

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**DETERMINAÇÃO DE Co, Cu, Fe, Mn E Mo EM TÂNTALO  
COM ALTA PUREZA USANDO ESPECTROMETRIA POR  
ABSORÇÃO ATÔMICA EM FORNO DE GRAFITE**

**TESE DE DOUTORADO**

**Helcio José Izario Filho**



**Orientador: Prof. Dr. Nivaldo Baccan**

**Campinas – São Paulo  
1999**

1

|             |                                                                |
|-------------|----------------------------------------------------------------|
| UNIDADE     | I/a                                                            |
| N.º CHAMADA | T/UNICAMP                                                      |
|             | IS 10                                                          |
| V.          | Ex.                                                            |
| TOMBO BC    | 40397                                                          |
| PROCC.      | 278/2000                                                       |
| C           | <input type="checkbox"/> D <input checked="" type="checkbox"/> |
| PREÇO       | R\$ 11,00                                                      |
| DATA        | 16-02-00                                                       |
| N.º CPD     |                                                                |

CM-00138021-2

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP**

Iz1d

Izario Filho, Hécio José

Determinação de Co, Cu, Fe, Mn e Mo em tântalo com alta pureza usando espectrometria por absorção atômica em forno de grafite / Hécio José Izario Filho. -- Campinas, SP: [s.n], 1999.

Orientador: Nivaldo Baccan.

Tese (doutorado) -- Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

1. Atomização eletrotérmica. 2. Tântalo. 3.Extração líquido - líquido. I.Baccan, Nivaldo. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

**Dedico à minha esposa NEUZELI e filhos BRUNO e DANIEL, que sempre souberam compreender e incentivar em todos os momentos deste trabalho.**

**Aos meus PAIS, que tenho uma dívida eterna.**

## **AGRADECIMENTOS**

- **Ao Prof. Dr. Nivaldo Baccan** pela sua orientação, dedicação e amizade no decorrer deste trabalho.
- **Ao Instituto de Química – UNICAMP** pelas facilidades concedidas para a realização deste trabalho.
- **À Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL/DEMAR** por todo suporte e apoio financeiro dado para a realização deste trabalho.
- **Ao Eng. Valério S. Ribeiro** pela valiosa contribuição na programação do software do instrumento de absorção atômica.
- **Ao Téc. Químico José Roberto** pelas valiosas informações e ajudas, durante toda a execução da parte experimental.
- **À Dra. Aparecida Pereira dos Anjos** pela amizade, crítica e sugestões.
- **Aos professores e funcionários** do Instituto de Química da UNICAMP e da FAENQUIL, que, direta ou indiretamente, ajudaram na realização deste trabalho.
- **A DEUS**, sempre, por tudo.

## **CURRICULUM VITAE**

### **DADOS PESSOAIS**

Nome: HELCIO JOSÉ IZARIO FILHO

Data e local de nascimento: 28 de Setembro de 1961 - Lorena-SP

Nacionalidade: Brasileira Estado civil: Casado

R. G.: 13.870.249 – SSP CIC: 070.844.768/65 CREA: 139.397 -SP

Endereço: Residencial: Rua São Paulo, 454 - Cidade Industrial

Tel. (012) 552-6825 E-Mail: [helcio@dequi.faenquil.br](mailto:helcio@dequi.faenquil.br)

Profissional: Faculdade de Engenharia Química de  
Lorena - FAENQUIL

Rodovia Itajubá - Lorena Km 74,5

CEP 12.600-000 - Lorena-SP Tel. (012) 552-3922

### **FORMAÇÃO ACADÊMICA**

Engenheiro Químico pela Faculdade de Engenharia Química de Lorena  
- FAENQUIL

Data de conclusão: Junho de 1985

Mestre em Engenharia de Materiais pela Faculdade de Engenharia  
Química de Lorena - FAENQUIL

Data de conclusão: Maio de 1993

Doutor em Química pela Universidade de Campinas - UNICAMP

Data de conclusão: Abril de 1999

### **ATIVIDADES DOCENTES**

Professor de Química Analítica e Processos Unitários Orgânicos na  
FAENQUIL. Período: à partir de 1990.

Professor de Matemática na Escola de 1º Grau “Professor Climério  
Galvão”, em Lorena-SP. Período: em 1990.

Professor de Química no Colégio de 2º Grau “Paralelo”, em Santo  
Amaro, São Paulo-SP. Período: em 1986.

## **ATIVIDADES PROFISSIONAIS ANTERIORES RELEVANTES**

Engenheiro Químico com atuação nas áreas de Pesquisa e Desenvolvimento e Linhas de Produção em aditivos de Borracha na Chemicon S/A Indústrias Químicas, sediada em São Paulo. Período: de Março/86 a Maio/88.

Laboratorista no Colégio de 2º Grau "Paralelo", em Santo Amaro, São Paulo-SP. Período: em 1986.

## **PRODUÇÃO TÉCNICO-CIENTÍFICA**

### **Publicações em Congressos:**

FREITAS, D.; IZARIO FILHO, H. J.; et alii. "Obtenção e caracterização de pó de tântalo para capacitores eletrolíticos". 9º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT. Águas de São Pedro - SP, em Dezembro de 1990.

IZARIO FILHO, H. J. & SILVA, M. L. C. P. "Determinação de limite de detecção em traços metálicos em tântalo alto teor". XIV Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, em Caxambu -MG, em Maio de 1991.

IZARIO FILHO, H. J. & SILVA, M. L. C. P. "Comparação de técnicas para determinação do teor de tântalo em pó de tântalo usando a espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP) e cromatografia por troca iônica/gravimetria". VIII Encontro Nacional de Química Analítica - ENQA, PUC - Rio de Janeiro, em Setembro de 1993.

LANFRANCHI, L. G. L.; IZARIO FILHO, H. J. & SILVA, M. L. C. P. "Caracterização de oxigênio e nitrogênio em pó de tântalo". Encontro Nacional de Química Analítica - ENQA, PUC - Rio de Janeiro, em Setembro de 1993.

IZARIO FILHO, H. J. & SILVA, M. L. C. P. "Análise de traços em pó de tântalo". Sociedade Brasileira de Química - SBQ, Caxambu - MG, em Maio de 1994.

IZARIO FILHO, H. J. & SILVA, M. L. C. P. "Caracterização analítica de pó de tântalo". II Encontro Regional de Ciências e Engenharia de Materiais - ERCEMAT, EFRN - RN, em Setembro de 1995.

IZARIO FILHO, H. J.; BACCAN, N. & GADORE, S. "Atomização eletrotérmica de Co, Cu, Fe e Mn em forno de grafite na matriz de tântalo.

19ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, Poços de Caldas - MG, em Junho de 1996.

IZARIO FILHO, H. J.; BACCAN, N. & GADORE, S. "Determinação de Co e Mn em tântalo puro por atomização eletrotérmica após extração da matriz". IX Encontro Nacional de Química Analítica - ENQA, Instituto de Química de São Carlos - SP, em Setembro de 1997.

# ÍNDICE

|                                                       | Página     |
|-------------------------------------------------------|------------|
| <b>RESUMO .....</b>                                   | <b>xv</b>  |
| <b>ABSTRACT .....</b>                                 | <b>xvi</b> |
| <b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO .....</b>                  | <b>1</b>   |
| 1.1 – CONSIDERAÇÕES GERAIS .....                      | 1          |
| 1.2 – OBJETIVOS DO TRABALHO .....                     | 2          |
| <b>CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>          | <b>4</b>   |
| 2.1 – TÂNTALO .....                                   | 4          |
| 2.1.1 – Aspectos gerais .....                         | 4          |
| 2.1.2 – Histórico .....                               | 4          |
| 2.1.3 – Aspectos econômicos .....                     | 5          |
| 2.1.3.1 – Ocorrência .....                            | 5          |
| 2.1.3.2 – Reservas .....                              | 6          |
| 2.1.3.3 – Comércio de concentrados tantalíticos ..... | 7          |
| 2.1.4 – Tântalo e seus compostos químicos .....       | 9          |
| 2.1.5 – Métodos de obtenção .....                     | 10         |
| 2.1.5.1 – Extração líquido-líquido .....              | 10         |
| 2.1.5.2 – Redução aluminotérmica .....                | 11         |
| 2.1.5.3 – Eletrólise em sais fundidos .....           | 12         |
| 2.1.5.4 – Redução com sódio metálico .....            | 13         |
| 2.1.6 – Critérios de pureza e especificações .....    | 14         |
| 2.1.7 – Domínio tecnológico .....                     | 20         |
| 2.1.8 – Análise química .....                         | 22         |



|                                                                                                  |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.1.8.1 – Decomposição das amostras .....                                                        | 23        |
| 2.1.8.2 – Extração da matriz .....                                                               | 24        |
| 2.1.8.3 – Técnicas Espectrométricas para determinação<br>de elementos metálicos em tântalo ..... | 32        |
| 2.1.9 – Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de<br>Grafite .....                         | 39        |
| 2.1.10 – Superfícies de grafite modificadas .....                                                | 44        |
| 2.2 – DEFINIÇÃO DA METODOLOGIA ANALÍTICA .....                                                   | 46        |
| <b>CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>                                                    | <b>50</b> |
| 3.1 – EQUIPAMENTOS ANALÍTICOS .....                                                              | 50        |
| 3.2 – REAGENTES E SOLUÇÕES .....                                                                 | 53        |
| 3.2.1 – Reagentes analíticos .....                                                               | 53        |
| 3.2.2 – Preparação das amostras e padrões de tântalo .....                                       | 53        |
| 3.2.3 – Padrões dos elementos metálicos .....                                                    | 55        |
| 3.2.4 – Solução de diantipirilmetano (DAM) .....                                                 | 56        |
| 3.2.5 – Destilação dos ácidos concentrados: HF e HNO <sub>3</sub> .....                          | 57        |
| 3.3 – TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE DE GRAFITE NOS<br>SISTEMAS ELETROTÉRMICOS .....                   | 58        |
| 3.4 – CARACTERIZAÇÃO ANALÍTICA .....                                                             | 69        |
| 3.4.1 – Determinação dos parâmetros de análise em forno<br>de grafite .....                      | 71        |
| 3.4.2 – Determinação de Co, Cu, Fe, Mn e Mo na presença<br>da matriz tântalo .....               | 74        |
| 3.4.3 – Determinação de Co, Cu, Fe, Mn e Mo após<br>separação da matriz tântalo .....            | 77        |
| 3.4.3.1 – Extração líquido-líquido com DAM .....                                                 | 78        |
| 3.4.3.2 – Extração por cromatografia de troca iônica .....                                       | 80        |
| 3.4.4 – Determinação dos elementos de interesse em<br>amostras reais .....                       | 83        |

|                                                                                                |                |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| <b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>                                              | <b>84</b>      |
| 4.1 – REVESTIMENTO DE TUBO E PLATAFORMA DE GRAFITE .....                                       | 84             |
| 4.2 – OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ANÁLISE POR EAA-FG .....                                    | 101            |
| 4.3 – DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS METÁLICOS DE INTERESSE NA PRESENÇA DA MATRIZ TÂNTALO ....     | 120            |
| 4.4 – DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS METÁLICOS DE INTERESSE APÓS SEPARAÇÃO DA MATRIZ TÂNTALO ..... | 129            |
| 4.4.1 – Extração líquido-líquido com DAM .....                                                 | 129            |
| 4.4.2 – Extração por cromatografia de troca iônica .....                                       | 135            |
| 4.5 – DESTILAÇÃO DOS ÁCIDOS HF E HNO <sub>3</sub> .....                                        | 139            |
| 4.6 – DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS METÁLICOS DE INTERESSE EM AMOSTRAS REAIS .....                | 142            |
| <br><b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES .....</b>                                                       | <br><b>146</b> |
| <br><b>CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>                                       | <br><b>148</b> |
| <br><b>APÊNDICE I .....</b>                                                                    | <br><b>161</b> |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|                                                                                                                                      | Página |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Figura 2.1: Fluxograma do processamento de obtenção do sal $K_2TaF_7$<br>via extração líquido-líquido .....                          | 10     |
| Figura 2.2: Rota tecnológica de obtenção de tântalo puro do DEMAR ....                                                               | 21     |
| Figura 2.3: Mecanismo reacional de formação do composto $(DAM.H_2)^{2+}$                                                             | 26     |
| Figura 2.4: Varreduras em torno dos comprimentos de onda de: (a)<br>cobalto, (b) cobre, (c) ferro, (d) manganês, (e) molibdênio .... | 34     |
| Figura 3.1: Equipamento de absorção atômica acoplado em forno de<br>grafite da Perkin Elmer .....                                    | 51     |
| Figura 3.2: Esquema geral da bomba de decomposição usada para a<br>dissolução de $Ta_2O_5$ .....                                     | 54     |
| Figura 3.3: Esquema geral da coluna utilizada para destilar ácidos .....                                                             | 58     |
| Figura 3.4: Tubos de grafite utilizados para os revestimentos com<br>$TaC$ , fornecidos pela Perkin Elmer .....                      | 60     |
| Figura 3.5: Esquema geral do forno de grafite do Absorção Atômica<br>4000 da Perkin Elmer .....                                      | 61     |
| Figura 3.6: Esquema geral da célula de eletrólise .....                                                                              | 64     |

|                                                                                                                                                                                                                            |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 3.7: Unidade geral para eletrorevestimento .....                                                                                                                                                                    | 65 |
| Figura 3.8: Forno Tripolar utilizado nos tratamentos térmicos .....                                                                                                                                                        | 67 |
| Figura 3.9: Forno Astro utilizado nos tratamentos térmicos .....                                                                                                                                                           | 68 |
| Figura 3.10: Coluna de troca iônica usada para separar a matriz tântalo<br>do grupo dos elementos metálicos de interesse .....                                                                                             | 81 |
| Figura 4.1: (a) Tubo revestido obtido através do método de Zátka.<br>(b) Microestrutura do carbeto de tântalo obtido (magnitude<br>1000x) .....                                                                            | 85 |
| Figura 4.2: (a) Tubo obtido pelo processo de imersão a 25 °C durante<br>24 horas.<br>(b) Microestrutura do carbeto de tântalo obtido (magnitude<br>1500x) .....                                                            | 86 |
| Figura 4.3: Tubos obtidos pelo processo de imersão em solução de Ta,<br>durante 24 horas: (a) na temperatura de 50 °C<br>(b) na temperatura de 100 °C .....                                                                | 87 |
| Figura 4.4: Micrografias do carbeto de tântalo formado pela imersão em<br>solução de tântalo:<br>(a) na temperatura de 50 °C durante 24 h (magnitude 35x)<br>(b) na temperatura de 100°C durante 24 h (magnitude 1500x)... | 87 |
| Figura 4.5: Micrografia característica da camada de carbeto de tântalo<br>formada por imersão a 50 °C (magnitude 1500x) .....                                                                                              | 88 |

|                                                                                                                                                                                                                                                         |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 4.6: (a) Tubo revestido pelo processo de eletrólise.<br>(b) Microestrutura do carbeto de tântalo obtido (magnitude 1000x) .....                                                                                                                  | 89 |
| Figura 4.7: Microestrutura da seção transversal da camada de carbeto de tântalo (magnitude 350x) .....                                                                                                                                                  | 89 |
| Figura 4.8: Tubo obtido pelo processo de imersão em suspensões de $Ta_2O_5$ .....                                                                                                                                                                       | 90 |
| Figura 4.9: Micrografias da camada de carbeto de tântalo obtido por imersão em suspensões a 15% m/v de $Ta_2O_5$ :<br>(a) superfície interna do tubo (magnitude 1000x).<br>(b) seção transversal do tubo (magnitude 1000x) .....                        | 91 |
| Figura 4.10: Micrografias da camada de carbeto de tântalo obtida por imersão em suspensão a 50% m/v de $Ta_2O_5$ :<br>(a) superfície interna do tubo (magnitude 1000x)<br>(b) seção transversal do tubo (magnitude 1000x) .....                         | 92 |
| Figura 4.11: Micrografias da camada de carbeto de tântalo obtida por imersão em suspensões de $Ta_2O_5$ , com aquecimento prévio do tubo:<br>(a) superfície interna do tubo (magnitude 1000x).<br>(b) seção transversal do tubo (magnitude 1000x) ..... | 93 |
| Figura 4.12: Micrografias da camada de carbeto de tântalo obtida por Imersão em suspensão com pó de tântalo metálico:<br>(a) superfície interna do tubo (magnitude 1000x).<br>(b) seção transversal do tubo (magnitude 1000x) .....                     | 94 |

|                                                                                                                                                                  |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 4.13: Tubos obtidos por tratamento térmico no forno Astro a 2000 °C:                                                                                      |     |
| (a) atmosfera de 0,01 MPa de argônio.                                                                                                                            |     |
| (b) atmosfera de 0,1 MPa de argônio .....                                                                                                                        | 94  |
| Figura 4.14: Tubos obtidos por imersão em solução a 6% m/v de Nb:                                                                                                |     |
| (a) visão geral do tubo cortado longitudinalmente.                                                                                                               |     |
| (b) micrografia da camada de NbC (magnitude 750x) .....                                                                                                          | 96  |
| Figura 4.15: Análise de difração de raios X do carbeto da superfície do tubo formado pela imersão em solução de Ta, a 100 °C por 24 horas .....                  | 97  |
| Figura 4.16: Análise de difração de raios X do carbeto da superfície do tubo formado por eletrólise em sais fundidos.....                                        | 97  |
| Figura 4.17: Análise de difração de raios X do carbeto da superfície do tubo formado pela imersão em suspensão de Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> a 15% m/v ..... | 98  |
| Figura 4.18: Perfis das curvas de Pirólise e Atomização do cobalto (400 pg) na presença de tântalo (100 µg) .....                                                | 101 |
| Figura 4.19: Perfis das curvas de Pirólise e Atomização do cobre (400 pg) na presença de tântalo (100 µg) .....                                                  | 102 |
| Figura 4.20: Perfis das curvas de Pirólise e Atomização do ferro (600 pg) na presença de tântalo (100 µg) .....                                                  | 102 |

|                                                                                                                                                            |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 4.21: Perfis das curvas de Pirólise e Atomização do manganês (400 pg) na presença de tântalo (100 µg) .....                                         | 103 |
| Figura 4.22: Perfis das curvas de Pirólise e Atomização do molibdênio (800 pg) sem a presença de tântalo .....                                             | 103 |
| Figura 4.23: Diagrama de fase de composição binária Fe-Ta .....                                                                                            | 107 |
| Figura 4.24: Diagrama de fase de composição binária Mo-Ta .....                                                                                            | 108 |
| Figura 4.25: Influência da quantidade de Ta no sinal de atomização do cobalto, nos quatro sistemas eletrotérmicos estudados .....                          | 109 |
| Figura 4.26: Influência da quantidade de Ta no sinal de atomização do cobre, nos quatro sistemas eletrotérmicos estudados .....                            | 109 |
| Figura 4.27: Influência da quantidade de Ta no sinal de atomização do ferro, nos quatro sistemas eletrotérmicos estudados .....                            | 110 |
| Figura 4.28: Influência da quantidade de Ta no sinal de atomização do manganês, nos quatro sistemas eletrotérmicos estudados.....                          | 110 |
| Figura 4.29: Perfis de atomização na plataforma de grafite pirolítico dos elementos: (a) Cobalto, (b) Cobre, (c) Ferro, (d) Manganês e (e) Molibdênio..... | 112 |
| Figura 4.30: Perfis de atomização no tubo de grafite pirolítico dos elementos: (a) Cobalto, (b) Cobre, (c) Ferro, (d) Manganês e (e) Molibdênio .....      | 113 |

|                                                                                                                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 4.31: Perfis de atomização na plataforma revestida com carbeto de tântalo dos elementos: (a) Cobalto, (b) Cobre, (c) Ferro, (d) Manganês e (e) Molibdênio..... | 114 |
| Figura 4.32: Perfis de atomização no tubo revestido com carbeto de tântalo dos elementos: (a) Cobalto, (b) Cobre, (c) Ferro, (d) Manganês e (e) Molibdênio .....      | 115 |
| Figura 4.33: Perfis das curvas de calibração da determinação analítica por adição de padrão do elemento cobalto, na presença de tântalo .....                         | 121 |
| Figura 4.34: Perfis das curvas de calibração da determinação analítica por adição de padrão do elemento cobre, na presença de tântalo .....                           | 121 |
| Figura 4.35: Perfis das curvas de calibração da determinação analítica por adição de padrão do elemento ferro, na presença de tântalo .....                           | 122 |
| Figura 4.36: Perfis das curvas de calibração da determinação analítica por adição de padrão do elemento manganês, na presença de tântalo .....                        | 122 |
| Figura 4.37: Perfis de curva de calibração com aumento da quantidade dos elementos: (a) cobalto e (b) manganês .....                                                  | 123 |
| Figura 4.38: Extração única de tântalo com diferentes proporções entre números de moles de DAM e de tântalo .....                                                     | 130 |



|                                                                                                                                                       |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 4.39: Perfil da curva de extração com DAM de Cobalto e Manganês .....                                                                          | 131 |
| Figura 4.40: Perfil da curva de extração com DAM de Cobre e Ferro .....                                                                               | 131 |
| Figura 4.41: Varredura espectral feita por ICP/OES para determinação de tântalo na fase aquosa, após extração com DAM .....                           | 133 |
| Figura 4.42: Varredura espectral feita por ICP/OES para determinação de tântalo na fase aquosa, após extração cromatográfica com a resina Dowex ..... | 137 |
| Figura 4.43: Perfis de atomização de ferro em uma amostra de ácido nítrico, antes e depois de destilado .....                                         | 140 |
| Figura 4.44: Perfis de atomização de cobre em uma amostra de ácido nítrico, antes e depois de destilado .....                                         | 141 |
| Figura 4.45: Perfis de atomização de ferro em uma amostra de ácido fluorídrico, antes e depois de destilado .....                                     | 141 |
| Figura 4.46: Perfis de atomização de cobre em uma amostra de ácido fluorídrico, antes e depois de destilado .....                                     | 142 |
| Figura I.1: Vista da tela para aquisição de dados do programa AAS .....                                                                               | 162 |
| Figura I.2: Área de impressão com um perfil de atomização característico do forno de grafite .....                                                    | 163 |
| Figura I.3: Área de impressão com sobreposição de vários perfis de atomização característicos do forno de grafite .....                               | 164 |

|                                                                                                                               |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura I.4: Ícones da barra de atalhos da tela para aquisição de dados do programa AAS .....                                  | 165 |
| Figura I.5: Ícones das ferramentas da tela de aquisição do programa AAS .....                                                 | 166 |
| Figura I.6: Vista da tela para análise dos dados do programa AAS, para uma determinação analítica .....                       | 167 |
| Figura I.7: Curva de calibração característica de uma determinação do forno de grafite, no programa AAS .....                 | 168 |
| Figura I.8: Vista da tela do programa AAS que habilita o cálculo da regressão linear dos dados experimentais da análise ..... | 169 |
| Figura I.9: Vista de um perfil de atomização com sinal/ruído pequeno:                                                         |     |
| (a) antes de aplicar o filtro.                                                                                                |     |
| (b) depois de aplicar o filtro com grau 20 .....                                                                              | 170 |

