGAMIN, F.; KRUG, F. J.; ZAGATTO, A. G.; ARRUDA, E. C.; COUTINHO, C. A. On-line eletrolytic dissolution of alloys in flow-injection analysis. *Anal. Chim. Acta*, v.190, 177-184, 1986.
- (7) BERGAMIN, H.; KRUG, F.J.; REIS, B.F.; NÓBREGA, J.A.; MESQUITA, M.; SOUZA I.G. On-line eletrolytic dissolution of alloys in flow injection analysis. *Anal.Chim. Acta*, v.21, p.4397-400, 1988.
- (8) ANDERAU, C. A quality control concept for ICP emission and ICP mass spectrometry. In: 1991 PITTSBURG CCONFERENCE ON ANALYTICAL CHEMYSTRY AND APPLIED SPECTROSCOPY, March 1991. PITTSBURG.

- (9) PUCHADES, R.; MAQUIEIRA, A.; ATIENZA, J.; HERRERO, M.A. State-of-the-art in online techniques coupled to flow-injection analysis fia/on-line - a critical-review. *J. of Aut. Chem.*, v.12, n. 4, p. 163-173 , 1990.
- (10) MCLEOD, C. W.; ZHANG, Y.; COOK, I.; COX, A.; DATE, A.R.; CHEUNG, Y.Y. Flow injection inductively coupled plasma spectrometry - a new strategy for ultratrace analysis. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, v.93, n.3, p.462-464, 1988.
- (11) ANDERSON, D. R.; MCLEOD, C. W. On-line pre-concentration with a boron-specific resin in flow injection - inductively coupled plasma emission spectrometry. *Analytical Proceedings*, v. 25, p.76, 1988.
- (12) IKEDA, M. Determination of selenium by atomic absorption spectrometry with miniaturized suction-flow hydride generation and on-line removal of interferences. *Anal. Chim. Acta*, v.170, p. 217, 1985.
- (13) SOUZA, I.G.; BERGAMIN, H.; KRUG, F.J.; NÓBREGA, J.A.; OLIVEIRA, P.V.; REIS, B.F.; GINÉ, M.F. Multi-elemental analysis of stainless steels by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, v.245, p.211-216, 1991.
- (14) BALOGH, M. P.; POTTER, N. M. Robotic preparation of metals samples for analysis by plasma emission spectrometry. *Fresenius Z. Anal. Chem*, v. 331, p. 3034, 1988.
- (15) TROJANOWICZ, M.; SZPUNAR-LOBINSKA, J. Simultaneous flow injection determination of aluminium and zinc using LED photometric detection. *Anal. Chim. Acta*, v. 230, p. 125-130, 1990.

- (16) GARCIA, A. M.; URIA, E. S.; SANZ-MEDEL, A. Tandem on-line separation and determination of arsenic by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, v. 234, p. 133-139, 1990.
- (17) BRENNAN, M. C.; SIMONS, R. A.; SVELHA, G. ; STOCKWEEL, P. B. A computer-assisted metal analyser using flow injection coupled with direct current plasma-optical emission spectroscopy. *J. of Autom. Chem.*, v. 12, n. 5, p. 183-188, 1990.
- (18) MARSHAL, J.; CARROL, J.; SPARKES, S. Atomic spectrometry update-industrial analysis: metals, chemical and advanced materials. *J. of Anal. At. Spectrometry*, v.4, p. 251R-298R, 1989.
- (19) BURGUERA, J. L.; BURGUERA, M. Flow injection for automation in atomic spectrometry - Invited lecture. *J. of Anal. At. Spectrometry*, v. 12, n.6, p. 643-651, 1997.
- (20) TYSON, J.F. High-performance, flow-based, sample pre-treatment and introduction procedures for analytical atomic spectrometry. *J. of Anal. At. Spectrometry*, v. 14, n. 2, p. 169-178, 1999.
- (21) HIRATA, S.; ISHIDA, Y.; AIHARA, M.; HONDA, K.; SHIKINO, O. Determination of trace metals in seawater by on-line column preconcentration inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, v. 438, n. 1-2, p. 205-214, 2001.
- (22) STOBART, J. A. Apparatus for separation of traces of silicon and its colorimetric determination in refractory metals. *Analyst*, v. 94, p. 1142, 1969.
- (23) MALCOME-LAWES, D. J. A parallel interface adaptor for personal micro-computers. *Laboratory Microcomputer*, v. 6, p. 122, 1987.

