

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

**DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE ZINCO E
FERRO EM AMOSTRAS ELETROLÍTICAS DE
GALVANOPLASTIA EMPREGANDO-SE ELETRODO DE
MERCÚRIO DE GOTA ESTÁTICA E A TÉCNICA DE
VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

REGIANE FAVARON

ORIENTADOR: Prof. Dr. LUIZ MANOEL ALEIXO



CAMPINAS
Abril/1998



Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Biblioteca

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP

F277d Favaron, Regiane
Determinação voltamétrica de zinco e ferro em
amostras eletrolíticas de galvanoplastia empregando-se
eletrodo de mercúrio de gota estática e a técnica de voltametria
de onda quadrada / Regiane Favaron. - Campinas,
[SP: s.n.], 1998.

Orientador: Luiz Manoel Aleixo.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Química.

I.* Eletrólito de suporte. I. Aleixo, Luiz Manoel.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto
de Química. III. Título.

UNIDADE	<u>IQ</u>
N.º CHAMADA:	<u>11/11/1998</u>
V.	<u>Es</u>
TOMBO BCI	<u>34668</u>
PROC.	<u>395/38</u>
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	<u>R\$ 11,00</u>
DATA	<u>04/08/98</u>
N.º CPD	<u>Nov/13991-8</u>

CURRICULUM VITAE

Regiane Favaron
Alameda Monteiro Lobato L. B, Q.5
Cond. Santo Antônio - Itu - S.P.
CEP:13300- 000
Tel: (011) 7824-4207 / 7822-3494

Dados Pessoais

- Nacionalidade e Naturalidade: Brasileira - Santo André - S.P.
- Data de Nascimento: 06 de janeiro de 1970
- Estado Civil: Solteira
- RG: 20422742
- CIC: 177272668-09
- CRQ: 04231076

Formação Acadêmica

- **Mestrado**
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP
Curso: Química Analítica
Período: Março de 1995 até o momento
- **Superior**
Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP
Curso: Bacharelado em Química Tecnológica
Período: Março de 1990 até Dezembro de 1993
- **Secundária**
EEPSG Professor Antônio Berreta
Período: Março de 1985 até Dezembro de 1987

Participações em Congressos

- **VIII Encontro Brasileiro de Tratamentos Superficiais - EBRATS**
Local: São Paulo
Período: outubro de 1994
- **X Hydrogen Energy Progress**
Local: Estados Unidos
Período: maio de 1994
- **XVII Associação Brasileira de Corrosão - ABRACO**
Local: Rio de Janeiro
Período: setembro de 1993
- **International Congress for Surface Finishing**
Local: São Paulo
Período: outubro de 1992

Bolsas Pesquisas

- **CNPq: Mestrado**
Período: 01 de abril de 1995 - 30 de março de 1997
- **CNPq: Iniciação Científica**
Período: 01 de setembro de 1991 - 30 de agosto de 1992
- **CNPq: Iniciação Científica**
Período: 01 de setembro de 1992 - 30 de agosto de 1993

Experiência Profissional

Galvanobrás - Galvanoplastia do Brasil Ltda.
Período: 10 de dezembro de 1993 - 01 de março de 1995
Função: Química na área de tratamento de superfícies.

Regiane Favaron

O GRANDE HOMEM

Mantém o seu modo de pensar independentemente da opinião pública.

É tranquilo, calmo, paciente, não grita e nem desespera.

Pensa com clareza, fala com inteligência, vive com simplicidade.

É do futuro e não do passado.

Sempre tem tempo.

Não despreza nenhum ser humano.

Causa a impressão dos vastos silêncios da natureza: o CÉU.

Não é vaidoso.

Como não anda à cata de aplausos, jamais se ofende.

Possui sempre mais do que julga merecer.

Está sempre disposto aprender, mesmo das crianças.

Vive dentro de seu próprio isolamento espiritual, aonde não chega nem o louvor nem a censura.

Não obstante, seu isolamento não é frio: Ama- Sofre- Pensa- Compreende.

O que você possui, dinheiro, posição social, nada significam para ele.

Só lhe importa o que você é.

Despreza a opinião própria tão depressa verifica o seu erro.

Não respeita usos estabelecidos e venerados por espíritos tacanhos.

Respeita somente a Verdade.

Tem a mente de homem e coração de menino.

Conhece-se a si mesmo, tal qual é, e conhece a DEUS.

Dr. Celso Charuri

**Aos meus pais Angelo e Helena pelo
incentivo e apoio em todos os momentos
importantes da minha vida**

Ao Laércio com muito amor

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Luiz Manoel Aleixo pela orientação, incentivo, sugestões e amizade.

Ao Prof. Dr. Nivaldo Baccan pela colaboração.

Ao Prof. Dr. Ennio Peres da Silva pela amizade, apoio e incentivo.

Ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas.

Aos amigos Júlio, Luciane e Pilar pela amizade, sugestões, apoio e incentivo.

A amiga Alexandra pela amizade que se iniciou na graduação.

A todos os meus amigos que direta ou indiretamente contribuem na realização dos meus projetos.

Aos funcionários do IQ/UNICAMP pelas prestações de serviço.

Ao CNPq pela bolsa de estudo concedida.

Ao FAEP pelo auxílio financeiro no final do trabalho.

Aqueles cuja convivência, apoio e amizade contribuíram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE ANALÍTICO

RESUMO	XVII
ABSTRACT	XVIII

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	01
------------------------------	----

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
2.1 Corrosão	05
2.1.1 <i>Eletrodeposição</i>	07
2.1.2 <i>Eletrodeposição de zinco</i>	07
2.1.3 <i>Eletrodeposição de ligas metálicas</i>	10
2.1.3.1 <i>Eletrodeposição de ligas de zinco</i>	12
2.1.3.1 <i>Eletrodeposição de liga de Zn -Fe</i>	13
2.2 Voltametria	15
2.2.1 <i>Voltametria de pulso normal</i>	19
2.2.2 <i>Voltametria de pulso diferencial</i>	20
2.2.3 <i>Voltametria de onda quadrada</i>	21

2.3 Métodos analíticos para a determinação de zinco e ferro.....	24
2.3.1 <i>Técnicas voltamétricas para a determinação de zinco e ferro</i>	29

CAPÍTULO III

EXPERIMENTAL.....	34
3.1. Equipamentos.....	34
3.2. Reagentes.....	35
3.2.1 <i>Soluções dos analitos</i>	36
3.2.2 <i>Eletrólitos de suportes utilizados</i>	37
3.2.3 <i>Preparação do banho de liga de Zn - Fe</i>	37
3.3. Procedimentos.....	38
3.3.1 <i>Padronização da solução de ferro.....</i>	38
3.3.2 <i>Padronização da solução de zinco</i>	39
3.3.3 <i>Tratamento do banho galvânico.....</i>	40
3.3.4 <i>Curvas de calibração e adição de padrão para o zinco</i>	40
3.3.5 <i>Curvas de calibração e adição de padrão para o ferro.....</i>	41
3.3.6 <i>Estudo de interferentes.....</i>	42
3.3.7 <i>Análise da amostras reais</i>	43

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1 Tratamento da matriz.....	44
4.2 Determinação do ferro.....	48
4.2.1 <i>Eletrólito de suporte de citrato de sódio</i>	49
4.2.1 <i>Eletrólito de suporte de ácido oxálico</i>	55
4.3 Determinação do zinco.....	62
4.2.1 <i>Eletrólito de suporte de NH₃ / NH₄Cl</i>	64
4.2.1 <i>Eletrólito de suporte de ácido cítrico</i>	68
4.4 Estudo de interferentes.....	72
4.5 Análise de amostras reais.....	77

CAPÍTULO V

CONCLUSÃO	87
------------------------	----

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90
---	----

ÍNDICE DE FIGURAS

FIG. II.1: Quantidade de ferro na camada eletrodepositada em função da densidade de corrente aplicada.....	13
FIG. II.2: Polarograma de: (a) solução de HCl 1 molL ⁻¹ de Cd ²⁺ 5x10 ⁻⁴ molL ⁻¹ e (b) solução de HCl 1molL ⁻¹	17
FIG. II.3: Excitação do sinal de voltametria de pulso normal	19
FIG. II.4: Excitação do sinal de voltametria de pulso diferencial	20
FIG.II.5: Polarogramas utilizando as técnicas de (a) voltametria de pulso normal e (b) voltametria de pulso diferencial	21
FIG. II.6: Excitação do sinal de voltametria de onda quadrada.....	22
FIG. III.7: Titulação potenciométrica de sulfato férrico amoniacal 0,1molL ⁻¹ com EDTA 0,05molL ⁻¹	39
FIG. IV.8: Voltamogramas de onda quadrada referente ao Fe ³⁺ em eletrólito de suporte de ácido oxálico 0,2 molL ⁻¹ , pH 4 . (a) sem ataque (b) com ataque de H ₂ O ₂ ..	47
FIG. IV.9: Voltamogramas de onda quadrada referente ao Fe ³⁺ em eletrólito de suporte de citrato de sódio 0,5 molL ⁻¹ , em (a) pH 5 (b) pH6 (c) pH 7.....	52
FIG. IV.10: Curva de calibração para o Fe ³⁺ em eletrólito de suporte de citrato de sódio 0,5 molL ⁻¹ , em pH 6 através de voltametria de onda quadrada	53
FIG. IV.11: Curva de adição de padrão para o Fe ³⁺ em eletrólito de suporte de citrato de sódio 0,5 molL ⁻¹ , em pH 6 através de voltametria de onda quadrada.....	54

FIG. IV.12: Voltamogramas de onda quadrada referente ao Fe^{3+} em eletrólito de suporte de ácido oxálico em pH 4 nas concentrações (a) $0,1 \text{ molL}^{-1}$, (b) $0,2 \text{ molL}^{-1}$	56
FIG. IV.13: Variação de corrente de difusão para o ferro em função da concentração de Fe^{3+} da matriz. em eletrólito de suporte ácido oxálico $0,2 \text{ molL}^{-1}$	57
FIG. IV.14: Curva de calibração para o Fe^{3+} em eletrólito de suporte de ácido oxálico $0,2 \text{ molL}^{-1}$, em pH 4 através de voltametria de onda quadrada.....	60
FIG. IV.15: Curva de adição de padrão para o Fe^{3+} em eletrólito de suporte de ácido oxálico $0,2 \text{ molL}^{-1}$, em pH 4 através de voltametria de onda quadrada	61
FIG. IV.16: Voltamogramas de onda quadrada referente ao Zn^{2+} em (a) eletrólito de suporte NH_3 1 molL^{-1} / NH_4Cl $0,2 \text{ molL}^{-1}$, (b) eletrólito de suporte de ácido cítrico $0,1 \text{ molL}^{-1}$ em pH 3.....	63
FIG. IV.17: Curva de calibração para o Zn^{2+} em eletrólito de suporte de NH_3 1 molL^{-1} / NH_4Cl $0,2 \text{ molL}^{-1}$ através de voltametria de onda quadrada	66
FIG. IV.18: Curva de adição de padrão para o Zn^{2+} em eletrólito de suporte de NH_3 1 molL^{-1} / NH_4Cl $0,2 \text{ molL}^{-1}$ através de voltametria de onda quadrada	67
FIG. IV.19: Curva de adição de padrão para o Zn^{2+} em eletrólito de suporte de ácido cítrico $0,1 \text{ molL}^{-1}$ em pH 3 através de voltametria de onda quadrada.....	70
FIG. IV.20: Voltamogramas de onda quadrada referente a matriz e ao chumbo como interferente em eletrólito de suporte de ácido cítrico $0,1 \text{ molL}^{-1}$ em pH 3.....	74
FIG. IV.21: Voltamogramas de onda quadrada referente a matriz e ao chumbo como interferente em (a) eletrólito de suporte de ácido oxálico $0,2 \text{ molL}^{-1}$, pH 4 e (b) eletrólito de suporte de citrato de sódio $0,5 \text{ molL}^{-1}$, pH 6	75
FIG. IV.22: Voltamogramas de onda quadrada referente ao Zn^{2+} da amostra real 2 em (a) eletrólito de suporte NH_3 1 molL^{-1} / NH_4Cl $0,2 \text{ molL}^{-1}$, (b) eletrólito de suporte de ácido cítrico $0,1 \text{ molL}^{-1}$ em pH 3.....	83

FIG. IV.23: Voltamogramas de onda quadrada referente ao Fe^{3+} da amostra real 2 em (a) eletrólito de suporte de citrato de sódio $0,5 \text{ molL}^{-1}$, pH 6 (b) eletrólito de suporte de ácido oxálico $0,2 \text{ molL}^{-1}$, pH 4 84

FIG. IV.24: Curva de adição de padrão para determinação de Fe^{3+} na amostra real 2 em eletrólito de suporte de ácido oxálico $0,2 \text{ molL}^{-1}$, em pH 4 através de voltametria de onda quadrada..... 85

FIG. IV.25: Curva de adição de padrão para determinação de Zn^{2+} na amostra real 2 em eletrólito de suporte de NH_3 1 molL^{-1} / NH_4Cl $0,2 \text{ molL}^{-1}$ através de voltametria de onda quadrada..... 86

ÍNDICE DE TABELAS

TAB. II.1: Padrões seguidos para revestimentos de zinco sobre produtos de ferro e aço	08
TAB. II.2: Métodos analíticos mais empregados na determinação de ferro	25
TAB. II.3: Métodos analíticos mais empregados na determinação de zinco	27
TAB. IV.4: Dados de concentração e corrente para a construção da curva de calibração referente a figura 10	53
TAB. IV.5: Dados de concentração e corrente para a construção da curva de adição de padrão referente a figura 11	54
TAB. IV.6: Resultados obtidos na determinação da concentração de Fe^{3+} em matriz elaborada no laboratório nos eletrólitos de suporte Citrato de sódio e Ácido Oxálico.	59
TAB. IV.7: Dados de concentração e corrente para a construção da curva de calibração referente a figura 14	60
TAB. IV.8: Dados de concentração e corrente para a construção da curva adição de padrão referente a figura 15	61
TAB. IV.9: Dados de concentração e corrente para a construção da curva de calibração referente a figura 17	66
TAB. IV.10: Dados de concentração e corrente para a construção da curva de adição de padrão referente a figura 18.....	67
TAB. IV.11: Dados de concentração e corrente para a construção da curva de adição de padrão referente a figura 19.....	69

TAB. IV.12: Resultados obtidos na determinação da concentração de Zn^{2+} em matriz elaborada no laboratório nos eletrólitos de suporte NH_3 / NH_4Cl e Ácido Cítrico.....	71
TAB. IV.13: Efeito dos interferentes na determinação do Zn^{2+} por voltametria de onda quadrada nos eletrólitos de suporte estudados	76
TAB. IV.14: Efeito dos interferentes na determinação do Fe^{3+} por voltametria de onda quadrada nos eletrólitos de suporte estudados	76
TAB. IV.15: Resultados obtidos para a determinação da concentração de Zn^{2+} através da adição de padrão, em amostra real por voltametria de onda quadrada (método proposto) com eletrólito de suporte NH_3 / NH_4Cl e titulação complexométrica (método padrão).....	79
TAB. IV.16: Resultados obtidos para a determinação da concentração de Zn^{2+} através da adição de padrão, em amostra real por voltametria de onda quadrada (método proposto) com eletrólito de suporte ácido cítrico e titulação complexométrica (método padrão).....	79
TAB. IV.17: Resultados obtidos na determinação da concentração de Fe^{3+} através de adição de padrão em amostra real por voltametria de onda quadrada (método proposto) com eletrólito de suporte de ácido oxálico e por espectrometria de absorção atômica (método padrão).....	80
TAB. IV.18: Resultados obtidos na determinação da concentração de Fe^{3+} através de adição de padrão em amostra real por voltametria de onda quadrada (método proposto) com eletrólito de suporte de citrato de sódio e por espectrometria de absorção atômica (método padrão).....	80
TAB. IV.19: Determinação de Zn^{2+} em amostras reais por voltametria de onda quadrada pelo método de recuperação através de curva de adição padrão.....	82
TAB. IV.20: Determinação de Fe^{3+} em amostras reais por voltametria de onda quadrada pelo método de recuperação através de curva de adição padrão.....	82

TAB. IV.21: Dados de concentração e corrente para a construção da curva de adição de padrão referente a figura 24.....	85
TAB. IV.22: Dados de concentração e corrente para a construção da curva de adição de padrão referente a figura 25.....	86

RESUMO

Autor: Regiane Favaron

Orientador: Luiz Manoel Aleixo

Título: Determinação voltamétrica de zinco e ferro em amostras eletrolíticas de galvanoplastia empregando-se eletrodo de mercúrio de gota estática e a técnica de voltametria de onda quadrada

Desenvolveu-se um método de análise voltamétrico para a determinação da concentração de zinco e ferro em banho galvânico de liga. A técnica voltamétrica aplicada foi voltametria de onda quadrada com velocidade de varredura de 200 mV/s^{-1} com altura de pulso de $0,02 \text{ V}$ e frequência de 100 Hz , usando-se eletrodo de gota estática de mercúrio como eletrodo de trabalho e como referência eletrodo de Ag/AgCl , KCl sat. e um fio de platina como eletrodo auxiliar. A concentração do zinco, nas amostras analisadas, encontra-se próximo a $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ e a concentração do ferro é em torno de $9,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Tratou-se a matriz com água oxigenada 120 volumes e aquecimento até quase secura para eliminar parte orgânica da amostra. Estudou-se diferentes eletrólitos de suportes e alguns parâmetros que influenciam no desempenho do método, como variação de pH, concentração do eletrólito e diluições da matriz. Para a determinação do zinco trabalhou-se com eletrólito de NH_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ / NH_4Cl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ com potencial de pico de $-1,30 \text{ V}$ e com ácido cítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3 com o potencial de pico $-0,99 \text{ V}$. Para a determinação do ferro empregou-se os eletrólitos de citrato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 6 e ácido oxálico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 4 onde o potencial de pico do ferro é próximo de $-0,2 \text{ V}$. Nas condições acima obteve-se bons resultados, para um banho elaborado no laboratório, através da utilização de curvas de adição de padrão típicas. As faixas lineares de resposta obtidas para zinco e ferro mostraram boa correlação entre concentrações de $0,8$ a $22,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e de $4,0$ a $12,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente.

Cobre, cromo, chumbo e manganês foram estudadas como interferentes na região de potencial referente ao zinco e ao ferro nos eletrólitos de suporte empregados, apenas o cobre apresentou um grau de interferência na determinação do ferro.

Amostras reais foram analisadas pelo método proposto e também por método padrão normalmente empregado para a determinação dos metais neste tipo de matriz (espectrometria de absorção atômica para o ferro e titulação complexométrica com EDTA para o zinco). Também foram efetuados testes de recuperação para ambos os metais em todos os eletrólitos estudados com recuperações próximas de 100% , desta forma confirmando a aplicabilidade do método voltamétrico proposto.

ABSTRACT

Autor: Regiane Favaron

Orientador: Luiz Manoel Aleixo

Título: Voltammetric determination of zinc and iron ions in alloy galvanic baths using static mercury electrode and square wave voltammetry technique

A voltammetric method of analysis was developed for the determination of zinc (Zn) and iron (Fe) in alloy galvanic baths with simplicity and quickness. The applied technique was square wave voltammetry with scan rate of $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, peak pulse of $0,02 \text{ V}$ and frequency of 100 Hz , using a static mercury electrode as working electrode and Ag/AgCl , KCl sat. reference electrode. The zinc and iron concentrations in the alloy baths are found to be approximately $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ and $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, respectively.

Firstly, the matrix was treated with 120 volumes hydrogen peroxide and heated until boiling to eliminate organic phase present in the sample. Different supporting electrolytes were studied and also some conditions that exert influence at the performance of proposed method, such as pH value, electrolyte concentration and matrix dilutions. For the iron determination were employed electrolyte of $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sodium citrate at $\text{pH}=6$ and $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ oxalic acid at $\text{pH}=4$, both with iron peak potential near to $-0,2 \text{ V}$; in the zinc determination case, were utilized electrolytes of $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_3 / 0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$, presenting peak potential of $-1,30 \text{ V}$, and also $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ citric acid at $\text{pH}=3$ where the obtained peak potential was $-1,0 \text{ V}$. In these conditions, good results were reached in the determination of these two analites, for a bath prepared in the laboratory and using typical standard addition curves. The linear response ranges obtained for zinc and iron showed good correlation between concentrations of $0,8$ to $22,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e de $4,0$ to $12,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, respectively.

Analytical interferences like copper, chromium, lead and manganese were carried out at the potential region referring to presence of zinc and iron in the supporting electrolytes employed, exhibiting high interference due the presence of copper in the determination of iron.

Real samples were analysed by proposed method and also by reference methods normally used for the determination of these metals in this kind of matrix (complexometric titration using EDTA for zinc and for iron). Recovery tests for both metals were made employing all supporting electrolytes, showing recoveries close to 100% for the confirmation of the proposed voltammetric method applicability.

CAPÍTULO

I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

As exigências de resistência à corrosão em peças eletrodepositadas nas indústrias, principalmente automobilísticas e eletrônicas, tem aumentado drasticamente ao longo dos anos. A função convencional de um metal eletrodepositado para proteger o metal-base da corrosão já não é suficiente. A camada protetiva obtida deve se manter sem alterações visuais e estruturais por um tempo determinado, no entanto, a longo prazo ela perde estas características comprometendo o funcionamento de uma peça [1].

Recentemente a aplicação de ligas metálicas eletrodepositadas como camada protetora em chapas de aço carbono, está em grande desenvolvimento, já que este tipo de eletrodeposição tem como principal vantagem aumentar a resistência à corrosão atmosférica em relação aos atuais processos de eletrodeposição como os que envolvem o zinco, que é o

metal mais utilizado como camada protetora nas indústrias automobilísticas [2].

Como exemplo de ligas eletrodepositadas usadas em indústria eletrônicas e automobilísticas temos as ligas de zinco-ferro [3], níquel-ferro [4], zinco-níquel [5] e zinco-cobalto [6]. Entre estas, a liga de zinco-ferro (Zn-Fe) está sendo a mais utilizada devido ao seu baixo custo financeiro e ao tratamento de águas residuárias que neste processo é mais simples e eficaz em relação a outros “banhos galvânicos” (o termo banho é utilizado genericamente para se fazer menção de soluções eletrolíticas comumente empregadas em indústrias de galvanoplastia).

A resistência à corrosão que se obtém com a liga de Zn-Fe, em relação às camadas protetoras eletrodepositadas apenas com zinco, chega a triplicar, o que a torna comercialmente e tecnicamente muito vantajosa. Uma boa resistência à corrosão ocorre quando estes metais estão dentro de uma faixa de concentração “ótima” para trabalho e uma concentração maior ou menor que a requerida para estes metais pode causar efeitos indesejáveis [7]. Para evitar este tipo de problema, é necessário um controle periódico destes metais no banho galvânico, mantendo-os dentro dos limites apropriados de trabalho.

Normalmente a determinação do ferro é feita por espectrofotometria de absorção atômica (EAA) [8,9], enquanto a determinação do zinco é feita por titulação complexométrica empregando-se EDTA [10]. O inconveniente destas técnicas é que a EAA é uma técnica relativamente dispendiosa para ser utilizada como análise de rotina em empresas de pequeno e médio porte e a titulação complexométrica, em alguns casos, pode se tornar imprecisa devido à interferentes presentes na amostra.

Pelo fato da voltametria apresentar limites de detecção baixos para muitos metais e pela simplicidade nas análises, esta técnica está sendo

recentemente empregada na determinação de metais em banhos galvânicos, principalmente quando coexiste mais de um metal em solução. Esta coexistência pode ocorrer em banhos de liga ou quando um ou mais metais estão em solução, atuando como contaminantes na camada eletrodepositada [11].