## ÍNDICE DE TABELAS

|                                                                                                                             | Página |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Tabela 2.1: Determinação típica de intersticiais em tântalo bruto .....                                                     | 15     |
| Tabela 2.2: Análise típica de pós de tântalo reduzidos por sódio de<br>diversas referências .....                           | 17     |
| Tabela 2.3: Teores especificados para impurezas metálicas ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )<br>em tântalo puro e liga Ta 10% W ..... | 19     |
| Tabela 2.4: Especificação química (% em massa) de TaC/NbC e<br>WC/TaC .....                                                 | 19     |
| Tabela 2.5: Valores do limite de detecção em tântalo por ICP/OES .....                                                      | 33     |
| Tabela 3.1: Características gerais do ICP 3410 .....                                                                        | 52     |
| Tabela 3.2: Condições de operação de análise nas determinações de<br>tântalo por ICP/OES .....                              | 52     |
| Tabela 3.3: Concentração dos elementos no padrão misto .....                                                                | 56     |
| Tabela 3.4: Programação do tratamento térmico realizado no forno<br>de grafite .....                                        | 63     |
| Tabela 3.5: Programação do tratamento térmico realizado no forno<br>Tripolar .....                                          | 67     |

|                                                                                                                                                                                                                   |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 3.6: Programação do tratamento térmico realizado no forno<br>Astro .....                                                                                                                                   | 69  |
| Tabela 3.7: Valores dos parâmetros de cada estágio da programação<br>de temperatura do forno de grafite .....                                                                                                     | 71  |
| Tabela 3.8: Concentração dos elementos no padrão sintético .....                                                                                                                                                  | 75  |
| Tabela 3.9: Concentrações dos elementos metálicos de interesse nos<br>padrões sintéticos utilizados para avaliar a determinação<br>analítica por EAA-FG, na presença da matriz tântalo .....                      | 77  |
| Tabela 3.10: Concentrações dos elementos metálicos de interesse nos<br>padrões sintéticos utilizados para avaliar a determinação<br>analítica por EAA-FG, após extração da matriz com DAM .....                   | 79  |
| Tabela 3.11: Concentrações dos elementos metálicos de interesse nos<br>padrões sintéticos utilizados para avaliar a determinação<br>analítica por EAA-FG, após extração cromatográfica .....                      | 82  |
| Tabela 4.1: Parâmetros analíticos e temperaturas de pirólise e<br>atomização de cada elemento, nos diversos sistemas<br>eletrotérmicos .....                                                                      | 106 |
| Tabela 4.2: Valores da massa característica ( $m_0$ ) e dos limites de<br>detecção instrumental (LDI) e experimental (LD) dos<br>elementos de interesse, nos quatro sistemas eletrotérmicos ..                    | 119 |
| Tabela 4.3: Resultado das determinações analíticas dos elementos<br>no padrão sintético, em cada sistema eletrotérmico,<br>comparando-se com as concentrações esperadas e os<br>respectivos erros relativos ..... | 124 |

|                                                                                                                                                                                 |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 4.4: Equações das curvas analíticas obtidas nas determinações dos elementos de interesse, em cada sistema eletrotérmico, na presença de tântalo .....                    | 125 |
| Tabela 4.5: Resultados das concentrações nas determinações dos elementos na presença da matriz tântalo, em três padrões sintéticos, utilizando-se a plataforma pirolítica ..... | 126 |
| Tabela 4.6: Análise estatística dos resultados experimentais da tabela 4.5 .....                                                                                                | 127 |
| Tabela 4.7: Resultados das concentrações dos elementos nos padrões sintéticos, após extração com DAM e determinação por EAA-FG .....                                            | 134 |
| Tabela 4.8: Análise estatística dos resultados experimentais da tabela 4.7 .....                                                                                                | 134 |
| Tabela 4.9: Recuperação (%) dos elementos metálicos no padrão sintético P2, após extração cromatográfica .....                                                                  | 136 |
| Tabela 4.10: Resultados das concentrações dos elementos nos padrões sintéticos, após extração cromatográfica e determinação por EAA-FG .....                                    | 138 |
| Tabela 4.11: Análise estatística dos resultados experimentais da tabela 4.10 .....                                                                                              | 138 |
| Tabela 4.12: Concentrações dos elementos de interesse em amostras de tântalo com alta pureza, expressas em $\text{ng g}^{-1}$ Ta .....                                          | 143 |

## RESUMO

A espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (EAA-FG) foi utilizada como técnica na determinação dos elementos cobalto, cobre, ferro, manganês e molibdênio em tântalo com alta pureza.

Na primeira etapa deste trabalho, as determinações analíticas foram feitas na presença da matriz tântalo. Investigou-se o comportamento da matriz na determinação destes elementos de interesse, frente aos sistemas eletrotérmicos de grafite pirolítico e revestido com carvão de tântalo.

Os resultados mostraram que a plataforma pirolítica foi o melhor sistema eletrotérmico, possibilitando erros relativos em torno de 4 a 10% para Co, 6 a 8% para Cu, 7 a 12% para Fe e 3 a 6% para Mn.

Na segunda etapa, trabalhou-se com a extração da matriz tântalo, buscando diminuir o percentual dos erros relativos nos resultados. Utilizou-se duas metodologias analíticas: extração líquido-líquido com diantipirilmetano (DAM) e extração por cromatografia de troca iônica com a resina Dowex.

Os resultados mostraram que a extração com DAM foi mais eficiente na recuperação do grupo dos elementos de interesse, apresentando erros relativos na ordem de 2 a 4% para Co, Cu e Mn, e de 7 a 13% para ferro. Por outro lado, a determinação de molibdênio só foi possível após extração cromatográfica, que possibilitou uma remoção maior do que 99,9% de tântalo e um erro relativo em torno de 2,5% para Mo por EAA-FG. Não foi possível determinar molibdênio na presença da matriz, por formar carvão com alto ponto de fusão.

## ABSTRACT

The graphite furnace atomic absorption spectrometry was used as a technique in the determination of the elements cobalt, copper, iron, manganese and molybdenum in tantalum with high purity.

In the first stage of this work, the analytical determinations were carried out in the presence of the tantalum matrix. The analytical behavior of the elements of interest was evaluated in the presence of the tantalum matrix, using the electrothermal atomizers of pyrolytic graphite and tantalum carbide coated tube.

The results showed that the pyrolytically coated platform was the best electrothermal atomizer, making possible relative standard deviation around 4 to 10% for Co, 6 to 8% for Cu, 7 to 12% for Fe and 3 to 6% for Mn.

In the second stage, studies were developed with the extraction of the tantalum matrix, in order to improve the precision and accuracy of the results. Two analytical methodologies was used: liquid-liquid extraction with diantipyrylmethane (DAM) and ion-exchange with the Dowex resin.

The results showed that the extraction with DAM were more efficient to recovery the group of the elements of interest, presenting relative standard deviation from 2 to 4% for Co, Cu and Mn, and of 7 to 13% for Fe. On the other hand, the molybdenum was only possible to determine after the ion-exchange process, that made possible a separation larger than 99.9% for tantalum and a relative standard deviation around 2.5% for Mo in GF-AAS. It was not possible to determine molybdenum in the presence of the matrix, because of the formation of molybdenum carbide with high melting point.

## **CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO**

### **1.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS**

Devido à demanda de novos materiais e a necessidade inerente de materiais com melhores propriedades físico-químicas, mecânicas e elétricas, um acentuado desenvolvimento tecnológico e metalúrgico possibilitou o surgimento de materiais especiais com melhor grau de pureza. Abrangendo este grupo de materiais, estão os elementos metálicos de transição dos grupos IVB, VB e VIB da tabela periódica (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W), ditos refratários, hoje denominados metais de alto desempenho [1].

Dentro deste contexto, o tântalo destaca-se por apresentar excelentes propriedades, tais como: resistência à corrosão e resistência mecânica sob altas temperaturas. Há uma vasta aplicação do tântalo em diversas áreas, podendo-se destacar a metalúrgica, medicina, aeronáutica, nuclear e outras.

A presença de impurezas com teores muito altos pode alterar propriedades e comprometer o desempenho, enquanto a utilização de material de grau superior ao requerido, eleva desnecessariamente os custos. O encarecimento do produto é devido à necessidade de se recorrer a técnicas cada vez mais eficientes e sofisticadas, para reduzir os teores de impurezas e evitar contaminação. A maioria dos materiais, principalmente os de alto grau de pureza, possuem critérios de purezas estabelecidas, e que devem ser rigorosamente obedecidas [2].

Dentro de um programa institucional de pesquisa e industrial, no que tange ao controle analítico das impurezas prejudiciais e benéficas aos materiais produzidos, deve haver a consciência de que os produtos obtidos seriam inúteis se não estivessem adequados às exigências das aplicações finais. Portanto, com a definição



dos limites de concentrações toleráveis de impurezas dos materiais, torna-se necessário sua exata caracterização analítica, para que se possa certificá-lo confiavelmente.

A determinação de traços de impurezas metálicas, na presença de altas concentrações de matrizes refratárias, é um problema bastante sério em química analítica. Especialmente no que se refere à análise de materiais especiais, a lacuna é muito grande.

Geralmente, o que se encontra disponível na literatura são métodos específicos para um elemento, que empregam reagentes de alta especificidade e envolvem diversas etapas analíticas, ou que utilizam recursos instrumentais sofisticados.

À medida que aumenta o desenvolvimento tecnológico de materiais de alta pureza, cujos teores de impurezas são cada vez menores, cresce, também, o desenvolvimento para a caracterização analítica. Embora os materiais especiais sejam de obtenção trabalhosa e difícil caracterização analítica, as exigências das novas frentes de pesquisa é que têm impulsionado o desenvolvimento analítico mais refinado.

## **1.2 – OBJETIVOS DO TRABALHO**

O principal objetivo deste trabalho é desenvolver uma metodologia analítica, adequada à determinação de impurezas metálicas (cobalto, cobre, ferro, manganês e molibdênio) em tântalo com alto grau de pureza, produzido no Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Química de Lorena, FAENQUIL.

Esta metodologia deverá ser normalizada como rotina analítica, para caracterizar produtos finais de tântalo com alta pureza, compatível com a realidade

nacional. Caminhos mais acessíveis como a infra-estrutura necessária e o custo final de análise foram decisivos para o desenvolvimento deste trabalho.

Neste esforço, buscar-se-á uma metodologia analítica de rotina, integrada na caracterização destes elementos de interesse, utilizando-se a infra-estrutura analítica própria, que deverá empregar as técnicas espectrométricas disponíveis nos laboratórios de caracterização química deste departamento: absorção atômica com forno de grafite e a emissão atômica com plasma.

Duas etapas deverão ser abordadas no seu desenvolvimento analítico, para que uma delas ou a sua combinação, possa caracterizar, com precisão e exatidão, amostras de tântalo:

- determinação dos elementos metálicos de interesse na presença da matriz tântalo;
- determinação dos elementos metálicos de interesse, após extração da matriz tântalo.

## **CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 - TÂNTALO**

#### **2.1.1 – Aspectos gerais**

O tântalo pertence à família VB (metais refratários) e localiza-se no 6º período da tabela periódica; a configuração eletrônica de sua camada de valência é  $5d^3 6s^2$  e, assim como o nióbio, possui 5 elétrons energeticamente equivalentes. Apesar desta semelhança, o tântalo tem um comportamento mais inerte que o nióbio, explicado pelo fato de que nas reações, um elétron passa para o orbital p ou d, e nessa passagem há perda de energia [1].

Metal refratário é a denominação genérica dos metais que apresentam como característica elevado ponto de fusão, sendo que para o tântalo, a temperatura de fusão é 2996 °C [2].

As propriedades especiais apresentadas por este metal e suas ligas, sua maleabilidade, juntamente com sua boa condutividade elétrica, alta densidade e excelente resistência à corrosão em meio ácido (exceto na presença de flúor e de vapores de ácido fluorídrico), os tornam materiais úteis nos diversos campos de aplicação [1,3].

#### **2.1.2 – Histórico**

Em 1802 o sueco Ekberg descobriu no minério tantalita um novo elemento ao qual chamou tântalo [2]. O nome tântalo foi dado em virtude de grandes dificuldades encontradas (“tantalizing difficulties”) para dissolver o óxido deste metal em ácidos [4].

Por apresentarem propriedades bastante semelhantes, o tântalo e o nióbio durante muito tempo se confundiram: o colúmbio de Hatchett (detectado no minério columbita em 1801), que posteriormente ficou conhecido como nióbio, e o tântalo de Ekberg pareciam ser o mesmo elemento químico na época [2].

Essa idéia prevaleceu até 1844, quando Rose demonstrou que a columbita continha dois elementos distintos, mas de propriedades similares, que foram denominados nióbio e tântalo [2]. Em 1866, Marignac mostrou que o tântalo e o nióbio podiam ser separados utilizando-se a diferença de solubilidade entre seus fluoretos complexos, método esse utilizado até hoje [2,5].

A primeira tentativa bem sucedida de produzir tântalo metálico puro data de 1903, quando esse metal foi utilizado como filamento de lâmpadas incandescentes, até ser substituído pelo tungstênio, em 1909 [4].

Em 1922, o tântalo foi produzido comercialmente por Balke na Faustel Metallurgical Corporation pela eletrólise do heptafluorotantalato de potássio fundido [2].

Atualmente, uma grande variedade de importantes aplicações deste metal, aliada à escassez de seus minérios, faz com que ele seja classificado como estratégico, assegurando a permanência no mercado de indústrias dedicadas à obtenção de tântalo metálico e à sua conversão em produto acabado [5].

### **2.1.3 – Aspectos econômicos**

#### **2.1.3.1 – Ocorrência**

O tântalo ocorre na crosta terrestre numa proporção de aproximadamente  $2 \times 10^{-4}$  % em peso, em cerca de 100 diferentes minerais, ocupando a quinquagésima quarta posição na escala de abundância relativa sendo, portanto, um elemento raro [1,4].

Este elemento ocorre na natureza sob a forma de óxidos complexos, geralmente associados aos elementos nióbio, titânio e aos lantanídeos (ou terras raras), sendo encontrado em grande variedades de minerais [6].

Nos minérios, nióbio e tântalo podem substituir um ao outro em diferentes proporções e são separados em duas classes genéricas principais: tantalitas, em que o principal elemento é o tântalo, e columbita, onde o principal elemento é o nióbio, constituindo-se em média 55 % sob a forma de óxido, respectivamente [6].

Seu mineral mais importante é o tântalo-columbato de ferro e manganês, cuja fórmula bruta é  $(\text{Fe,Mn})(\text{Ta,Nb})_2\text{O}_6$ , a qual consiste de uma mistura isomorfa de quatro sais [4]. São conhecidos mais de 130 minérios que contêm nióbio e tântalo, com diversos percentuais desses dois elementos, mas são poucos os economicamente interessantes para a exploração [2].

#### **2.1.3.2 – Reservas**

O tântalo ocorre na natureza incorporado à estrutura de minerais típicos dos estágios tardios de diferenciação magmática, sendo a concentração em pegmatitos ácidos (rochas de caráter granítico) sua característica mais típica. Desta forma, o dimensionamento de reservas de minerais de tântalo é sempre um processo problemático, visto que estes tipos de depósitos não apresentam uma distribuição de teores estatisticamente previsíveis [6].

Em termos de reservas oficiais brasileiras, as mais importantes estão situadas no estado do Ceará, que detém 34 % do total, com 909 mil toneladas de minério situadas no município de Solonópolis. A Bahia aparece na segunda posição totalizando 869 mil toneladas com as reservas de Itambé. Em terceiro e quarto lugares vêm Minas Gerais e Paraíba, somando 700 mil toneladas. Existem, ainda, reservas em outros estados, mas elas não estão dimensionadas nem se dispõem de dados confiáveis a seu respeito. Quanto ao teor dessas reservas, embora muito

variável, estima-se que a média seja em torno de 30 % de  $Ta_2O_5$  contido nestes minérios [6].

A posição brasileira no cenário internacional ainda é pouco significativa, visto que o país possui apenas 1,1 % do total mundial, considerando apenas reservas oficiais [7]. Todavia, a potencialidade das províncias pegmáticas e graníticas brasileiras, ainda não exploradas, oferecem grandes perspectivas para o futuro, haja visto a descoberta de uma reserva de tantalita (cerca de 170 mil toneladas com teor de 10 % em  $Ta_2O_5$ ) na região de Pitinga, no Amazonas [6].

### **2.1.3.3 – Comércio de concentrados tantalíticos**

A partir de 1977, a produção brasileira de concentrados de tantalita começou a se destacar internacionalmente, registrando taxas de crescimento anuais em função da variação dos preços do produto no mercado internacional [6].

Em termos internacionais, o Brasil tornou no final da década 80, como o maior produtor de tantalita, vindo atrás a Tailândia e Austrália, que possuem as maiores reservas deste minério. Deve-se ressaltar que a importância do Brasil como fornecedor de tântalo ao mercado internacional, neste período, foi em função da crise internacional do estanho, já que o tântalo possui a característica de subproduto da extração de estanho na maioria dos países produtores [6,7].

Durante a década de 90, o Brasil ainda se destaca internacionalmente na produção de tantalita, mantendo uma produção média de 400 toneladas/ano deste minério com teor de 26 % em tântalo. Todavia, a retomada na produção da tantalita de produtores internacionais, principalmente o forte crescimento verificado na produção da Austrália e do Canadá, não prejudicou a produção média mantida pelo Brasil [8].

Toda a tantalita produzida no Brasil destina-se à exportação, havendo inclusive incentivos fiscais para essa finalidade, já que o *imposto único sobre*

*minerais* –IUM é reduzido em 13 % quando o minério produzido destina-se à exportação [6,7].

Apesar da potencialidade em reservas, o Brasil importa todo o tântalo que consome na forma de produtos manufaturados, sendo na forma de barras, filamentos, fios, folhas, hastes, pastilhas e plaquetas de tântalo [6].

Como o Brasil não possui uma estrutura de consumo bem definida para o tântalo, tomou-se como representativa desta a distribuição setorial do consumo nos Estados Unidos [9].

A maior distribuição percentual do emprego de tântalo corresponde a 60 %, sendo destinado à indústria eletroeletrônica, principalmente para a produção de capacitores de alto desempenho. A segunda distribuição percentual é da produção de carbeto de tântalo para máquinas de corte e ferramentas de alto atrito, correspondendo por 16 % do consumo. A indústria aeroespacial participou com 14 % e a indústria química consumiu 4 %. Outros usos, tais como indústrias óptica, nuclear, de equipamentos especiais, e outros, absorveram 6 % do total consumido [9,10].

A produção de tântalo é uma indústria pequena e de alta classe. A demanda mundial resulta num montante próximo de 100 milhões de dólares. Como constituinte principal de capacitores, o tântalo está vinculado às fortunas do alto crescimento tecnológico na indústria eletrônica, representando um papel vital no progresso da civilização [9,11].

No início da década de 90, a comparação entre a produção e o consumo de tantalita no Brasil era de pouca relevância, já que toda nossa produção era exportada. Porém, já se observa da parte de alguns grupos empresariais a intenção de se instalar no país plantas para a obtenção de óxido de tântalo, tântalo metálico e outros produtos intermediários, fato que virá a ser benéfico para nossa balança comercial [5,9].

### 2.1.4 – Tântalo e seus compostos químicos

O tântalo pode ser obtido na forma metálica e de compostos químicos (sais e óxidos).