- (24) MALCOME-LAWES, D. J.; PASQUINI, C.; WONG, K. H. Instrumentation based on microcomputers 5: a computer operated flow injection analyser. *Laboratory Microcomputer*, v. 8, p. 44, 1989.
- (25) POTTER, G. V. *Colorimetric determination of nonmetals*. New York: Interscience, 1958.
- (26) STRICKLAND, J. D. H. The preparation and properties of silicomolybdic acid. 3. the combination of Silicate and Molybdate. *J. Am. Chem. Soc.*, v.74, p. 872, 1952.
- (27) MORRISON, I. R.; WILSON, A. L. Absorptiometric determination of Silicon in water.1. Formation, stability and reduction of alpha- and beta-mlybdosilicic acids. *Analyst*, v. 88 , n.104, p.88 , 1963.
- (28) HOLT, B. D. Determination of silicon by distillation-colorimetric method. *Anal. Chem.*, v. 32, n. 1, p. 124-128, 1960.
- (29) KIKUCHI, R.; KAISER, G.; TOLG, G. Spectrophotometric determination of silicon in gallium-arsenide at um-g/g levels after separation of Silicon tetrafluoride by distillation. *Bunseki Kagaku*, v. 32, n. 7, p. E231-E238 , 1983.
- (30) LOPEZ MOLINERO, A.; MARTINEZ, L.; VILLAREAL, A.; CASTILLO, J. R.; Silicon determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after generation of volatile silicon tetrafluoride. *Talanta*, v. 45, n.6, p. 1211-1217, 1998.
- (31) TAKADA, K.; ASHINO, T.; ITAGAKI, T. Determination of ultratrace amounts of elements in ultra-high-purity iron, steel, iron-chromium alloy and other alloys

- by spectrochemical analysis after chemical separation. *Bunseki Kagaku*, v.50, n. 6, p. 383-398, 2001.
- (32) YAMAGUCHI, H.; ITOH, S.; HASEGAWA, R.; KOBAYASHI, T. Determination of trace silicon in high purity aluminium by molybdosilicic acid blue spectrophotometry after fluoride separation. *Tetsu to Hagane-Journal of The Iron and Steel Institute of Japan*, v.87, n. 3, p. 129-131, 2001.
- (33) IMAKITA, T.; ONAWA, K.; NAKAHARA, T. Spectrophotometric determination of trace amounts of silicon in niobium and tantalum metals after fluoride separation. *Tetsu to Hagane-Journal of The Iron and Steel Institute of Japan* v.85, n. 2, p. 135-137, 1999.
- (34) ROSSI, D. T.; ZHANG, N. Automating solid-phase extraction: current aspects and futura prospects. *Journal of Chromatography A*, v. 885, p. 97, 2000.
- (35) REIS, B. F.; MIRANDA, C. E. S.; BACCAN, N. Pré-concentração empregando fase líquida-fase sólida em sistemas de análise em fluxo com detecção espectrofotométrica. *Química Nova* , v.19, p.623, 1996.
- (36) SATAKE, M.; MATSUMURA, Y. ; FUJINAGA, T. Spectrophotometric determination of nickel after separation by adsorption of its α -furildioxime complex on naphthalene. *Talanta*, v. 25, p. 718-720, 1978.
- (37) SATAKE, M.; ISHIDA, K.; PURI, B. K.; USAMI, S. Preconcentration of Copper in water samples with 2-mercaptobenzothiazole on naphthalena. *Anal. Chem.*, v.58, p. 2502, 1986.
- (38) SHARMA, R. K. Review – Solid-phase extraction of trace metals ions using low-melting extractants. *Microchemical Journal* , v.51, p. 289, 1995.

- (39) PONCE, L. P. C. *Determinação de cádmio, zinco e cobalto em amostras ambientais por espectrometria de absorção atômica de chama, após procedimento de extração líquido-sólido utilizando naftaleno modificado com PAN*. Campinas, 1995. Tese (Doutorado). UNICAMP.
- (40) ROCHA, F. R. P.; NÓBREGA, J. A. Efeito Schlieren em sistemas de análise por injeção em fluxo. *Química Nova*, v.19, p.636, 1996.