O zinco e o ferro são metais que podem facilmente ser determinados qualitativa e quantitativamente pela técnica de voltametria de onda quadrada. O zinco possui potenciais de pico bem definidos em diferentes eletrólitos de suporte e o fato deste potencial ser mais negativo que de outros metais torna a sua determinação possível de ser feita mesmo com interferentes [12].

O ferro no estado de oxidação Fe^{3+} é determinado com precisão quando utilizam-se eletrólitos de suporte a base de citratos, tartaratos e oxalatos, onde consegue-se obter potenciais de pico bem definidos em diferentes matrizes estudadas. Uma das características necessárias é que o pH destes eletrólitos deve ser menor ou próximo de 7 [12].

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um método de análise simples e rápido para a determinação da concentração de ferro e zinco neste tipo de banho galvânico, utilizando a técnica da voltametria de onda quadrada. Para tanto, diferentes eletrólitos de suporte foram estudados e os parâmetros que influenciam a determinação como concentração do eletrólito, valor de pH e volume de adição da amostra.

Os resultados foram obtidos através dos métodos de curva de calibração e de adição de padrão utilizando soluções padronizadas de ferro e zinco. As condições de trabalho otimizadas permitiram determinar concentrações desses metais em banhos de galvanoplastia (amostras reais) e comparados com os resultados obtidos em relação ao método padrão utilizado para cada metal. Também foi efetuado o método de adição de

padrão com recuperação para confirmação do método proposto. Alguns interferentes metálicos como o Cobre, Chumbo, Cromo e Manganês que podem prejudicar tanto o desempenho do banho galvânico de liga Zn - Fe como o método de análise proposto foram estudados.

CAPÍTULO

II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - CORROSÃO

Corrosão,[13-15] pode ser definida como a deterioração de um material geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliado ou não a esforços mecânicos. A deterioração representa alterações no material tais como desgastes, variações químicas ou modificações estruturais.

Os problemas são frequentes e ocorrem nas mais variadas atividades, como em indústrias químicas, petrolíferas, petroquímicas, naval, de construção civil, automobilística, nos meios de transportes aéreos, ferroviários, marítimos, etc. A corrosão em geral é um processo espontâneo que se passa na superfície do metal e se não fosse o emprego de mecanismos protetores, ocorreria a destruição completa dos materiais

metálicos. Logo, a corrosão assume um papel importante na vida moderna já que é indispensável o uso dos metais e suas ligas.

Os meios corrosivos mais freqüentemente encontrados são os seguintes: atmosfera, águas naturais, solos e produtos químicos. Em menor escala aparecem alimentos, substâncias fundidas, solventes orgânicos, madeiras, plásticos e outros. A corrosão atmosférica é a que mais ocorre e depende de fatores como, temperatura, umidade relativa do ar e substâncias poluentes.

Os metais apresentam diferentes tendências à oxidação (corrosão) e assim, em presença de ar e umidade, por exemplo, nota-se que o ferro se oxida mais que o níquel e que o ouro não se oxida. Existem muitas formas de se proteger uma chapa metálica contra a corrosão. Os revestimentos metálicos são os mais utilizados nas indústrias e podem ter diferentes finalidades:

- resistência à corrosão: zinco, níquel, estanho, cromo, etc;
- decorativa: ouro, prata, etc;
- resistência elétrica: prata técnica, ouro, ródio, etc;
- endurecimento superficial: cromo duro, etc.

Os metais empregados nos revestimentos anticorrosivos podem ter suas ações protetoras explicadas por fatores como a formação de películas protetoras de óxidos, hidróxidos, ou outros compostos pela reação com os oxidantes do meio corrosivo como é o caso de cromo, níquel e zinco. Outro fator é a possibilidade dos metais usados nos revestimentos apresentarem valores elevados de sobretensão ou sobrevoltagem, sendo por isto mais resistentes ao ataque ácido em meios não-aerados oxidantes como é o caso do estanho, chumbo e cádmio.

As técnicas mais freqüentemente usadas para aplicação de revestimentos metálicos são: imersão a quente, metalização, cementação,

deposição em fase gasosa, redução química e eletrodeposição. Entre estas a eletrodeposição é a mais simples de trabalhar com fácil controle de processo.

2.1.1 - Eletrodeposição

É um processo muito simplificado e que pode ser aplicado em vários metais. Produz um revestimento fino e relativamente livre de poros e com uma camada bem fina já se consegue elevada proteção. Economicamente é muito importante, pois o metal eletrodepositado pode ser de elevado custo como no caso do ouro e da prata. Na eletrodeposição, emprega-se uma cuba eletrolítica em que o cátodo é o metal a ser revestido, o ânodo o metal a ser usado como revestimento e o banho contendo um sal do metal a ser empregado como revestimento. Na niquelação eletrolítica do aço, por exemplo, o ânodo é de níquel e o banho é uma solução basicamente composta de cloreto e sulfato de níquel. A espessura da camada e suas propriedades dependem de: densidade de corrente aplicada, concentração de sais, tempo de eletrodeposição, temperatura do banho, presença de aditivos orgânicos e natureza do metal base (cátodo). As chapas metálicas podem ser protegidas contra várias formas de corrosão por camadas eletrodepositadas de zinco, níquel, estanho, cromo, prata, entre outros [16].

2.1.2 - Eletrodeposição de Zinco

O zinco eletrodepositado é um dos metais mais utilizados nas indústrias como camada protetora em chapas metálicas. Muitas são as vantagens na utilização da eletrodeposição do zinco, como baixo custo de

montagem (o zinco metálico é um dos metais mais baratos) e processo operacional simplificado[16].

O zinco é anódico em relação as chapas de ferro e aço, portanto oferece boa proteção quando aplicado em camadas de 7 a 15 microns de espessura. Na prática é importante saber onde a peça a ser zincada irá estar exposta, durante a sua vida útil, para definir a espessura da camada a ser aplicada. Na tabela abaixo citamos alguns padrões sugeridos para revestimentos de zinco [17].

Tabela 1 : Padrões sugeridos para revestimentos de zinco sobre produtos de ferro e aço.

GRAU DE EXPOSIÇÃO	ESPESSURA MÍNIMA (μm)	APLICAÇÕES TÍPICAS
LEVE: Exposição do artigo em ambientes internos com raras condensações e submetidas a um mínimo de abrasão e uso	5	parafusos, porcas, fechaduras, fixadores, fios e arames
MODERADA: Exposição do artigo em ambientes internos secos, mas sujeitos a condensação, uso e abrasão ocasionais	7,5	ferramentas, zíperes, peças de máquinas, prateleira, etc.
SEVERA: Quando exposta a condensação, transpiração, detergentes e chuvas ocasionais	12,5	artigos tubulares, telas, acessórios de janela, peças de máquina de lavar e bicicleta
MUITO SEVERA: Exposição à condições atmosféricas severas e sujeitas a frequente umidade, detergentes, soluções salinas e ainda danificadas por riscos ou uso abrasivo	25	peças para postes elétricos, estruturas metálicas e tubulações em geral.

Os eletrólitos de zinco (banhos galvânicos) dividem-se em :

- ZINCO ALCALINO COM CIANETO: composto por óxido de zinco, hidróxido de sódio, cianeto de sódio e aditivos orgânicos.
- ZINCO ALCALINO SEM CIANETO: composto por óxido de zinco, hidróxido de sódio e aditivos orgânicos.
- ZINCO ÁCIDO: composto por cloreto de zinco, cloreto de potássio, ácido bórico e aditivos orgânicos.

O zinco sem cianeto e o zinco ácido surgiram principalmente das crescentes exigências governamentais, em todo o mundo, para evitar a poluição de rios com água contaminadas de cianetos e outros produtos químicos nocivos ao meio ambiente. No entanto os banhos de zinco com cianetos ainda são atualmente utilizados, porém em menor escala. Com relação ao aspecto da camada eletrodepositada, os processos de eletrodeposição de zinco sem cianeto e ácido não deixam nada a desejar em relação ao zinco cianídrico e estão sendo muito utilizados mesmo sendo processos mais sensíveis nas condições de operação como limpeza nas peças antes do processo de zincagem e baixa tolerância à contaminações orgânicas e metálicas.

Os aditivos orgânicos são compostos por abrillantadores e niveladores. Os abrillantadores atuam na nucleação contínua dos grãos de metal eletrodepositado com uma orientação ao acaso, fazendo com que este depósito seja liso e brilhante. Os niveladores são responsáveis pelo nivelamento do metal eletrodepositado. Esses agentes adsorvem-se preferencialmente nas saliências de uma peça e aumentam localmente a polarização catódica, tornando a corrente de deposição menor do que em regiões de depressão ocasionando um nivelamento de superfície.

Um fator muito importante além da espessura da camada de zinco obtida é a posterior passivação desta camada. A passivação é feita

utilizando soluções de cromo e tem como função melhorar a aparência dos depósitos e aumentar a proteção contra a corrosão. O zinco ao reagir com o cromato, forma uma película delgada em torno de $0,5 \mu\text{m}$ de cromato de zinco insolúvel, retardando a corrosão do zinco. As cores conseguidas nas passivações podem variar muito. Dependendo da formulação do cromatizante obtém-se um azul quase incolor passando por um azul profundo, amarelo iridiscente, verde oliva e o preto. Os tons mais escuros aumentam mais a proteção contra a corrosão. O uso da cromatização após a zincagem é de extrema importância e é utilizada para todos os tipos de banho de zinco inclusive os banhos de ligas [17].

2.1.3 - Eletrodeposição de Ligas Metálicas

Na maioria dos casos a estrutura do co-depósito de dois ou mais metais não coincide com a estrutura de uma liga fundida com a mesma composição. Não é possível, portanto, considerar estes depósitos como ligas, nem é de se esperar uma estrutura cristalina conhecida, por uma dada composição do depósito. A estrutura do depósito dependerá das condições de trabalho e estes nada tem em comum com as condições de preparação de uma liga fundida. No presente trabalho não faremos distinção entre os termos ligas e co-depósitos, entendendo-se por ligas como ligas eletrodepositadas ou co-depósitos [18].

Atualmente estão sendo obtidos processos, como por exemplo, deposição por corrente pulsada, que possibilitam a obtenção de co-depósitos de metais com estrutura cristalina bem definida [19, 20].

A co-deposição simultânea de metais é viável sempre que as curvas de polarização catódica desses metais estejam suficientemente próximas

umas das outras, pelo menos numa certa faixa de densidade de corrente. O ideal é que essas curvas se cortem, pois nessas condições, mediante um controle de potencial é possível variar a composição do depósito[18].

Quando a liga é composta por um metal mais nobre e um metal ativo, como no caso do latão que é uma liga de cobre e zinco, as curvas de polarização catódica num eletrólito aquoso comum estão muito afastadas uma da outra e a deposição da liga é inviável. Para viabilizar essa deposição lança-se mão de soluções complexantes, os quais tendem a alterar a intensidade de sobretensão das correspondentes curvas de polarização. Assim, por exemplo, a deposição do latão pode ser feita através de solução de cianeto ou pirofosfato [21].

Na eletrodeposição de dois ou mais metais (eletrodeposição de ligas metálicas) podem ser utilizados ânodos compostos dos metais da própria liga ou ânodos de apenas um dos dois metais ou ainda ânodos inertes como aço inoxidável, titânio, platina e outros, sendo que a concentração dos metais neste caso é mantida com adição de sal à solução.

O número de ligas com que se pode revestir um metal base é muito grande. Através das ligas eletrodepositadas podem ser obtidos propriedades que são consideravelmente superiores para aplicações específicas que aquelas exibidas pelos eletrodepósitos de um só metal [22].

As ligas eletrodepositadas, quando comparadas com eletrodepósitos de apenas um metal, em geral possuem maior dureza, maior resistência ao desgaste e à corrosão e apresentam granulação mais fina. Podem possuir propriedades ópticas, elétricas e magnéticas especiais possibilitando um grande campo de novas aplicações [22].

Porém, como já foi dito anteriormente, a estrutura de um co-depósito em geral é diferente da estrutura de uma liga fundida com a mesma composição. Isto implica na necessidade de estudos que relacionem as

condições de deposição com as estruturas dos eletrodepósitos e em estudos das propriedades de ligas com estruturas diferentes das estruturas conhecidas das ligas fundidas.

2.1.3.1 - Eletrodeposições de Ligas de Zinco

Utilizadas nas indústrias principalmente automobilísticas substituem a eletrodeposição do zinco. Além do aumento da resistência à corrosão, os depósitos de ligas de zinco em chapas de aço aceitam bem a passivação (cromatização) sem causar perda de qualidade em relação a estética da peça.

Basicamente estes banhos de ligas exigem o mesmo cuidado que um banho de zinco sem cianeto e zinco ácido ou seja, as chapas que vão sofrer eletrodeposição devem passar por um processo de limpeza muito eficiente e evitar contaminações nos banhos com outros metais, pois o depósito desejado pode ser muito prejudicado. O uso de abrilhantadores e niveladores também é de primordial importância na estrutura dos depósitos, como em todos os banhos de eletrodeposição [23].

As principais ligas eletrodepositadas usadas com grande desempenho são : ligas de Zn - Co, Zn - Ni, Zn - Fe. A proporção dos metais em um banho de liga varia conforme o comportamento dos mesmos. No banho de Zn - Co, por exemplo, a concentração do cobalto varia de 0,6 a 0,8 % [24], enquanto na liga de Zn - Ni, o Ni encontra-se na faixa de 12 a 15 % [1] ambos em relação a concentração do zinco. A desvantagem destes banhos está no fator econômico, já que tanto cobalto como níquel são metais relativamente caros quando comparados com o preço do zinco metálico [25].

2.1.3.2 - Eletrodeposição de Liga Zn - Fe

A eletrodeposição da liga Zn - Fe está sendo a mais utilizada nas indústrias não apenas pelo fator econômico mas também pela simplicidade no processo de trabalho que este banho oferece em relação aos banhos de ligas com cobalto e níquel [26, 27].

A deposição destes metais ocorre mediante alguns fatores como a densidade de corrente aplicada à célula eletrolítica. Estudos mostraram que deposita-se uma maior quantidade de ferro quando aplica-se uma densidade de corrente de $0,5 \text{ A/dm}^2$ e aumentando-se a corrente a quantidade de ferro depositada diminui até atingir um patamar constante. Isto ocorre independente da concentração dos metais no banho, pois com densidades de corrente maiores que $0,5 \text{ A/dm}^2$ o zinco deposita-se preferencialmente ao ferro (figura 1) [26].

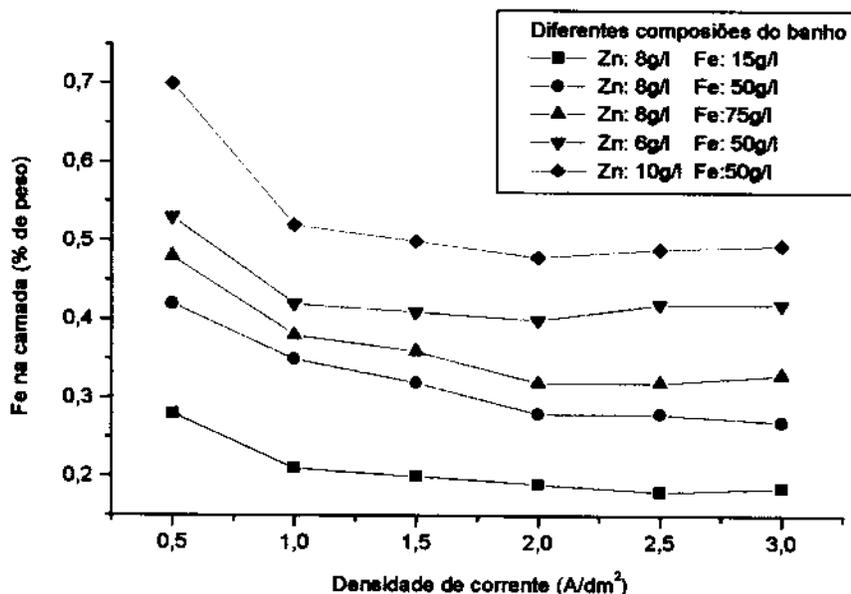


Figura 1: Quantidade de ferro na camada eletrodepositada em função da densidade de corrente aplicada

Outro fator que determina a proporção do metal eletrodepositado em uma peça é a concentração dos mesmos no banho. Banhos com concentração de zinco metálico superior a 8 g/L dificulta a eletrodeposição do ferro enquanto em banhos onde a concentração de zinco fica entre 6 a 8 g/L a eletrodeposição do ferro ocorre na quantidade desejada. Estudos mostraram que a variação da morfologia da camada eletrodepositada de Zn - Fe depende diretamente da quantidade de ferro existente na camada, e uma concentração maior ou menor que a requerida pode causar efeitos indesejáveis [6]. O aumento de resistência à corrosão é conseguido quando estes metais encontram-se dentro do limite de concentração denominado "ótimo". Para evitar variações da concentração do zinco e principalmente do ferro, é necessário um controle periódico destes metais no banho galvânico, mantendo-os dentro dos limites apropriados de trabalho. A temperatura também pode influenciar na morfologia da camada alterando a estrutura do depósito. Um banho de liga Zn - Fe trabalha em temperatura ambiente não podendo ultrapassar 28° C.

2.2 - VOLTAMETRIA

A voltametria, [28-31] envolve métodos eletroanalíticos onde informações qualitativa e quantitativa de um analito são derivados de medidas de corrente em função do potencial aplicado. Esta corrente é obtida através de uma varredura de potencial aplicado entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. A voltametria começou a se desenvolver com o descobrimento da polarografia por Heyrovsk em 1922, tornando-se uma das técnicas mais importantes em química analítica.

A polarografia é uma sub-classe da voltametria e tem como diferença básica das outras técnicas voltamétricas, o emprego do eletrodo gotejante de mercúrio (EGM) como eletrodo de trabalho. Muitas são as vantagens do uso deste eletrodo. A troca de gota faz com que a superfície do eletrodo seja sempre nova evitando desta forma distúrbios causados pela presença de impurezas e também obtém-se resultados com grande reprodutibilidade já que o tamanho da gota é praticamente o mesmo. O EGM é muito importante na determinação de espécies redutíveis, já que a redução do íon hidrogênio no mercúrio ocorre a um potencial mais negativo que qualquer outro metal. Por outro lado, a oxidação do mercúrio ocorre a potenciais baixos, desta forma somente um número muito pequeno de espécies que sofrem oxidação eletroquímica podem ser determinados pelo uso do EGM.

Muitos trabalhos foram desenvolvidos utilizando a polarografia entre as décadas de 30 a 50 comprovando a aceitação do método instrumental para análises quantitativas de muitas espécies inorgânicas e até mesmo orgânicas. No entanto com o surgimento da espectroscopia de absorção atômica e cromatografia gasosa, na década de 50, os estudos com a polarografia diminuíram drasticamente e só começaram a ter novamente

relevância na década de 70 quando o avanço eletrônico instrumental permitiu a criação de aparelhos simples e não muito caros.

Na década de 80, com a inclusão de microprocessadores e o grande avanço das técnicas eletroanalíticas de pulsos, as técnicas voltamétricas e conseqüentemente a polarografia obtiveram maior respeito e amadurecimento em seus trabalhos.

Para a obtenção das medidas de corrente, utiliza-se atualmente um potenciostato para aplicar a diferença de potencial em função de um eletrodo de referência (exs: prata / cloreto de prata ou calomelano). Este permanece com o potencial estável enquanto a corrente medida flui entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo auxiliar, que geralmente é um eletrodo de platina. Os eletrodos encontram-se numa cela polarográfica imersos em um eletrólito de suporte. O eletrólito de suporte é uma solução condutora e inerte na faixa de potencial que se está trabalhando, geralmente a concentração deste eletrólito é bem elevada em relação a concentração do analito.

Quando aplica-se uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar, a corrente que aparece é registrada em função desta diferença de potencial. Na presença de uma espécie eletroativa a corrente aumentará se a diferença de potencial for suficiente para reduzir ou oxidar a espécie. A corrente limite controlada por difusão (i_d), isto é, a corrente máxima no fim do tempo de vida da gota, está linearmente relacionada com a concentração da espécie eletroativa pela equação de Ilkovic [27]:

$$i_d = 0,732 n F C D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$$

onde n = número de elétrons envolvido no processo de transferências de carga;

F = constante de Faraday;

C = concentração da espécie eletroativa no seio da solução (mol cm^{-3});

D = coeficiente de difusão (cm^2s^{-1});

m = taxa de escoamento do mercúrio (g/s);

t = tempo de gota (s).

Esta expressão representa apenas a corrente faradaica controlada pela difusão. Na figura 2 pode-se observar um polarograma x vs y típico de corrente-potencial ($i \times E$) obtido através de polarografia DC, onde o eletrodo de trabalho é o gotejante de mercúrio e o eletrodo de referência é o ECS.

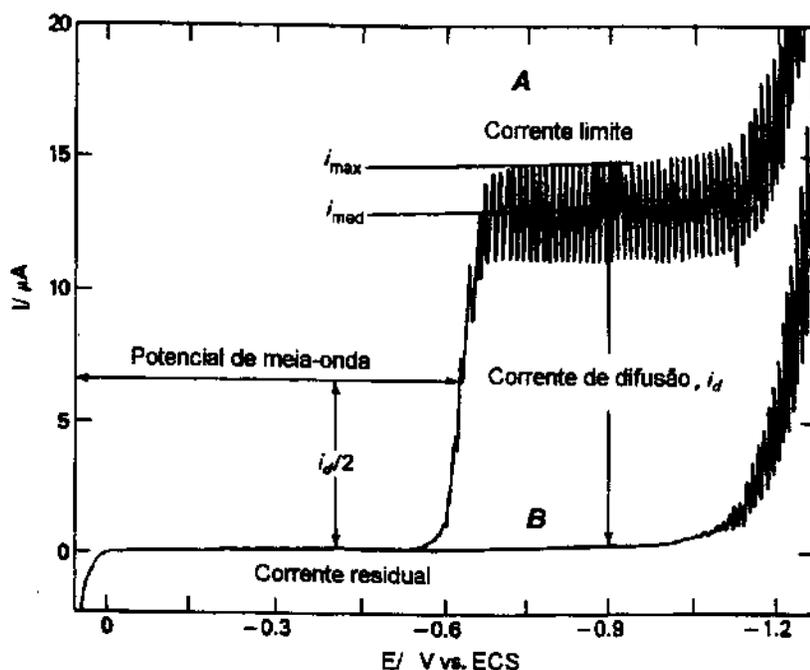


Figura 2: Polarograma de: (A) solução de HCl 1molL^{-1} com $5 \times 10^{-4}\text{ M}$ de Cd^{2+} e (B) solução de HCl 1M .

Pelo polarograma ou voltamograma obtém-se também o potencial de meia onda. Este potencial na qual a corrente alcança a metade de seu valor

limite é similar ao potencial formal característico de cada espécie sendo independente da concentração do analito e pode variar conforme o eletrólito suporte utilizado.