O tântalo é um metal denso ( $16,65 \text{ g cm}^{-3}$ ) com coloração prata escura. Em função do processo de obtenção, também pode ser encontrado na forma de pó metálico [3].

Outra característica das propriedades físico-químicas do tântalo é a reação com o carbono, cuja composição TaC é a de maior predominância acima de  $1800^\circ\text{C}$  [12]. O TaC é um material cristalino, duro, de coloração amarelo ouro e de alto ponto de fusão ( $3875^\circ\text{C}$ ) [13].

Os compostos químicos do tântalo mais estáveis são aqueles em que o elemento aparece com número de oxidação +5, sendo também os mais usados. Entre esses compostos podemos citar [4]:

- **óxido de tântalo** ( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ): é um sólido branco com densidade de  $8,20 \text{ g cm}^{-3}$  e temperatura de fusão a  $1870^\circ\text{C}$ . À temperatura ambiente é praticamente inerte na presença de ácidos fortes. Quando submetido à fusão com álcalis, obtém-se sais como o tantalato alcalino, cujas soluções após neutralização dão um precipitado ( $\text{Ta}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), que é solúvel em ácidos sulfúrico e clorídrico concentrados.
- **fluoretos de tântalo**: acima de  $100^\circ\text{C}$ , o óxido de tântalo é solúvel em ácido fluorídrico, havendo formação de fluoretos e em presença de excesso de ácido, ocorre a formação de  $\text{H}_2\text{TaF}_7$ . A adição de fluoreto de potássio a uma solução de fluoretos de tântalo, acarreta a formação do fluoreto complexo  $\text{K}_2\text{TaF}_7$ . O heptafluorotantalato de potássio cristaliza em solução de HF de concentração abaixo de 7 % em massa sob a forma de agulhas e, sendo a sua solubilidade menor que a do heptafluoroniobato, obtido pelo mesmo processo, permite que o tântalo e nióbio possam ser separados.

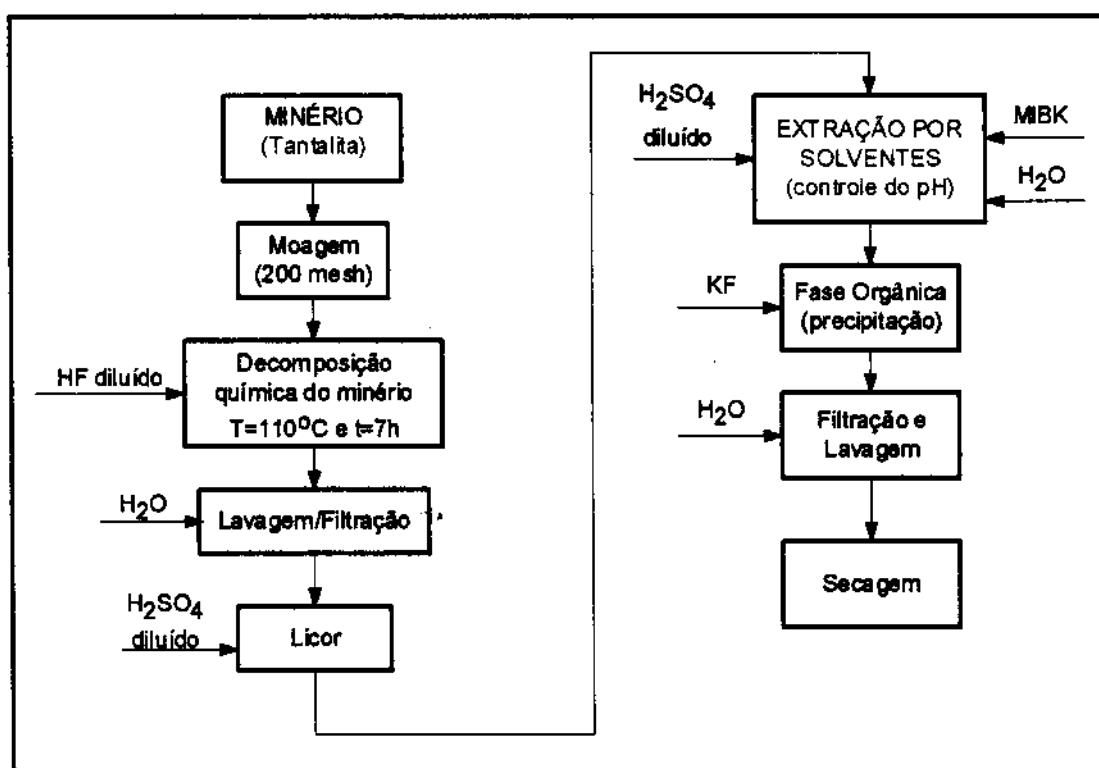


## 2.1.5 – Métodos de obtenção

A escolha do processo de obtenção de tântalo a ser empregado depende, fundamentalmente, da composição química do produto final desejado, bem como do seu grau de pureza. Há vários processos para obtenção de tântalo e seus compostos, mas só serão abordados os de maior interesse.

### 2.1.5.1 – Extração líquido-líquido

A separação de nióbio e tântalo é feita por extração líquido-líquido no sistema ácido fluorídrico/ácido sulfúrico/metil-isobutil-cetona (MIBK), que é o único que permite, além da separação mútua dos dois metais, a remoção das impurezas provenientes do minério. A figura 2.1 mostra um fluxograma com as etapas do processo de extração líquido-líquido para a obtenção de  $K_2TaF_7$  [14].



**Figura 2.1:** Fluxograma do processamento de obtenção do sal  $K_2TaF_7$  via extração líquido-líquido [14].

A separação desses dois metais refratários é baseada nas diferentes solubilidades dos fluoretos de nióbio e tântalo em relação à acidez do meio: o fluoreto de tântalo é extraído na fase orgânica em baixa acidez e o do nióbio em acidez mais elevada, enquanto que os demais tendem a permanecer na fase aquosa [14,15].

Após a moagem o minério é digerido com ácido fluorídrico concentrado: o nióbio e o tântalo são solubilizados, enquanto a maior parte das impurezas permanece insolúvel. A solução é separada mediante filtração e/ou decantação.

A acidez do meio é ajustada com ácidos fluorídrico e sulfúrico, e o tântalo é extraído em metil-isobutil-cetona (MIBK), sendo em seguida reextraído em solução aquosa, sob a forma de ácido fluorotantálico ( $\text{H}_2\text{TaF}_7$ ).

O precipitado é separado por filtração, lavado e seco, podendo ser calcinado a óxido de tântalo. Através desta rota extrativa, também pode-se obter o heptafluorotantalato de potássio ( $\text{K}_2\text{TaF}_7$ ), adicionando fluoreto de potássio à solução aquosa do ácido fluorotantálico.

A principal vantagem do processo de extração líquido-líquido, para obtenção de compostos de tântalo, é que ele pode ser diretamente aplicado ao processamento de vários tipos de minérios e concentrados, e ainda no processamento das escórias.

Desde que alguns parâmetros fundamentais como, por exemplo, a concentração de ácido e os volumes das fases nas extrações sejam adequadamente controlados, o processo apresenta boa reprodutibilidade e o produto final é obtido com grau de pureza em torno 47,5 % em Ta, independente da relação de tântalo e nióbio na matéria-prima [14].

#### **2.1.5.2 – Redução aluminotérmica**

Um dos métodos mais utilizado para obtenção de tântalo metálico, em grande escala, é através da redução de seus óxidos com alumínio [16]. A reação produz

calor suficiente para fundir o metal que pode então ser obtido na forma de barras, dispensando a etapa de consolidação.

A redução pode se processar em sistema aberto ou sob vácuo, sendo que à vácuo os teores de intersticiais (nitrogênio e oxigênio) do produto são mais baixos [17].

A purificação do produto de redução aluminotérmica pode ser feita através de fusão a arco elétrico ou por feixe de elétrons, que combinam as etapas de consolidação e purificação num único processo.

O refino por fusão em feixe de elétrons apresenta vantagens em relação ao tradicional refino por via química: como só são aplicados processos físicos, há uma diminuição no número de etapas e no custo final deste processo [16].

Durante a fusão por feixe de elétrons as impurezas metálicas com pressão de vapor superior ao metal são evaporadas, enquanto àquelas com pressão de vapor inferiores não são refinadas. O metal resultante da primeira fusão é obtido já na forma de lingote, sendo que o número de fusões posteriores deste lingote é função das especificações das impurezas exigidas para o metal [17].

#### **2.1.5.3 – Eletrólise em sais fundidos**

Basicamente, a eletrólise em meio de sais fundidos consiste em aplicar uma diferença de potencial entre os dois eletrodos, mergulhados em uma solução eletrolítica contendo íons do metal que se deseja obter. A diferença de potencial aplicada faz com que o sistema saia de equilíbrio eletroquímico, que é restabelecido através das reações que ocorrem no ânodo (oxidação do metal) e no cátodo (redução dos íons metálicos) [18].

A redução dos teores das impurezas depende principalmente dos potenciais de deposição relativos das concentrações da matriz, das impurezas e das densidades parciais das correntes catódicas e anódicas [18,19].

A presença de oxigênio e água, mesmo em quantidades pequenas, reduz a eficiência da corrente e provoca um aumento da concentração de íons do metal no banho. Nesse procedimento há riscos de contaminação de alguns elementos (por exemplo, ferro, cromo e níquel), provenientes dos materiais dos quais é feito o cadinho eletrolítico [20].

O meio mais utilizado para se proceder a eletrólise consiste de uma mistura de heptafluorotantalato de potássio e dos fluoretos de lítio, de sódio e de potássio [18].

Aliando as vantagens do refino por fusão de feixe de elétrons e da eletrólise, ambas suprimindo as deficiências intrínsecas de seus processos para obtenção e refino do metal, pode-se obter um tântalo mais puro quando utilizar os dois processos.

#### **2.1.5.4 – Redução com sódio metálico**

O tântalo metálico foi obtido pela primeira vez em 1903 por Van Bolton, através da redução do heptafluorotantalato de potássio com sódio metálico [21]. Esse método é ainda utilizado na produção do metal que é obtido na forma de pó [22].

Apesar de ter sido o primeiro, este processo de redução é considerado como o ideal na obtenção de pó de tântalo empregado na fabricação de capacitores, devido às características finais desse metal: partículas com tamanho e formato com distribuição fina e uniforme, ter alta superfície específica e purezas adequadas. Deste modo, pode-se produzir capacitores com valores maiores de capacitância, aumentando o seu desempenho eletrônico [4,23].

Basicamente, a reação consiste no aquecimento e agitação da mistura do heptafluorotantalato de potássio e cloreto de sódio em um forno, e, então, adiciona-se o sódio fundido. A reação é altamente exotérmica, podendo somente ser controlada pela adição de um sal diluente inerte (NaCl).

Terminada a reação, a qual ocorre em cerca de 30 minutos, o produto da reação é mantido por mais meia hora, sem agitação e sob refrigeração, para que ocorra a separação do tântalo (mais denso) dos sais formados. Após resfriamento, a massa de pó de tântalo resultante é submetida a procedimentos de lixiviações ácidas e lavagens e, finalmente, secada em estufa, a vácuo [22].

#### **2.1.6 – Critérios de pureza e especificações**

Quando se propõe a utilização de um material para uma determinada aplicação é relevante a discussão das características que, para o caso em questão, o material deve possuir, principalmente quando se deseja obter um produto com alto grau de pureza.

A presença de impurezas em teores altos pode alterar propriedades e comprometer o desempenho, enquanto a utilização de material de grau superior ao requerido, eleva desnecessariamente os custos. À medida que se passa do metal puro para o metal de alta pureza e metal ultra-puro, há um substancial encarecimento do produto devido à necessidade de se recorrer a técnicas cada vez mais eficientes e sofisticadas, para reduzir os teores de impurezas e evitar contaminações [24].

Por outro lado, os próprios significados dos termos metal puro e metal de alta pureza têm se modificado ao longo dos anos, à medida que são desenvolvidos processos de obtenção dos metais que rendem como produto final materiais com teores cada vez menores de impurezas, e à medida que o nível de pesquisa fundamental e tecnologia de ponta são pesquisadas aplicações que demandam materiais cada vez mais puros [5].

A definição dos limites máximos toleráveis de pureza para o tântalo, bem como a quantidade das impurezas metálicas e não-metálicas, está condicionada ao prévio conhecimento dos efeitos de cada uma delas sobre as propriedades dos

metais, e de como essas propriedades influenciam seu comportamento relativamente aos usos visados [5,24].

Embora de obtenção trabalhosa e difícil caracterização analítica, as exigências dessas novas frentes de pesquisa é que têm impulsionado não só um desenvolvimento analítico mais refinado, mas também um aprofundamento no estudo dos efeitos dos elementos-traços nas propriedades dos metais refratários.

Como as especificações para o tântalo estão diretamente relacionadas com a manufatura do produto final a que se destina, será descrito a seguir uma combinação das aplicações em função das impurezas do tântalo.

O primeiro uso desse metal foi nas lâmpadas incandescentes, substituindo os filamentos de carbono. O tântalo mostrou-se viável para produção de filamentos até 1909, quando foi substituído pelo tungstênio [14].

Os efeitos dos elementos intersticiais (hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e carbono) sobre o tântalo são conhecidos há bastante tempo e sabe-se que suas presenças, ainda que em teores de alguns  $\mu\text{g g}^{-1}$ , muitas vezes impedem a aplicação do material, pois as propriedades mecânicas são fortemente influenciadas [14,25,26]. A tabela 2.1 mostra os valores de intersticiais em tântalo bruto obtido por diferentes processos de redução [27].

**Tabela 2.1:** Determinação típica de intersticiais em tântalo bruto [27].

| Processo                                   | Impurezas ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) |            |            |          |
|--------------------------------------------|------------------------------------|------------|------------|----------|
|                                            | Oxigênio                           | Hidrogênio | Nitrogênio | Carbono  |
| Redução de $\text{K}_2\text{TaF}_7$ por Na | 1500-3000                          | 100        | 35         | 35       |
| Redução de $\text{Ta}_2\text{O}_5$ por C   | 300-500                            | 10         | 100        | 20-30    |
| Eletrólise com $\text{K}_2\text{TaF}_7$    | 800-1500                           | 10-15      | 10-50      | 400-1200 |

O interesse nas pesquisas das aplicações do tântalo surgiu na década de 20, quando o metal começou a ser comercialmente produzido nos Estados Unidos e se manteve crescente com o decorrer dos anos. Já naquela época eram conhecidas as

excelentes propriedades dielétricas do filme de óxido de tântalo na retificação de corrente alternada [14].

Os capacitores eletrolíticos de tântalo são caracterizados pela alta capacitância, pequenas dimensões, boa estabilidade e por trabalharem numa ampla faixa de temperatura [14]. Na produção desses capacitores, quanto mais puro o tântalo utilizado melhor a qualidade do filme de óxido: as perdas de corrente são minimizadas e os capacitores têm melhor estabilidade [28].

As especificações dos pós de tântalo variam de acordo com a carga específica do capacitor a ser manufaturado. A tabela 2.2 mostra a análise típica de pós de tântalo reduzidos por sódio metálico obtida por um produtor, um processo de patente e por pesquisadores [29-32].

Um dos maiores produtores mundiais, a Hermann C. Starck Berlin (HCST) produz pós de tântalo com diversas características físicas e químicas. A série PL-8000 representa um dos tipos de pó de tântalo com características especiais [29].

Bose *et alii* [30] publicaram os resultados de alguns experimentos de obtenção de pó de tântalo por redução, bem como especificações deste material para aplicações em capacitores.

A patente de Tyler [31] registrou a fabricação de pó de tântalo com alta área superficial, obtido pela otimização das variáveis do processo de redução.

Para obtenção de pós de tântalo com alta carga específica, Albrecht [32] propôs a diminuição da temperatura da reação de redução de 900° para 600 °C. Esta redução da temperatura produz um pó de tântalo com granulometria menor (0,5  $\mu\text{m}$ ), apresentando uma área superficial de 2,2  $\text{m}^2$  e uma carga específica de 30.000  $\mu\text{FV g}^{-1}$ .

Na engenharia, em seus diversos segmentos, devido à demanda por materiais com propriedades físico-químicas especiais, o tântalo e suas ligas têm um grande número de aplicações.

O tântalo é usado em diferentes segmentos, principalmente, na indústria eletroeletrônica, na fabricação de super ligas e de ferramentas de corte, além de ter largo emprego nas indústrias aeroespacial, nuclear, química, bélica, óptica e outras.

**Tabela 2.2:** Análise típica de pós de tântalo reduzidos por sódio de diversas referências.

| Elemento          | Teor ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) |                      |                      |                          |
|-------------------|-------------------------------|----------------------|----------------------|--------------------------|
|                   | HCST <sup>[29]</sup>          | Bose <sup>[30]</sup> | Mahy <sup>[31]</sup> | Albrecht <sup>[32]</sup> |
| <b>Alumínio</b>   | -                             | 50                   | < 10                 | -                        |
| <b>Boro</b>       | -                             | -                    | -                    | < 25                     |
| <b>Carbono</b>    | 75                            | 120                  | -                    | 70                       |
| <b>Cálcio</b>     | -                             | -                    | 75                   | < 5                      |
| <b>Cobalto</b>    | -                             | 20                   | -                    | -                        |
| <b>Cromo</b>      | -                             | -                    | 65                   | < 3                      |
| <b>Cobre</b>      | -                             | 50                   | < 1                  | -                        |
| <b>Ferro</b>      | 50                            | 460                  | 55                   | < 3                      |
| <b>Hidrogênio</b> | 10                            | 50                   | -                    | < 100                    |
| <b>Potássio</b>   | -                             | -                    | -                    | < 20                     |
| <b>Magnésio</b>   | -                             | -                    | 7                    | < 5                      |
| <b>Manganês</b>   | -                             | -                    | < 1                  | -                        |
| <b>Molibdênio</b> | 20                            | 25                   | -                    | < 5                      |
| <b>Nitrogênio</b> | 75                            | 750                  | 42                   | 100                      |
| <b>Sódio</b>      | -                             | -                    | -                    | < 5                      |
| <b>Nióbio</b>     | 50                            | 140                  | -                    | < 5                      |
| <b>Níquel</b>     | -                             | -                    | 29                   | < 3                      |
| <b>Oxigênio</b>   | 2400                          | 930                  | 886                  | 2400                     |
| <b>Fósforo</b>    | -                             | -                    | -                    | < 10                     |
| <b>Enxofre</b>    | -                             | -                    | -                    | < 10                     |
| <b>Silício</b>    | 50                            | 780                  | < 10                 | < 15                     |
| <b>Titânio</b>    | 10                            | 50                   | -                    | < 3                      |
| <b>Tungstênio</b> | 20                            | -                    | -                    | < 5                      |
| <b>Zircônio</b>   | -                             | 50                   | -                    | < 2                      |

(-) não especificado



Na fabricação de equipamentos para processamento químico, principalmente quando se trabalha em altas pressões e temperaturas, as propriedades físico-químicas de tântalo o torna adequado: excelente resistência à corrosão, ductilidade, resistência ao choque térmico e facilidade de fabricação ou reparo. O tântalo também é usado em sistemas de transferência de calor, protetor de termopares, revestimentos, e outros [33].

Ligas de tântalo com nióbio, tungstênio, zircônio, titânio e outros elementos possuem alta resistência mecânica em temperaturas superiores a 1300 °C, e encontram aplicações em tecnologia de ponta nos motores a jato de alto desempenho e foguetes [34].

O tântalo é usado, também, em superligas. O termo superligas é destinado às ligas de níquel, cobalto e ferro que apresentam alta resistência mecânica em altas temperaturas. Principalmente, as superligas são usadas para componentes de motores a jato de aeronaves (75 % da produção de superligas) [5].

Em todas estas aplicações em engenharia, o tântalo metálico e suas ligas devem possuir especificações adequadas. A especificação de tântalo metálico e da liga Ta 10 % W em lingotes ou produtos planos laminados é dada pela norma ASTM B 364-77 [35].

A tabela 2.3 mostra as especificações da ASTM e da Murex Ltda (produtora de tântalo metálico), para materiais refinados por fusão de feixe de elétrons e arco elétrico [34,35].

Na forma de óxidos, o tântalo é consumido na obtenção de metal duro (carbetos) para produção de ferramentas de corte rápido [14]. Para aplicação em ferramentas de corte, o tântalo possui um desempenho superior por ser um metal refratário, ter uma excepcional dureza (principalmente à quente) e boa resistência à corrosão [36]. A tabela 2.4 apresenta as especificações químicas de dois carbeto comerciais [37].