Um dos maiores problemas enfrentados nas técnicas voltamétricas é a obtenção de outras correntes além da corrente faradaica de difusão, que são as correntes residuais e de migração chamadas de correntes de fundo. Estas correntes acarretam erros nas medidas pois elas se somam à corrente de difusão que é a de interesse. A corrente residual é formada pela redução de impurezas presentes na amostra e por processos capacitivos que se originam da dupla camada elétrica na superfície do eletrodo. A corrente de migração se origina da migração de qualquer espécie eletroativa presente em solução que se movimenta para a superfície do eletrodo em função de cargas elétricas presentes. Para um processo ideal seria necessário eliminar estas correntes de fundo no entanto, consegue-se minimizá-las. O uso de soluções bastante puras reduz a corrente residual por diminuir espécies eletroativas no meio, no entanto a corrente capacitiva não altera. O uso de solução de eletrólito de suporte em grande quantidade, em relação a concentração do analito adicionado faz com que diminua a fração da carga transportada pela migração do analito já que o número de íons do analito será bem menor que o número total de íons presente no meio. Como a corrente de migração depende do número de espécies iônicas do meio, a corrente conduzida pelo analito será muito pequena em relação à corrente de migração total.

Devido as influências das correntes de fundo, o limite de detecção na voltametria clássica não ultrapassa $10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ limitando assim o uso da técnica. Com o avanço das técnicas de pulso, o limite de detecção e a sensibilidade aumentaram, já que conseguiu-se minimizar a corrente de fundo, principalmente a corrente capacitiva.

As principais técnicas de pulso usadas atualmente são as de pulso normal, pulso diferencial e onda quadrada.

2.2.1- Voltametria de Pulso Normal

Baseia-se no uso de diferentes dependências de tempo das correntes faradaicas e capacitivas. Na voltametria de pulso normal, impõe-se uma série de pulsos de amplitude crescentes a gotas sucessivas em tempo pré-selecionado, próximo do fim de tempo de cada gota. Quando o pulso é aplicado, surge uma grande corrente capacitiva que decai rapidamente com o tempo enquanto a corrente faradaica decai mais lentamente. Faz-se então a amostragem próximo do final do pulso (figura 3). A corrente então passa a ser quase que totalmente faradaica [31].

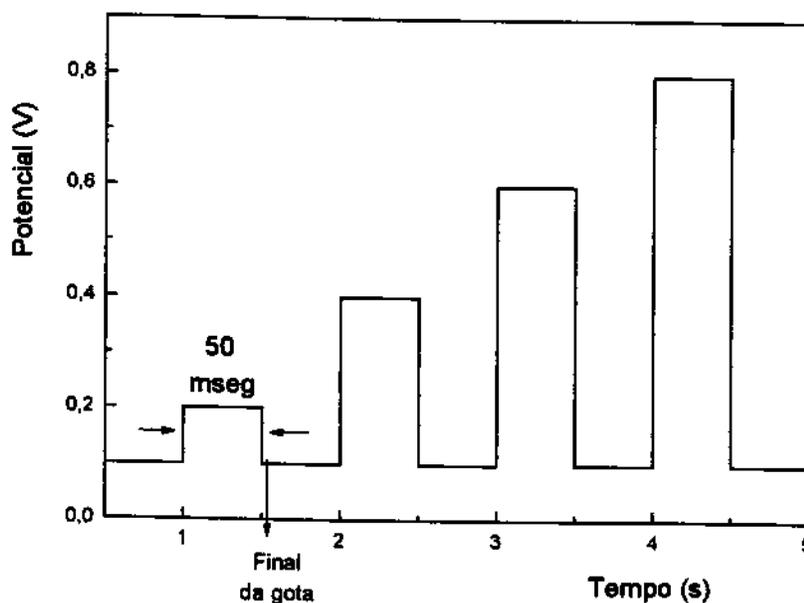


Figura 3: Excitação do sinal de voltametria de pulso normal

Desta forma aumentou-se o limite de detecção melhorando a sensibilidade em relação à voltametria clássica. No entanto, os voltamogramas obtidos

ainda são curvas sigmoidais (figura 5 A). Nesta técnica, o limite de detecção pode chegar a 1×10^{-6} a 1×10^{-7} mol L⁻¹ em alguns casos.

2.2.2 - Voltametria de Pulso Diferencial

Nesta técnica, pulsos de pequena amplitude (10 a 100 mV) com cerca de 60 ms de duração, sobrepostos a uma rampa de potencial linear, são aplicados a um eletrodo de trabalho, próximo ao fim do tempo de vida gota. A corrente é amostrada em dois intervalos de tempo, inicialmente sobre a rampa antes da aplicação do pulso i_1 e novamente no final do pulso i_2 quando a corrente capacitiva já decaiu (figura 4) [31]. Registra-se então a diferença entre essas duas correntes contra o potencial aplicado e o voltamograma resultante tem a forma de picos cuja a altura é proporcional à concentração do analito.

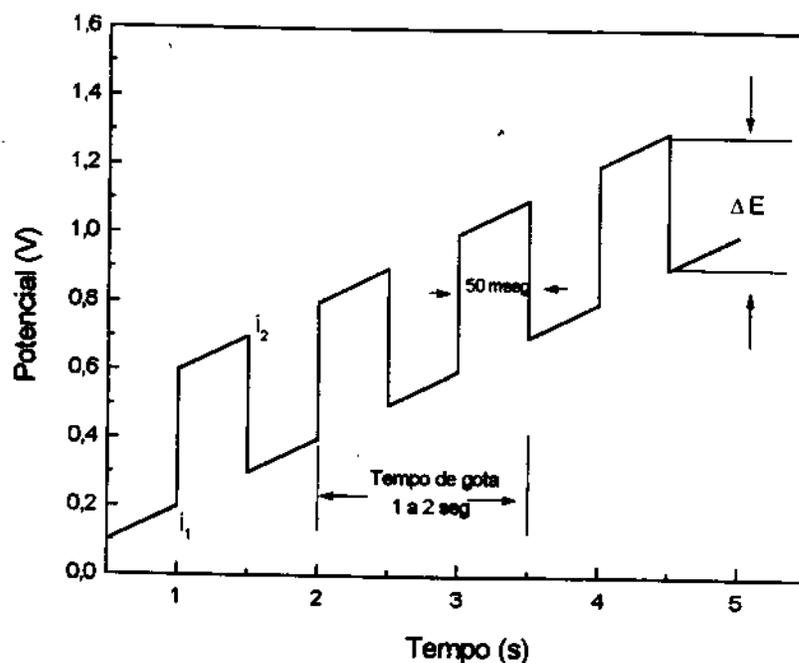


Figura 4: Excitação do sinal de voltametria de pulso diferencial onde $i_T = i_2 - i_1$.

A voltametria de pulso diferencial é mais vantajosa que a de pulso normal, pois a resolução dos picos é melhor do que a curva sigmoideal (fig. 5B) [31], principalmente quando trabalha-se com concentrações baixas do analito. Os limites de detecção neste caso podem chegar de 10^{-7} até a 10^{-8} molL⁻¹. Uma outra vantagem é a resolução dos picos, quando se tem mais que duas espécies eletroativas no meio pode-se obter picos no voltamograma, com uma diferença de 40 - 50 mV. Isto já não é possível na voltametria de pulso normal.

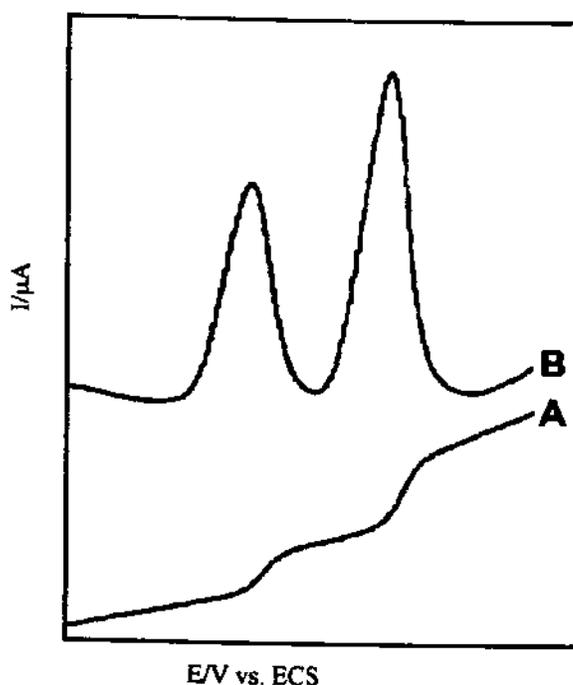


Figura 5: Polarogramas utilizando as técnicas de (A) voltametria de pulso normal e (B) voltametria de pulso diferencial para uma mistura de íons 1 mgL⁻¹ Cd²⁺ e Pb²⁺ em HNO₃ 0,1 molL⁻¹ como eletrólito.

2.2.3 - Voltametria de Onda Quadrada

Atualmente esta técnica tem tido bastante destaque em análises quantitativas de rotina. Embora a sua descoberta tenha ocorrido em 1957,

somente com o avanço da tecnologia eletrônica (inclusão de microprocessadores), ela pode ser bem utilizada. Uma das principais vantagens que se tem, trabalhando com onda quadrada, é a simplicidade e rapidez dos voltamogramas obtidos em relação as técnicas de pulso normal e diferencial.

Aplica-se ao eletrodo de trabalho uma onda quadrada simétrica sobreposta a uma rampa de incremento sucessivos de potencial em degraus ("staircase"). A corrente é amostrada duas vezes durante cada ciclo da onda quadrada. A primeira é no fim do pulso direto e a outra no fim do pulso reverso correspondendo aos pontos i_1 e i_2 da figura 6 respectivamente. A diferença destas duas correntes é registrada contra o incremento de potencial. O voltamograma obtidos com esta técnica também é na forma de picos, característicos a cada espécie eletroativa, como na técnica de pulso diferencial.

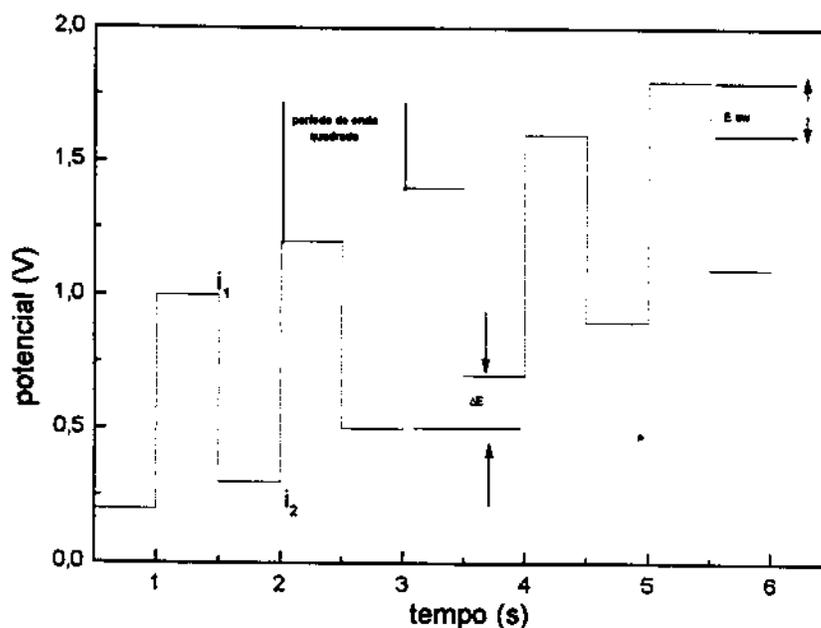


Figura 6: Excitação do sinal de voltametria de onda quadrada onde $i_T = i_2 - i_1$.

Obtém-se então voltamogramas com a corrente de pico diretamente proporcional a concentração do analito e o potencial de pico é análogo ao potencial de meia onda. A maior vantagem da onda quadrada é a velocidade. A taxa de varredura é dada por $f\Delta E$ onde f é a frequência da onda quadrada em Hz e ΔE é a distância entre um pulso e outro em mV. Desta forma se uma frequência é de 100Hz e esta distancia é de 2mV, a velocidade de varredura será de 200mV/s (chama-se potencial de etapa o potencial entre cada pulso em uma dada frequência). Como resultado o tempo de análise é reduzido drasticamente, um voltamograma completo pode ser obtido em apenas alguns segundos enquanto em pulso diferencial demora-se de 2 a 3 minutos. Devido a rapidez na velocidade de varredura praticamente utiliza-se apenas uma gota de mercúrio na obtenção do voltamograma da espécie que nas técnicas modernas permanece estática. A sensibilidade desta técnica pode chegar até a 10^{-8} M com grande confiabilidade já que a corrente capacitiva decai quase totalmente [32].

A diferença da voltametria de onda quadrada e polarografia de onda quadrada está no uso do mercúrio como eletrodo de trabalho. Em polarografia utiliza-se o eletrodo gotejante de mercúrio; neste caso o mercúrio flui durante o experimento resultando em um eletrodo com constante mudança na área de superfície. Esta mudança na área causa uma inclinação na linha base prejudicando a obtenção dos resultados. Já em voltametria de onda quadrada como as gotas de mercúrio são estáticas, desta forma sendo constante a área da superfície do eletrodo, tornando os resultados obtidos mais precisos [33, 34].

2.3 - MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A DETERMINAÇÃO DE ZINCO E FERRO

Devido a ampla utilização de zinco e ferro em muitos materiais naturais e manufacturados e aos efeitos adversos provocados à saúde, é grande o número de publicações referentes à determinações quantitativas desses metais.

Zinco e ferro são determinados por diferentes procedimentos que incluem desde os métodos volumétricos clássicos até as mais modernas técnicas instrumentais como por exemplo a espectrometria de absorção atômica e emissão atômica em plasma indutivo (ICP). Em alguns casos, métodos já estudados e usados em aplicações práticas exigem modificações para melhor adequa-los a uma análise específica com relação à, por exemplo, tipo de matriz, interferências, limite de detecção, exatidão, tempo de análise, custo, entre outras. Para maior compreensão nas tabelas abaixo listamos os métodos mais clássicos e usuais de determinação de zinco e ferro com o limite de detecção respectivo obtido para cada técnica.

Tabela 2: Métodos analíticos mais empregados na determinação de Fe³⁺

Método analítico	Princípio do método	Limite de Detecção (molL ⁻¹)	ref.
Gravimétrico			
	Precipita-se o Fe ³⁺ com NH ₄ OH e Fe(OH) ₃ é calcinado $\text{Fe(OH)}_3 \xrightarrow{1000^\circ\text{C}} \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	10 ⁻² - 10 ⁻³	35
Titulométrico			
Titulação complexométrica com EDTA	Titula-se Fe ³⁺ em meio ácido com EDTA e indicador Tiron. Ácido sulfosalicílico pode ser usado como indicador	10 ⁻³	36
Titulação de óxido-redução com permanganato (Permanganométrico)	Titula-se Fe ²⁺ com MnO ₄ ⁻ como segue a reação: $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- \rightleftharpoons 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ Agente redutor do Fe ³⁺ : SnCl ₂	10 ⁻³	37,38
Titulação de óxido-redução com dicromato de potássio (dicromatométrico)	Titula-se Fe ²⁺ com Cr ₂ O ₇ ⁻ como segue a reação: $6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^- + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ Agente redutor do Fe: Redutor de Jones	10 ⁻³	37,38
Espectroanalíticos			
Colorimétrico	Fe ²⁺ reage com 1,10-fenantrolina formando complexo Fe(fen) ₃ ²⁺ de cor vermelha-alaranjado. Absorção do complexo :510 nm Fe ³⁺ é reduzido com ácido sulfosalicílico	10 ⁻³ - 10 ⁻⁴	39,40

Colorimétrico	Fe ³⁺ reage com tiocianato de sódio formando complexo Fe(SCN) _n ³⁻ⁿ de cor vermelha. Absorção do complexo :480 nm. Fe ³⁺ é reduzido com hidroxilamina	10 ⁻³ - 10 ⁻⁴	39
Espectrofotométrico	Titulação espectrofotométrica de Fe ³⁺ com EDTA. O ferro forma complexo púrpura com ácido salicílico e absorve em 540 nm	10 ⁻⁴ - 10 ⁻⁶	41
Espectroscopia de Absorção Atômica	Chama de ar/acetileno. Determinação de ferro é feita em soluções ácidas. Linhas de frequência: 248,33 nm	10 ⁻⁷	42,43
Eletroanalíticos			
Potenciométrico	Titulação com EDTA em meio ácido. Potencial medido relativo a mudança de Fe ³⁺ para Fe ²⁺ . Uso de eletrodo de platina como indicador e eletrodo de calomelano como referência	10 ⁻⁴	44
Coulométrico	Titulação coulométrica de óxido-redução usando Ti ³⁺ como titulante. Reação gerada no anodo $TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$ Reação gerada no catodo: $Fe^{+3} + e^- \longrightarrow Fe^{+2}$	10 ⁻⁴	45

Tabela 3: Métodos analíticos mais empregados na determinação de Zn^{2+}

Método analítico	Princípio do método	Limite de Detecção (mol ⁻¹)	ref.
Gravimétrico			
	Precipita-se o Zn^{2+} com piridina em meio amoniacal $Zn^{+2} + C_5H_5N \xrightarrow[NH_4OH]{140^\circ C} [Zn(C_5H_5N)SCN]$ Pesa-se o precipitado de zinco	$10^{-2} - 10^{-3}$	35
Titulométrico			
Titulação complexométrica com EDTA	Titula-se Zn^{2+} com EDTA em meio amoniacal pH10-11 com indicador eriocromo-t	10^{-3}	36,38 46
Espectroanalíticos			
Fluorimétricos	Zn^{2+} com benzoína forma complexo que emite luz fluorescente verde na região em comprimento de onda na qual difere do comprimento de onda de Zn^{2+}	10^{-3}	47
Espectroscopia de Absorção Atômica	Chama de ar/acetileno. Determinação de zinco em soluções ácidas. Linhas de absorção: 213 nm	$10^{-6} - 10^{-7}$	43 , 48
Eletroanalíticos			
Potenciométricos	Titulação com EDTA em meio tamponado com acetato e indicador de Hg-EDTA. Uso de eletrodo de platina como		

	indicador e eletrodo de calomelano como referência	10^{-4}	44
Coulométricos	Titulação coulométrica de complexação com ferrocianeto Reação gerada no anodo $\text{Fe}(\text{CN})_6^{+3} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ Reação gerada no catodo: $\text{Zn}^{+2} + e^- \longrightarrow \text{Zn}^0$	10^{-4}	45
Amperométricos	Zn^{2+} com EDTA em meio alcalino. Aplica-se potencial de -1,4V vs. ECS. Corrente varia com aumento da concentração de zinco no meio.	10^{-4}	49
Eletrogravimétricos	Zn^{2+} é depositado em catodo de platina em meio tamponado com citrato. Aplicação de potencial não controlado. O zinco é pesado com o catodo	10^{-3}	50

2.3.1- Técnicas voltamétricas na determinação de zinco e ferro

O emprego de técnicas voltamétricas, incluindo a polarografia, a partir da década de oitenta, para a determinação de zinco e ferro, está sendo muito empregada nos mais diferentes campos de atuação com muito sucesso. Por serem técnicas versáteis pode-se trabalhar com diferentes tipos de matrizes, incluindo desde análise de águas, resíduos industriais até amostras orgânicas como plantas, proteínas, soros sanguíneos, etc.

Traços de zinco podem ser determinados por voltametria de pulso diferencial com gota estática, em plantas, mesmo na presença de alguns interferentes metálicos como o Ni e Co, obtendo-se limites de detecção próximos de $10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ [51], como também em soluções tampão de N- (2-acetamida) imino diacetato que são usados no estudo de aminoácidos [52]. Alguns estudos de metalotioneína que atua como agente de blindagem de zinco, cádmio e cobre no organismo, são feitos com a ajuda de polarografia de pulso diferencial com eletrodo gotejante de mercúrio. A metalotioneína complexada com o zinco produz um pico bem definido em determinado potencial enquanto o zinco sem estar complexado produz pico com outro potencial.[53,54].

A determinação de zinco , na ordem de $10^{-7} \text{ molL}^{-1}$, simultaneamente com outros metais pesados, em partículas de ar, pode ser realizada com obtenção de resultados confiáveis, através de polarografia de pulso diferencial [55]. O uso da mesma técnica já é possível para a determinação de zinco em óleos lubrificantes, neste caso o zinco é determinado em solução emulsificante usando eletrólito suporte de amônia.[56]. A nível de traços o zinco, presente como contaminante em ligas a base de magnésio, pode ser determinado facilmente utilizando pulso diferencial e eletrólito de suporte com amônia [57], e em ligas não ferrosas pode ser analisado

simultaneamente com cobre, chumbo e cádmio, usando eletrólito suporte com ácido fosfórico [58]. Em ligas metálicas mais complexas o zinco é determinado através de sua complexação com diferentes agentes complexantes como piridina, etilenodiamina, δ - valerolactam. Estes agentes melhoram a redução polarográfica do zinco na gota de mercúrio, eliminando-se o uso de supressor de máximo[59].

Outra técnica voltamétrica muito empregada é a voltametria de pulso diferencial de redissolução anódica. Ela é muito utilizada em análises de amostras ambientais e orgânicas, onde a presença de vários metais em uma mesma matriz é freqüente como em águas de mar [60], cabelos humanos [61], rações para animais [62] e também em ácidos polimetacrílicos e poliacrílicos onde o zinco tem como função dar características polifuncionais a estes ácidos [63].

A voltametria de onda quadrada é outra técnica voltamétrica que alcança altos limites de detecção como na determinação simultânea de zinco, cádmio e estanho em (cloreto de polivinila) ,que são usados como estabilizantes em PVC [64] e em substâncias surfactantes que compõe detergentes, na ordem de 10^{-6}molL^{-1} [65]. Determinações in situ em águas de abastecimento já pode ser realizada através de voltametria de onda quadrada de redissolução anódica também com limites de detecção por volta de 10^{-8}molL^{-1} [66].

A nível de traços o ferro encontra-se como contaminante na produção de lingotes de zinco eletrolítico e pode ser determinado por polarografia de pulso normal utilizando eletrólito suporte de citrato e EDTA [67]. Também na fabricação de vidros com borato, o ferro é determinado por polarografia de pulso diferencial com confiabilidade mesmo na presença de zinco, cádmio e chumbo [68]. Monitora-se por polarografia de corrente alternada, quantidades de Fe^{3+} em misturas de dimetilformamida-água que são usadas

na produção de fibras químicas sendo que a presença do ferro prejudica o bom funcionamento das fibras [69]. Determina-se Fe^{3+} em águas naturais e alimentos através do efeito catalítico do ferro na oxidação de ácido crômico blue K com bromato de potássio em eletrólito de suporte de amônia/sulfato de amônio e resultados satisfatórios, com limites de detecção de $10^{-6} \text{ molL}^{-1}$, são obtidos com o uso da polarografia de pulso normal [70].

A determinação de TiO_2 em materiais semicondutores pode ser realizada através da polarografia de pulso diferencial. Neste caso utiliza-se uma dopagem deste óxido com Fe^{3+} tornando o colóide de óxidos eletroativo e possível de ser analisada por esta técnica [71]. A utilização de calcon na determinação indireta de ferro tem sido estudado e bons resultados foram obtidos. O calcon exibe atividade polarográfica formando dois picos definidos e na presença do ferro o equilíbrio tautomérico do calcon muda diminuindo um pico e aumentando o outro devido a presença do ferro [72].

Um novo método para a determinação direta de ferro em ferritina usando polarografia com corrente catalítica tem sido desenvolvido. Ferritina consiste em uma casca proteica que circundam partículas microcristalina de fosfato-óxido de ferro(III). Outros métodos analíticos requerem uma digestão ácida de proteína prejudicando a análise. Com técnicas polarográficas de pulso isto não ocorre e os limites de detecção ficam em torno de 10^{-6} - $10^{-8} \text{ molL}^{-1}$ [73].

Traços de Fe^{3+} e Fe^{2+} são determinados simultaneamente em proteínas por polarografia de pulso diferencial, usando eletrólito de suporte a base de tartarato de amônio com obtenção de picos bem definidos [74]. Empregando-se novamente a técnica de pulso, é possível a determinação de ferro(III) em sucos de frutas, águas, vinhos, através da formação de complexo de ferro(II)-DCDT (5,5-Dimetilciclohexano-1,2,3-trione 1,2-

dioxima 3-tiosemicarbazona) com boa reprodutibilidade nos resultados e com limites de detecção próximos de 10^{-6} molL⁻¹ [75]. Também a determinação de ferro como impurezas em soluções alcalinas industriais como hidróxido de sódio é realizada utilizando corrente catalítica. A corrente catalítica faz aumentar a sensibilidade de alguns metais em polarografia quando presentes agentes oxidantes como peróxido de hidrogênio e bromatos [76].

Como na determinação do zinco as técnicas de voltametrias de redissolução também são muito usadas na determinação do ferro. Através da voltametria de redissolução catódica adsortiva, Van Der Berg elaborou um método de análise de ferro em águas do mar. Neste método o ferro se adsorve na gota de mercúrio na forma de complexo, com 1-nitroso-2-naftol. O tempo de acumulação fica em torno de dez minutos e o limite de detecção é de 10^{-9} molL⁻¹ [77]. Modificações do método como acidificação da amostra e aumento da velocidade de varredura, o tempo de acumulação cai para 60 segundos com o limite de detecção um pouco superior a 10^{-9} molL⁻¹ [78].

Uma alta sensibilidade e seletividade tem sido conseguido com voltametria de redissolução adsortiva-catalítica com a adsorção no eletrodo de gota de mercúrio do complexo de óxido nítrico-ferro-tiocianato. O complexo adsorvido na gota catalisa a redução do nitrato na solução ocasionando a determinação do ferro com limites de detecção próximos a $4,0 \times 10^{-9}$ molL⁻¹. Este procedimento é aplicado em amostras biológicas, águas naturais e outras matrizes [79]. Também por redissolução catódica determina-se ferro com eletrodo de carbono modificado com nafion. O método é baseado na formação de complexo de Fe(III) com $\alpha\alpha$ -bipiridina, na qual é pré-concentrado no eletrodo modificado de nafion. Tem-se usado o método em amostras de fontes de águas naturais [80]; e o uso do corante

violeta salocromo para a complexação do ferro na gota de mercúrio é importante quando determina-se este metal na presença de ânions como cloretos e sulfatos. Este método pode ser utilizado nas análises de materiais de alta pureza onde é elevada a concentração destes ânions [81].

CAPÍTULO

III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - EQUIPAMENTOS:

As medidas voltamétricas foram feitas em um polarógrafo PAR modelo 384 B acoplado a uma *stand* polarográfico PAR modelo 303-A com célula de três eletrodos: eletrodo de gota estática de mercúrio (SMDE) como eletrodo de trabalho, Ag/AgCl, KCl sat., como eletrodo de referência, e um fio de platina como eletrodo auxiliar.

A técnica usada foi a voltametria de onda quadrada, com altura de pulso de 0,02 V, frequência de 100 Hz e gota grande de mercúrio. Os voltamogramas foram registrados no DPM-40 série digital ploter, Houston Instrument, em uma faixa de potencial de 0,0 V a -0,45 V para o ferro e -0,80 V a -1,5 V para o zinco, com velocidade de varredura de 200 mV/s.

A célula polarográfica envolve o “stand” PAR-modelo 303, o qual incorpora um reservatório de mercúrio e um capilar através do qual flui o mercúrio para formar a gota. Uma válvula interna permite que o fluxo de mercúrio cesse a intervalos de tempo selecionados, originando uma gota estacionária ao invés de uma gota crescente. A gota fica presa no capilar por um período pré-determinado e é, então, dispensada mecanicamente. Pode-se ajustar o tamanho da gota entre pequena, média e grande, para a voltametria de onda quadrada ou outra técnica qualquer.

Os ajustes de pH de todas as soluções e a titulação potenciométrica do padrão de ferro foram feitas em um pH/ion Analyser OP-271 com eletrodos de vidro combinado e de platina todos da marca Radelkis.

Para as adições dos volumes nas células polarográficas utilizou-se micropipetas com graduações de 20 μl até 5,00 ml da marca finpipete.

3.2 - REAGENTES:

Todos os reagentes utilizados são de grau analítico e as soluções foram preparadas com água desionizada.

A vidraria utilizada inclusive a célula polarográfica foram lavadas com água e detergente e posterior lavagem com água desionizada seguida de lavagem com solução de ácido nítrico 6,00 mol L⁻¹ e novamente com água desionizada. Este tipo de tratamento da vidraria é necessário para eliminar possíveis contaminações metálicas que possam interferir no trabalho.

3.2.1.- Soluções dos analitos:

- Solução Estoque de Fe^{3+} : $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato férrico amoniacal padronizado através de titulação potenciométrica (eletrodo de platina) [10].
- Solução Estoque de Zn^{2+} : $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de zinco acidulada com ácido clorídrico e padronizada com EDTA (sal dissódico) [10].
- Solução Estoque de Cu^{2+} : $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de cobre dissolvido em água desionizada.
- Solução Estoque de Pb^{2+} : $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de nitrato de chumbo dissolvido em água desionizada.
- Solução Estoque de Cr^{3+} : $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de crômio dissolvido em água desionizada.
- Solução Estoque de Mn^{2+} : $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de manganês dissolvido em água desionizada.
- Soluções de EDTA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,05 \text{ mol L}^{-1}$: preparada a partir do sal dissódico $\text{Na}_2\text{H}_2\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e padronizada com zinco metálico.
- Solução padrão de Fe^{3+} $2,07 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $2,07 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$: preparada diariamente a partir da solução estoque de sulfato férrico amoniacal $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ padronizada.
- Solução padrão de Zn^{2+} $0,94 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (diluição 1:100), $1,87 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (diluição 1:50) e $3,74 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (diluição 1:25) : preparadas diariamente a partir da solução estoque de cloreto de zinco $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ padronizada.

3.2.2 - Eletrólitos de suporte utilizados:

Para determinação de Zn^{2+} :

- 1- Eletrólito de suporte de amônia: preparado a partir de $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4OH e $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ de NH_4Cl . O pH da solução próximo a 13.
- 2- Eletrólito de suporte de ácido cítrico: preparado na concentração de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido cítrico com adições de NH_4OH $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ para ajustes de pH estudado: 2, 3, 4 e 5.

Para a determinação do Fe^{3+} :

- 1- Eletrólito de suporte de ácido oxálico: preparadas duas soluções de diferentes concentrações, $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, e adições de NH_4OH $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ para ajustes de pH estudado: 3, 4 e 5.
- 2- Eletrólito de suporte de citrato de sódio preparado na concentração $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com adições de NH_4OH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ou HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para ajustes de pH estudado: 5,6 e 7.

3.2.3 - Preparação do banho de liga Zn - Fe:

O banho galvânico de liga Zn-Fe foi preparado a partir de $3,00 \text{ mol L}^{-1}$ de $NaOH$, $1 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de zinco, $9,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de ferro e aditivos orgânicos, conforme boletim técnico da empresa Atotech do Brasil [82]. Este banho foi preparado em laboratório com sais de grau analítico e água desionizada. A adição do ferro é feita na forma de um complexo de ferro no estado de oxidação Fe^{+3} e foi cedido juntamente com os aditivos orgânicos pela empresa Atotech do Brasil.

3.3- PROCEDIMENTO:

3.3.1 - Padronização da Solução de Ferro

A solução de sulfato férrico amoniacal foi padronizada através de titulação potenciométrica com EDTA também padronizado. O potencial medido é relativo somente à complexação Fe^{3+} com o EDTA e o Fe^{2+} então permanece na solução não complexado com o EDTA durante a titulação. Uma grande mudança de potencial acompanha a abrupta mudança da concentração do Fe^{3+} na vizinhança do ponto final. Emprega-se um eletrodo de platina como eletrodo indicador e o eletrodo de calomelano saturado como referência ambos ligados a um voltímetro eletrônico. A titulação ocorre em meio ácido com pH em torno de 3.

Fez-se a titulação em triplicata e construiu-se as curvas de potencial x volume de EDTA adicionado como mostra a figura 7. Através do cálculo da derivada primeira das curvas obteve-se o volume exato gasto de EDTA e conseqüentemente a concentração da solução de sulfato de ferro amoniacal que foi de $0,10345 \text{ mol L}^{-1}$. Através desta solução de ferro preparou-se todos os padrões diluídos utilizados no experimento.

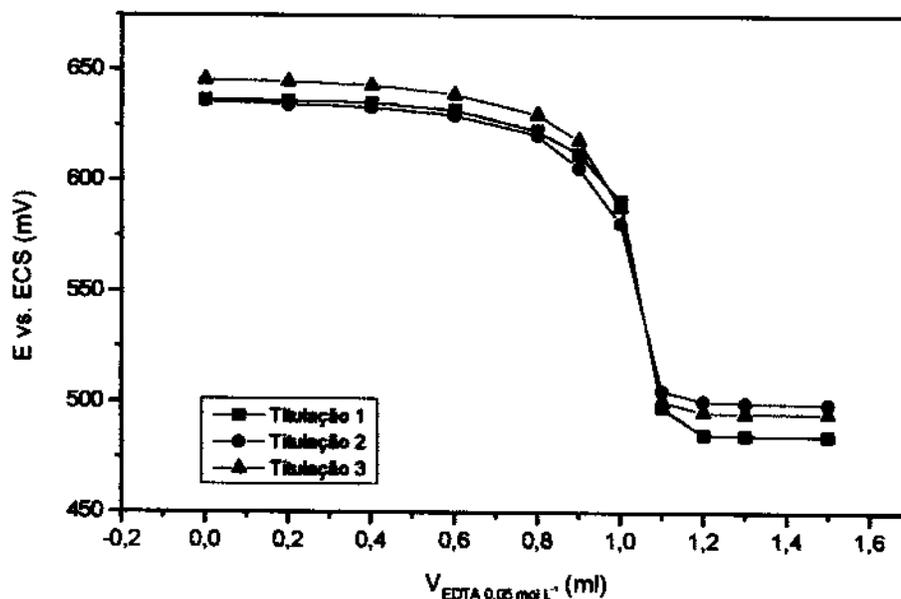


Figura 7: Titulação potenciométrica de sulfato férrico amoniacal 0,10 mol L⁻¹ com EDTA 0,05 mol L⁻¹

3.3.2 - Padronização da solução de Zinco

A solução de cloreto de zinco foi padronizada através de titulação complexométrica com utilização de EDTA e indicador eriocromo-T. A titulação ocorre em meio básico próximo ao pH 11 que é mantido com solução tampão amoniacal. O ponto final da titulação ocorre com a viragem do indicador de cor vinho para azul. A titulação foi realizada em triplicata e a concentração calculada da solução estoque de cloreto de zinco foi de 0,0935 mol L⁻¹. Através desta solução de zinco preparou-se todos os padrões diluídos utilizados no experimento.

3.3.3 - Tratamento do banho galvânico:

O banho foi montado conforme boletim técnico cedido pela empresa Atotech do Brasil. O tratamento é realizado com água oxigenada 120 volumes e aquecimento até consumo total do excesso da água oxigenada verificado pelo término de evolução de oxigênio. Após resfriamento da solução adiciona-se água para completar o volume inicial da alíquota do banho que foi de 25,00 ml. Estudou-se uma variação da quantidade de água oxigenada usada para definir as melhores condições do ataque. Otimizou-se o pré-tratamento com o emprego de água oxigenada na proporção de 1:5, ou seja, uma parte do agente oxidante para cinco partes do banho (matriz).

3.3.4- Curvas de calibração e adição de padrão para zinco:

As células voltamétricas foram preparadas adicionando-se 5,00 ml do eletrólito de suporte desejado, com 10 minutos de desaeração usando nitrogênio ultra puro. Para a determinação do zinco fez-se diferentes diluições do padrão de ZnCl_2 a saber: diluição 1:25 ($3,74 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Zn^{2+}), 1:50 ($1,87 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Zn^{2+}), 1:100 ($0,94 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Zn^{2+}) e também diluição do banho nas mesmas relações. Alíquotas apropriadas das soluções padrão foram adicionadas à célula voltamétrica com micropipetas e a cada adição foi borbulhado nitrogênio por 2 minutos e registrado o voltamograma. Todas as curvas de calibração foram construídas com seis adições de 50 μl do padrão, independente da diluição estudada, colocando-se em um gráfico corrente de pico versus concentração do zinco. Para o banho foram adicionados alíquotas de 75 μl também independente da diluição estudada e utilizado o mesmo procedimento em relação ao volume

do eletrólito de suporte bem como o tempo de desaeração. A quantidade de zinco presente foi então calculada através da equação da reta da curva obtida.

As curvas de adição de padrão também foram preparadas pipetando-se 5,0 ml do eletrólito suporte desejado na cela voltamétrica, com 10 minutos de desaeração usando nitrogênio ultra puro. Para a determinação do zinco fez-se diferentes diluições do padrão e do banho a saber: diluição 1:25 ($3,74 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), 1:50 ($1,87 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), 1:100 ($0,94 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), então, adicionou-se uma alíquota de 50 μl do banho a ser analisado e em seguida três alíquotas sucessivas do padrão de zinco de 100 μl cada usando micropipetas e intercaladas por borbulhamento de nitrogênio durante dois minutos. Fez-se um gráfico de corrente de pico versus concentração do zinco e através da extrapolação da reta determinou-se a concentração do zinco no banho.

3.3.5- Curvas de calibração e adição de padrão para ferro:

As células voltamétricas foram preparadas pipetando-se 5,00 ml do eletrólito suporte estudado com 10 minutos de desaeração usando gás nitrogênio ultra puro. Para a determinação do ferro fez-se diluição do padrão sendo que o padrão na concentração de $2,07 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, foi utilizado nas curvas de adição de padrão e na concentração de $2,07 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, foi utilizado na construção das curvas de calibração. O procedimento para a obtenção da curva de calibração e adição de padrão para o ferro é o mesmo seguido para o zinco. No entanto as curvas de calibração foram construídas com alíquotas de 30 μl do padrão de ferro e a adição da matriz foi fixada em

50 μ l. Para o eletrólito de suporte de citrato trabalhou-se com a matriz diluída na relação 1:4 (concentração aproximada de $2,20 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Fe^{3+}) enquanto no eletrólito de suporte de ácido oxálico as adições da matriz foram feitas sem diluição.

O nitrogênio usado na desaeração das soluções do eletrólito suporte foi passado antes por dois frascos lavadores, contendo amálgama de Zn-Hg em solução de CrCl_2 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (em meio de ácido clorídrico $1,00 \text{ mol L}^{-1}$), para remoção de eventual resíduo de oxigênio no cilindro de nitrogênio. Durante o processo de desoxigenação em todas as etapas, a solução na cela polarográfica permanece sob agitação através de um agitador magnético, esta agitação é interrompida automaticamente antes da queda da gota de mercúrio.

3.3.6- Estudo de interferentes

Alguns metais que são interferentes no desempenho da eletrodeposição do zinco e do ferro foram estudados para saber se também interferem na quantificação desses metais através do método proposto. Avaliou-se então o comportamento do cobre II, cromo III, manganês II e chumbo II em todos os eletrólitos suportes estudados.

Estudou-se os interferentes nas quantidades de 10% e 50% em relação à concentração original do zinco e do ferro. Os picos de zinco e ferro foram registrados antes e após a adição dos metais para verificar a presença da interferência.

3.3.7- Análises de amostras Reais

Duas amostras de banhos de Zn-Fe comerciais em uso nas indústrias foram estudados. Determinou-se a quantidade de zinco e ferro nos diferentes eletrólitos através de método de adição de padrão e os resultados comparados com o método padrão usado na determinação dos metais neste tipo de matriz. Para a determinação do zinco trabalhou-se apenas com a diluição 1:50 (que corresponde a uma concentração teórica de zinco de $1,87 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em ambos eletrólitos e para a determinação do ferro fez-se diluição 1:4 da matriz (que corresponde a uma concentração teórica de ferro de $2,24 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) no eletrólito de citrato e no eletrólito de ácido oxálico fez-se adições da matriz sem diluição. A construção das curvas de adição de padrão seguiram os mesmos procedimentos descritos anteriormente nos itens 3.3.4 e 3.3.5. As análises foram feitas em triplicatas para estudar a reprodutibilidade do método. Para confirmar a exatidão do método proposto, determinou-se também a concentração destes metais através do método de adição de padrão com recuperação, onde adiciona-se concentrações conhecidas dos padrões de zinco e ferro e calcula-se a sua recuperação. O procedimento utilizado no método de recuperação também segue os itens 3.3.4 e 3.3.5.

CAPÍTULO

IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- CONSIDERAÇÕES DO TRATAMENTO DA MATRIZ:

A eletrodeposição de zinco e ferro ocorre em meio alcalino (pH 13) com o auxílio de substâncias orgânicas chamadas de aditivos orgânicos. O banho comercial de liga Zn-Fe opera com dois aditivos orgânicos, um nivelador e um abrillantador, e estes trabalham como refinadores dos grãos metálicos a serem eletrodepositados, e são também necessários para uma boa distribuição metálica, aderência e brilho na camada [2].

Devido a presença destes aditivos orgânicos, quando injeta-se a alíquota do banho, (matriz) na célula voltamétrica, o pico de corrente obtido no voltamograma referente a presença de Fe^{3+} não tem boa resolução ocorrendo um desdobramento do mesmo, aparecendo então dois picos correspondentes a dois potenciais. Provavelmente isto ocorre devido aos

aditivos orgânicos presentes na matriz possuírem propriedades eletroativas com formação de um pico na região de potencial referente a presença de ferro. Desta forma impossibilita a determinação quantitativa do ferro no estado de oxidação 3^+ , já que o pico referente ao ferro neste estado de oxidação, próximo a $-0,20\text{V}$, não apresenta boa definição para uma análise quantitativa com precisão, quando na presença dos aditivos orgânicos.

Este fato ocorreu independentemente do eletrólito estudado e quando adiciona-se alíquotas do banho sem a presença dos aditivos orgânicos, o pico no voltamograma referente ao ferro tem boa definição. Sendo assim, foi necessário um tratamento da matriz a fim de destruir a matéria orgânica, ficando em solução apenas os metais a serem analisados. Primeiramente um aquecimento à 80°C com evaporação até quase secura da matriz, como tratamento para a destruição da matéria orgânica foi realizado, no entanto não houve uma melhora significativa na definição do pico do ferro.

O uso de água oxigenada 120 volumes como agente oxidante mais aquecimento foi então eficiente para destruição da matéria orgânica. A figura 8 mostra os picos referente ao Fe^{3+} na matriz antes e depois do ataque. O pico do Fe^{3+} aparece em torno de $-0,20\text{V}$ e pode-se observar que na letra (a) da figura 8, o surgimento deste segundo pico, por volta de $-0,08\text{V}$, interfere na resolução do pico correspondente ao ferro. Após o ataque com agente oxidante, o pico fica bem definido e o potencial de pico que se obtém é correspondente a este metal.

Estudou-se uma variação da quantidade de água oxigenada adicionada, para definir as condições de ataque, e os melhores resultados foram obtidos utilizando uma proporção de 5:1, ou seja, para cada 5 partes do banho, uma parte é de água oxigenada. Um grande excesso do agente oxidante neste caso está sendo adicionado para garantir total destruição da matéria orgânica. Este excesso então é removido com aquecimento. O

ataque com água oxigenada é rápido e o aquecimento é brando, não ocorrendo perdas da matriz .

A interferência dos aditivos só ocorre na definição do potencial de pico referente ao ferro, o mesmo não ocorrendo para a definição do potencial de pico do zinco. No entanto ambos os metais foram determinados após tratamento da matriz. Outros agentes oxidantes não foram estudados devido ao bom resultado que a água oxigenada apresentou.

Pomos citar algumas razões que levaram a sua escolha como o fato de ser um agente oxidante que não forma produtos secundários que possam interferir ou contaminar a amostra, já que o seu sub-produto é a água e o oxigênio. Também não é um agente oxidante tóxico, é comercialmente de baixo custo , de fácil manuseio e não apresenta problemas com relação à descartes e desta forma não é um poluente ambiental

O termo matriz empregado durante a dissertação até o item 4.5 deste capítulo (estudo de interferentes) refere-se a banhos preparados no laboratório com as concentrações corretas de zinco e ferro existentes neste tipo de banho. No entanto, nas análises de amostras reais, elas não possuem necessariamente as mesmas concentrações do banho preparado em laboratório, já que são banhos utilizados na indústria.

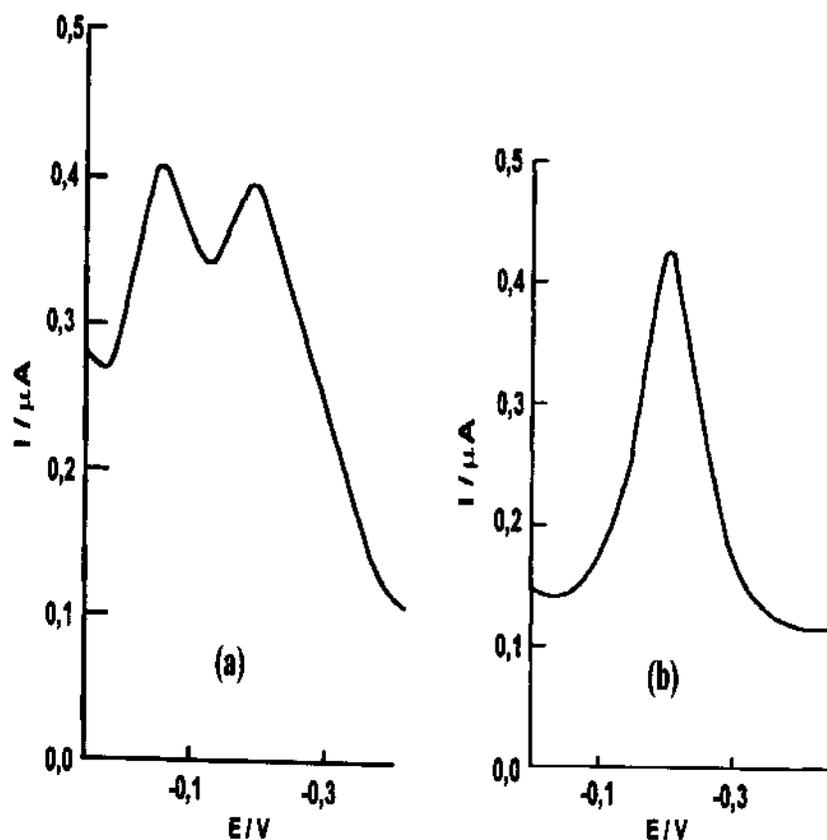


Figura 8: Voltamograma de onda quadrada referente ao Fe^{3+} . Aliquotas de $50 \mu\text{l}$ da matriz ($8,86 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} na célula voltamétrica) em eletrólito de ácido oxálico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4.

(a) antes do ataque de H_2O_2 120 volumes

(b) após o ataque de H_2O_2 120 volumes.

Condições:

Velocidade de varredura : 200 mV/s ;

Altura do pulso: $0,02 \text{ V}$;

Frequência de onda quadrada: 100 Hz .