**Tabela 2.3:** Teores especificados para impurezas metálicas ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) em tântalo puro e liga Ta 10 % W [34,35].

| Elemento          | Tântalo Puro |       | Ta 10% W |
|-------------------|--------------|-------|----------|
|                   | ASTM         | Murex | ASTM     |
| <b>Nióbio</b>     | 500          | 100   | 1000     |
| <b>Ferro</b>      | 100          | 30    | 100      |
| <b>Titânio</b>    | 100          | 20    | 100      |
| <b>Tungstênio</b> | 300          | 30    | 9-11     |
| <b>Molibdênio</b> | 100          | 30    | 100      |
| <b>Silício</b>    | 50           | 15    | 50       |
| <b>Níquel</b>     | 100          | 5     | 100      |

**Tabela 2.4:** Especificação química (% em massa) de TaC/NbC e WC/TaC [37].

| Elemento          | TaC/NbC<br>77/23 | WC/TaC<br>50/50 |
|-------------------|------------------|-----------------|
| <b>Tântalo</b>    | 72,5             | 46,6            |
| <b>Nióbio</b>     | 20               | -               |
| <b>Tungstênio</b> | -                | 46,5            |
| <b>Ferro</b>      | < 0,02           | < 0,05          |
| <b>Alumínio</b>   | < 0,005          | < 0,005         |
| <b>Silício</b>    | < 0,005          | < 0,005         |
| <b>Cálcio</b>     | < 0,005          | < 0,005         |
| <b>Sódio</b>      | < 0,002          | < 0,002         |
| <b>Carbono</b>    | 7,4              | > 6,1           |
| <b>Oxigênio</b>   | 0,10-0,30        | 0,10-0,30       |
| <b>Nitrogênio</b> | < 0,03           | < 0,02          |
| <b>Enxofre</b>    | < 0,005          | < 0,003         |

Na medicina, o tântalo vem se destacando pelos bons resultados de biocompatibilidade e resistência mecânica, como componentes de próteses estéticas

e implantes. Além da boa compatibilidade, o tântalo não apresentou reações alérgicas (neutro aos tecidos vivos) e possui um módulo de elasticidade mais próximo ao do osso, sendo melhor em relação aos outros materiais utilizados, como o aço e o titânio [5,33].

O tântalo é, portanto, um material adequado para implantes permanentes em casos de cirurgia de mandíbula, implantes ósseos (pregos finos e fios para suturas, grampos) e para válvulas de coração. As especificações químicas de tântalo para implante, de acordo com a empresa Plansee, da Áustria, são: Co < 10, Cr < 10, Fe = 120 e Ni = 20  $\mu\text{g g}^{-1}$  [38].

#### **2.1.7 – Domínio tecnológico**

O Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) da Faculdade de Engenharia Química de Lorena (FAENQUIL), situado em Lorena – SP, conduz um programa de desenvolvimento tecnológico das diversas fases do processamento dos metais refratários, suas ligas, supercondutividade metálica e cerâmica. O enfoque desses trabalhos é multidisciplinar e integrado, abrangendo desde a metalurgia extrativa até o desenvolvimento de produtos finais e de componentes que requerem o emprego desses materiais.

Um histórico feito por Conte [5], mostra que o interesse pelos materiais refratários começou no início dos anos 70, por um grupo de pesquisadores orientado pelo Prof. Dr. Daltro G. Pinatti, no Departamento de Ciência dos Materiais do Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

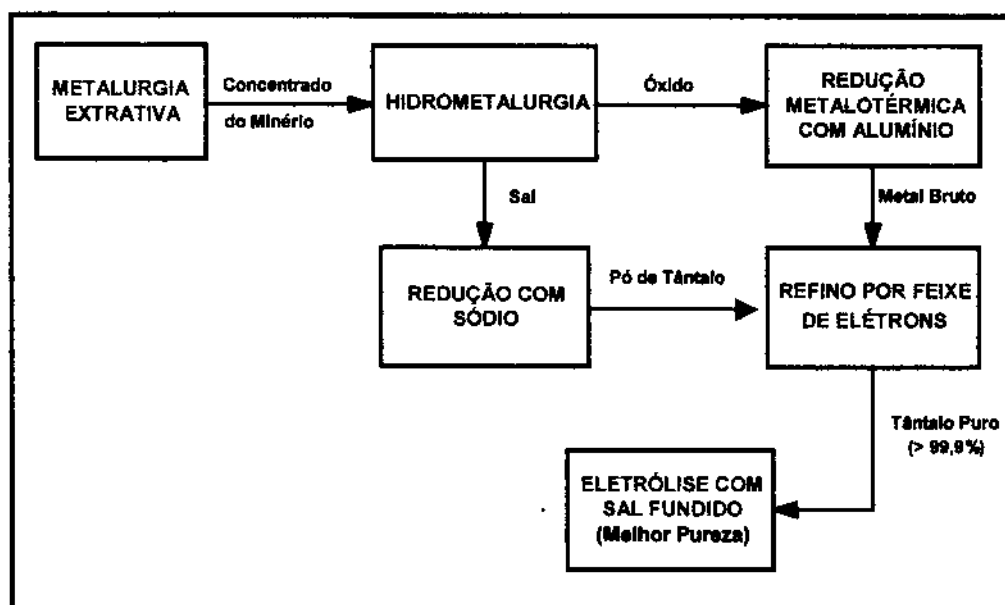
Até 1978, realizaram-se pesquisas a nível de laboratório para o nióbio, utilizando uma rota física de processamento (redução aluminotérmica e purificação do metal por fusão por feixe de elétrons). A partir de 1978, a escala piloto foi desenvolvida e implantada no, hoje, DEMAR (Departamento de Materiais Refratários).

Na sequência dos desenvolvimentos das pesquisas no DEMAR, outros metais refratários e suas ligas tiveram interesse, entre eles molibdênio, tântalo e vanádio.

O Programa de Materiais Refratários desse departamento propôs uma inovação tecnológica em termos da obtenção de metais refratários que, tradicionalmente, eram obtidos por via química, envolvendo várias etapas de concentração e separação, seguidas da purificação química do metal.

Dentro deste programa, existe um particular interesse em relação ao tântalo devido à abundância das reservas brasileiras e ao vasto campo de aplicações deste metal, como já abordado em itens anteriores. Em 1981, ano em que o tântalo despontou no Brasil como metal de interesse, principalmente para aplicações eletrônicas, iniciaram-se as pesquisas para este metal no DEMAR.

Igualmente ao nióbio, a obtenção de tântalo utiliza uma rota tecnológica envolvendo processos físicos, evitando ajustes frequentes no processo, alto custo de reagentes e de equipamentos e contaminação ambiental. Resumidamente, a figura 2.2 mostra as principais etapas para a obtenção de tântalo puro (> 99,9 %) do Programa de Materiais Refratários do DEMAR/FAENQUIL.



**Figura 2.2:** Rota tecnológica de obtenção de tântalo puro do DEMAR.

A primeira fase desta rota tecnológica é a metalurgia extrativa básica praticada pelas empresas mineradoras, obtendo o concentrado do minério (20–40 % em massa de  $Ta_2O_5$ ). A segunda etapa, a hidrometalurgia, que através da extração líquido-líquido obtém o sal ( $K_2TaF_7$ ) e o óxido ( $Ta_2O_5$ ) com teores de 98-99 %.

O óxido é reduzido metalotermicamente com alumínio, obtendo-se um metal bruto com cerca de 95 %, contaminado com um excesso do metal usado para a redução e intersticiais. Nesta terceira etapa, pode-se incluir, também, a redução de tântalo a partir do sal ( $K_2TaF_7$ ) com sódio metálico, obtendo pó de tântalo, adequado para manufatura de capacitores eletrolíticos.

A quarta etapa do procedimento, considerado como o ponto fundamental desta rota tecnológica, é o refino do metal bruto com fusão por feixe de elétrons (*Electron Beam Melting*), que se utiliza das diferenças de pressão de vapor das impurezas em relação ao Ta, evaporando-as e produzindo um tântalo de alta pureza.

A última etapa consiste em melhorar a pureza do metal obtido no refino (> do que 99,9 %), ou mesmo, de eliminar ou diminuir os teores das impurezas que não podem ser eliminados por fusão, por possuírem menor pressão de vapor em relação ao tântalo, sendo elas: tungstênio, nióbio, molibdênio e zircônio.

Para dar suporte a todo o desenvolvimento do Programa de Materiais Refratários, o controle químico das impurezas prejudiciais e benéficas aos metais produzidos sempre foi o grande desafio. O DEMAR investe muito de seus recursos financeiros nesta área, consciente de que os produtos obtidos seriam inúteis se não estivessem adequados às exigências das aplicações finais.

### 2.1.8 – Análise química

Apesar da sua aplicação em diversos campos científicos, há ainda uma escassez de literatura em relação a análise química de tântalo metálico e suas ligas. Talvez, as características das propriedades físico-químicas dos metais refratários

dificultam a aplicação de metodologias analíticas simples para a caracterização química desses metais, principalmente, com alta pureza.

Na pesquisa à literatura específica para tântalo, buscou-se informações deste a preparação das amostras até a sua caracterização analítica, empregando metodologias de extrações da matriz e técnicas espectrométricas.

#### **2.1.8.1 – Decomposição das amostras**

A qualidade de um resultado de análise química não depende apenas do método de determinação utilizado, mas também, do processo de dissolução das amostras e padrões. Um procedimento ideal deve satisfazer as seguintes condições [39]:

- deve ser quantitativo e não deve ocorrer nenhum tipo de perda do componente;
- não deve consumir tempo excessivo;
- não deve ocorrer ataque no recipiente, a fim de prevenir contaminação;
- o consumo de reagentes deve ser minimizado a fim de evitar a introdução de grandes quantidades de substâncias, principalmente quando amostra é destinada à determinação de elementos com concentrações baixas. Caso seja necessário o uso de grandes quantidades de reagentes, estes devem ser facilmente removíveis ou não provocar interferências na determinação analítica posterior do componente.

Diferentemente da maior parte dos metais, o tântalo não forma compostos solúveis em água. Somente na presença de ácido fluorídrico o tântalo e seus compostos são solubilizados, havendo a formação de fluoreto de tântalo [2].

Os processos de solubilização para amostra de tântalo podem ser via fusão ou acidificação. Os processos de fusão são bastante enérgicos e empregados para materiais de difícil solubilização, sendo tradicionalmente empregado para óxidos. A solubilização por adição de ácidos é a que mais se aproxima de um procedimento

ideal de dissolução de amostras, apresentando menos etapas de manipulação e uso de diversos reagentes [1,2].

O tântalo metálico é facilmente solubilizado pelo ácido fluorídrico concentrado, sendo sua dissolução introduzida por Smith, em 1883, para tratar amostras de minérios [40].

O ácido fluorídrico é um ácido fraco, e sua ação como solvente em metais (em destaque o tântalo) depende das propriedades de seus complexos, sendo os fluoretos de tântalo os mais estáveis em solução [1]. Como o ataque pelo HF isoladamente é muito lento, ele é utilizado em conjunto com um agente oxidante ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), sendo a mistura HF/ $\text{HNO}_3$  a mais eficiente [1].

O óxido de tântalo também é solúvel na mistura HF/ $\text{HNO}_3$ , porém, muito lento. Para solubilizá-lo mais eficientemente, a dissolução desta amostra pode ser feita sob pressão e aquecimento [1].

Portanto, tanto para as amostras metálicas quanto para os óxidos, a dissolução em meio HF/ $\text{HNO}_3$  é o procedimento mais recomendado.

#### **2.1.8.2 – Extração da matriz**

A separação da matriz não apenas permite eliminar interferências e obter limites de detecção inferiores, mas também amplia as possibilidades de técnicas analíticas que podem ser empregadas.

Apesar de ter sido iniciada no século passado, a química analítica do tântalo é ainda muito estudada devido à complexidade do comportamento desse elemento. Desde a década de 30, as propriedades do cupferrato de tântalo são conhecidas, o qual é precipitado quantitativamente em solução de ácido sulfúrico [41].

Tradicionalmente, os métodos convencionais de determinação e/ou separação de tântalo são os que utilizam técnicas de extração líquido-líquido, empregando-se solventes orgânicos ou agentes complexantes. Também, podem empregar as

técnicas de cromatografia por troca-iônica, utilizando resinas trocadoras de íons para separar ou concentrar os íons em solução [1,2].

Os procedimentos de extração líquido-líquido são baseados na distribuição de uma substância dissolvida entre duas fases líquidas imiscíveis. É uma metodologia extremamente versátil e adequada tanto para efetuar a remoção da matriz quanto para remover um determinado elemento-traço ou grupo deles [42].

É possível extrair os elementos-traços quando a matriz não reage com o agente de extração, mas se o objetivo é a determinação de vários elementos com concentrações ao nível de micrograma (ou menor), a extração da matriz pode ser mais conveniente, e neste caso, o agente de extração deve ser suficientemente seletivo para que esses elementos permaneçam quantitativamente retidos na fase aquosa.

Na extração dos elementos-traços o sistema mais utilizado é o de quelatos, mas para a extração das matrizes metálicas a solubilidade moderada dos quelatos na fase orgânica é uma limitação da metodologia. A extração da matriz geralmente é efetuada através da formação de compostos moleculares ou compostos de associação iônica [43].

Em 1952, publicou-se uma revisão crítica das principais reações empregadas na separação de nióbio e tântalo em seus minerais, apresentando os diferentes problemas que podem ocorrer em função da similaridade entre os dois elementos [44]. Métodos de extração por solventes foram publicados um ano após, os quais possibilitaram a separação de nióbio e tântalo [45].

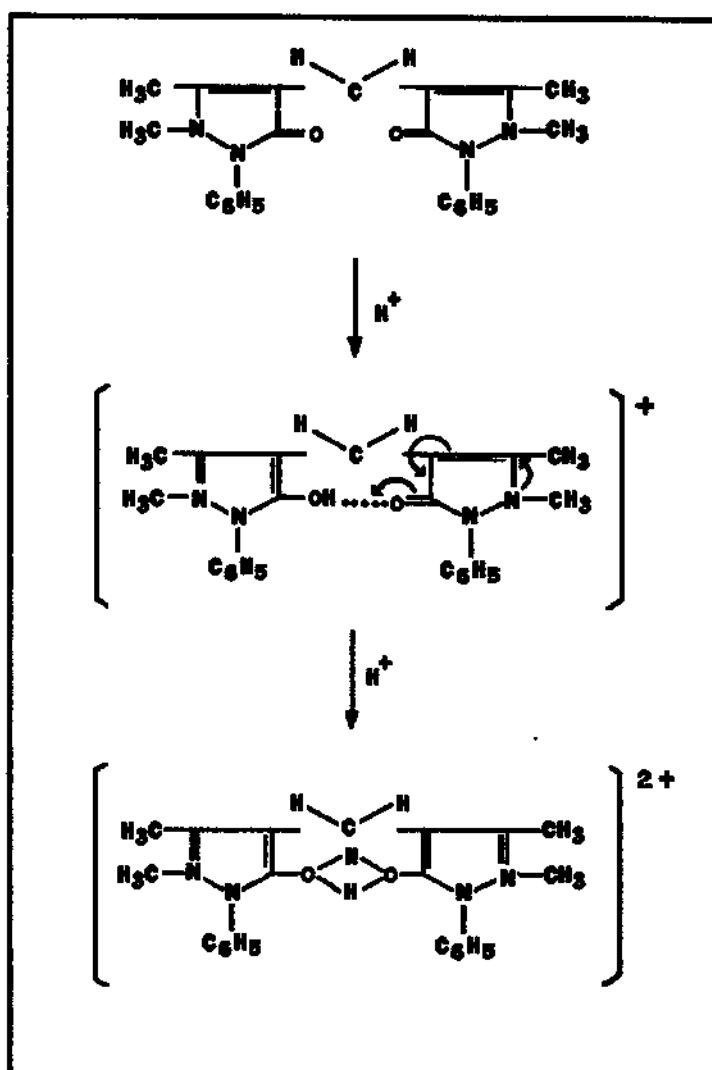
O tântalo pode ser extraído (cerca de 94 %) em metil-isobutil-cetona em meio  $\text{HF}$   $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ , ou numa mistura TBP (tributil fosfato)-MIBK (% extraída > 98 %), e assim ser separado de Al, Mn, Ti e Sn [1,46].

Outras classes de compostos têm sido empregadas com sucesso, e entre elas o grupo da pirazolona e seus derivados (por exemplo, as antipirinas) pode ser citado com destaque. Dentre estes derivados o diantipirilmetano (DAM), que é obtido pela



condensação da antipirina com aldeído fórmico, já possui várias aplicações bem estabelecidas [47].

O DAM é uma base fraca com dois grupamentos básicos. Em meio ácido ocorre protonação dos dois grupos carbonila, sendo que os prótons ligam-se simultaneamente ao oxigênio carbonílico via ponte de hidrogênio. O reagente protonado forma associados iônicos, com ânions de carga unitária, do tipo (DAM.H) .X. A partir de soluções de ácidos halogenídricos são formados compostos do tipo (DAM.H<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>, que possibilita a interação dos cátions metálicos. A figura 2.3 mostra o mecanismo de formação da estrutura iônica do DAM [47].



**Figura 2.3:** Mecanismo reacional de formação do composto  $(\text{DAM.H}_2)^{2+}$ .

Extração líquido-líquido é um método largamente utilizado na separação de metais refratários, com destaque para nióbio e tântalo. A extração seletiva do nióbio e tântalo pelo DAM é conhecida, e já foi estudada em função da concentração do HF, dos solventes clorofórmio e 1,2-dicloroetano, assim como o efeito de outros ácidos e da adição de fluoretos alcalinos e de amônio [48-50].

Sabe-se ainda que a presença de  $\text{HNO}_3$  no meio reduz drasticamente a extração, ou até mesmo a suprime, devido à competição pelo reagente. Pode-se eliminá-lo empregando uréia ou ácido fórmico sob aquecimento, mas isto possibilita a contaminação da amostra devido ao uso de outros reagentes, além do aumento de etapas de preparação [49].

A extração do tântalo só ocorre quando estes elementos estão em solução na forma de fluorocomplexos, e a relação entre as concentrações dos elementos nas fases orgânica e aquosa aumenta com o aumento da concentração de HF, devido à conversão dos oxifluorocomplexos em fluorocomplexos, como é mostrado a seguir, onde Me é o metal [50]:



e/ou



Para baixas concentrações de HF a reação (1) é favorecida, enquanto concentrações mais elevadas favorecem a reação (2) [50]. Segundo trabalhos já publicados, para concentrações de até  $20,0 \text{ mol L}^{-1}$  de HF a extração de tântalo é eficiente [49,50].

Um estudo feito por Guilherme [24] mostra que, a partir de 1,24 até  $24,52 \text{ mol L}^{-1}$  de HF, a extração de tântalo foi quantitativa, ou seja, extraiu-se mais do que 99,0 % para a fase orgânica. Em relação à massa, para o tântalo foi possível extrair até 120,0 mg deste elemento metálico, e a relação necessária entre o composto

orgânico e o tântalo foi cerca de 1,50 mols de reagente (DAM) para cada mol do metal.

A extração com DAM em meio de HF 20,0 mol L<sup>-1</sup> permite a separação destas matrizes refratárias dos seguintes elementos: Ag, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hf, Ir, K, La, Mn, Mo, Na, Ni, Sc, Se, Sn, Pa, V, W, Y, Zn e Zr [49].

Calekta [50] fez um estudo extenso em relação ao nióbio e tântalo empregando DAM, conseguindo resultados satisfatórios na separação entre os dois elementos, bem como a recuperação de alguns elementos contidos nestes dois metais refratários.

Surgiram ainda na literatura métodos cromatográficos empregando celulose e resinas de troca-iônica [45]. Bachman e Banks [51] publicaram em 1971 uma revisão sobre a metalurgia de não-ferrosos, onde foram apresentados métodos para a separação de nióbio e tântalo, usando uma variedade de agentes complexantes, tais como: acetil-salicilato, fenil-hidroxilamina, ferroína e outros.

Entende-se, em geral, por troca iônica a troca de íons de mesmo sinal entre uma solução e um corpo sólido insolúvel, em contato com ela. Para que a troca se processe com rapidez, e na extensão suficiente para ter interesse prático, o sólido (trocador de íons) deve ter uma estrutura molecular aberta, permeável, de modo que os íons e as moléculas do solvente possam mover-se para dentro e para fora da estrutura [52].

Muitas substâncias, naturais e artificiais, têm propriedades de troca iônica, mas nos trabalhos analíticos os trocadores orgânicos sintéticos são os de maior interesse. Todos os trocadores de íons que possuem valor para a análise têm muitas propriedades em comum: são quase insolúveis em água e em solventes orgânicos e contêm íons ativos, ou contra-íons, que permutarão reversivelmente de posição com outros íons de uma solução, sem provocar modificação física apreciável no material [53].

As exigências fundamentais para uma resina útil são [52]:

- deve ser suficientemente reticulada para que a sua solubilidade seja desprezível;
- deve ser suficientemente hidrofílica para permitir a difusão dos íons através da estrutura, a uma velocidade finita e praticamente utilizável;
- deve conter um número suficiente de grupos trocadores de íons acessíveis e deve ser quimicamente estável;
- a resina “inchada” deve ser mais densa que a água, evitando mudanças de suas características físico-químicas.

A técnica de troca iônica por resinas baseia-se num equilíbrio químico entre a solução da amostra e a resina trocadora de íons. A resina, geralmente, é um polímero orgânico de peso molecular alto, inerte às soluções fortemente ácidas. A solução da amostra elui através da resina, pelo mecanismo de troca dos cátions ou ânions da resina pelos cátions ou ânions da amostra, possibilitando separações quantitativas [53].

A separação dos componentes de uma mistura é determinada pela adsorção diferenciada destes componentes em um sólido ativo, considerado fase estacionária, na qual a fase móvel percola em uma coluna. Os componentes mais fracamente adsorvidos migram para baixo da coluna, mais rapidamente que os componentes mais fortemente adsorvidos.