4.2- DETERMINAÇÃO DO FERRO:

O ferro é um metal que pode ser analisado por técnicas voltamétricas em muitos tipos de matrizes tanto no estado Fe^{2+} como no estado Fe^{3+} . Desta forma no eletrodo de mercúrio (gota) pode ocorrer o seguinte processo reversível em determinados eletrólitos de suporte:



onde o potencial de meia onda para redução do Fe^{3+} e oxidação do Fe^{2+} são idênticos como é esperado teoricamente para um processo reversível e assume-se que os coeficientes de difusão são iguais para Fe^{3+} e Fe^{2+} .

Para isto são recomendados eletrólitos suportes a base de citratos, oxalatos, tartaratos, que complexam com o ferro obtendo-se potenciais de meia onda bem definidos para diferentes matrizes estudadas. Uma das características necessárias é que o pH destes eletrólitos deve ser menor ou próximo de 7 pois assim os complexos ferro-oxalato, citrato, tartarato, são reversíveis e desta forma obtém-se potenciais idênticos aos dois estados de oxidação do ferro [67].

A concentração do ferro na matriz está em torno de $9,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (que corresponde a aproximadamente 50 mg/l deste metal) e ele se encontra praticamente no estado de oxidação Fe^{3+} . Para a determinação do ferro neste trabalho, estudou-se então os seguintes eletrólitos de suporte:

- 1- Eletrólito de suporte: Citrato de sódio $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 5, 6 e 7[12].
- 2- Eletrólito de suporte: Ácido oxálico $0,10$ e $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 2, 3 e 4 [83].

4.2.1 - Eletrólito de suporte de citrato de sódio:

Para o eletrólito de citrato $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ o potencial de meia onda obtido para o Fe^{3+} é uma função linear relacionada com a mudança do pH deste eletrólito entre os valores de 4 a 12, através da equação:

$$E_{1/2} = 0,426 - 0,108 \text{ pH}$$

Esta relação é descrita quando se trabalha com polarografia de corrente contínua (DC) [12]. Observamos que trabalhando-se com a voltametria de onda quadrada ocorre uma semelhança com esta relação, ou seja, também há variação do potencial com a mudança do pH, sendo que acima de pH 7, o pico do Fe^{3+} não tem boa resolução, neste tipo de matriz. Para tanto estudou-se este eletrólito em valores de pH 5, 6 e 7. Na figura 9 temos os picos e seus respectivos potenciais para Fe^{3+} quando adiciona-se um volume de $50 \mu\text{l}$ da matriz ($8,66 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de Fe^{3+} na célula voltamétrica). O melhor resultado foi obtido com o eletrólito em pH 6 onde há uma boa definição do pico com o potencial em torno de $-0,20 \text{ V}$. Em pH 7 perde-se na resolução do pico obtido pois ao adicionarmos este volume de matriz, que é altamente alcalina, ocorre uma brusca mudança do pH da cela passando de 7 para 12 e com isto o potencial de pico é obtido em torno de $-0,64 \text{ V}$. Além deste fato, para este tipo de matriz não há vantagem em se trabalhar com o eletrólito de citrato de sódio em pH acima de 8 (eletrólito alcalino) já que neste meio a reação de redução do Fe^{3+} comporta-se irreversivelmente obtendo-se assim um pico referente ao Fe^{2+} próximo ao

potencial de pico de redução do Fe^{3+} ocasionando então uma pequena sobreposição de picos e desta forma prejudicando os resultados obtidos na determinação do Fe^{3+} .

Devido a estes resultados, trabalhou-se com o eletrólito de citrato em pH 6, já que neste, pode-se adicionar volumes maiores da matriz (altamente alcalina) sem que ocorra grandes alterações do pH final da célula, como ocorreu com o eletrólito em pH 7. Em pH 5 não houve grande variação final do pH, quando adiciona-se a matriz, porém, não obteve-se uma boa definição do pico, provavelmente devido o Fe^{3+} não ter sido fortemente complexado com o citrato.

Para a construção das curvas analíticas (curva de calibração e adição de padrão) foi necessário diluir a matriz, na ordem de 1:4 (que corresponde teóricamente a uma concentração de $2,24 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Fe^{3+}), para evitar algum deslocamento do potencial de pico devido a pequenas variações de pH no eletrólito, como indica a equação 1. Trabalhando-se nestas condições fez-se adições de até 80 μl da matriz diluída (próximo a $3,52 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} na célula voltamétrica), e não houve alteração do pH final da solução na célula (pH=6) e a definição do pico não foi prejudicada. O potencial de pico neste caso foi de -0,20 V vs. Ag/AgCl, KCl sat.

A faixa de concentração onde obteve-se a curva de calibração em região linear foi entre 1,20 a $8,00 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Alíquotas de 30 μl do padrão na concentração $2,07 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} , foi utilizado na construção da curva e fixou-se as adições em 50 μl da matriz diluída 1:4 (teoricamente $2,24 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Fe^{3+}). Na célula voltamétrica (V=5ml) a concentração de Fe^{3+} com a adição de uma alíquota de 30 μl do padrão foi de $1,24 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e com a adição de 50 μl da matriz diluída a concentração teórica de Fe^{3+} na célula voltamétrica é de $2,21 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. A figura 10 e

a tabela 4 mostram a curva de calibração obtida com o coeficiente de correlação de 0,99925. Os resultados foram bons como se observa na tabela 6. Para efeito de comparação a figura 11 e a tabela 5 mostram a curva de adição de padrão construída na faixa de linearidade entre 4,00 a 12,00 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ com adição de 50 µl da matriz diluída 1:4 (2,22 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ de Fe³⁺).e três adições de 100 µl do padrão (2,07 x 10⁻³ mol L⁻¹ de Fe³⁺). As faixas de linearidade correspondem sempre a relação entre corrente de pico versus concentração da espécie estudada. Neste caso a concentração de Fe³⁺ na cela voltamétrica quando adiciona-se a primeira adição de 100 µl é de 4,06 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ de Fe³⁺. O coeficiente de correlação neste caso foi de 0,99982. Os resultados também foram bons e estão relatados na tabela 6, juntamente com os resultados obtidos utilizando o eletrólito suporte de ácido oxálico.

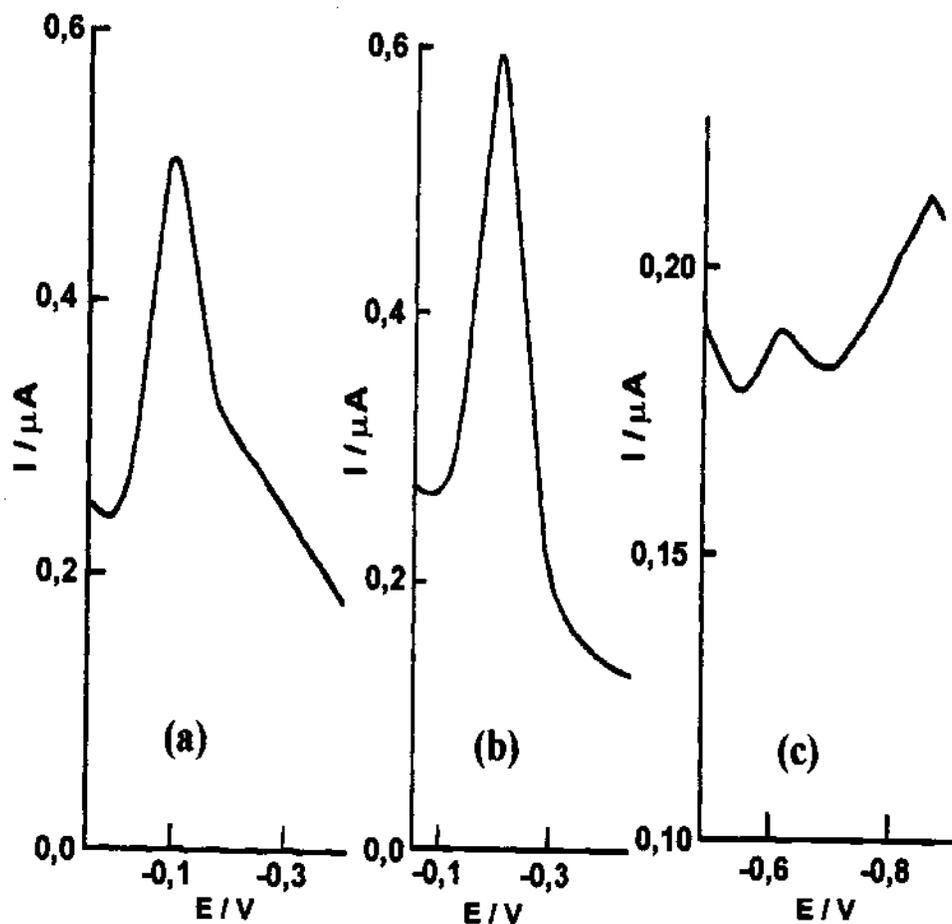


Figura 9: Voltamogramas de onda quadrada referentes ao Fe^{3+} . Alíquotas de 50 μl da matriz com diluição 1:4 ($2,24 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em Fe^{3+} na célula voltamétrica) em eletrólitos de citrato de sódio $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ em: (a) pH 5 (b) pH 6, (c) pH 7.

Condições:

Velocidade de varredura: 200 mV/s;

Altura do pulso: 0,02 V;

Frequência de onda quadrada: 100 Hz.

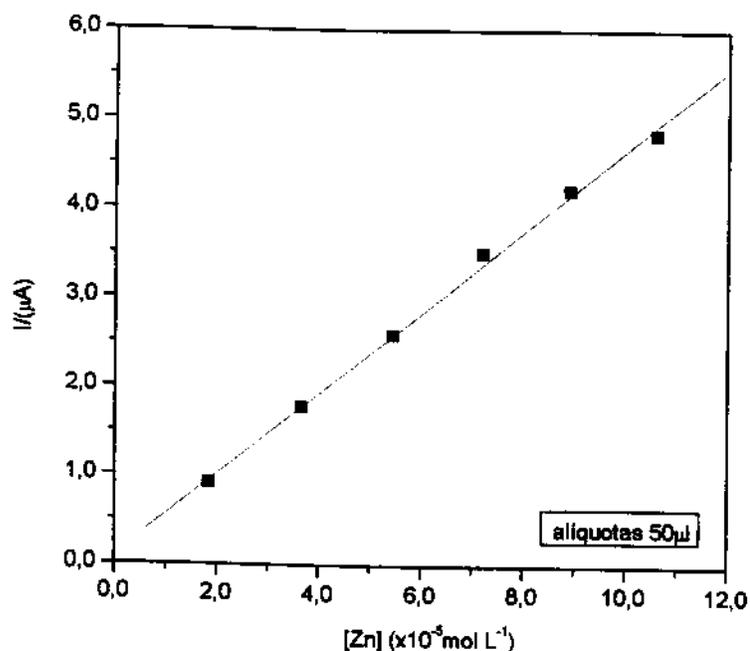


Figura 10: Curva de calibração para o Fe^{3+} (adições de $50\mu\text{l}$ do padrão de FeSO_4 amoniacal $2,07 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em voltametria de onda quadrada. Condições: Eletrólito de suporte de citrato de sódio $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6; Velocidade de varredura: 200 mV/s ; Altura do pulso: $0,02 \text{ V}$; Frequência de onda quadrada: 100 Hz .

Equação da reta: $y = 0,21133 + (-0,0046)x$

Tabela 4: Dados de concentração e corrente para a construção da curva de calibração referente a figura 10:

$[\text{Fe}^{3+}] (10^{-6} \text{ mol L}^{-1})$	I (μA)
1,24	0,25
2,46	0,50
3,66	0,79
4,86	1,04
6,04	1,27
7,20	1,50

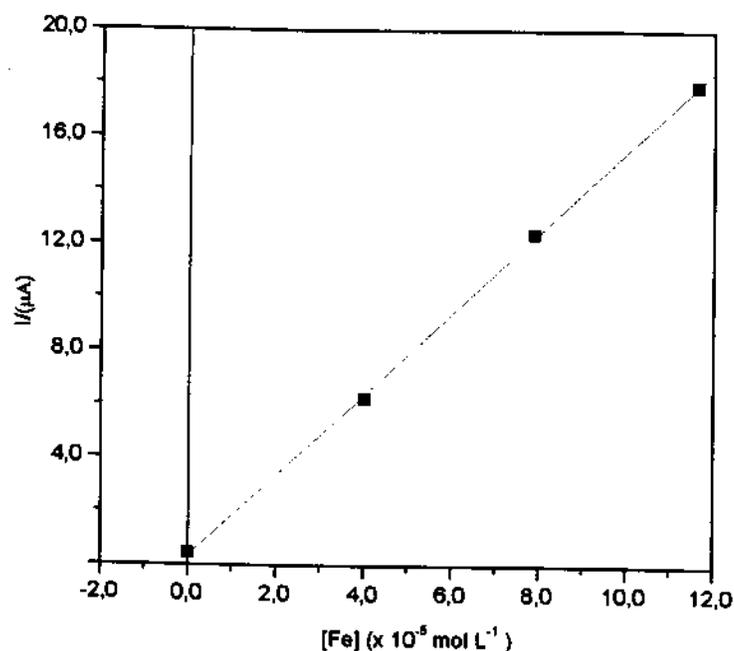


Figura 11: Curva de adição de padrão para Fe^{3+} (adições de $100\mu\text{l}$ do padrão de FeSO_4 amoniacal $2,07 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em voltametria de onda quadrada. Condições: Eletrólito de suporte de citrato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6; Velocidade de varredura: 200 mV/s ; Altura do pulso: $0,02 \text{ V}$; Freqüência de onda quadrada: 100 Hz .

Equação da reta: $y = 0,32635 + 1,51571 x$

Tabela 5: Dados de concentração e corrente para a construção da curva de adição de padrão referente a figura 11:

$[\text{Fe}^{3+}] (10^{-5} \text{ mol L}^{-1})$	$I(\mu\text{A})$
0	0,42
4,02	6,22
7,89	12,40
11,62	17,93

4.2.2- Eletrólito de suporte de ácido oxálico:

O eletrólito de ácido oxálico também é muito usado na determinação do ferro por voltametria. Duas concentrações do eletrólito foram estudadas e a figura 12 mostra os voltamogramas obtidos nestas diferentes concentrações. Observa-se que em solução $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ de oxalato o pico referente ao ferro é bem definido quando comparado com o eletrólito de oxalato a $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Isto provavelmente ocorre devido ao oxalato na concentração $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ complexar-se em menor extensão com o ferro presente na solução e também ficar mais suscetível as possíveis impurezas contidas no próprio ácido ou na célula, pois em menores concentrações do eletrólito essas impurezas acabam interferindo nos resultados. Desta forma, as curvas analíticas foram feitas com este eletrólito em concentração $0,20 \text{ mol L}^{-1}$.

Teoricamente o eletrólito de ácido oxálico trabalha bem na faixa de pH entre 2 e 8. Desta forma realizou-se um estudo de pH e os melhores resultados para este tipo de matriz foram obtidos com o eletrólito de suporte em $\text{pH} = 4$. Em $\text{pH} 2$ praticamente não há a formação de pico referente ao ferro aparecendo apenas uma leve ondulação com um potencial de pico em torno de $-0,22\text{V}$. Em $\text{pH} 3$ já ocorre a formação de pico no entanto com uma saliência dificultando a resolução do mesmo com o potencial de pico em $-0,16\text{V}$. Já em $\text{pH} 4$ o pico é bem definido com potencial em torno de $-0,19\text{V}$. Desta forma trabalhou-se com este eletrólito em $\text{pH} 4$. Em $\text{pH} 5$, ao adicionarmos a matriz ocorre uma brusca mudança de pH do eletrólito passando para 12 e desta forma impossibilitando trabalhar com este eletrólito em pH acima de 4 para este tipo de matriz.

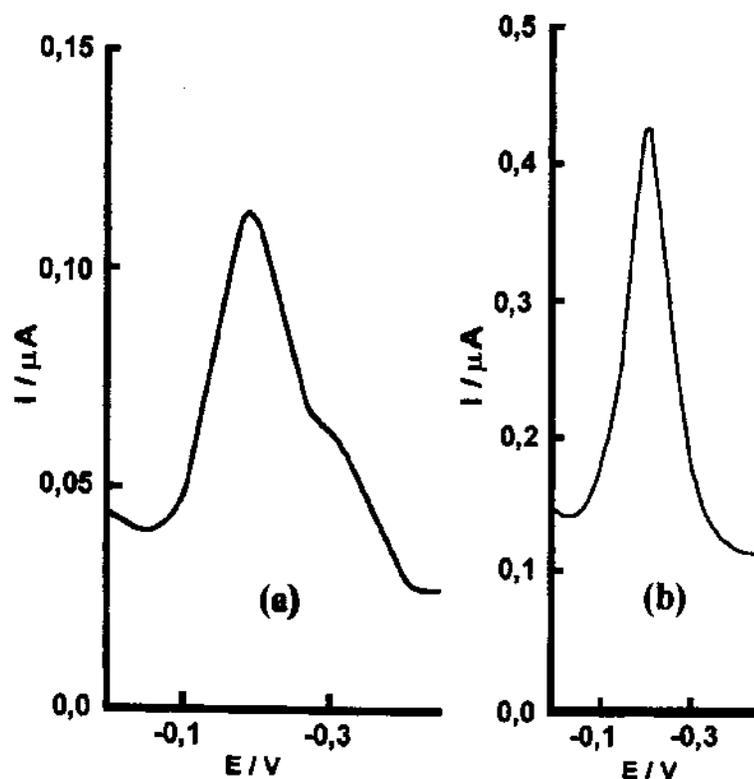


Figura 12: Voltamogramas de onda quadrada referentes ao Fe^{3+} . Alíquotas de $50 \mu\text{l}$ da matriz ($8,86 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em Fe^{3+} na célula voltamétrica) em eletrólito de ácido oxálico em pH 4 nas concentrações: (a) $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (b) $0,20 \text{ mol L}^{-1}$.

Condições:

Velocidade de varredura: 200 mV/s ;

Altura do pulso: $0,02 \text{ V}$;

Frequência de onda quadrada: 100 Hz .

O eletrólito de ácido oxálico em pH 4 resiste mais que o ácido cítrico à variações de pH, pois pode-se fazer adições de até $100 \mu\text{l}$ da matriz concentrada ($1,75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} na célula voltamétrica) sem que ocorra alterações significativas do pH e conseqüentemente altere a resolução do pico. Para concentrações acima de $1,75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} na célula voltamétrica, o pH da solução na célula tende para valores próximos de 11 e o pico desaparece.

No entanto em concentrações acima de $1,06 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} na célula voltamétrica, a corrente de difusão obtida não é mais proporcional a concentração do metal adicionado da matriz como mostra a figura 13. Provavelmente ocorra uma saturação do ferro na região em torno do eletrodo de trabalho impedindo que se desenvolva um gradiente de concentração a medida que se adiciona mais amostra [84]. Desta forma a corrente de difusão obtida não é mais proporcional a concentração adicionada, ocorre uma estabilidade no aumento do pico e consequentemente obtém-se valores mais baixos do metal que o esperado.

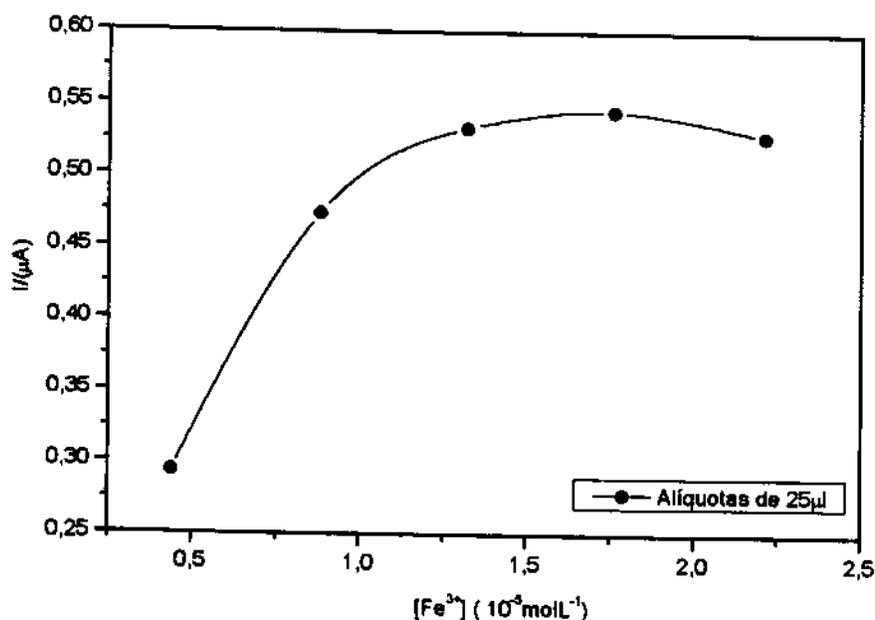


Figura 13: Variação das correntes de difusão (pico) em função da concentração de Fe^{3+} da matriz na célula voltamétrica.

Condições:

Eletrólito de ácido oxálico $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ pH 4;

Velocidade de varredura: 200 mV/s ;

Altura do pulso: $0,02 \text{ V}$;

Frequência de onda quadrada: 100 Hz .

Logo, para a construção da curva de calibração, os melhores resultados foram obtidos com adições de alíquotas de 30 μl do padrão de Fe^{3+} na concentração $2,07 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Obteve-se uma faixa linear na curva entre $1,00$ e $12,00 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ e a concentração final de Fe^{3+} na célula voltamétrica com a adição de uma alíquota do padrão fica em $1,24 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$. As adições da matriz foram fixadas em 50 μl (sem diluição) que corresponde a uma concentração teórica de $8,66 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de Fe^{3+} na célula voltamétrica. Neste caso não trabalhou-se com diluição de matriz pois a resolução dos picos com diluição não apresentaram boa definição, o que pode considerar uma vantagem pois diminui-se uma etapa na análise.

A figura 14 e a tabela 7 mostram a curva de calibração com coeficiente de correlação de 0,99967 e a figura 15 e a tabela 8 mostram a curva de adição de padrão construída na faixa de linearidade de $4,00$ a $12,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com três adições de 100 μl do padrão na concentração $2,07 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} e 50 μl (que corresponde teoricamente a uma concentração de $8,95 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Fe^{3+}) da matriz também sem diluição. Desta forma na célula voltamétrica a concentração de Fe^{3+} quando faz-se a primeira adição de 100 μl do padrão fica em torno de $4,06 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} . O coeficiente neste caso foi de 0,99995. Os resultados obtidos também foram coerentes e estão relacionados na tabela 6 onde pode-se comparar o desempenho dos eletrólitos estudados e os erros relativos, quando trabalha-se com a matriz sintética. O erro relativo é obtido fazendo-se a diferença entre o valor nominal de concentração do metal em solução menos o valor encontrado pelo método proposto e o resultado é dividido novamente pelo valor nominal e a porcentagem é obtida multiplicando-se por cem.

Observa-se que no eletrólito de citrato de sódio os erros relativos foram pequenos o que torna vantajoso o uso deste eletrólito na determinação

do Fe^{3+} , mesmo trabalhando-se com uma diluição de 1: 4 da matriz a ser analisada. Apesar do erro relativo, utilizando o eletrólito de ácido oxálico, ter ficado em torno de 4%, este ainda encontra-se dentro do erro aceitável pelas técnicas voltamétricas e desta forma podendo também ser usado na determinação do ferro neste tipo de matriz com grande confiabilidade.

Tabela 6: Resultados obtidos na determinação da concentração de Fe^{3+} na matriz elaborada em laboratório em diferentes eletrólitos através de curva de calibração e método de adição de padrão

Eletrólito de Suporte (condição)	Concentração nominal de Fe^{3+} ($\times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)	Diluição da matriz	Concentração de Fe^{3+} obtida pela curva de calibração ($\times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)	Concentração de Fe^{3+} obtida pela curva de adição padrão ($\times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)
Ácido Oxálico (0,20 mol L ⁻¹ , pH 4,0)	8,95	—	8,58 (4,02) ^{* +}	8,54 (4,20) ^{* +}
Citrato de sódio (0,50 mol L ⁻¹ , pH 6,0)	2,24	1: 4	2,22 (1,06) ^{* +}	2,20 (1,71) ^{* +}

* Estimativa do erro relativo entre valor nominal e o encontrado pelo método proposto (%).

+ Média de três determinações

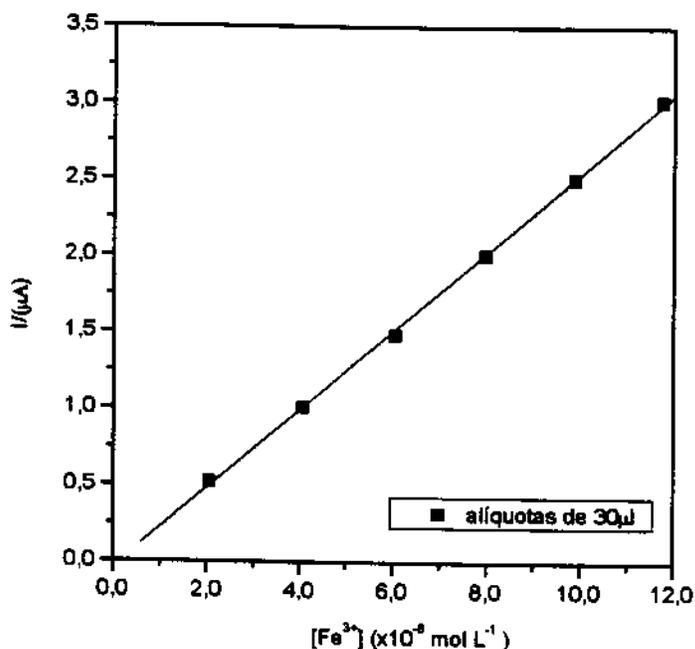


Figura 14: Curva de calibração para o Fe³⁺ (adições de 50 μl do padrão de FeSO₄ amoniacal 2,07 x 10⁻⁴ mol L⁻¹) em voltametria de onda quadrada. Condições: Eletrólito de suporte: Ácido oxálico 0,20 mol L⁻¹ pH 4; Velocidade de varredura: 200 mV/s; Altura do pulso: 0,02 V; Frequência: 100 Hz.

Equação da reta: $y = -0,0335 + 0,25814 x$

Tabela 7: Dados de concentração e corrente para a construção da curva de calibração referente a figura 14:

[Fe ³⁺] (10 ⁻⁶ mol L ⁻¹)	I/(μA)
2,05	0,52
4,06	1,01
6,04	1,50
7,95	2,01
9,87	2,50
11,74	3,02

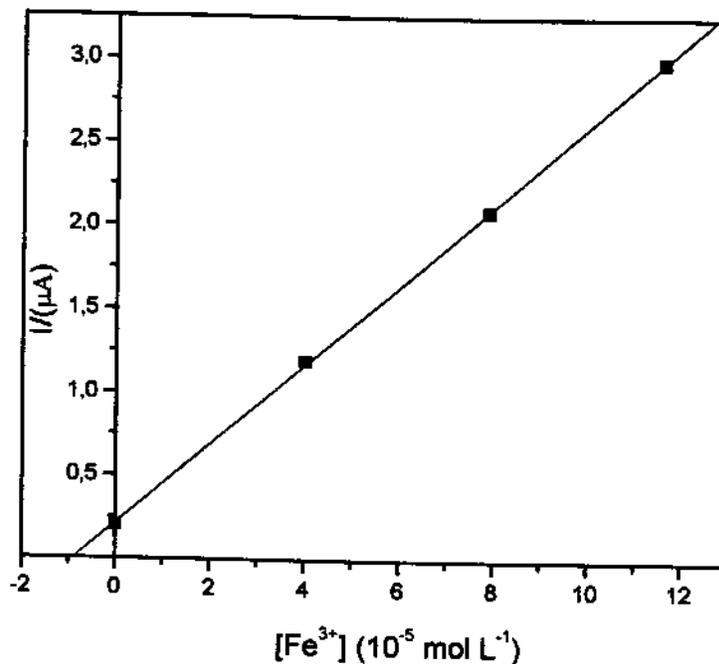


Figura 15: Curva de adição de padrão para Fe^{3+} (adições de $100\mu\text{l}$ do padrão de FeSO_4 amoniacal $2,07 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) em voltametria de onda quadrada. Condições: Eletrólito suporte de ácido oxálico $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ pH 4; Velocidade de varredura: 200 mV/s ; Altura do pulso: $0,02 \text{ V}$; Frequência de onda quadrada: 100 Hz .

Equação da reta: $y = 0,21614 + 0,23852 x$

Tabela 8: Dados de concentração e corrente para a construção da curva de adição de padrão referente a figura 15:

[Fe ³⁺] (10 ⁻⁵ mol L ⁻¹)	I(μA)
0	0,21
4,02	1,19
7,89	2,12
11,62	2,98

4.3 - DETERMINAÇÃO DO ZINCO:

O zinco produz potenciais de pico bem definidos em diferentes eletrólitos de suporte e é facilmente analisado por voltametria. O fato deste metal se reduzir em região mais catódica do que outros metais, torna a sua determinação possível de ser feita mesmo com vários interferentes metálicos e até orgânicos sem causar erros nas análises [12].

Muitos eletrólitos de suporte podem ser usados na determinação do zinco, tanto eletrólitos ácidos como básicos, com o potencial de meia onda deste metal ficando entre -1,00 e -1,30V. No entanto para eletrólitos compostos por ácidos muito fortes como ácido sulfúrico e nítrico o potencial de meia onda do zinco acaba sendo parcialmente mascarado pela redução do íon hidrogênio e desta forma impossibilitando uma determinação confiável do teor deste metal [12].

Para a determinação da concentração do zinco nesta matriz, estudou-se então dois eletrólitos de suporte, um de caráter fortemente básico e o outro um ácido fraco :

1- Eletrólito de suporte: NH_3 1,00 mol L^{-1} / NH_4Cl 0,20 mol L^{-1} [12];

2- Eletrólito de suporte: Ácido cítrico 0,10 mol L^{-1} [83].

A concentração do zinco na matriz (banho de liga Zn-Fe) encontra-se em torno de 0,10 mol L^{-1} o que corresponde a aproximadamente a 6,40 g/l deste metal, o que tornou necessário trabalhar com diluição da matriz a fim de evitar uma corrente de difusão muito alta impossibilitando uma boa definição do pico gerado. Estudou-se três diferentes diluições: 1:25, 1:50, 1:100, e os resultados comparados em ambos os eletrólitos (para efeito de

ilustração as curvas analíticas contidas neste trabalho são referentes apenas a diluição 1:50). Na figura 16 podemos observar os voltamogramas referentes ao potencial de pico do zinco para esses dois eletrólitos. No eletrólito de suporte de $\text{NH}_3 / \text{NH}_4\text{Cl}$ o potencial de pico é de $-1,28 \text{ V}$ e no eletrólito de ácido cítrico em pH 3 é de $-0,99 \text{ V}$, ambos estes valores vs. Ag/AgCl , KCl sat.

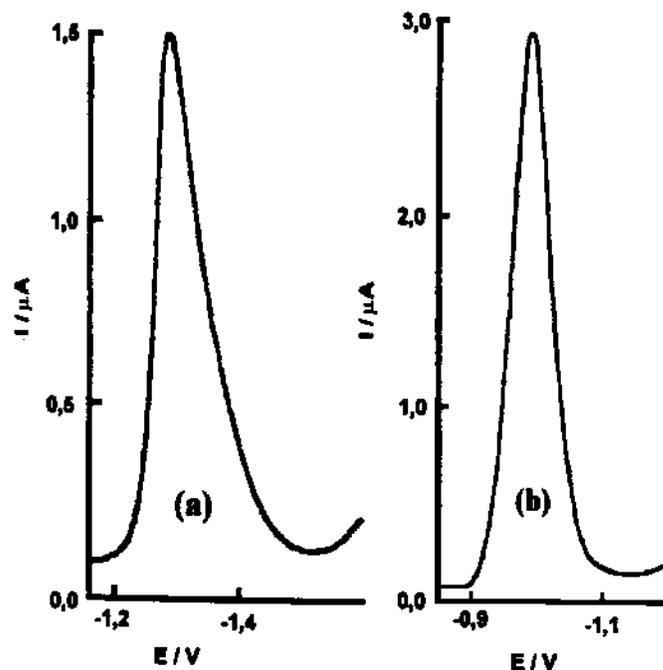


Figura 16: Voltamogramas de onda quadrada referentes ao Zn^{2+} da matriz. Alíquotas de $50 \mu\text{l}$ da matriz com diluição 1:50 ($1,87 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} na célula voltamétrica) em:

(a) eletrólito de NH_3 $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ / NH_4Cl $0,20 \text{ mol L}^{-1}$

(b) em eletrólito de ácido cítrico $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3.

Condições:

Velocidade de varredura: 200 mV/s ;

Altura do pulso: $0,02 \text{ V}$;

Frequência de onda quadrada: 100 Hz .

4.3.1- Eletrólito de NH_3 1,00 mol L⁻¹/ NH_4Cl 0,20 mol L⁻¹.

Pelo fato da matriz ser altamente alcalina, não ocorreu variação do pH no eletrólito de suporte em relação ao volume adicionado da mesma com ou sem diluição. No entanto evita-se trabalhar com a matriz concentrada devido a alta corrente de difusão gerada, que desta forma acarreta um pico sem definição geralmente não correspondendo quantitativamente a concentração do metal em questão. O pico referente ao Zn^{2+} obtido neste eletrólito é bem definido e independente da diluição utilizada. Pelo fato da matriz e eletrólito terem pH muito próximo, isto facilita a análise já que eletrólitos de suporte com pH elevado são os mais recomendados na determinação do zinco nas mais diferentes matrizes.

Para a construção da curva de calibração foram testados diversos volumes de adição do padrão de zinco e os melhores resultados foram obtidos adicionando-se alíquotas sucessivas de 50 μ l. Este volume foi utilizado para as três diluições estudadas 1:25, 1:50 e 1:100 ($3,74 \times 10^{-3}$, $1,87 \times 10^{-3}$ e $0,94 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de Zn^{2+} respectivamente) em ambos eletrólitos. Na célula voltamétrica (V=5ml) a concentração final de Zn^{2+} , com a adição de uma alíquota de 50 μ l de padrão, correspondente às diluições mencionadas acima foi de: $0,94 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ para a diluição de 1:25, $1,85 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ para a diluição de 1:50 e $3,70 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ para a diluição de 1:100. As adições da matriz foram fixadas em 75 μ l independentemente da diluição usada. Desta forma, teoricamente na célula voltamétrica as concentrações finais de zinco da matriz devem ficar em torno de : $1,38 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ para diluição 1:25, $2,76 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ para diluição 1:50, $5,52 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ para diluição 1:100. A faixa de concentração final de Zn^{2+} ficou em torno de 10^{-5} mol L⁻¹ que corresponde a

uma região linear da curva entre $0,80$ a $22,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Nesta região a corrente de difusão obtida foi diretamente proporcional a concentração do zinco em solução.

A figura 17 e a tabela 9 mostram a curva de calibração correspondente à diluição 1:50 ($1,87 \times 10^{-5}$ de Zn^{2+} mol L^{-1} na célula voltamétrica) com coeficiente de correlação de 0,99994 (As curvas de calibração construídas nas diferentes diluições para os dois eletrólitos estudados são típicas e muito similar à mostrada na figura 17). As curvas de calibrações referentes as diluições 1:25 e 1:100 apresentaram coeficientes de correlação de 0,99997 e 0,99996 respectivamente.

Para efeitos comparativos determinou-se a concentração do zinco pelo método da adição de padrão, para as três diluições e os dois eletrólitos estudados. Neste caso novamente trabalhou-se na mesma faixa de linearidade da curva de calibração de, $0,80$ a $22,0 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ com adição de $50\mu\text{l}$ da matriz e três adições de $100 \mu\text{l}$ do padrão. Na célula voltamétrica ($V=5\text{ml}$) a concentração final teórica de Zn^{2+} , com a adição de uma alíquota de $50\mu\text{l}$ de matriz preparada em laboratório, correspondente às diluições foi de: $0,935 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para a diluição de 1:25, $1,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para a diluição de 1:50 e $3,70 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para a diluição de 1:100 e com a adição de uma alíquota de $100 \mu\text{l}$ do padrão para todas as diluições, as concentrações de Zn^{2+} foram de : $7,26 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para a diluição de 1:25, $3,61 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para a diluição de 1:50, $1,81 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para diluição 1:100.

A figura 18 e a tabela 10 mostram a curva de adição de padrão para a diluição de 1:50 e os coeficientes de correlação nestes casos também foram bons 0,99994, 0,99997, 0,99998 para as respectivas diluições, 1:25 ($3,74 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Zn^{2+}), 1:50 ($1,87 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Zn^{2+}) e 1:100. ($0,94 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Zn^{2+}). Os resultados obtidos pelas curvas analíticas foram bons e

serão comparados na tabela 12 juntamente com os resultados obtidos no eletrólito de ácido cítrico.

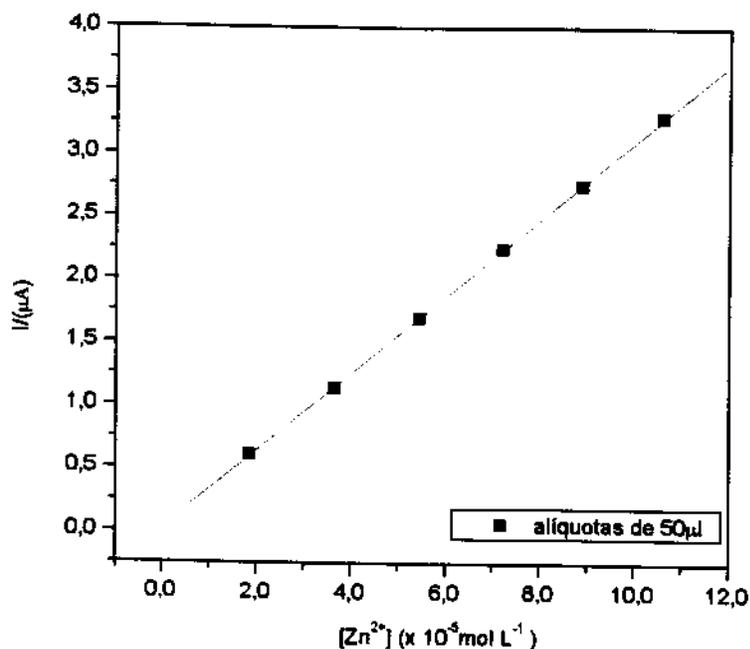


Figura 17: Curva de calibração para o zinco (adições de 50 μl do padrão ZnCl₂ 1,87 x 10⁻³ mol L⁻¹) em voltametria de onda quadrada. Diluição da matriz 1:50. Condições: Eletrólito de suporte de NH₃ 1,00 mol L⁻¹/ NH₄Cl 0,20 mol L⁻¹; Velocidade de varredura: 200 mV/s; Altura do pulso: 0,02 V; Frequência de onda quadrada: 100 Hz.

Equação da reta: $y = 0,03211 + 0,3067 x$

Tabela 9: Dados de concentração e corrente para a construção da curva de calibração referente a figura 17:

[Zn ²⁺] (10 ⁻³ mol L ⁻¹)	I (μA)
1,85	0,61
3,66	1,14
5,44	1,70
7,20	2,25
8,90	2,75
10,60	3,29

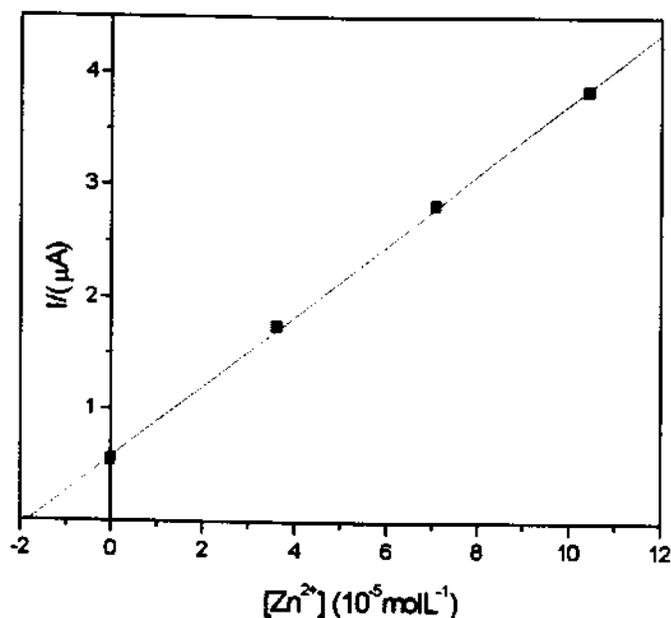


Figura 18: Curva de adição de padrão para o zinco (adições de 100 μl do padrão ZnCl_2 $1,87 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) em voltametria de onda quadrada. Diluição da amostra 1:50. Condições: Eletrólito de suporte: NH_3 $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ / NH_4Cl $0,20 \text{ mol L}^{-1}$; Velocidade de varredura: 200 mV/s ; Altura do pulso: $0,02 \text{ V}$; Freqüência da onda quadrada: 100 Hz .

Equação da reta: $y = 0,57645 + 0,31507 x$

Tabela 10: Dados de concentração e corrente para a construção da curva de adição de padrão referente a figura 18:

[Zn ²⁺] (10 ⁻⁵ mol L ⁻¹)	I(μA)
0	0,55
3,61	1,75
7,08	2,82
10,43	3,34

4.3.2- Eletrólito de suporte de ácido cítrico:

O estudo do eletrólito de ácido cítrico como um segundo eletrólito de suporte a ser usado é interessante já que ele é usado em regiões de pH ácido e a determinação do zinco em meio ácido como já foi dito, pode sofrer interferência do íon hidrogênio [12]. Desta forma realizou-se inicialmente um estudo de variação do pH. Estudou-se este eletrólito nos pH 2, 3, 4 e 5. Pequenas adições da matriz foram efetuadas, com concentrações constantes de zinco, e os melhores resultados foram obtidos em pH 3. Neste pH o pico teve boa definição, pois a medida que trabalhava-se com eletrólito em pH mais elevado, o potencial de pico deslocava-se para regiões mais negativas de potencial e o pico perdia em definição. Desta forma otimizou-se em 3 o valor do pH do eletrólito de ácido cítrico para a determinação do zinco

Como a matriz é altamente alcalina (pH 13), grandes adições da mesma no eletrólito acarretam um aumento do pH final da célula, e conseqüentemente prejudica a análise. A partir de 75 µl de adição da matriz sem diluição (aproximadamente $7,37 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} na célula voltamétrica), o pH do eletrólito desloca-se para valores próximos de 10 e o pico correspondente ao potencial de zinco desaparece. Os resultados obtidos foram bons quando usada diluição desta matriz, pois os picos eram de melhor resolução e não ocorria uma variação do pH final da célula como mencionado anteriormente. Essa melhoria foi observada para as três diluições estudadas.

As curvas analíticas (curva de calibração e adição de padrão) construídas utilizando este eletrólito foram efetuadas, em relação ao volume e concentração de padrão e matriz, iguais às curvas analíticas utilizando-se o eletrólito NH_3 $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ / NH_4Cl $0,20 \text{ mol L}^{-1}$.

Obteve-se valores de coeficientes de 0,99993 0,99888, e 0,99987 para as diluições de 1:25 ($3,74 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), 1:50 ($1,87 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e 1:100 ($0,94 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) de Zn^{2+} respectivamente. Na figura 19 e na tabela 11 observamos a curva de adição de padrão para a diluição 1:50. O coeficiente de correlação neste caso foi de 0,99993 e para as diluições de 1:25 e 1:100 foram de 0,99998 e 0,99996 respectivamente.

Para a análise do zinco independentemente do eletrólito escolhido, deve-se trabalhar com diluição de matriz devido a este metal estar presente numa concentração elevada para a sensibilidade do método. As três diluições estudadas apresentaram bons resultados, pois caíram numa faixa de concentração de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ tornando os resultados mais precisos. Esta precisão no entanto, não ocorreu no estudo das curvas de calibração utilizando o eletrólito de ácido cítrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ onde os erros relativos foram grandes. Provavelmente este erro é devido ao efeito de matriz, já que isto não ocorreu nas curvas de adição de padrão utilizando-se o mesmo eletrólito e o mesmo não foi observado utilizando o eletrólito NH_3 $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ / NH_4Cl $0,20 \text{ mol L}^{-1}$. Na tabela 12 podemos comparar os valores encontrados da concentração do zinco e os erros relativos para os eletrólitos estudados, com as diferentes diluições de matriz. O erro relativo é obtido da mesma forma que se obteve na determinação do ferro. O estudo de diluição mostrou que para esta matriz pode-se trabalhar com qualquer das três diluições utilizando curvas de adição de padrão com erros pequenos dentro do limite aceitável para as técnicas voltamétricas que fica em torno de 4%.

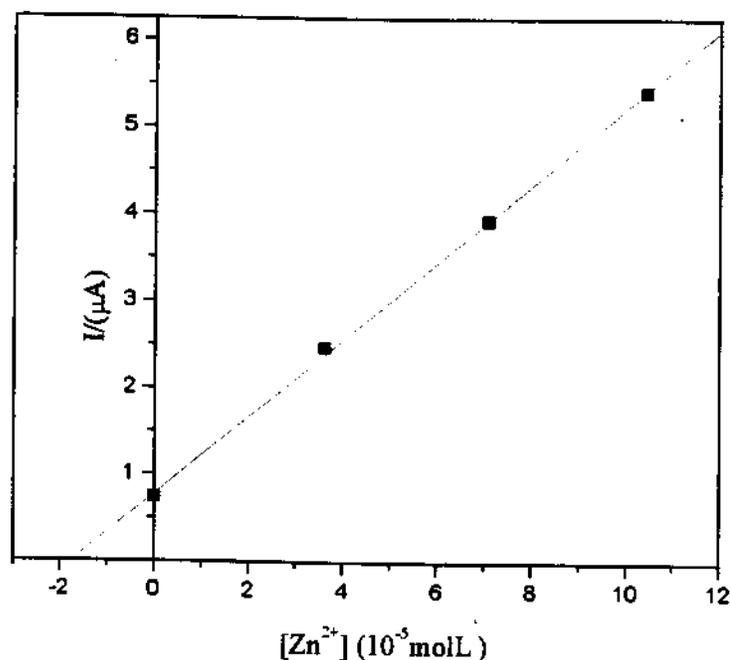


Figura 19: Curva de adição de padrão para o zinco (adições de 100 μl do padrão ZnCl_2 $1,87 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em voltametria de onda quadrada. Diluição da matriz 1:50. Condições: Eletrólito de suporte: Ácido cítrico $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3; Velocidade de varredura: 200 mV/s ; Altura do pulso: $0,02 \text{ V}$; Frequência de onda quadrada: 100 Hz .

Equação da reta: $y = 0,77684 + 0,43544 x$.

Tabela 11: Dados de concentração e corrente para a construção da curva de adição de padrão referente a figura 19:

[Zn ²⁺] (10 ⁻⁵ mol L ⁻¹)	I (μA)
0	0,73
3,61	2,46
7,08	3,92
10,43	5,41

Tabela 12: Resultados obtidos para a determinação da concentração de Zn^{2+} na matriz elaborada em laboratório utilizando diferentes eletrólitos de suportes e diluições através de curva de calibração e do método da adição de padrão.