O êxito em um processo de cromatografia depende de muitos fatores e, entre eles, destacam-se a escolha da resina usada e do controle da vazão durante a eluição. As resinas, produzidas por diversos fabricantes, são muitas vezes intercambiáveis (misturas de resinas) e semelhantes e, em geral, comportam-se de maneira parecida [53].

A montagem da coluna requer cuidados especiais. No momento do empacotamento, deve-se evitar bolhas de ar e canais, os quais prejudicam o cromatograma. A relação comprimento/diâmetro da coluna é importante para obter uma eficiente separação, pois dimensões apropriadas da coluna podem melhorar as condições de equilíbrio durante a separação [53].

Geralmente, escolhe-se uma coluna de tal modo que sua altura seja de 10 a 20 vezes seu diâmetro. As partículas da resina devem ser da ordem de 100-200 mesh. A velocidade de fluxo adequada é de, aproximadamente, 100 mL/hora para uma coluna de 150 mm de altura e 15 mm de diâmetro [53].

Esses processos são empregados tanto na separação matriz/elementos-traços, quanto no fracionamento de misturas de elementos-traços. Quando se trata da separação da matriz podem ser subdivididos em: processos baseados na retenção da matriz e processos em que elementos-traços são retidos.

Os processos mais tradicionais de separação de tântalo por cromatografia de troca iônica são baseados no fato deste metal, em solução, existir na forma de complexos com coeficiente de distribuição e fatores de estabilidade distintos. Emprega-se, às vezes, meio clorídrico, e com maior frequência meio fluorídrico ou fluorídrico-clorídrico [54,55].

Devido a baixa solubilidade dos cloro-complexos, a separação em meio clorídrico só é adequada para pequenas quantidades de tântalo, não servindo portanto para isolar matriz e elementos-traços [56-57].

Speecke e Hoste [58] estudaram a separação de tântalo e nióbio em coluna de troca aniônica em meio cloro-oxálico, conseguindo separação satisfatória em colunas do tipo Dowex. Investigaram, também, a influência da temperatura, a vazão do eluente e a capacidade de separação da coluna com resina Dowex-1-X8, constatando que as melhores condições foram temperaturas de 25 °C para eluição rápida e 45 °C para eluição lenta.

Dixon e Headridge [59] também estudaram a separação de tântalo por cromatografia de troca-iônica, porém, utilizaram outro tipo de resina (Acidite FF). A partir de misturas contendo os elementos metálicos Ti, Zr, Nb, Mo, W e Ta, dando ênfase a análise de ligas, determinaram tântalo variando a composição da fase móvel.

O mesmo tipo de coluna de troca aniônica (Dowex 1-X8), porém percolando três eluentes de concentrações ácidas diferentes, separou satisfatoriamente titânio, ferro e outros elementos na primeira fração, nióbio na segunda fração e tântalo na terceira fração. Após separação por cromatografia, os elementos nióbio e tântalo foram precipitados, quantitativamente, com solução de cupferron [60,61].

Paralelamente aos métodos de extrações, técnicas mais sensíveis de determinação de impurezas metálicas em tântalo foram empregadas, que são as espectrofotométricas [62,63].

Nas determinações espectrofotométricas efetuadas na presença da matriz, ocorre um maior número de interferências, pois na sua maioria os agentes complexantes não são suficientemente seletivos.

A presença do íon fluoreto muitas vezes torna a análise problemática, devido a estabilidade dos complexos deste íon com vários metais [64].

Reações de tântalo com pirogalol formam complexos coloridos. Tais reações foram propostas em 1963 por Platanov [45] e, deste então, têm sido estudadas. Também estudou o efeito da concentração de ácido sulfúrico na absorbância dos complexos com pirogalol com Ta, Nb e Ti. O efeito do ácido clorídrico na formação do complexo foi estudado por Dinnin [45], tendo sido considerado o melhor ácido para estabilização do complexo formado.

Kamada *et alii* [65] apresentaram um método colorimétrico para a determinação de tântalo, após extração da fase orgânica formada com 1,3 difenilguanidina em ácido benzílico.

No método proposto por Hastings *et alii* [64] a amostra foi solubilizada em HF/HNO<sub>3</sub>, e o excesso de fluoreto foi eliminado através da complexação com ácido bórico. O cobre foi complexado com dietil amônio dietilditiocarbamato (DDTC) e extraído em clorofórmio em pH 9, permitindo determinar teores da ordem de 1600 µg g<sup>-1</sup>.

Uma determinação espectrofotométrica de manganês em tântalo foi feita através da oxidação do íon  $\text{Mn}^{2+}$  ao íon permanganato ( $\text{MnO}_4^-$ ), utilizando o persulfato de amônio como agente de oxidação. A solubilização da amostra foi em HF, e o excesso do ácido foi removido por evaporação. Permitiu determinação de teores da ordem de  $20 \mu\text{g g}^{-1}$  [1].

Uma determinação de molibdênio foi feita com tiocianato de potássio. A redução do Mo foi feita com tiouréia e o complexo foi extraído com butanol. O efeito da matriz tântalo foi eliminado através da adição com fluoreto de amônio [1].

#### **2.1.8.3 – Técnicas Espectrométricas para determinação de elementos metálicos em tântalo**

Em análise de rotina há uma tendência definida em direção a métodos multielementares completamente computadorizados, simultâneos ou seqüenciais, que oferecem economia em mão de obra e tempo. A detecção e a rapidez de análise em diversas amostras (novos materiais, ambientais, clínicas, e outras), são características marcantes que desafiam a tecnologia em busca de uma técnica analítica ideal [66].

Análise extrema de elementos-traços, por outro lado, que envolve níveis de concentrações de  $\text{ng g}^{-1}$  e  $\text{pg g}^{-1}$ , geralmente não podem ser conseguidos por métodos analíticos de rotina convencionais, onde há a necessidade de instrumentação analítica com detecção mais sensível e precisa e, também, o questionamento da incerteza dos resultados quando níveis de concentração mais e mais baixos são alcançados [67].

Para atender as necessidades de quantificação e caracterização elementar, é desejável ter uma técnica analítica que satisfaça os seguintes requisitos [68]: ser multielementar, possuir altas sensibilidade, precisão e exatidão, ser sujeita ao mínimo de interferência e possuir custo acessível.

Uma técnica que se aproxima deste ideal é a espectrometria de emissão atômica com plasma induzido, projetada por Fassel [69,70]. Ainda que limitada na detecção de baixíssimos níveis de concentração de impurezas em matrizes com alta pureza, esta técnica vem sendo muito utilizada em exploração, mineração e processamento de materiais [69].

As diferentes técnicas de emissão de plasma, o plasma acoplado indutivamente (ICP) e o plasma de corrente contínua (DCP), foram inicialmente desenvolvidas como alternativas para a espectrometria de absorção atômica. Como resultado, os melhoramentos e as novas aplicações para os instrumentos de plasma estão ocorrendo numa taxa maior do que para os instrumentos de absorção atômica [66,67,71].

A Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), que vem se destacando como uma técnica atraente no controle analítico de todo o processamento de inúmeros materiais especiais (ligas, cerâmicos, refratários), possui como características a rapidez e a sensibilidade na detecção de muitos elementos, permitindo a determinação de concentrações de  $\mu\text{g g}^{-1}$  [72-75].

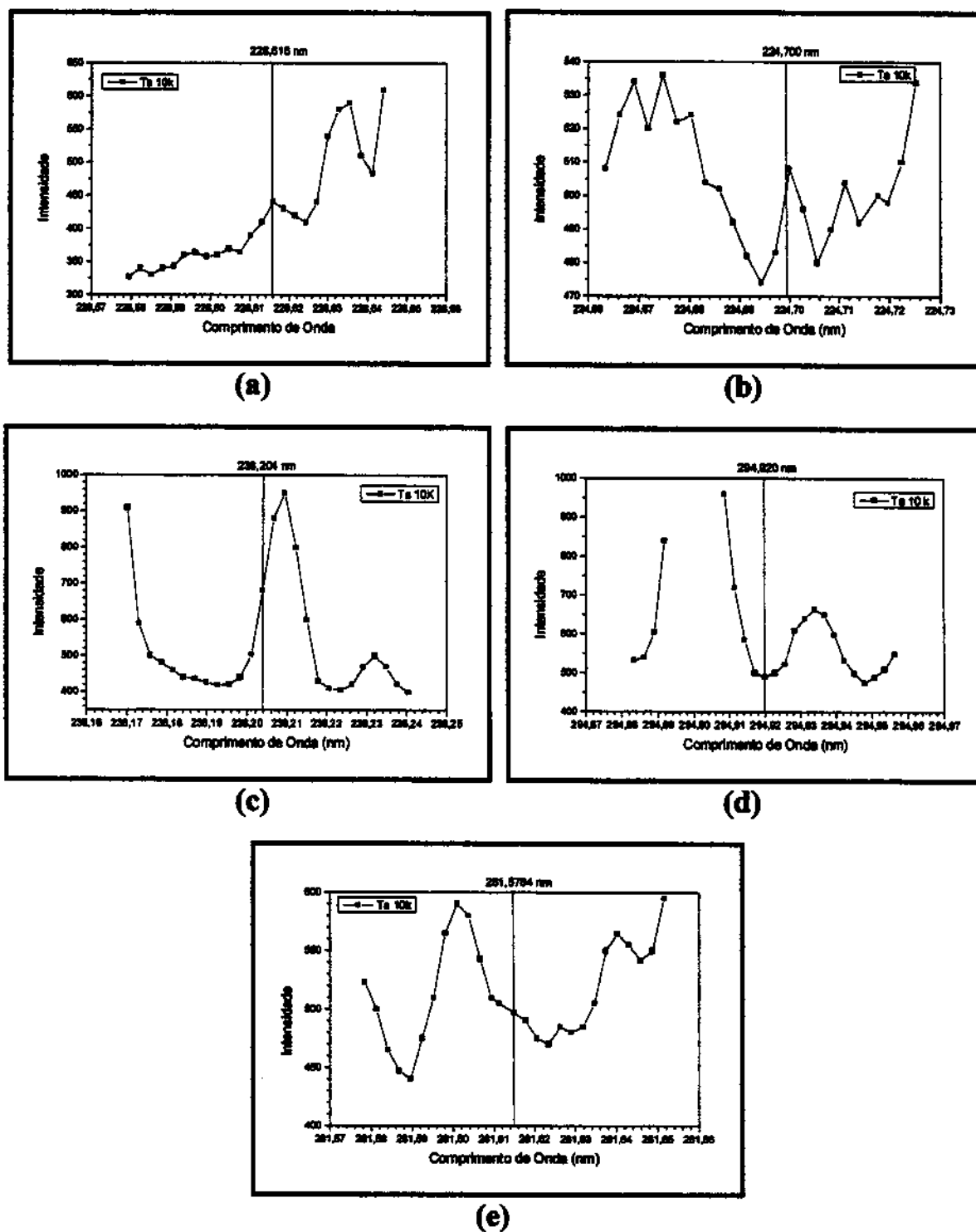
Como exemplo, podemos citar o resultado do limite de detecção de Co, Cu, Fe, Mn e Mo na determinação por ICP numa matriz de  $10.000 \mu\text{g Ta mL}^{-1}$  mostrado na tabela 2.5 [76].

**Tabela 2.5:** Valores do limite de detecção em tântalo por ICP/OES.

| Elementos                                   | Co   | Cu   | Fe   | Mn   | Mo   |
|---------------------------------------------|------|------|------|------|------|
| Limite de Detecção ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) | 4,61 | 1,75 | 4,70 | 8,29 | 0,98 |

Também, na figura 2.4 são apresentadas varreduras em torno de comprimentos de onda (*scans*) específicos para cada elemento, mostrando-se o sinal analítico emitido para uma amostra de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  (99,99 %), obtidos em um ICP-OES sequencial modelo 3410 da ARL [76].





**Figura 2.4:** Varreduras em torno dos comprimentos de onda de: (a) cobalto, (b) cobre, (c) ferro, (d) manganês e (e) molibdênio.

Como pode ser observado através dos gráficos dessa figura, os sinais analíticos apresentaram baixa intensidade de emissão para os elementos Co, Cu e Fe

(menores do que os seus respectivos limites de detecção), e sinais ao nível do ruído para os elementos Mn e Mo, dificultando as suas determinações por ICP-OES.

Quando se trata de amostras com pureza acima de 99,9 %, os níveis de concentrações podem ser inferiores a estes valores da tabela 2.5, podendo atingir valores em  $\text{ng g}^{-1}$  e  $\text{pg g}^{-1}$ , para muitos elementos presentes nas matrizes.

Outros trabalhos utilizando a técnica de ICP-OES permitiu determinar elementos metálicos na presença de matrizes refratárias. Krivan *et alii* [72] determinaram o limite de detecção de alguns traços metálicos em tântalo usando esta técnica, comparando os resultados sem e com a separação da matriz.

Floyd e Conte [73] determinaram traços metálicos em matriz refratária, constatando que o ICP, com sistema de minitocha, é uma boa escolha para este tipo de determinação, com bom desempenho analítico.

Conte *et alii* [5,74,75] determinaram impurezas metálicas em diversas matrizes refratárias, constatando que o ICP/OES tem demonstrado ser uma técnica rápida e confiável, para controle de qualidade das etapas de processamento dos produtos finais.

A Espectrometria de massas (ICP/MS) também tem sido usada para determinação de alguns elementos com concentrações ao nível de traços, em matrizes de nióbio e tântalo [77].

A Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (XRFS) é empregada para determinar constituintes majoritários e minoritários de diversas amostras. Geralmente, a XRFS trabalha com amostras sólidas, o que pode ocasionar alguma dificuldade para a calibração do aparelho, devido a carência de padrões certificados de matrizes de metais refratários [24].

Também, a XRFS foi usada para determinação de elementos com concentrações ao nível de traço, apresentando como vantagem a capacidade multielementar [24]. A determinação de zircônio, molibdênio, tungstênio e háfnio em matriz de tântalo foi feita por esta técnica, após a extração da matriz com MIBK

e pré-concentração, sendo alcançado o limite de detecção de  $2 \mu\text{g g}^{-1}$ . Os resultados mostraram boa concordância comparados aos obtidos por técnica de ativação de nêutrons [78].

Parker e Brocchi [79] caracterizaram escórias de nióbio e tântalo por XRFS, conseguindo a caracterização dos elementos de forma mais rápida e simples, sem a necessidade de separações prévias que consomem tempo e, em geral, são complexas. Igualmente, Vassilaros e Byrnes [80] apresentaram um método relativamente simples para a determinação de nióbio, tântalo e tungstênio em ligas ferrosas e não-ferrosas.

A Espectrometria de Absorção Atômica (EAA) é uma das técnicas mais utilizadas na determinação de elementos com baixos teores de concentração, pela sua versatilidade analítica (chama, forno de grafite e geração de hidreto) e custo. É uma técnica adequada à determinação de mais de 50 elementos com boa precisão analítica. A sensibilidade varia muito em função do tipo de amostra analisada e do tipo de atomizador usado, mas pode ser melhorada através de extração da matriz e pré-concentração. A qualidade do resultado depende não apenas dos padrões utilizados, mas também do analista em manter os valores de branco em níveis suficientemente baixos. É sujeita a poucas interferências espectrais, mas pode sofrer uma série de outros efeitos físico-químicos: interferência química, de ionização, de matriz e absorção de fundo [81,82].

Grande parte dos trabalhos de determinação de impurezas metálicas em metais e ligas tem sido feito por Espectrometria de Absorção Atômica em Chama. Porém, a sensibilidade da técnica é baixa quando as determinações são feitas na presença das matrizes, pois as temperaturas das chamas (2000 a 3000 K) e o ambiente altamente reativo destas chamas (acetileno, óxido nitroso, ar) propiciam a formação de óxidos refratários estáveis, que interferem no sinal do elemento a ser determinado [24].

No caso de metais refratários, torna-se difícil a determinação de elementos metálicos por EAA na presença da matriz, pois esta causa severas interferências que, na maior parte, são eliminadas ou reduzidas mediante a separação. Alguns trabalhos fazem a extração dos analitos da matriz antes da determinação por EAA [83,84]; outros, nebulizam diretamente a solução da amostra sem pré-concentração [85,86].

A literatura registra um trabalho que determina tântalo e nióbio em minerais contendo mais de 5 % de seus óxidos, usando alumínio para minimizar a interferência destas matrizes na chama [86].

Cobre foi determinado em tântalo após extração do complexo 8-hidroxiquinolina, em meio fluorídrico e acetato de etila [83].

Molibdênio foi também determinado em tântalo por absorção atômica em chama, na faixa de 60 a 600  $\mu\text{g g}^{-1}$ . O complexo de molibdênio com 8-hidroxiquinolina foi extraído a partir de um meio contendo fluoreto e ácido etilenodiaminatetraacetato dissódico (EDTA), empregando butanol como solvente [84].

Guilherme [24] determinou Co, Cu, Mn, Mo, Na, Sn e Ti em nióbio e tântalo, por espectrometria de absorção atômica (emissão) em chama, após extração das matrizes com DAM, conseguindo retenção quantitativa destes elementos na fase aquosa.

A Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (EAA-FG) tem se tornado uma ferramenta analítica rotineira em muitos laboratórios, onde suas vantagens sobre a atomização por chama e ICP-OES podem ser empregadas proveitosamente.

O poder de detecção da EAA-FG dado pelo maior percentual na atomização do analito em relação a pequena quantidade da amostra injetada, tempo maior de permanência no caminho óptico, a não necessidade de preparação de diversos padrões (pouca manipulação), análise direta de sólidos e a baixa influência dos

diversos tipos de interferências são as principais vantagens que a destaca como uma técnica poderosa [87].

Esta característica que confere à técnica EAA-FG a ter excelente sensibilidade na detecção (picograma em determinação de ultra-traços) se deve, entre outros fatores, à capacidade de atomizar o analito, deixando-o livre de possíveis interferentes, graças às etapas que antecedem a atomização. Por outro lado, contrastando com os baixíssimos valores no limite de detecção, a EAA-FG apresenta uma metodologia analítica de execução bastante lenta, isso devido às várias etapas que envolvem seu desenvolvimento (secagem, pirólise, atomização e limpeza) e, posterior, tratamento dos dados.

Mesmo que sejam utilizados microcomputadores para auxiliar na coleta e tratamentos dos dados analíticos, não há uma melhora substancial na velocidade da frequência analítica. Isto porque parte dos equipamentos de absorção atômica em uso, ainda utilizam microcomputadores com arquitetura CPM de oito bits que, devido a quantidade e complexidade dos cálculos envolvidos nos tratamentos dos dados, tornam-se extremamente lentos comparados com os microcomputadores IBM PC compatíveis (micros com configurações de 16 ou 32 bits), tornando o tempo de tratamento dos dados muitas vezes maior que o tempo das etapas programadas durante a determinação analítica.

Nas determinações por EAA-FG a sensibilidade analítica é uma das vantagens sobre a atomização por chama, podendo ser aplicada na caracterização de metais ultra-puros. Mas, a presença da matriz refratária pode interferir devido à formação de carbetos metálicos quando esta reage com o grafite do tubo. A própria escassez de trabalhos publicados, utilizando o forno de grafite para investigar impurezas metálicas em materiais refratários, caracteriza esta dificuldade.

Bel'skii e Ochertyanova [88] desenvolveram uma metodologia para determinar impurezas em  $Ta_2O_5$  através da EAA-FG em amostragem sólida, eliminando a dissolução, pré-concentração e padronização, que requerem reagentes

de alta pureza e aumento da probabilidade de contaminação. A determinação das impurezas foi feita em uma barqueta de grafite (tipo plataforma), com a superfície modificada com carbetto de tântalo.

Outras técnicas mais sofisticadas, ideais para caracterizar metais de alta pureza e materiais de referência, se enquadram a GDMS, SSMS e SIMS (*Glow Discharge Mass Spectrometry*, *Spark Source Mass Spectrometry* e *Secondary Ion Mass Spectrometry*, respectivamente) [89,90].

Embora altamente sensíveis e exatas, estas técnicas são ainda prerrogativas de laboratórios de pesquisa altamente especializados, sendo inviáveis para análise de rotina em laboratórios industriais.

As técnicas de ativação são, também, recomendadas para a determinação de elementos-traços em metais refratários. Dentre elas, a mais comum e importante é a ativação com nêutrons, que possui as seguintes características: alta sensibilidade, é multielementar, exatidão e precisão favorecidas pela possibilidade de irradiar, simultaneamente, as amostras e padrões. As principais desvantagens que as tornam proibitivas para o uso rotineiro são: necessidade de manipulação de material radioativo e custo de análise alto [91].

#### **2.1.9 – Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite [92-96]**

A absorção atômica fundamenta-se pela passagem de radiação de um dado comprimento de onda, que atinge átomos livres no estado fundamental; os átomos absorvem luz e vão para um estado excitado. A propriedade de um átomo absorver no comprimento de radiação específico é utilizada na espectrometria atômica.

A quantidade de interesse em medidas de absorção atômica é a quantidade de radiação no comprimento de onda ressonante, que é absorvido quando a luz passa através de uma nuvem de átomos.