Concentração nominal de Zn^{2+} ($\times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$)	Diluição da matriz	Concentração de Zn^{2+} obtida pela curva de calibração ($\times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$)	Concentração de Zn^{2+} obtida pela curva de adição de padrão ($\times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$)
Eletrólito Suporte (NH_3 , $1,00 \text{ mol L}^{-1}/NH_4Cl$, $0,20 \text{ mol L}^{-1}$)			
3,74	1 : 25	3,66 (2,00) ^{*+}	3,64 (2,43) ^{*+}
1,87	1 : 50	1,84 (1,32) ^{*+}	1,81 (3,90) ^{*+}
0,94	1 : 100	0,90 (3,21) ^{*+}	0,93 (0,40) ^{*+}
Eletrólito Suporte (Ácido Cítrico, $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,0)			
3,74	1 : 25	2,85 (23,0) ^{*+}	3,56 (3,02) ^{*+}
1,87	1 : 50	1,52 (18,0) ^{*+}	1,85 (1,10) ^{*+}
0,94	1 : 100	0,78 (16,0) ^{*+}	0,90 (3,83) ^{*+}

* Estimativa do erro relativo entre valor nominal e o encontrado pelo método proposto (%).

+ Média de três determinações

4.4 - ESTUDO DE INTERFERENTES

Cobre, chumbo, cromo e manganês foram estudados como interferentes metálicos no método de análise proposto neste trabalho, em todos os eletrólitos de suporte empregados. A presença destes metais no banho de liga Zn-Fe prejudica o processo de codeposição do Zn e do Fe e conseqüentemente a qualidade do depósito. Os resultados obtidos com este estudo estão mostrados nas tabelas 13 e 14.

O chumbo complexa-se muito bem com os eletrólitos de citrato tanto o usado na determinação do zinco como na determinação do ferro, além de complexar também com o oxalato. Nestes eletrólitos, a redução do chumbo ocorre em potenciais ao redor de -0,40 e -0,50V e assim não interfere na determinação dos metais de interesse podendo até determinar-se simultaneamente zinco e chumbo ou ferro e chumbo como mostram as figuras 20 e 21.

Cromo e manganês não apresentaram picos voltamétricos na região de potencial de pico do zinco e do ferro em todos os eletrólitos de suporte estudado e nenhuma interferência significativa foi observada na concentração de interferentes estudada. Nestes eletrólitos não houve a obtenção de picos referentes ao cromo e manganês em outra região de potencial como ocorreu com o chumbo.

A presença do cobre não apresentou picos voltamétricos na região de potencial do zinco e conseqüentemente interferências nos eletrólitos de suporte referentes a determinação do mesmo. No caso do eletrólito de ácido cítrico é possível observar o pico voltamétrico referente ao cobre próximo de -0,20 - 0,25V o que não prejudica a determinação do zinco e o pico que possivelmente refere-se ao cobre neste eletrólito não tem uma boa resolução. Porém a redução do cobre ocorre em potencial muito próximo a

redução do ferro em eletrólitos de citrato $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ e ácido oxálico. Quando adiciona-se o cobre na razão de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em relação a concentração de ferro observa-se pouca interferência no entanto aumentando-se a concentração em torno de $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ do cobre na célula ocorre uma interferência maior. O pico referente ao ferro não perde em definição com a adição do cobre e sim observa-se um aumento da corrente de pico do mesmo e desta forma prejudica a determinação do ferro já que se pode encontrar um valor de concentração de ferro maior que o real.

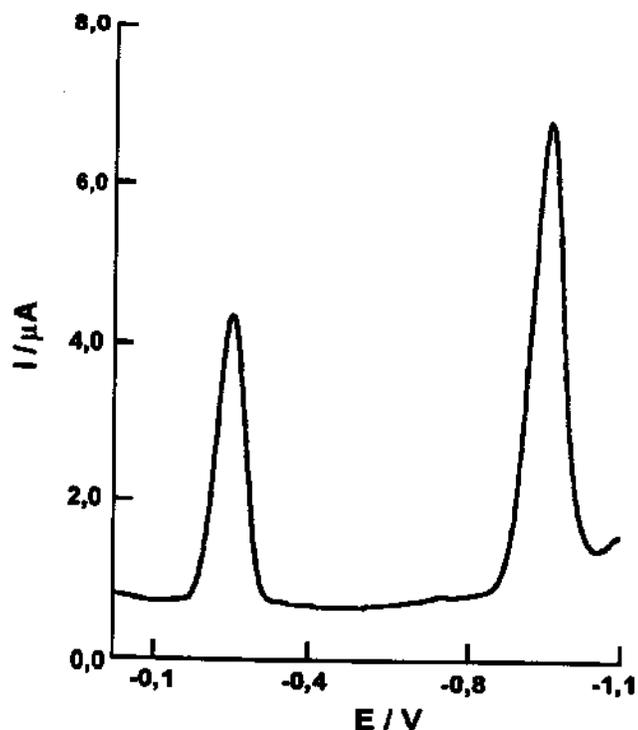


Figura 20: Voltamograma de onda quadrada referente a 20 μl da matriz ($0,94 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de Zn^{2+}) e 20 μl de Pb^{2+} ($4,70 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$)

Condições:

Eletrólito de suporte: Ácido cítrico $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3;

Velocidade de varredura: 200 mV/s;

Altura do pulso: 0,02 V;

Frequência de onda quadrada: 100 Hz.

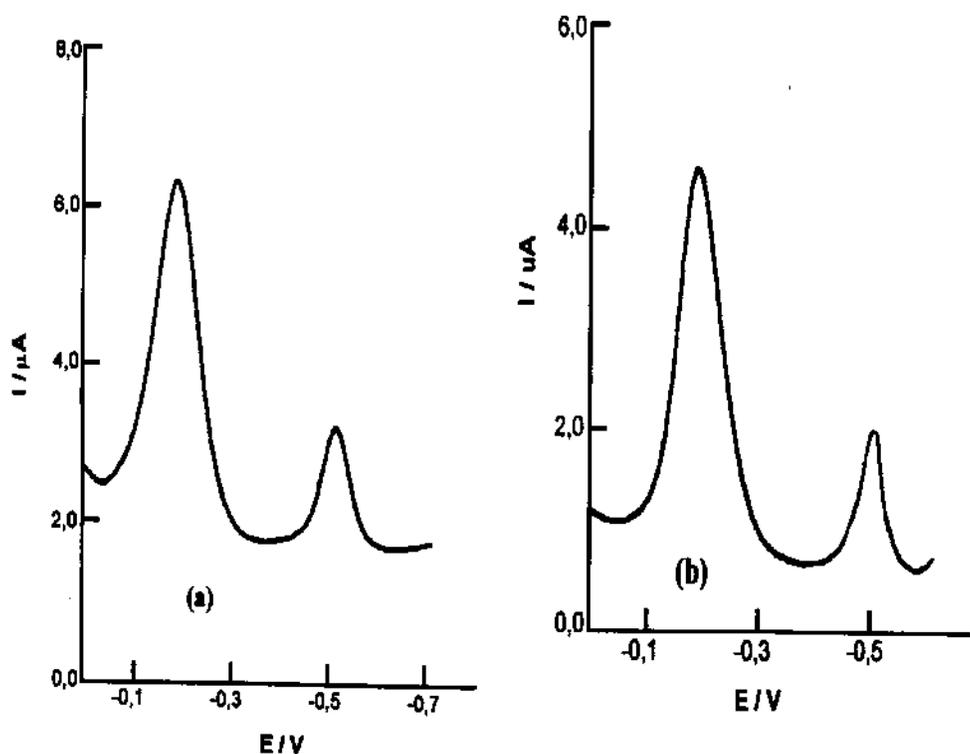


Figura 21: Voltamogramas de onda quadrada referentes a 50 μl da matriz ($8,86 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de Fe^{3+}) e 50 μl de Pb^{2+} ($4,40 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em:

(a) Eletrólito de suporte: Ácido oxálico $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$, pH 4

(b) Eletrólito de suporte: Citrato de sódio $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ pH 6;

Condições:

Velocidade de varredura: 200 mV/s ;

Altura do pulso: $0,02 \text{ V}$;

Frequência de onda quadrada: 100 Hz .

Tabela 13: Efeito dos interferentes na determinação do zinco por voltametria de onda quadrada nos eletrólitos estudados

Ion metálico [X]	Razão molar [Zn ²⁺] / [X]	Sinal Relativo Eletrólito de suporte 1,00 mol L ⁻¹ NH ₃ /0,20 mol L ⁻¹ NH ₄ Cl pH 13 (em %)	Sinal Relativo Eletrólito de suporte ácido cítrico 0,10 mol L ⁻¹ pH 3 (em %)
Pb (II)	1 / 0,1	1,04	1,03
	1 / 0,5	1,01	1,07
Cr (III)	1 / 0,1	1,02	0,98
	1 / 0,5	0,98	1,05
Cu (II)	1 / 0,1	1,02	0,99
	1 / 0,5	0,98	0,99
Mn (II)	1 / 0,1	1,01	0,93
	1 / 0,5	0,98	0,99

[Zn²⁺] = 0,935 x 10⁻² mol L⁻¹. O sinal relativo é a razão da corrente de pico de Zn²⁺ na presença e na ausência dos íons acima

Tabela 14: Efeito dos interferentes na determinação do ferro por voltametria de onda quadrada nos eletrólitos estudados

Ion metálico [X]	Razão molar [Fe] / [X]	Sinal Relativo Eletrólito de suporte citrato de sódio 0,50 mol L ⁻¹ pH 6 (em %)	Sinal Relativo Eletrólito de suporte ácido oxálico 0,20 mol L ⁻¹ pH 4 (em %)
Pb (II)	1 / 0,1	0,98	1,01
	1 / 0,5	1,03	1,03
Cr (II)	1 / 0,1	0,97	1,04
	1 / 0,5	0,98	0,97
Cu (II)	1 / 0,1	0,97	1,06
	1 / 0,5	1,10	1,14
Mn (II)	1 / 0,1	1,02	0,97
	1 / 0,5	0,98	1,01

[Fe³⁺] = 8,86 x 10⁻⁴ mol L⁻¹. O sinal relativo é a razão da corrente de pico de Fe³⁺ na presença e na ausência dos íons acima

4.5 - APLICAÇÃO EM AMOSTRAS REAIS

O bom desempenho do banho de liga de Zn-Fe depende em grande parte da concentração destes metais em solução e também de uma relação molar de ferro e zinco que deve ficar sempre constante. Desta forma acaba sendo necessária a determinação e adição periódica do Zn e Fe ao banho, sendo mais importante a determinação do ferro, já que a concentração deste metal é bem menor em relação ao zinco e o seu consumo é mais rápido além do que pequenas variações na sua concentração causam problemas no depósito.

Aplicou-se então o método proposto em dois banhos usados em galvanoplastia. Os metais foram determinados nas diluições e nos eletrólitos de suporte estudados, através do método de adição de padrão para minimizar possíveis efeitos de matrizes. Nas figuras 22 e 23 mostramos os voltamogramas referentes ao zinco e ao ferro de uma das amostras reais nos eletrólitos de suporte estudados. E nas figuras 24 e 25 para ilustração, observa-se curvas de adição de padrão da determinação de zinco no eletrólito de amônia e do ferro no eletrólito de ácido oxálico referente à amostra 2. Em ambos os casos obteve-se boas curvas com coeficiente de correlação 0,99995 e 0,99987 respectivamente. As curvas de adição de padrão obtidas com os outros eletrólitos de suportes estudados também tiveram retas com bons coeficientes de correlação nas duas amostras reais trabalhadas.

Para comparação dos resultados utilizou-se o método de análise padrão empregado neste tipo de matriz. Para a determinação do zinco utiliza-se titulação complexométrica com EDTA e eriocromo T como indicador para localizar o ponto final da titulação [82]. Para a determinação

do ferro é utilizada a espectroscopia de absorção atômica com chama de ar/acetileno em meio ácido [82]. Nas tabelas 15, 16, 17 e 18 comparamos os resultados obtidos pelo método proposto no trabalho e pelo método padrão.

Na determinação do zinco pelo método padrão pode-se observar, através da análise da amostra 1, que se a concentração deste metal em solução estiver em pequena quantidade irá ocorrer uma perda na precisão da análise, já que o ponto final da titulação com a mudança de coloração da solução de roxa para azul é muito sutil tornando impreciso o resultado obtido. O mesmo não ocorreu na determinação do zinco da segunda amostra onde devido a uma maior quantidade de zinco presente, a mudança de coloração roxa para azul foi muito nítida e conseqüentemente obtenção de resultados mais precisos. Analisando-se os resultados obtidos na amostra 2, observa-se que o método proposto teve bons resultados, já que o erro relativo obtido, quando comparamos com o método padrão não ultrapassou 4% em ambos eletrólitos estudados, sendo este o limite de erro aceitável para técnicas voltamétricas na faixa de concentração estudada.

Para a determinação do ferro, o método padrão indicado não obteve resultados satisfatórios já que a presença do íon sódio em solução interfere drasticamente na detecção do ferro. A presença deste íon provoca uma intensa cor alaranjada na chama de ar/acetileno bloqueando em parte a passagem de radiação relativa ao comprimento de onda para a detecção do ferro e conseqüentemente determina-se uma concentração inferior deste metal em relação a verdadeira concentração do ferro em solução. Desta forma calculando-se o erro relativo entre os dois métodos, obteve-se erros extremamente altos nas duas amostras reais estudadas e em ambos eletrólitos de suportes.

Tabela 15: Resultados obtidos para a determinação da concentração de Zn^{2+} em amostra real por voltametria de onda quadrada (método proposto através de curva de adição de padrão) em eletrólito de suporte de NH_3 , $1,00 \text{ mol L}^{-1}/NH_4Cl$, $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ e titulação complexométrica (método padrão).

Amostras	Diluição da amostra	Concentração de Zn^{2+} obtida pelo método proposto ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)	Concentração de Zn^{2+} obtida pelo método padrão ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)	Erro Relativo *
1	1 : 25	4,80 ⁺	3,57 ⁺	34,40
	1 : 50	4,60 ⁺	3,57	28,90
	1 : 100	4,90 ⁺	3,57	37,20
2	1 : 25	8,72 ⁺	9,10 ⁺	4,00
	1 : 50	8,80 ⁺	9,10	3,20
	1 : 100	8,80 ⁺	9,10	3,20

* Estimativa do erro relativo entre valor encontrado pelo método proposto e método padrão (%)

⁺ Média de três determinações

Tabela 16: Resultados obtidos para a determinação da concentração de Zn^{2+} em amostra real por voltametria de onda quadrada (método proposto através de curva de adição de padrão) em eletrólito de suporte de ácido cítrico, $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,0 e titulação complexométrica (método padrão).

Amostras	Diluição da amostra	Concentração final de Zn^{2+} obtida pelo método proposto ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)	Concentração final de Zn^{2+} obtida pelo método padrão ($10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$)	Erro Relativo *
1	1 : 25	4,67 ⁺	3,57 ⁺	30,81
	1 : 50	5,06 ⁺	3,57	41,70
	1 : 100	4,84 ⁺	3,57	35,50
2	1 : 25	8,90 ⁺	9,10 ⁺	2,20
	1 : 50	8,75 ⁺	9,10	3,80
	1 : 100	8,83 ⁺	9,10	2,96

* Estimativa do erro relativo entre valor encontrado pelo método proposto e método padrão (%)

⁺ Média de três determinações

Tabela 17: Resultados obtidos na determinação da concentração de Fe^{3+} em amostra real por voltametria de onda quadrada (método proposto através de curva de adição de padrão) em eletrólito de suporte de citrato de sódio $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,0, diluição da amostra 1:4 e por espectrometria de absorção atômica (método padrão).

Amostra	Concentração de Fe^{3+} obtida pelo método proposto (mol L^{-1})	Concentração de Fe^{3+} obtida pelo método padrão (mol L^{-1})	Erro Relativo *
1	7,30 ⁺	5,06 ⁺	42,0
2	8,54 ⁺	5,97 ⁺	43,0

*Estimativa do erro relativo entre valor nominal e o encontrado pelo método proposto (%)

⁺ Média de três determinações

Tabela 18: Resultados obtidos na determinação da concentração de Fe^{3+} em amostra real por voltametria de onda quadrada (método proposto através de curva de adição de padrão) em eletrólito de suporte de ácido oxálico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,0 e por espectrometria de absorção atômica (método padrão).

Amostra	Concentração de Fe^{3+} obtida pelo método proposto (mol L^{-1})	Concentração de Fe^{3+} obtida pelo método padrão (mol L^{-1})	Erro Relativo *
1	7,25 ⁺	5,06 ⁺	42,2
2	8,42 ⁺	5,97 ⁺	41,0

*Estimativa do erro relativo entre valor nominal e o encontrado pelo método proposto (%).

⁺ Média de três determinações

Diante destes problemas surgidos empregou-se também o teste de recuperação. Com este teste pode ser verificada a exatidão de um método à uma determinada matriz sem que haja necessidade de comparação com outro método.

Essas comparações com os métodos padrões de análise utilizados para um determinado composto nem sempre são conveniente por uma série

de fatores. Dentre eles o mais importante talvez seja a própria natureza da matriz. Cada método de análise exige um tratamento específico da amostra que, algumas vezes, pode modificar as suas características iniciais. Assim, o que é interferente para uma determinada situação pode não ser em outra e vice-versa. Além disto os parâmetros de medidas são diferentes para métodos diferentes, levando a erros também diferentes. Devido a tais problemas em muitos casos utiliza-se o teste de recuperação, uma vez que é feito exatamente nas mesmas condições e nos mesmos equipamentos usados para a análise pelo método em estudo.

Inicialmente determinamos a concentração de zinco e ferro pelo método de adição de padrão como efetuado anteriormente (resultados da coluna 2 das tabelas 19 e 20). Em seguida é feita uma nova adição de padrão, no entanto adiciona-se juntamente com a matriz um volume de padrão com concentração conhecida (coluna 3 das tabelas 19 e 20) do metal a ser analisado. Desta forma é possível determinar a recuperação da quantidade adicionada deste metal. As tabelas 19 e 20 apresentam os resultados da aplicação do método e observa-se que a porcentagem de recuperação para ambos metais foi muito boa. O valor total encontrado dos metais é referente a quantidade do metal existente na amostra mais a quantidade adicionada para a recuperação (coluna 4 das tabelas 19 e 20). A porcentagem de recuperação é então calculada considerando como 100% o resultado da soma das colunas 2 e 3. Desta forma calcula-se a porcentagem referente a coluna 4 que está relacionada com a recuperação do metal padrão adicionado. O teste de recuperação comprovou que o método proposto de determinação de zinco e ferro em amostras industriais por voltametria de onda quadrada é válido, de fácil aplicação e com boa exatidão. O tempo requerido por análise foi de cerca de 15 minutos para cada metal.

Tabela 19: Determinação de zinco em amostras reais por voltametria de onda quadrada pelo método de recuperação: Diluição da amostra: 1:50

Amostras	Teor encontrado de Zn^{2+} na curva de adição de padrão (mgL^{-1})	Padrão de Zn^{2+} adicionado na matriz (mgL^{-1})	Valor Total encontrado de Zn^{2+} (mgL^{-1})	Recuperação de Zn^{2+} do padrão em (%)
Eletrólito Suporte (NH_3 , 1,00 mol L^{-1} / NH_4Cl , 0,20 mol L^{-1})				
1	72,1	150,0	221,3	99,6
2	138,3	150,0	289,5	100,4
Eletrólito Suporte (Ácido Cítrico, 0,1 mol L^{-1} , pH 3,0)				
1	79,3	150,0	228,1	99,4
2	137,2	150,0	286,0	99,5

Tabela 20: Determinação de ferro em amostras reais por voltametria de onda quadrada pelo método de recuperação: Diluição da amostra: 1:4 no eletrólito de suporte de citrato

Amostras	Teor encontrado de Fe^{3+} na curva de adição de padrão (mgL^{-1})	Padrão de Fe^{3+} adicionado na matriz (mgL^{-1})	Valor Total encontrado de Fe^{3+} (mgL^{-1})	Recuperação de Fe^{3+} do padrão em (%)
Eletrólito de suporte: Ácido Oxálico (0,2 mol L^{-1} , pH 4,0)				
1	40,5	50,0	89,5	98,9
2	45,1	50,0	94,4	99,4
eletrólito de suporte: Citrato de sódio (0,5 mol L^{-1} , pH 6,0)				
1	10,2	12,5	90,2	99,3
2	11,9	12,5	96,4	98,7

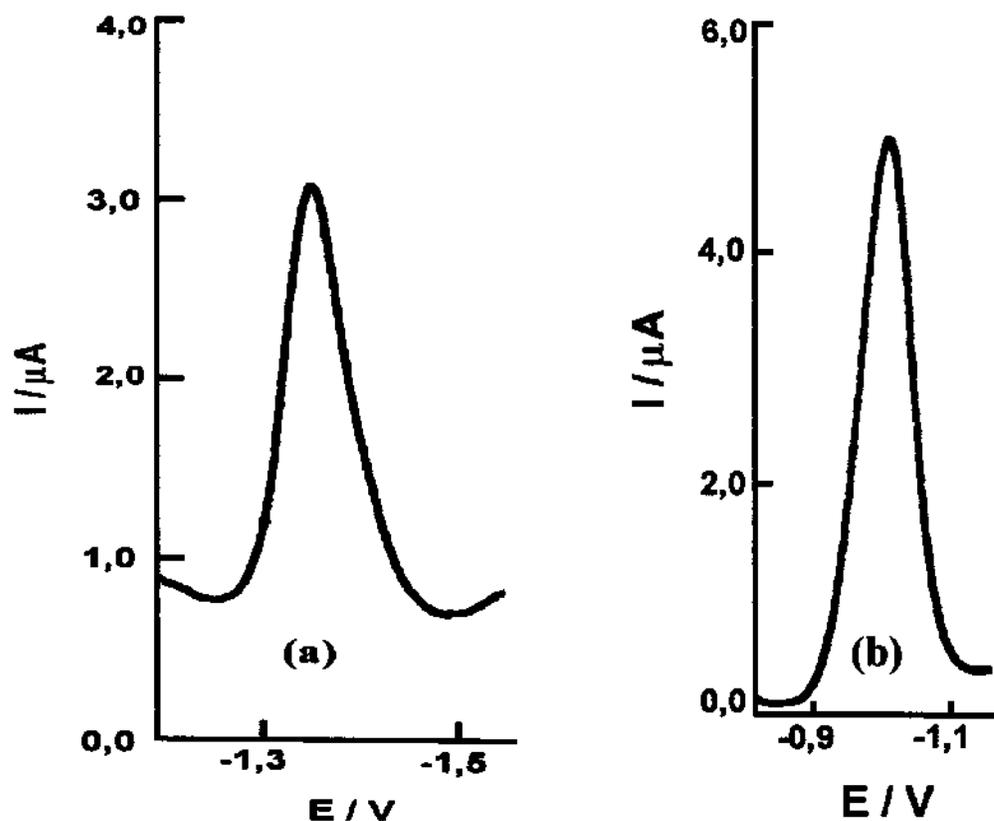


Figura 22: Voltamogramas de onda quadrada referentes ao Zn^{2+} da amostra real 2. Aliquotas de 50 μl com diluição 1:50 (aproximadamente $1,87 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ na célula voltamétrica) em

(a) Eletrólito de suporte NH_3 $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ / NH_4Cl $0,20 \text{ mol L}^{-1}$

(b) Eletrólito de suporte ácido cítrico $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3.

Condições:

Velocidade de varredura: 200 mV/s;

Altura do pulso: 0,02 V;

Frequência de onda quadrada: 100 Hz.

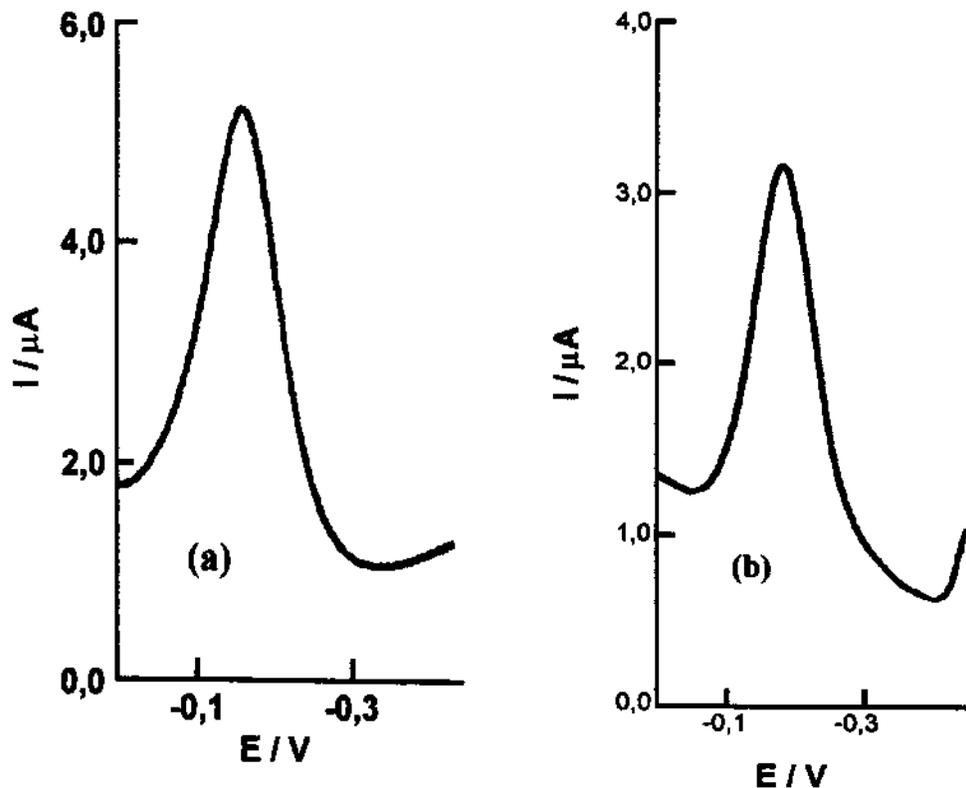


Figura 23: Voltamogramas de onda quadrada referentes ao Fe^{3+} da amostra real 2: (a) Aliquotas de 50 μl com diluição 1:4 (aproximadamente $2,24 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ na célula voltamétrica) em eletrólito de citrato de sódio $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ em: pH 6. (b) Aliquotas de 50 μl sem diluição (aproximadamente $8,00 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ na cela voltamétrica) em eletrólito de ácido oxálico $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, em pH 4

Condições:

Velocidade de varredura: 200 mV/s;

Altura do pulso: 0,02 V;

Frequência de onda quadrada: 100 Hz.

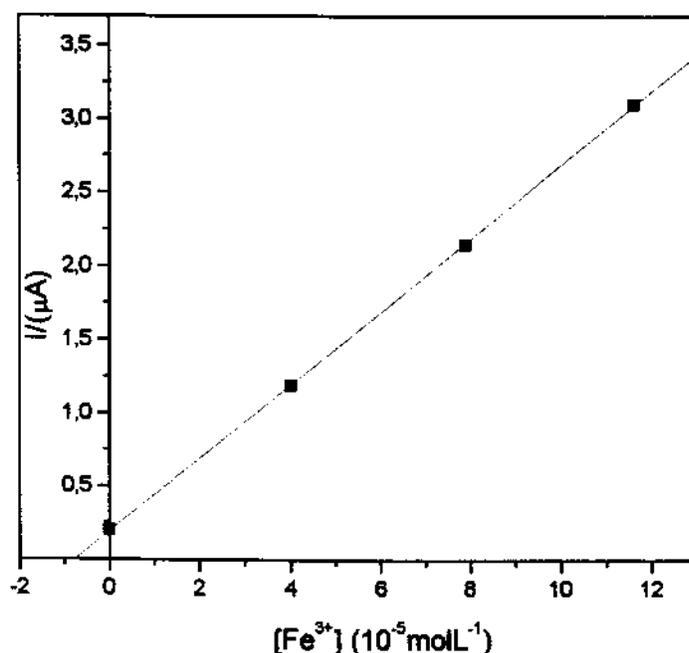


Figura 24: Curva de adição de padrão para determinação de Fe^{3+} da amostra real 2, adição de 50 μl da amostra sem diluição e adições de 100 μl do padrão de FeSO_4 amoniacal $2,07 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em voltametria de onda quadrada. Condições: eletrólito de suporte: Ácido oxálico $0,20 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4; velocidade de varredura: 200 mV/s; altura do pulso: 0,02 V; frequência da onda quadrada: 100 Hz;

Equação da reta: $y = 0,1944 + 0,24923 x$

Tabela 21: Dados de concentração e corrente para a construção da curva de adição de padrão referente a figura 24:

[Fe ³⁺] (10 ⁻⁵ mol L ⁻¹)	I/(μA)
0	0,20
4,02	1,19
7,89	2,15
11,62	3,10

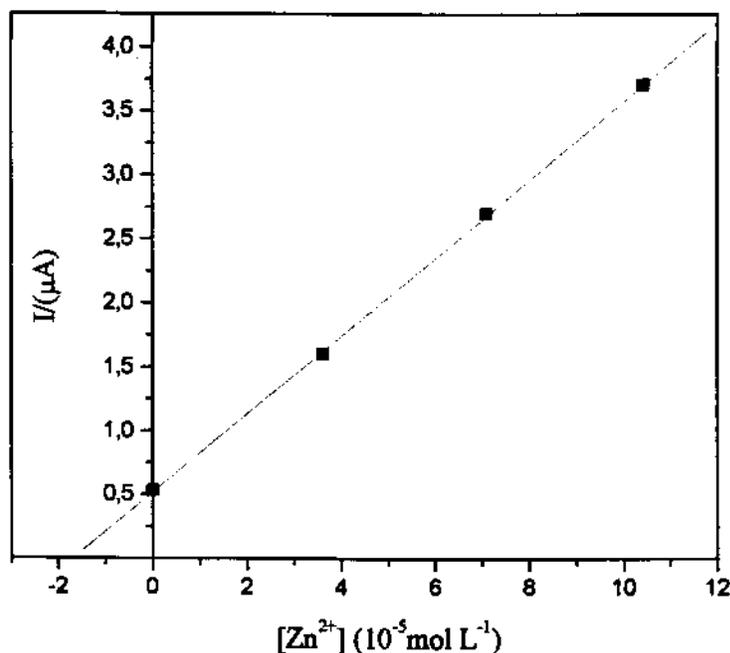


Figura 25: Curva de adição de padrão para determinação de Zn^{2+} na amostra real 2 adições de 50 μl da amostra e adições de 100 μl do padrão $ZnCl_2$ ($1,87 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em voltametria de onda quadrada. Diluição da amostra 1:50. Condições: Eletrólito de suporte: NH_3 1 mol L^{-1} / NH_4Cl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$; Velocidade de varredura: 200 mV/s; Altura do pulso: 0,02 V; Frequência da onda quadrada: 100 Hz:

Equação da reta: $y = 0,52092 + 0,3022 x$

Tabela 22: Dados de concentração e corrente para a construção da curva de adição de padrão referente a figura 25:

[Zn ²⁺] (10 ⁻⁵ mol L ⁻¹)	I(μA)
0	0,53
3,61	1,60
7,08	2,72
10,43	3,76

CAPÍTULO

V

CONCLUSÃO

Um método voltamétrico utilizando voltametria de onda quadrada com gota estática de mercúrio (SMDE) foi desenvolvido para a determinação de zinco e ferro presente em banhos de galvanoplastia de ligas Zn-Fe. Bons resultados foram obtidos através do emprego de curvas de adição de padrão. Diferentes eletrólitos de suporte foram estudados e também alguns parâmetros como concentração, pH dos eletrólitos de suporte e volume de matriz a ser analisado. Algumas condições da técnica foram pré estabelecidas para este trabalho como a velocidade de varredura de 200 mV/s^{-1} , altura de pulso de $0,02\text{V}$ e frequência de 100 Hz .

Um pré-tratamento na amostra para eliminar aditivos orgânicos foi efetuado com a adição de água oxigenada 120 volumes e aquecimento. O tratamento foi necessário devido a presença destes aditivos prejudicarem a resolução do pico referente ao ferro. Melhores resultados foram obtidos

utilizando o agente oxidante na proporção 1:5, ou seja, uma parte de água oxigenada para cinco partes da matriz.

Para a determinação de ferro utilizou-se os eletrólitos de suporte de citrato de sódio e ácido oxálico. O eletrólito de suporte de citrato foi estudado na concentração $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ nos pH 5, 6 e 7, e adições da matriz foram feitas na diluição 1:4 (que corresponde a uma concentração aproximada de $2,24 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Fe^{3+} na célula voltamétrica). A resolução do pico de ferro foi muito boa neste eletrólito apenas em pH 6 e o potencial de pico ficou em torno de $-0,19 \text{ V}$.

Estudou-se o eletrólito de suporte de ácido oxálico nas concentrações $0,10$ e $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ e nos pH 2, 3 e 4. Neste eletrólito obteve-se bons resultados na determinação da concentração de ferro quando trabalhou-se com o ácido oxálico em $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ e no pH 4. O potencial de pico também foi próximo a $-0,20 \text{ V}$ e não houve necessidade de diluição da matriz como no eletrólito de citrato, já que o pico referente ao ferro sem diluição teve boa resolução.

Para a determinação do zinco trabalhou-se com os eletrólitos de suporte de amônia e ácido cítrico. Devido a concentração do zinco em banhos de ligas Zn-Fe ficar em torno de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ houve necessidade de diluição da amostra em ambos eletrólitos. Estudou-se então três diluições da matriz 1:25, 1:50 e 1:100 e bons resultados foram obtidos em todas as diluições em ambos eletrólitos estudados. A composição do eletrólito de amônia utilizado foi de NH_3 $1,00 \text{ mol L}^{-1}$ / NH_4Cl $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ e devido a matriz ser altamente alcalina como o eletrólito não fez-se estudo de pH. Os picos obtidos neste eletrólito tiveram ótima resolução e o potencial de pico ficou por volta de $-1,30 \text{ V}$.

O eletrólito de suporte de ácido cítrico foi estudado na concentração $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e nos pH 2, 3 e 4. Os melhores resultados foram obtidos com o eletrólito em pH 3, neste caso o potencial de pico ficou em torno de $-0,90 \text{ V}$.

Interferências metálicas como o cobre, cromo, chumbo e manganês foram estudadas na região de potencial referente a presença do zinco e de ferro nos eletrólitos de suporte empregados e observou-se que apenas o cobre interfere na determinação de ferro em ambos eletrólitos. Esta interferência ocorre quando este metal se encontra em concentração próxima a metade da concentração de ferro em solução. Em menores quantidades cerca de 10% da concentração de ferro o cobre não interfere na análise.

Amostras reais foram analisadas pelo método proposto e também pelo método padrão de determinação de cada metal. Devido a erros relativos grandes quando compara-se os métodos proposto e padrão, efetuou-se o método de recuperação para ambos metais em todos eletrólitos de suporte estudados. Os resultados foram muito bons com recuperações sempre próximas a 100% o que demonstra que o método proposto de determinação de zinco e ferro em banhos galvânicos de liga Zn-Fe é eficiente com boa reprodutibilidade nos resultados obtidos e também rápido, cada análise demora cerca de 15 minutos.

A partir de deste trabalho algumas proposições futuras podem ser realizadas como a determinação de zinco e ferro em um mesmo eletrólito de suporte, utilizando a mesma técnica voltamétrica desta dissertação. A determinação simultânea de zinco e ferro tornaria a análise mais rápida para ser usada em rotinas industriais. Outro fator de grande interesse a ser estudado está relacionado com outros possíveis interferentes metálicos presentes em banhos de liga e também estudar um método para mascarar totalmente o cobre na determinação de ferro nos eletrólitos de suporte de citrato e oxalato utilizados neste trabalho.

CAPÍTULO

VI

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Amaral, C.A.; Wojciechovski, A.L.; *Trat. Superficies*, 54, 25, (1992).
- 2- Sasazi, K. Y.; Talbot, J. B.; *J. Electrochem. Soc.*, 142, 775, (1995).
- 3- Ghafari, M.; Saito, M.; Hirose, Y.; Nakamura, Y.; *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, B76, 306, (1993).
- 4- Yin, K. M.; Lin, B. T.; *Surface and Coatings Technology*, 78, 205, (1996).
- 5- Miranda, F.J.; Barcia, E.O.; Diaz, S.L.; Mattos, O.R.; Wait, R.; *Electrochim. Acta*, 41, 1041, (1995).
- 6- Gomes, E.; Vallís, E.; Gorostiza, P.; Servat, J.; Sanz, F.; *J. Electrochem. Soc.*, 142, 4091, (1995).
- 7- Gu M.; Marder A. R.; *J. Mat. Sci.*, 26, 4588, (1991).
- 8- Burguera, J. L.; Burguera, M. R.; *Anal. Chim. Acta*, 308, 349, (1995).

- 9- Belana, M. A.; Martinez-Garbajio, M.P.; Anzano, J.M.; *Anal. Sci.*, 12, 483, (1996).
- 10- Vogel, A.I.; *"Análise Quantitativa Inorgânica"*, 4ª Ed. Guanabara, (1981).
- 11- Hsich, A.K.; *Plating and Surface Finishing*, 77, 58, (1990).
- 12- Koltchhoff, I.M.; Lingane, J.J.; *"Polarography"*, 2ª Ed., V. 2, Interscience Pub., New York (1952).
- 13- Gentil, V.; *"Corrosão"* 2ª Ed., Ed. Guanabara (1987).
- 14- Schweitzer, P.A.; *"Corrosion and Corrosion Protection Handbook"* 2ª Ed., Marcel Dekker INC., New York (1989).
- 15- Schweitzer, P.A.; *"What Every Engineer Should Know About Corrosion"* 2ª Ed., V. 21, Marcel Dekker INC., New York (1987).
- 16- Bertorelli, E.; *"Trattato di Galvanotécnica"* Ed Ulrico Hoepli, Milão (1974).
- 17- Foldes, P. A.; *"Galvanotécnica Prática"*, 1ª Ed., Ed. Polígono, S. Paulo, (1973).
- 18- Brenner, A.; *"Electrodeposition of Alloys- Principles and Practice"* Academic Press New York, EUA, (1963).
- 19- Phan, H.N.; Schwartz, M.; Nobe, K.; *Electrochim. Acta*, 39, 449, (1994).
- 20- Poudroux, P.; Bonino, J.P.; Rousset, A.; *Internacional Congress for Surface Finishing*, V. 1, 451, (1992).
- 21- Agostinho, S.M.L.; *"Introdução à Engenharia Eletroquímica-Processos Eletrometalúrgicos"*, ABM, S.Paulo, (1987).
- 22- Sasazi, K. Y.; Talbot, J. B.; *"J. Electrochem. Soc."*, 142, 775, (1995).
- 23- Medvedev, G.I.; Zhuravleu, V.I.; *"Russian J. of Appl. Chem."*; 69, 1333,(1996).

- 24- Lay, D.E.; Eckles, W.E.; *"Plating and Surface Finishing"*, 77,10, (1990).
- 25- Graham, A. K.; *"Electroplating Engineering Handbook"*, 3rd Ed., Van Nostrand Reinhold Company, New York, (1971).
- 26- Djokic, S. S.; Maksimovic, M.D.; Stefanovic, D.C.; *J. Appl. Electrochem.*; 19, 802, (1989).
- 27- Raman, V.; Puschpayanam,M.; *"Plating and Surface Finishing"* 132, (1982).
- 28- Skoog, D.A.; West, D.M.; Holler, F.J.; *"Fundamentals of Analytical Chemistry"*, 7th Ed. Saunders College Publ., (1996).
- 29- Bond, A.M.; *"Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry"*, Marcel Dekker INC., New York, (1980).
- 30- IvasKa, A.; Lewenstam, A.; *"Contemporary Electroanalytical Chemistry"*, Plenum Press, New York, (1988).
- 31- Wang, J.; *"Analytical Electrochemistry"* VCH Publishers. Inc., (1994).
- 32- Christie, J. H.; Turner, J. A.; Osteryoung, R. A.; *" J. Analytical Chem."* , 49,1899, (1977).
- 33- Turner, J. A.; Christie, J. H.;Vukovic, M.; Osteryoung, R. A; *" J. Analytical Chem."* ,49, 1904, (1977).
- 34- Krause, J.; Mattew, S.; Ramaley, L.; *" J. Analytical Chem."* , 41, 1365, (1969).
- 35- Erdey, L.; *" Gravimetric Analysis "*, Pergamon Press, Oxford, (1965).
- 36- Schwarzenbach,G.; Flaschka, H.; *"Complexometric Titrations"*, 2^a Ed., Mathuen & Co, London, (1969).
- 37- Wagner, W.; Hull, J.C.; *"Inorganic Titrimetrics Analysis"*, Marcel Dekker INC, New York, (1971).

- 38- Baccan, N.; Andrade, J.C.; Godinho, O.E.S.; Barone, J.S.; *"Química Analítica Quantitativa Elementar"*, 2ª Ed., Ed. Edgard Blucher, São Paulo, (1985).
- 39- Sandell, E.B.; Onishi, H.; *"Colorimetric Determination of Traces of Metals"*; 4ª Ed., Interscience Pub, New York, (1978).
- 40- Reported prepared by the iron sub-cominttee, *"Analyst"*, 103, 391, (1978).
- 41- Herdridge, J.B.; *"Photometric Titrations"*, Pergamon Press, Oxford, (1961).
- 42- Reported prepared by the iron sub-cominttee, *"Analyst"*, 103, 643, (1978).
- 43- Price, W.J.; *"Spectrochemical Analysis by Atomic Absortion"*, Heyden, London, (1979).
- 44- Serjeant, E.P.; *"Potentiometry and Potentiometric Titrations"*, Wiley, New York, (1984).
- 45- Miner, G.W.C.; Philips, D.; *"Coulometric in Analitical Chemistry"*, Pergamon Press, london, (1967).
- 46- Kolthoff, I.M.; Stenger, V.A; *"Volumetric Analysis"* vol.2, 2ª Ed., Interscience Pub, New York, (1964).
- 47- White, C.E.; Argawer, R.J.; *"Fluorescence Analysis- Apractical Approach"*, Marcel Dekker, New York, (1970).
- 48- Reported prepared by metallic impurities in organic matter sub-committee; *"Analyst"*, 98, 458, (1973).
- 49- Stock, J.T.; *"Amperometric Titrations"*, Interscience pub., New York, (1965).
- 50- Plambeck, J.A.; *"Electroanalitical Chemistry"*, Wiley, New York, (1982).
- 51- Nguyen, V.D.; Valenta, P.; Nurnberg, H.W.; *"Analytical Letters"*, 30, 1235, (1997).

- 52- El; S.A.; Shatoury; "*Analytical Letters*", 29, 1563-1574, (1996).
- 53- Ruiz, C.; Rodrigues, A.R.; "*Anal. Chimica Acta*", 325, 43-51, (1996).
- 54- Munõz, A.; Rodrigues, A.R.; "*Analyst*", 120, 529, (1995).
- 55- Somer, G.; Ozyoruk, G.; Green, M.E.; "*Analyst*", 110, 151, (1985).
- 56- Garcia-Antón, J.; Grima, R.; "*Fresenius J. Anal. Chem.*", 343, 905, (1992).
- 57- Harrar, M.; Calco, A.; León, L.E.; " " , (1983).
- 58- McDonnell, D.B.; "*Analyst*", 108, 790, (1981).
- 59- Kumar, A.; Katyal, M.; Puri, B.K.; "*Analyst*" , 112, 979, (1987).
- 60- Constant, M.G. van den Berg; "*Analyst*", 114, 1527, (1989).
- 61- Chittleborough, G.; Stell, B.; "*Anal. Chim. Acta.*", 119, 325,(1980).
- 62- Lippolis, M.T.; Concialini, V.; Galletti, G.C., Piccaglia, R.; "*Analyst*", 114, 1621, (1989).
- 63- Díaz-Cruz, J.M.; Arinõ, C.; Esteban, M.; "*Eletroanalysis*", 3, 299, (1991).
- 64- Peddy, R.V.C.; Kalpana, G.; Koshy, J.; "*Analyst*" 117., 27, (1992).
- 65- Sykut, K.; Dalmata, G.; Nowicka, B.; Saba, J.; "*Anal. Chim. Acta.*", 118, 369, (1980).
- 66- Martinotti, W.; Queirazza, G.; Guarinoni, A.; Mori, G.; "*Anal. Chim. Acta.*", 305, 183, (1995).
- 67- Bond, A.M.; Pfund, B.V.; "*Anal. Chim. Acta.*", 277, 145, (1993).
- 68- El-Defrawy, M.M.; El-Askalany, A.H.; Nawar, N.; "*Chem. Anal.*", 40, 917, (1 997).

- 69- Chesnokova, O.Ya; Petrov, S.I.; "J. of Anal. Chem.USSR", 43, 1466, (1988).
- 70- Wang, S.; Du, L.; Zhang, A.; Li, B.; "Analytical Letters", 30, 2099, (1997).
- 71- Heyrovsky, M.; Jirkovsky, J.; "Langmuir", 11,4309, (1995).
- 72- Kopanskaya, L.S.; "J. Anal. Chem.", 50, 1158, (1995).
- 73- Qiu, J.; Song, J.; Gao, H.; " Fresenius J. Anal. Chem.", 356, 101, (1996).
- 74- Kennedy, C.D.; "Analyst", 115, 1067, (1990).
- 75- Diaz, M.E.V.; Sanches, J.C.J.; Mochón, M.C.; Perez, A.G.P.; "Analyst", 119, 1571, (1994).
- 76- Basu, B.J.; Padma, D.K.; Rajagopalan, S.R.; " Fresenius J. Anal. Chem.", 349, 477, (1994).
- 77- Constant, M.G. Van den Berg; Nimmo, M.; Abolinno, O.; "Electroanalysis", 3, 477, (1991).
- 78- Caballero, M.D.G.; Brito, J.J.H.; Jesus, P.P.; "Electroanalysis", 8, 1065, (1996).
- 79- Gao, Z.; Siow, K.S.; "Talanta", 43, 727, (1996).
- 80- Shuxun, Y, Lihong, D; Baoxian, Y; "Microchem. J.", 52, 216, (1995).
- 81- Naumann, R.; Schmidt, W.; Hohl, G.; " Fresenius J. Anal. Chem.", 349, 643, (1994).
- 82- Boletim Técnico de montagem e análise do banho cedido pela empresa Atotech do Brasil (1996).
- 83- PAR Princeton Applied Research- Electrochemical Instruments Division; Tabela de Eletrólitos de Suportes sugeridos.
- 84- Koltchhoff, I.M.; Lingane, J.J.; "Polarography", 2^a Ed., V. 1, Interscience Pub., New York pagina (1952).