Quando o número de átomos no caminho de luz aumenta, a quantidade de luz absorvida aumenta de uma forma previsível (Lei de *Beer*). Medindo essa quantidade de luz absorvida, pode-se fazer a determinação quantitativa do analito numa amostra.

Dois métodos convencionais de atomizar as amostras em EAA são: aquecimento por chama e por meio eletrotérmico (forno de grafite).

Desde o seu surgimento, proposto por L'vov em 1959, o método de atomização eletrotérmico em forno de grafite teve um acentuado desenvolvimento, objetivando sempre maior sensibilidade e análises com poucas interferências [97].

Um atomizador eletrotérmico com um *design* conveniente e viável comercialmente, proposto por Massman [98], permitiu selecionar condições otimizadas nas determinações analíticas de diversos elementos. Nesse modelo de atomizador, Massman utilizou um pequeno cilindro de grafite oco, posicionado de forma que o feixe de radiação passasse ao longo de seu eixo longitudinal e, então, fosse aquecido pela passagem de alta corrente elétrica e baixa voltagem. Atualmente, os fornos de grafite possuem câmara de refrigeração a água e de atmosfera inerte.

Em EAA-FG um programa de temperatura é usado para volatilizar os componentes da amostra de uma forma seletiva, separando e/ou minimizando os possíveis interferentes do analito. Um programa de temperatura típico inclui as fases seguintes [99]:

- Secagem: remove os solventes e os ácidos voláteis;
- Pirólise: elimina os materiais orgânicos e/ou vaporiza os constituintes voláteis presentes, calcinando a amostra;
- Atomização: vaporiza o analito na forma de átomos, medindo o sinal de absorção atômica;
- Limpeza: vaporiza os constituintes menos voláteis da amostra e remove algum resíduo condensado nas partes frias do tubo.

A fase mais crítica do programa inteiro é a pirólise. Nesta fase deveriam ser eliminados (química ou fisicamente) todos os componentes da amostra que poderiam causar uma possível interferência. Isso significa, que a temperatura nesta fase deveria ser tão alta quanto possível, para garantir a eliminação dos possíveis interferentes e a retenção do analito, quantitativamente, no tubo de grafite [99].

Para uma determinação confiável em EAA-FG é então essencial que o analito esteja presente em todas as amostras na mesma combinação química, e que esta combinação tenha a possível estabilidade térmica mais alta, isto é, a mais baixa volatilidade. A fim de se conseguir reprodutibilidade, as temperaturas e os tempos de secagem, de pirólise e de atomização devem ser determinados, experimentalmente, de acordo com o metal a ser determinado.

A eliminação dos componentes interferentes pode ser feita, também, quimicamente, adicionando-se modificadores químicos às amostras e padrões, que controlam as variações químicas no tubo de grafite e converte o analito na combinação mais estável. Isso permite uma possível separação dos componentes da amostra por volatilização seletiva, uma pré-exigência para qualquer aplicação rotineira em EAA-FG.

A aplicação de um modificador químico e uma programação de temperatura apropriada são condições para obter uma boa performance analítica, porém, não garantem uma determinação por forno de grafite livre de interferência. Duas outras pré-exigências, para bons resultados analíticos, são que o analito seja vaporizado em um ambiente com alta temperatura e quase em equilíbrio térmico, e que a quantificação seja dada por absorbância em unidade de área [100].

Em EAA-FG a interferência espectral não é freqüente, enquanto que a interferência de absorção de fundo é significativa. A interferência devido à absorção de fundo (ou não específica), pode ser causada pela condensação de matriz ou constituintes das amostras nas partes mais frias do forno, ou por partículas de carbono lançadas das paredes do tubo de grafite. Absorção molecular, também,



pode contribuir na absorção de fundo quanto à formação de espécie molecular, ou por sua vaporização na etapa de atomização. Essas interferências têm sido corrigidas com sucesso, por técnicas de corretores de fundo com o efeito Zeeman, a lâmpada de Deutério e o sistema Smith-Hieftje.

Absorção atômica com forno de grafite é menos susceptível às interferências físicas como as ocorridas quando se utiliza atomização por chama, porque a amostra é colocada diretamente no forno. Mas, efeitos de covolatilização do analito com a matriz volátil e oclusão do analito nos cristais da matriz podem alterar o perfil do pico de absorção e, por conseguinte, modificar a resposta do analito [101-102].

Como consequência dessas interferências, as calibrações não são válidas e resultados incorretos são obtidos nas determinações analíticas. Para evitá-las, é preciso equiparar as amostras e padrões tanto quanto possível, mas é difícil o emprego deste recurso quando se deseja caracterizar baixos teores em materiais puros. Outra alternativa é a utilização do método por adições de padrão, que pode efetuar determinações exatas sem eliminar a interferência, preparando uma curva de calibração na presença da mesma.

Como interferências químicas, a matriz pode causar aumento ou atenuação do sinal de absorção, decorrente das variações de suas propriedades físico-químicas no meio em que está sendo atomizado. Absorção atômica com forno de grafite tem maior dependência com os constituintes da matriz analisada e, portanto, há maior interferência química.

Esta interferência é mais acentuada quando a matriz é constituída por metal refratário, que forma carбето estável com o grafite do tubo. Técnicas de modificações na estrutura da superfície do grafite e o uso de modificadores químicos podem reduzir esta dependência.

Particularmente para absorção atômica com forno de grafite, L'vov [103] buscou uma redução significativa destas interferências nas determinações analíticas,

propondo o uso de uma plataforma fina de grafite dentro do tubo de grafite, onde a amostra é colocada.

Desta forma, a plataforma é aquecida por radiação das paredes quentes do tubo, fazendo com que o processo de atomização seja uniforme, provocado pelo equilíbrio térmico entre a atmosfera gasosa e as paredes do tubo (ambiente isotérmico).

Em EAA-FG, as condições para uma determinação analítica com um mínimo de interferências são resumidas no conceito “Forno com Plataforma e Temperatura Estabilizada – STPF”. Entre as condições mais importantes estão [100,104]:

- atomização da amostra usando Plataforma de L’vov;
- rápido aquecimento do forno ( $> 1500\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ ) na etapa da atomização ;
- uso de um instrumento de AA com eletrônica rápida para evitar distorção do sinal analítico;
- interromper o fluxo de gás durante a etapa de atomização;
- uso de um modificador químico para melhorar a atomização do analito;
- uso de valores de absorbância integrada (unidade de área – s) para a quantificação [105];
- emprego de grafite revestido piroliticamente como meio eletrotérmico;
- uso de argônio como gás inerte, não nitrogênio;
- uso de um poderoso corretor de fundo (Zeeman).

Então, a boa performance de análise em forno de grafite depende de muitos parâmetros analíticos que, experimentalmente, são otimizados, sendo eles: tipo do sistema eletrotérmico (plataforma ou tubo de grafite), temperaturas de pirólise e de atomização.

Os demais parâmetros de análise, a princípio, são funções das propriedades físico-químicas dos reagentes e amostras, que devem ser avaliadas no decorrer dos experimentos, destacando-se: temperatura da etapa de secagem, tempos de rampa e duração de cada estágio.

### **2.1.10 – Superfícies de grafite modificadas**

Nas últimas duas décadas, um progresso considerável foi feito no melhoramento do desempenho da Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite – EAA-FG. Interferências devidas à correção de fundo insatisfatória foram eliminadas por melhoria de instrumentação. Contudo, as interferências químicas ainda existem. Entre elas estão aquelas causadas por reações entre o carbono do meio eletrotérmico e o analito [106].

O grafite faz ligações com átomos de vários elementos entre as superfícies das lâminas de carbono, que se formam na sua estrutura cristalina. A impregnação do grafite com os elementos W, Zr, Ta e Mo, que formam carbetos estáveis e de alto ponto de fusão, altera favoravelmente as características da superfície do grafite através da competição pelos sítios ativos livres do carbono na superfície do forno [106,107].

A partir de 1973, propôs-se uma modificação na superfície dos tubos e das plataformas de grafite, com o objetivo de inibir a interação química e melhorar a sensibilidade na atomização de alguns elementos [108]. Em trabalhos posteriores, outras vantagens foram observadas nas determinações por EAA-FG: aumenta o tempo de vida e a estabilidade operacional dos tubos atomizadores, reduz efeitos de matriz e absorção de radiação não específica, aumento da sensibilidade na determinação de muitos elementos de média e alta volatilidade e melhora a precisão dos dados obtidos [109].

Várias tentativas de reduzir as interações carbono-analito pela proteção da superfície de atomização são descritas na literatura: revestimento da superfície do grafite pela impregnação com soluções de metais, formando carbetos química e termicamente estáveis [110-116]; introdução de metais refratários no tubo de grafite na forma de lâminas, barquinhas e tubos [117-119]; substituição do tubo de grafite por um tubo de metal de alto ponto de fusão [120,121].

Volynsk [108] sugere terminologias específicas para a modificação de tubos de grafite com carbeto de alto ponto de fusão, comparada àquela recomendado pela IUPAC: *“tantalum (or other element) carbide-coated tube”*, que pode ser traduzido como tubo revestido com carbeto de tântalo (ou outro elemento). Para esse pesquisador, os métodos para modificar o tubo de grafite com revestimento de carbeto podem ser dividido em dois grupos principais: revestimento por deposição de vapor e tratamento com solução.

O primeiro grupo, revestimento por deposição de vapor, inclui a aplicação de deposição química e física de vapor, formando uma camada de carbeto metálico na superfície do tubo de grafite. Esta metodologia permite que um filme fino e aderente de carbeto seja depositado sobre o grafite. Tubos tratados desta forma, chamados tubos de grafite revestidos com carbeto metálico, são raramente usados por necessitar de equipamentos especiais.

O segundo grupo, envolve tratamento do tubo de grafite com soluções e suspensões dos elementos de alto ponto de fusão, e subsequente condicionamento térmico. A análise dos resultados experimentais de tubos assim obtidos, mostrou que a estrutura e as propriedades da camada de carbeto formado depende, em parte, não só da natureza do elemento que formará o carbeto estável, mas também do método de tratamento usado.

Este grupo de modificadores que envolve soluções é dividido em dois tipos distintos, em função das condições de pressão do sistema de tratamento [108]:

- Tratamento sob pressão atmosférica: neste tipo de modificação, os tubos de grafite são tratados com soluções aquosas de compostos dos elementos de alto ponto de fusão. Os trabalhos que utilizam esta metodologia recebem as seguintes denominações: “tubos de grafite impregnados com tântalo (ou outro metal específico)”, “tubos de grafite pré-tratados com tântalo” e “tubos de grafite revestido com tântalo”. Volynsky alerta que estas denominações possuem conotações diferentes: as duas primeiras definições estão baseadas no

procedimento de modificação, enquanto que, a terceira definição é baseada no resultado da modificação. Então, o melhor termo entre esses usados na literatura, para este grupo de tubos grafite, parece ser: “tubos de grafite modificado com carbeto de tântalo (ou outro elemento)”.

- Tratamento sob pressão atmosférica reduzida: este método de modificação se processa pelo “molhamento” do tubo de grafite com soluções de sais dos metais de alto ponto de fusão, em sistemas fechados (dessecadores). A formação da camada de carbeto depende do procedimento (por exemplo, no número de tratamentos sucessivos), sendo difícil confirmar, sem investigação especial, se o tubo de grafite tem uma camada de carbeto homogênea. Assim sendo, o termo que melhor define esta metodologia de revestimento é: “tubo de grafite modificado com tântalo (ou outros metais)”.

## **2.2 – DEFINIÇÃO DA METODOLOGIA ANALÍTICA**

Quando se propõe a resolver um problema de determinação analítica, a primeira pergunta que se faz é: “qual é a melhor técnica?”. Sempre essa pergunta ficará pendente ou mesmo questionada; pergunta esta que é minizada quando há possibilidade de se ter um conjunto de técnicas analíticas e/ou hibridizadas à disposição.

A tendência para concentrar toda a rotina analítica em uma só técnica é, na verdade, o ideal de todo analista químico. No entanto, ele para resolver os problemas de determinações analíticas, devem ter em mente que o mais importante na decisão em saber “qual é a melhor técnica”, é considerar que o conhecimento sábio, experiência e capacidade crítica são, freqüentemente, de mais alto valor do que o emprego dos tipos mais novos de aparelhos ou técnicas que estão atualmente em moda.

Dependendo da complexidade da amostra, a seletividade da técnica analítica se faz necessário: variáveis como tipo de matriz e níveis de concentrações do analito são mandatórios.

Com a demanda de novos materiais na busca de produtos com melhores propriedades físico-químicas, mecânicas e elétricas, houve a necessidade de aumentar a pureza destes materiais. Assim sendo, para acompanhar esse crescimento tecnológico, a caracterização analítica destes novos materiais necessitou de equipamentos com melhor poder de detecção dos elementos metálicos. A espectrometria de absorção atômica com forno de grafite destaca-se, entre outras vantagens, o seu poder de detecção (ultra-traço).

Como já abordado anteriormente, o tântalo metálico produzido no DEMAR possui uma pureza  $> 99,9 \%$ , o que faz com que as impurezas metálicas estejam ao nível de traço e ultra-traço. Também, mostrou-se que o conjunto de elementos de interesse presentes em tântalo é grande, e a especificação química depende da sua aplicabilidade.

Como o objetivo deste trabalho é definir uma metodologia analítica para caracterizar impurezas metálicas em tântalo com alta pureza, que deverá ser aplicada a nível de rotina e utilizar os recursos disponíveis nos laboratórios do DEMAR, optou-se pela Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (EAA-FG) e pela Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), para determinar a concentração da matriz de tântalo. Dentre os elementos relevantes para as aplicações de produtos de tântalo, concentrou-se para estudo neste trabalho cinco elementos, sendo eles: cobalto, cobre, ferro, manganês e molibdênio.

Existem outros elementos relevantes, principalmente os elementos tungstênio e nióbio, que possuem pressão de vapor menor comparados ao tântalo, que não são totalmente eliminados via refino por fusão de elétrons. Estes dois elementos em questão, além de pertencerem à família dos metais refratários, formam com o

carbono, carbeto com alta estabilidade química e ponto de fusão maior de 3000 °C [12].

O ideal seria desenvolver uma metodologia abrangendo todos os elementos relevantes. Mas, contrastando com o poder de detecção da EAA-FG, o seu desenvolvimento analítico por elemento envolve a determinação de muitos parâmetros analíticos experimentais, o que requer maior tempo para normalização da metodologia de análise comparado a outras técnicas, como por exemplo, a emissão atômica com plasma.

Em função do que foi visto na revisão bibliográfica, este trabalho de tese foi dividido nas seguintes etapas analíticas:

1. Desenvolver um software para PC, que pudesse receber os dados analíticos enviados pelo espectrômetro de absorção atômica, e trabalhá-los mais rapidamente.
2. Preparar as amostras de tântalo utilizando uma metodologia com menor manipulação e menos reagentes analíticos.
3. Verificar a possibilidade de determinar as impurezas de interesse, diretamente na presença da matriz refratária.

3.1. Testar o melhor meio eletrotérmico, sendo testados plataformas e tubos revestidos piroliticamente e com carbeto de tântalo;

3.2. Desenvolver uma metodologia para revestir a superfície de grafite com carbeto de tântalo;

3.3. Levantar todos os parâmetros analíticos experimentais, para cada elemento e nos diversos meios eletrotérmicos, necessários para determinação em EAA-FG: temperatura, tempo de rampa e de isoterma nas diversas etapas da programação do forno;

3.4. Otimizar todos os parâmetros analíticos de cada elemento de interesse e avaliar a metodologia em padrões sintéticos, a fim de comprovar a validade do procedimento experimental.

**4. Verificar a possibilidade de determinar as impurezas de interesse, após extraí-las quantitativamente da matriz.**

**4.1. Testar duas metodologias de extração:**

- Extração líquido-líquido com o composto Diantipirilmetano (DAM);
- Extração por cromatografia de troca-iônica utilizando a resina Dowex;

**4.2. Otimizar os parâmetros analíticos de extração e avaliá-los em padrões sintéticos, a fim de comprovar a validade do procedimento experimental.**

**5. Comparar e otimizar as condições analíticas testadas e avaliá-las em amostras reais, implantando-as como norma de uma rotina analítica para determinação das impurezas de interesse em tântalo de alta pureza no Departamento de Materiais da FAENQUIL.**



## CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 – EQUIPAMENTOS ANALÍTICOS

Com o objetivo de otimizar a etapa de tratamento dos dados nas determinações por EAA-FG, desenvolveu-se um programa (AAS) para a coleta e tratamento dos dados analíticos, que utiliza os recursos de hardware de um IBM PC compatível.

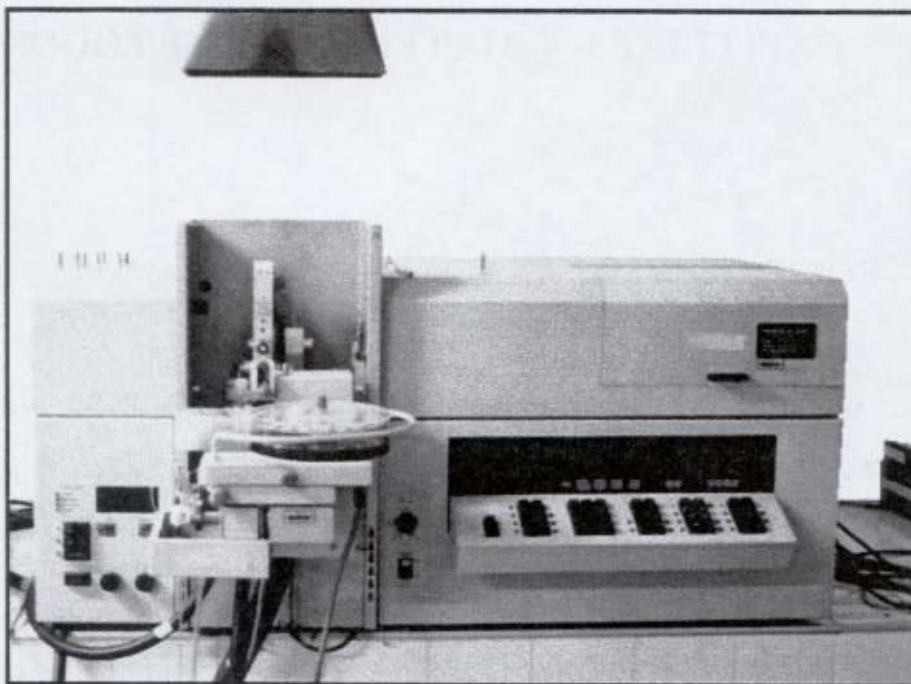
Com esta configuração o programa gasta, após ocorrida a atomização analítica, no máximo 3 segundos para a execução da coleta dos dados, cálculos e plotagem do perfil. No Apêndice I é descrito, detalhadamente, todo o modo operacional do programa na sua última versão 4.3.

Todos os experimentos de determinação analítica foram realizados em um espectrômetro de absorção atômica modelo 4000 da Perkin-Elmer, que possui feixe duplo e utiliza como corretor de fundo a lâmpada de deutério ( $< 300$  nm) e a de tungstênio ( $> 300$  nm), equipado com um forno de grafite HGA-400 e um amostrador automático AS-40.

A figura 3.1 mostra o equipamento de absorção atômica acoplado com o forno de grafite utilizado neste trabalho [94].

Em todos os experimentos realizados no instrumento de absorção atômica com forno de grafite, não se utilizaram das condições STPF. Dentre as condições mais importantes, duas não foram utilizadas: o corretor de fundo *Zeeman* e um modificador químico.

Há vários modos pelos quais a absorção pode ser calculada e subtraída da absorção real do analito na linha de ressonância, mas esta opção é intrínseca do equipamento [93-96].



**Figura 3.1:** Equipamento de absorção atômica acoplado com forno de grafite da Perkin Elmer [94].

Os compostos de tântalo apresentam temperaturas de fusão extremamente altas, tornando-se difícil volatilizá-los a temperaturas menores em relação as dos analitos de interesse, dificultando o emprego de um modificador químico para eliminá-lo [12].

Em relação aos elementos metálicos de interesse, a necessidade ou não de utilizar um modificador químico foi avaliada em função dos respectivos perfis de atomização e da performance de cada analito, frente às respectivas atomizações nos sistemas eletrotérmicos.

Para isto, investigou-se os resultados das atomizações dos analitos, verificando se apresentavam um perfil analítico adequado (simétrico) e, também, uma atomização completa, ou seja, após a atomização não permanecia resíduo do analito (efeito memória).

As determinações de tântalo foram feitas por emissão atômica por plasma acoplado indutivamente, utilizando-se um ICP seqüencial da ARL modelo 3410,

cujas características gerais do equipamento e as condições de operação durante as análises são mostradas nas tabelas 3.1 e 3.2, respectivamente [122].

**Tabela 3.1:** Características gerais do ICP 3410 [122].

| <b>Componentes</b> | <b>Descrição</b>                                             |
|--------------------|--------------------------------------------------------------|
| Espectrômetro      | Seqüencial Um metro, Czerny-Turner, temperatura $\pm 0,1$ °C |
| Grade              | Holográfica com 2400 linhas/mm, com resolução de 0,010 nm    |
| Gerador            | Cristal controlado, estado sólido regulado para $\pm 0,3$ %  |
| Nebulizador        | Tipo MDSN, Babington modificado                              |
| Câmara             | Resistente à corrosão                                        |
| Tocha              | Minitorch com injetor de alumina                             |

**Tabela 3.2:** Condições de operação de análise nas determinações de tântalo por ICP/OES [122].

| <b>Parâmetros</b>            | <b>Descrição</b>                   |
|------------------------------|------------------------------------|
| Fluxo do gás de plasma       | 0,8 L/min                          |
| Fluxo do gás carregador      | 0,8 L/min                          |
| Fluxo do gás de resfriamento | 8,8 L/min                          |
| Potência                     | Incidente 650 W e Refletida < 2 W  |
| Taxa de aspiração            | 2,5 mL/min                         |
| Analíticos                   | $\lambda=240,063$ nm, PMT=8, t=1 s |

As caracterizações dos carbeto de tântalo obtidos nos experimentos de revestimento, utilizando-se tubos e plataformas de grafite, foram realizadas no Microscópio de Varredura JEOL – JSM 1300 com filmes fotográficos Fuji-Neopans branco e preto.

Para a caracterização física dos sistemas eletrotérmicos revestidos com carbeto de tântalo foi utilizado um Difrátômetro de Raios X com radiação Cu-K $\alpha$ , marca Phillips e modelo PW 1380/80.

## **3.2 – REAGENTES E SOLUÇÕES**

### **3.2.1 Reagentes analíticos**

Os reagentes orgânicos e inorgânicos utilizados foram de grau pró-análise (P.A.), sendo que os ácidos concentrados de procedência da Merck, apresentavam as seguintes concentrações: HF 40 % e HNO<sub>3</sub> 65 % m/m. Os materiais de Teflon e polietileno necessários para a preparação dos padrões e amostras foram cuidadosamente limpos, condicionando-os com soluções de HF a 10 % v/v durante 24 horas

### **3.2.2 Preparação das amostras e padrões de tântalo**

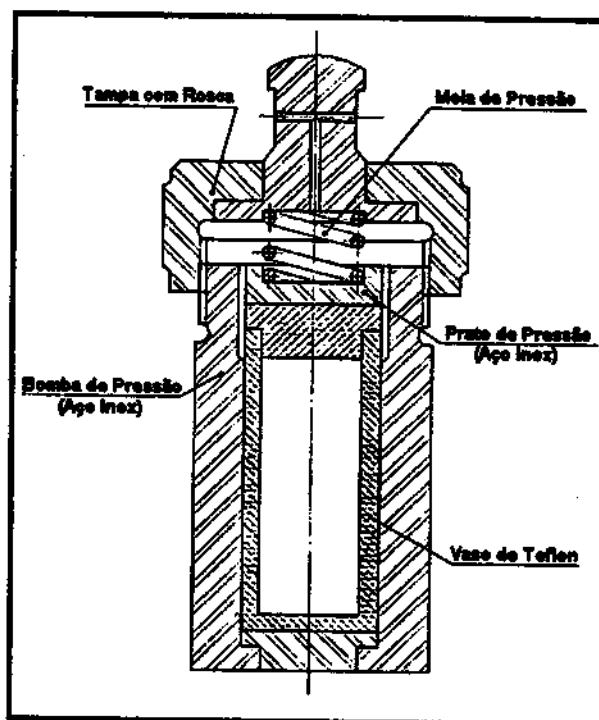
As metodologias empregadas para a preparação dos padrões e amostras foram otimizadas para que se minimizasse os erros de manipulações, procedendo-se em todas as etapas analíticas controles recomendados quando se emprega técnicas espectrométricas [40,123,124].

Na preparação dos padrões de tântalo, utilizou-se o seu óxido (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), proveniente da Cerac Incorporated, cuja análise típica certifica 99,99 % m/m de pureza.

Para minimizar o consumo de outros reagentes, a fim de evitar a introdução de substâncias interferentes, principalmente quando a amostra é destinada à determinação de elementos-traços (e ultra-traços), usou-se somente ácido fluorídrico na dissolução do Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Como a dissolução deste óxido é muito lenta, para solubilizá-lo mais eficientemente, a sua abertura foi feita sob pressão e aquecimento [40].

As massas das amostras e padrões de Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, após pesadas, foram condicionadas em cápsulas de Teflon com capacidades de 15,0 mL, juntamente com a quantidade do ácido fluorídrico e, em seguida, acopladas a um sistema de aço-

inox que permite trabalhar sob pressão e temperatura (bomba de decomposição), como pode ser visto na figura 3.2.



**Figura 3.2:** Esquema geral da bomba de decomposição usada para a dissolução de  $Ta_2O_5$  [40].

Todo este conjunto foi acoplado em um forno, cujo aquecimento resistivo é mantido por um controlador de temperatura. Nesse sistema é possível dissolver 2,0 a 2,5 g de  $Ta_2O_5$  em um período de 12 a 24 h, a 120 °C, dependendo da quantidade de HF usado.

Outra característica importante é que, o sistema sendo hermeticamente fechado, o risco de contaminação é menor comparado a outras metodologias que envolvem maiores etapas de manipulação e diversos tipos de reagentes para a preparação das amostras [40].

Após a dissolução, as amostras foram transferidas para balões volumétricos de polietileno de 50,0 mL, quantitativamente, os quais foram completados com água deionizada. Também, para minimizar contaminações provenientes dos balões de

polietileno, esses foram condicionados, previamente, com solução de HF a 10 % v/v durante 24 horas e lavados com água deionizada. Todo material de Teflon ou polietileno usado foi condicionado com solução de HF [123].

Para este trabalho, a preparação das soluções estoque de tântalo utilizou-se 2,0 g de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  e 7,0 mL de HF, aproximadamente. Essa solução final apresentava, teoricamente, uma concentração de  $32,70 \text{ mg Ta mL}^{-1}$  e  $1,50 \text{ mol L}^{-1}$  de HF.

Idêntico aos padrões, a dissolução das amostras de tântalo foi feita empregando a mesma metodologia, independente do tipo da amostra: metálica ou óxido. Quando a amostra analisada era metálica, o tântalo foi cortado em pedaços e submetidos a uma limpeza, para eliminação das contaminações superficiais.

Esta limpeza consistiu em submeter os pedaços do metal de tântalo a lavagens sucessivas, com auxílio de cuba de ultra-som, na seguinte seqüência dos reagentes: água, acetona, metil-isobutil-cetona, acetona, mistura ácida, três vezes água e duas vezes acetona. A mistura ácida apresentou a seguinte composição e proporção em volume: 2 HF : 5  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : 2  $\text{HNO}_3$ . Após a limpeza, as amostras foram secas em corrente de ar quente e estocadas em frascos de vidros fechados, até o momento da dissolução [125].

### 3.2.3 - Padrões dos elementos metálicos

As soluções padrões de Co, Cu, Fe, Mn e Mo foram preparadas a partir de soluções estoque de  $1000,0 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$  de cada elemento. Estas soluções estoque foram preparadas pela dissolução de padrões hidrossolúveis Merck, as quais foram transferidas para balões volumétricos de vidro de 1000,0 mL e completado o volume, quantitativamente, com água deionizada.

Por diluições aquosas, preparavam-se os padrões com  $1,0 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$  de concentração para cada elemento; a partir desses padrões aquosos, preparavam-se os padrões individuais e misto usados nas determinações analíticas por EAA-FG, em

meio de  $\text{HNO}_3$  0,2 % v/v. Todos esses padrões eram estocados em frascos plásticos e renovados, mensalmente, evitando variações destas concentrações por hidrólise [126]. Neste período estocado, não observou-se variações de concentrações nesses padrões, provenientes de perdas por adsorção.

A tabela 3.3 mostra a concentração de cada elementos no padrão misto, que foi usado nas determinações analíticas por EAA-FG.

**Tabela 3.3:** Concentração dos elementos no padrão misto.

| Elementos                             | Co  | Cu  | Fe  | Mn  | Mo   |
|---------------------------------------|-----|-----|-----|-----|------|
| Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 10,0 |

#### 3.2.4 - Solução de diantipirilmetano (DAM)

Para a preparação da solução de DAM foi utilizado o reagente de marca Aldrich (99,5 % m/m), previamente recristalizado em 1,2-dicloroetano Merck (99 % m/m).

A solução de DAM  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  foi preparada pela dissolução, sob aquecimento, de 8,120 g do reagente em 1,2-dicloroetano. Após resfriada, a solução foi diluída com o mesmo solvente a 100,0 mL.

Soluções mais concentradas tendem a cristalizar e, expostas a luz, sofrem um lento processo de decomposição, recomendando que seja adicionado ácido ascórbico à solução como estabilizante [127].

Para evitar o efeito de decomposição e também o emprego de estabilizantes, a solução de DAM era preparada imediatamente antes do uso, e o seu frasco do tipo âmbar era vedado à exposição da luz. Dessa forma não ocorreram alterações na solução de DAM.

O solvente 1,2-dicloroetano utilizado como solvente orgânico, foi previamente purificado por destilação isotérmica [128].

### 3.2.5 - Destilação dos ácidos concentrados: HF e HNO<sub>3</sub>

Como neste trabalho utilizaram-se ácidos fluorídrico e nítrico concentrados Merck (P.A.), principalmente na extração por cromatografia de troca iônica, destilou-os visando diminuir a concentração das impurezas metálicas presentes, principalmente as dos elementos ferro e cobre.

O êxito desta purificação faz com que o sinal analítico da solução padrão do branco, seja suficientemente baixo em relação aos outros padrões, minimizando a interferência na determinação dos analitos por EAA-FG.

Para esta purificação utilizou-se uma pequena coluna de fabricação caseira, similar a uma coluna de destilação, construída de Teflon e contendo as seguintes partes: reservatório com capacidade de 200,0 mL, coluna com pratos perfurados (podendo usar enchimentos), condensador para refrigeração e reservatório para coletar o destilado. A figura 3.3 mostra todas as partes da coluna de destilação, adaptada a um reservatório com água, utilizada para abaixar, se possível, a concentração dos elementos de interesse.

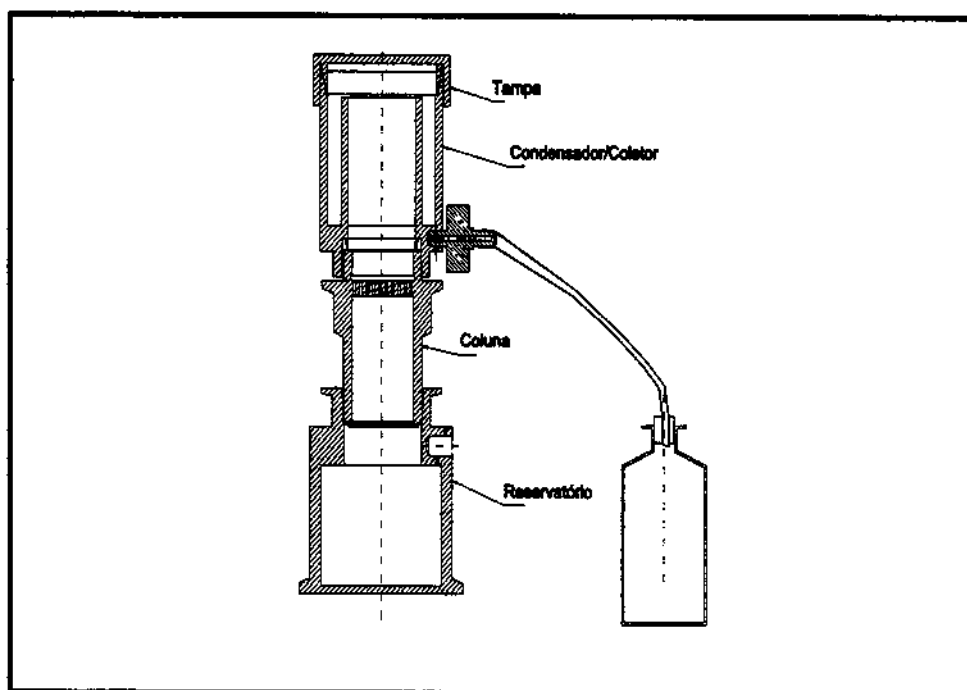


Figura 3.3: Esquema geral da coluna utilizada para destilar ácidos.



Primeiramente, o ácido concentrado era colocado no reservatório inferior e, após montar todas as partes da coluna, colocava-se sobre uma placa aquecedora. A taxa de aquecimento contínua era controlada, em função da vazão do destilado para o reservatório com água deionizada (a taxa de destilação era de 50 mL/h, aproximadamente). Nesta coluna não era possível monitorar a temperatura do sistema.

A quantidade de água do reservatório era suficiente para diluir o ácido destilado, minimizando perdas pela pressão de vapor do ácido concentrado e quente.

A concentração das soluções ácidas obtidas foi determinada por volumetria de neutralização, utilizando-se como padrão uma solução padronizada de NaOH 0,50 mol L<sup>-1</sup> e fenolftaleína como indicador.

### **3.3 - TRATAMENTO DA SUPERFÍCIE DE GRAFITE NOS SISTEMAS ELETROTÉRMICOS**

Como já abordado anteriormente, quando se trata de determinação analítica de metais refratários em forno de grafite, podem ocorrer inúmeras interferências devido à formação de carvão entre o metal majoritário e o material do tubo, quando se trabalha a altas temperaturas [88].

Devido a estes problemas, muitos analistas realizam pré-tratamentos nos tubos e plataformas de grafite, na tentativa de minimizar estas interferências durante a determinação analítica. Dessa forma, para se determinar as impurezas metálicas de interesse na presença de um elemento, cuja cinética química tende a formar carvão metálico, é necessário realizar um tratamento superficial nos tubos de grafite de maneira adequada [108].

Esse tratamento não permite, teoricamente, que haja interação química entre o grafite do sistema eletrotérmico e o elemento majoritário da matriz analisada. Outro

aspecto importante deste tratamento, consiste nas características do carbetto formado para que não haja comprometimento das propriedades físicas do tubo (alta variação da resistividade provocada pela espessura da camada de carbetto), prejudicando o seu aquecimento [110].

Para a verificação do desempenho analítico à determinação dos elementos-traços de interesse, em superfícies de grafite revestida com TaC, foram testadas três metodologias de tratamentos superficiais:

- a) imersão do tubo (ou plataforma) em solução de Ta;
- b) eletrólise em sais fundidos com ânodos de Ta;
- c) imersão do tubo (ou plataforma) em suspensão de Ta.

Para este estudo experimental foram utilizados como corpos de prova, tubos de grafite com 6 mm de diâmetro interno e 28 mm de comprimento, com 1 mm de espessura de parede. Há dois tipos de tubos de grafite fornecidos pelo fabricante Perkin Elmer: o tubo revestido e o sem revestimento pirolítico.

Tubos de grafite piroliticamente revestidos são feitos de pureza espectral, com grafite de alta densidade, revestidos com uma camada extremamente pura de grafite depositado piroliticamente. Esses tubos têm uma superfície extremamente homogênea (lisa) e densa (baixa porosidade), sendo praticamente impermeável a vapores ou solventes, reduzindo a formação de carbeto para elementos refratários [129].

Contrariamente, os tubos sem revestimento pirolítico possuem superfície irregular e escamosa, com custos bem menores comparados aos revestidos piroliticamente. A figura 3.4 mostra as micrografias dos tubos com e sem revestimento pirolítico.

Embora o tubo com tratamento pirolítico possua propriedades morfológicas que o destaca analiticamente, essas características não impedem a formação da camada de carbetto na presença de metais refratários (Mo, Nb, Ta e outros), sob aquecimento.



**Figura 3.4:** Tubos de grafite utilizados para os revestimentos com TaC, fornecidos pela Perkin Elmer [129].

Uma das vantagens em revestir com carbetto a superfície de grafite é a de melhorar as características físico-químicas, apresentadas em relação à superfície pirolítica: formação de uma camada extremamente homogênea, densa, inerte e resistente química e termicamente [110].

Assim sendo, torna-se viável a utilização de tubos de grafite não pirolítico, para que se proceda um tratamento de sua superfície, e utilizá-lo para fins analíticos específicos e, também, pelo seu valor comercial. Portanto, para a maior parte dos ensaios realizados neste trabalho, utilizaram-se tubos sem revestimento pirolítico, mas por questão de disponibilidade de tubos, alguns testes foram realizados com grafite pirolítico.

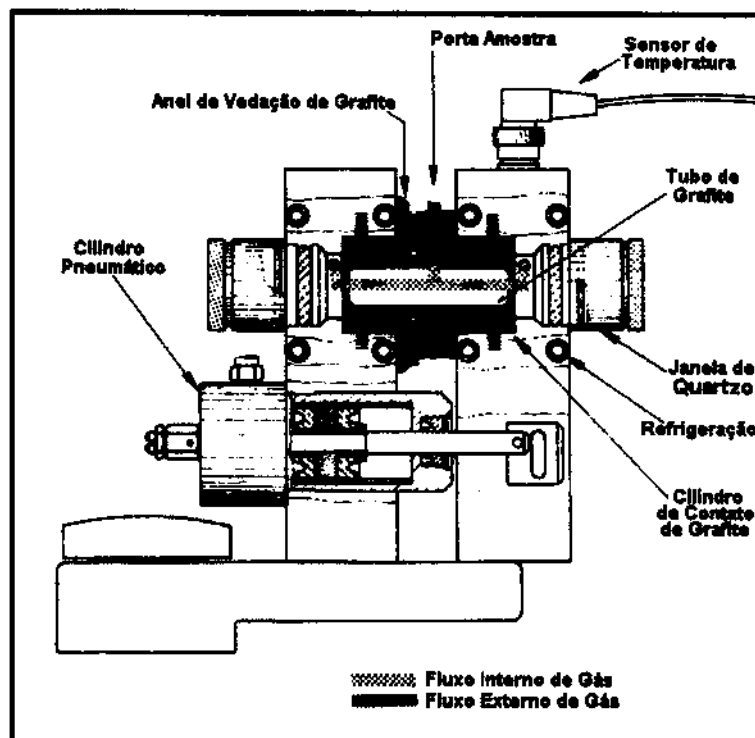
A primeira metodologia testada consistiu na imersão do tubo de grafite em uma solução de tântalo e posterior tratamento térmico para a formação da camada de carbetto.

Inicialmente, realizou-se um ensaio semelhante ao que foi descrito por Zátka [110], no qual introduziu-se um tubo de grafite em uma solução a 6 % m/v de tântalo, em meio fortemente de ácido fluorídrico, na presença de ácido oxálico e peróxido de hidrogênio como agente oxidante, sob vácuo obtido dentro de um dessecador, deixando-o 30 s submerso. Decorrido este tempo de imersão, o tubo foi

seco, primeiramente, com ar quente e, posteriormente, em estufa a 105 °C durante 1 hora.

Para a formação da camada de carvão, fez-se o tratamento térmico no próprio forno de grafite do aparelho de absorção atômica, usando argônio (Ar) como gás de purga. A rampa de aquecimento foi de dois estágios: 30 s até 1000 °C e 10 s até 2500 °C.

A figura 3.5 mostra esquematicamente o forno de grafite, tendo seu fechamento pneumático, refrigerado com água e por vazão de argônio interno e externamente ao tubo, com aquecimento resistivo controlado por um sensor ótico de temperatura.



**Figura 3.5:** Esquema geral do forno de grafite do Absorção Atômica 4000 da Perkin Elmer [94].

O tubo de grafite é colocado dentro do forno, alinhado por uma ferramenta que o ajusta perfeitamente ao forno. A programação de aquecimento permite até

oito etapas, podendo atingir até 3000 °C e permanecer durante 5 s nesta temperatura.

Após estudar a performance da metodologia usada por Zátka [110], procurou-se otimizar todo o processo, testando variáveis como tempo de imersão, temperatura da solução de imersão e ciclo do tratamento térmico.

Para otimização do tempo de imersão do tubo de grafite foi usado, como parâmetro significativo, a formação da camada de carbeto de tântalo em toda a extensão do tubo. Visualmente foi possível perceber esta característica porque o carbeto de tântalo apresenta uma superfície lisa de cor e brilho característicos (amarelo ouro) [13]. Os tempos de imersão do tubo de grafite em solução de tântalo foram de 4, 8, 12, 16 e 20 horas.

A outra variável testada foi a temperatura da solução de tântalo. Devido às características intrínsecas do grafite (baixa permeabilidade, apesar de poroso), era de se esperar, teoricamente, que quanto maior a temperatura, mais fácil seria a penetração superficial da solução de tântalo no grafite. Desta forma, as temperaturas da solução empregadas foram as seguintes: 25°, 50° e 100 °C.

O aquecimento da solução de tântalo, juntamente com o tubo de grafite, foi realizado em uma cápsula de Teflon, acoplada a um sistema de bomba de decomposição, do tipo que foi usado para a dissolução das amostras de tântalo, como foi apresentado na figura 3.2.

Basicamente, essa metodologia consistiu em imergir o tubo na solução de tântalo, contido na cápsula de Teflon, e esta acoplada dentro da bomba de decomposição com aquecimento controlado. Decorrido o tempo de imersão, o tubo era retirado com uma espátula de Teflon e seco, primeiramente, com ar quente e, em seguida, a 105 °C em estufa durante 1 hora.

Após secagem, o tubo foi acoplado ao forno de grafite do absorção atômica e o tratamento térmico seguiu a programação, conforme a tabela 3.4. Este tratamento térmico foi realizado duas vezes para cada sistema eletrotérmico.

**Tabela 3.4:** Programação do tratamento térmico realizado no forno de grafite.

| Etapa | Temperatura (°C) | Tempo (s) |          |
|-------|------------------|-----------|----------|
|       |                  | Rampa     | Isoterma |
| 1     | 150              | 250       | 60       |
| 2     | 1000             | 500       | 60       |
| 3     | 2500             | 120       | 10       |
| 4     | 20               | 100       | 5        |

A segunda metodologia estudada foi a eletrólise em meio de fluoretos fundidos, técnica já estudada por Mellors e Senderoff [20] na deposição de metais refratários, utilizando grafite como substrato.

Os experimentos de eletrodeposição foram realizados utilizando-se o eutético ternário LiF-NaF-KF (29,2-11,7-59,1 % em massa, respectivamente) denominado FLINAK, com adição de 15 % em massa de  $K_2TaF_7$  (heptafluorotantalato de potássio).

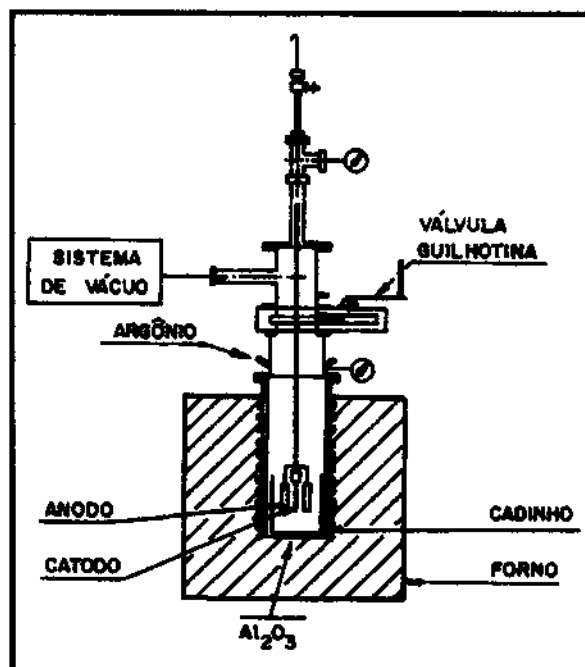
A célula eletrolítica é de aço inoxidável, com cadinho de níquel em seu interior, dotada de dispositivos para trabalhar sob vácuo e atmosfera inerte [18]. A corrente constante foi suprida por uma fonte de tensão de marca Tectrol que trabalha entre 0 a 5 A.

A figura 3.6 mostra o esquema da célula de eletrólise dentro do cadinho de níquel, sendo aquecido por um forno resistivo.

Os ânodos de tântalo, de 6,6 mm de diâmetro e 41 mm de comprimento, foram provenientes da fusão via feixe eletrônico de sucata comercial de tântalo e, posterior, forjamento do lingote obtido. O cátodo foi o próprio tubo de grafite a ser revestido.

Os fluoretos de lítio, sódio e potássio, após terem sido pesados nas devidas proporções, foram secos individualmente a 120 °C, por 48 horas, em estufa a vácuo. Após resfriamento, os sais foram misturados manualmente em almofariz e adicionados ao cadinho de níquel que foi, então, transferido para a célula para que a

mistura de sais fosse submetida a uma secagem lenta e gradual até 300 °C, sob vácuo.



**Figura 3.6:** Esquema geral da célula de eletrólise [18].

Após essa etapa, argônio foi introduzido na célula e os sais foram fundidos a 500 °C, para que ocorresse a formação da composição eutética. Após resfriamento do banho, adicionou-se o sal de tântalo e procedeu-se a nova secagem, seguida de fusão em atmosfera de argônio a 550 °C.

Os eletrodos empregados neste eletrorevestimento foram submetidos a tratamentos físicos e químico à superfície, antes de serem utilizados: polimento mecânico com lixa e decapagem química, seguida de lavagem em água destilada e acetona, e secagem com ar quente [125].

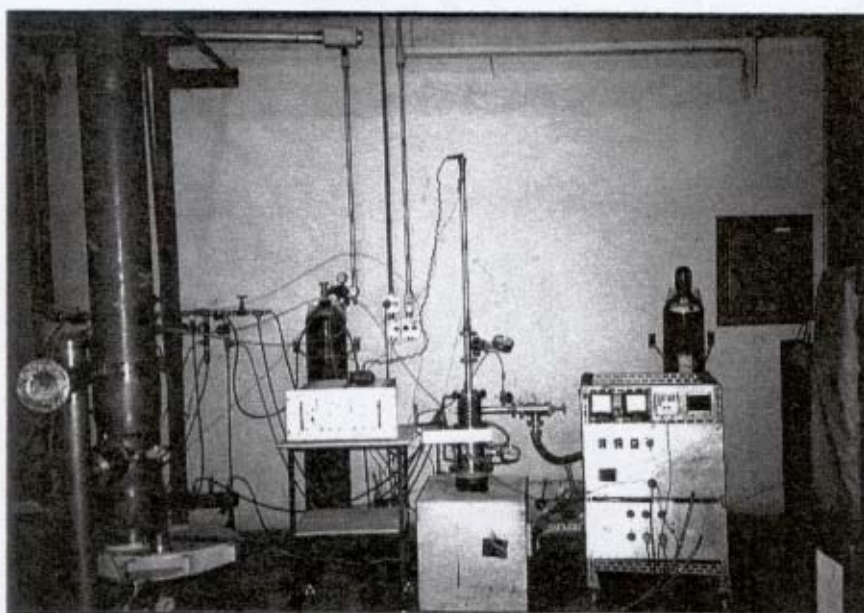
O polimento mecânico foi realizado com lixas de marca Norton (com superfície de carbeto de silício), empregando três granulometrias diferentes, especificadas e usadas na sequência segundo numeração de 320, 400 e 600, sendo que quanto maior a numeração da lixa, mais brando é o polimento.



O único parâmetro modificado entre os diversos testes de eletrorevestimento foi o tempo de duração da eletrólise, ficando as demais variáveis do processo inalteradas, como a densidade de corrente e a temperatura.

Durante os experimentos de eletrodeposição, a atmosfera de argônio foi mantida dentro da célula. Uma válvula tipo guilhotina foi usada para manter a atmosfera e temperatura da célula durante a troca de eletrodos.

A figura 3.7 mostra a unidade geral onde procedeu-se o eletrorevestimento dos sistemas eletrotérmicos de grafite.



**Figura 3.7:** Unidade geral para eletrorevestimento.

O terceiro método testado foi similar ao primeiro, apresentando uma modificação quanto ao tipo de solução do metal tântalo. Ao invés de utilizar uma solução a 6 % m/v do metal, imergiu-se o tubo (ou plataforma) de grafite em uma suspensão de óxido de tântalo em meio a solução de álcool polivinílico, usado para dar aderência do óxido metálico sobre as superfícies do tubo [115].

Empiricamente, duas concentrações foram usadas na suspensão do óxido: 15 e 50 % Ta (m/v) em solução aquosa de álcool polivinílico. Nesta preparação, o tubo



de grafite foi imerso na suspensão por 3 a 5 s, sendo, em seguida, retirado por meio de uma pinça e seco, previamente, através de ar quente.

Nesta terceira metodologia foram testadas duas variáveis no procedimento de preparação do tubo, sendo elas:

- aquecimento do tubo de grafite com ar quente, antes de imergi-lo na suspensão do óxido metálico;
- utilização de pó de tântalo para preparar a suspensão (25 % m/v) ao invés de óxido de tântalo.

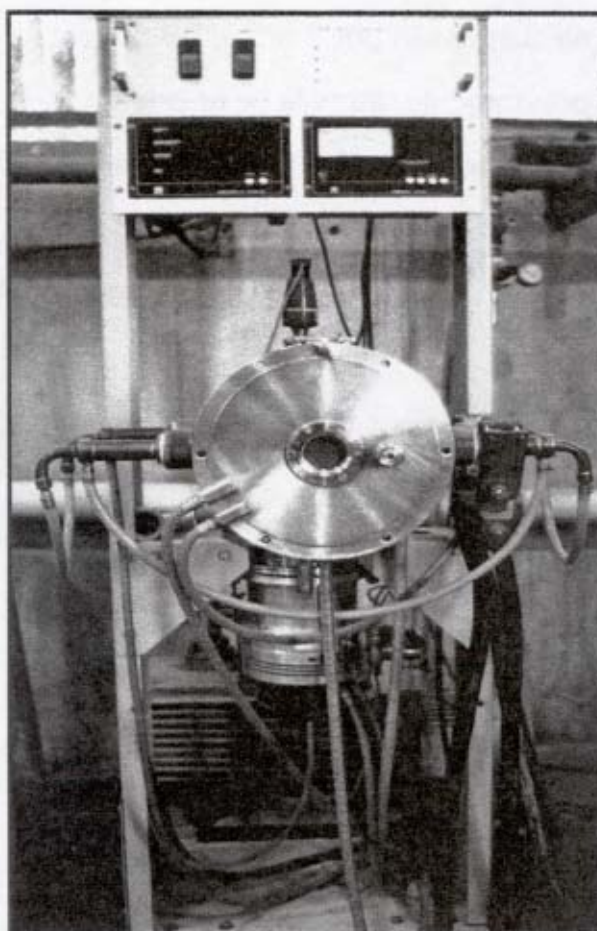
Nos tratamentos térmicos realizados no forno de grafite de absorção atômica foi observado que, durante os ciclos de aquecimentos, o ácido fluorídrico ainda remanescente nos tubos e plataformas imergidas em solução de tântalo, mesmo após secagem em estufa, atacava as janelas de quartzo desse forno alterando a transmitância das mesmas.

Portanto, os tratamentos térmicos dos tubos e plataformas revestidos com TaC através das metodologias de eletrólise e imersão em suspensões de Ta, foram realizadas em dois fornos com aquecimentos resistivos, mas com parâmetros funcionais diferentes:

**a) Forno Tripolar:** - Possui elemento resistivo de tântalo no formato de uma barca de aproximadamente 1/2" x 1" x 5", que também funciona como o próprio porta-amostra. A vista geral do forno Tripolar é mostrado na figura 3.8.

O aquecimento é controlado por reostato, o que dificulta trabalhar com taxas de aquecimento lentas, e a leitura da temperatura é realizada com pirômetro ótico, o que impossibilita o controle a temperaturas inferiores a 800 °C. A atmosfera de trabalho é vácuo, podendo atingir  $1 \times 10^{-8}$  MPa. As condições de tratamento estão na tabela 3.5.

Este forno foi projetado e construído no próprio DEMAR/FAENQUIL, por um grupo de pesquisadores deste departamento e com a colaboração das unidades da elétrica e mecânica.



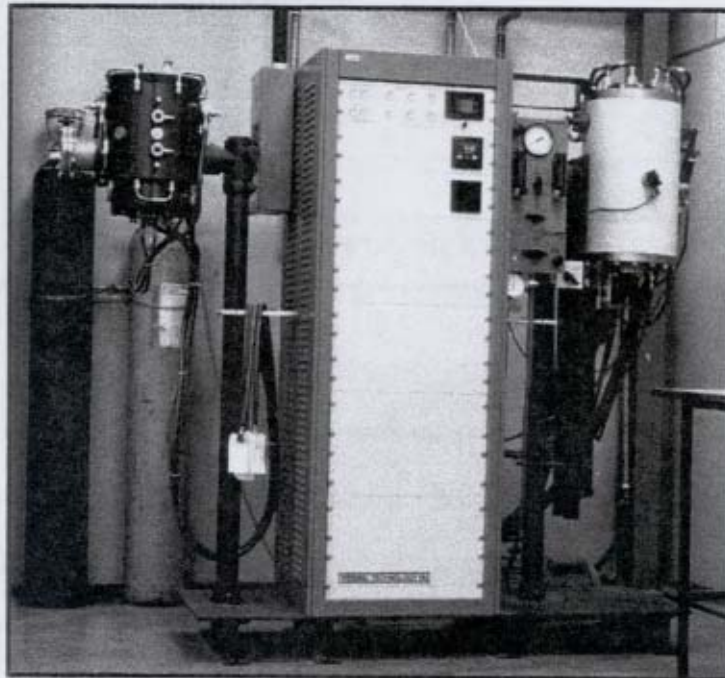
**Figura 3.8:** Forno Tripolar utilizado nos tratamentos térmicos.

**Tabela 3.5:** Programação do tratamento térmico realizado no forno Tripolar.

| Etapa                                          | Temperatura<br>(°C) | Tempo (s) |          |
|------------------------------------------------|---------------------|-----------|----------|
|                                                |                     | Rampa     | Isoterma |
| 1                                              | 800                 | 2         | 2        |
| 2                                              | 2100                | 30        | 60       |
| 3                                              | 20                  | 30        | -        |
| Atmosfera de Argônio ( $3 \times 10^{-8}$ MPa) |                     |           |          |

b) Forno Astro: - Possui elemento resistivo de grafite em forma de espiral, com diâmetro interno de 100 mm, aproximadamente. A alimentação é pela vertical utilizando-se de um elevador pneumático, e a região de homogeneidade de

temperatura é em torno de 100 mm. A vista geral deste forno é mostrada na figura 3.9.



**Figura 3.9:** Forno Astro utilizado nos tratamentos térmicos [130].

O aquecimento é controlado por microprocessador, possibilitando utilizar taxas de aquecimento lentas. Este forno pode trabalhar com baixo vácuo ( $\approx 1 \times 10^{-2}$  MPa) e pressurizado, podendo atingir 1,7 MPa. A atmosfera de trabalho pode ser inerte ou redutora.

Os tubos tratados neste forno foram colocadas dentro de um cadinho de grafite com tampa, para evitar possíveis contaminações do forno. As condições de temperatura e tempo dos tratamento realizados no forno Astro estão relacionadas na tabela 3.6.

Pôde-se observar nestes procedimentos de tratamentos térmicos, utilizando os fornos Astro e Tripolar, que duas variáveis se destacaram, fundamentalmente, quanto à performance da carbetação no grafite dos sistemas eletrotérmicos: a atmosfera de tratamento e o ciclo de aquecimento.

**Tabela 3.6:** Programação do tratamento térmico realizado no forno Astro.

| Etapa                                          | Temperatura<br>(°C) | Tempo (s) |          |
|------------------------------------------------|---------------------|-----------|----------|
|                                                |                     | Rampa     | Isoterma |
| 1                                              | 1000                | 35        | 10       |
| 2                                              | 2000                | 30        | 30       |
| 3                                              | 25                  | 90        | -        |
| Atmosfera de Argônio ( $1 \times 10^{-2}$ MPa) |                     |           |          |

O acompanhamento de cada procedimento experimental, envolvendo as três metodologias utilizadas para o tratamento superficial de tubos e plataformas de grafite na formação de carbeto de tântalo, foi realizado através de microscopia eletrônica de varredura e confirmada por análise por difração de raios X. As características físico-químicas investigadas foram em função da homogeneidade e morfologia da camada formada.

Para realizar as análises físicas descritas, os tubos tratados termicamente foram cortados longitudinalmente e transversalmente, utilizando-se uma cortadeira mecânica de precisão tipo Isomet Büelher com disco de corte de diamante.

A melhor metodologia foi adotada para revestir os tubos e as plataformas com carbeto de tântalo, permitindo-se que os dois sistemas eletrotérmicos modificados (tubo e plataforma) fossem avaliados analiticamente, sob o ponto de vista do comportamento da matriz e dos traços de interesse.

### 3.4 - CARACTERIZAÇÃO ANALÍTICA

Quando se trata da determinação de impurezas em uma amostra metálica, é preciso ter em mente o nível de concentração em que estas se encontram: a alta concentração da matriz relativa as impurezas metálicas, pode provocar efeitos que

variam em função da metodologia e da técnica utilizada na determinação analítica. Um deles, comum a quase todas as técnicas analíticas é a diminuição da sensibilidade [131].

A preparação de padrões contendo os elementos da matriz não é uma prática possível quando o objetivo é caracterizar amostras com alto teor de pureza, porque nem sempre estão disponíveis materiais que possam ser empregados para equiparar a matriz. Assim, para se determinar os teores de impurezas metálicas em metais de grau de pureza elevado, raramente pode ser evitada a etapa de separação da matriz [132].

Eliminada a matriz, os procedimentos para a calibração tornam-se muito mais fáceis, porque podem ser implementados através de soluções padrão dos elementos de interesse.

Outro ponto importante é que com a eliminação da matriz, um número maior de opções no que se refere à metodologia que pode ser aplicada na determinação desses elementos de interesse [131].

Quando as impurezas estão em níveis de traços, geralmente não são observadas reações de precipitação, pois as concentrações não são suficientes para que sejam alcançados os produtos de solubilidade, mas podem exibir um comportamento diferente do que apresentam quando em concentrações mais elevadas.

Processos de adsorção dos elementos-traços pelas espécies presentes em quantidades maiores ou pelas paredes dos recipientes podem causar erros significativos na quantificação, ou mesmo impossibilitar a detecção. Reações de hidrólise ou formação de espécies coloidais também devem ser prevenidas [133,134].

Para a determinação analítica dos elementos metálicos de interesse em tântalo, este trabalho de tese foi dividido em três etapas primárias:

1ª) Otimização dos parâmetros de análise;

- 2<sup>a</sup>) Determinação dos elementos cobalto, cobre, ferro, manganês e molibdênio na presença da matriz de tântalo;
- 3<sup>a</sup>) Determinação destes elementos metálicos de interesse, após separá-los da matriz de tântalo.

### 3.4.1 - Determinação dos parâmetros de análise em forno de grafite

A primeira etapa desta parte do trabalho consistiu em levantar, experimentalmente, os parâmetros de análise em forno de grafite, ou seja, as temperaturas de pirólise e atomização de cada elemento de interesse na presença da matriz de tântalo, em cada sistema eletrotérmico (plataforma e tubo pirolíticos e plataforma e tubo revestidos com carbeto de tântalo).

O primeiro parâmetro avaliado foi a temperatura de pirólise para cada elemento, nos quatro sistemas eletrotérmicos. Os estágios da programação usada para otimizar as temperaturas de pirólise, podem ser resumidos na tabela 3.7.

**Tabela 3.7:** Valores dos parâmetros de cada estágio da programação de temperatura do forno de grafite.

| <b>Estágios</b>                                                        | <b>Temperatura<br/>(°C)</b> | <b>Tempo de<br/>Rampa (s)</b> | <b>Tempo da<br/>Isoterma (s)</b> |
|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|----------------------------------|
| <b>Secagem</b>                                                         | 130                         | 60                            | 40                               |
| <b>Pirólise</b>                                                        | 700 a 2200 (*)              | 40                            | 20                               |
| <b>Resfriamento</b>                                                    | 20                          | 5                             | 5                                |
| <b>Atomização</b>                                                      | 2700                        | 0                             | 5                                |
| <b>Resfriamento</b>                                                    | 500                         | 5                             | 5                                |
| <b>Limpeza</b>                                                         | 2800                        | 5                             | 3                                |
| <b>Resfriamento</b>                                                    | 20                          | 5                             | 5                                |
| <b>(*) exceto para cobalto, que no tubo revestido atingiu 2500 °C.</b> |                             |                               |                                  |

Na etapa de secagem, a temperatura foi programada para 130 °C por causa do ácido fluorídrico contido na amostra, que entra em ebulição a 112 °C na concentração de 38 % m/m [135].

Outro detalhe importante desta etapa foi em relação aos tempos de rampa e de isoterma. O HF reage com vidros e quartzo [135]. Experimentalmente, observou-se que para tempos inferiores aos de 60 s (rampa) e 40 s (isoterma), o processo de secagem apresentava respingos (gotículas) sobre a parede da janela de quartzo no forno de grafite.

Caso estes parâmetros de temperatura e tempo não fossem otimizados, a etapa de secagem seria feita de maneira rápida e não uniforme (processo de evaporação), o que descaracterizava-a como uma metodologia adequada (lenta e uniforme). Isto acarretava em dois erros na análise: alteração na transmitância da janela de quartzo e possível perda do analito por arraste.

Existem alguns procedimentos para contornar o uso do ácido fluorídrico na abertura, ou para eliminar os íons fluoreto das soluções das amostras. A eliminação do íon fluoreto pode ser feita pela digestão da amostra com ácido sulfúrico e sal de amônio (oxalato ou sulfato), complexando o metal numa forma solúvel. Porém, este procedimento é lento e ocorre hidrólise do metal base [1,134].

A eliminação química do íon fluoreto pode provocar contaminação da solução resultante deste processo, uma vez que há aumento de etapas e reagentes, não sendo, portanto, aconselhável a sua utilização.

Comparado a este procedimento químico, a eliminação por evaporação pode provocar perdas dos elementos metálicos de interesse por arraste durante as etapas de aquecimento, causadas pela formação de complexos estáveis desses elementos com o íon fluoreto [125].

Assim sendo, a eliminação química e física do ácido fluorídrico poderiam contaminar as amostras em análise. Optou-se, então, pela mudança dos parâmetros



relacionados com a programação do forno, aumentando-se o tempo de rampa e da isoterma no estágio de secagem.

Para a determinação da temperatura de pirólise, utilizou-se uma solução padrão misto com todos os elementos de interesse, com concentração igual a  $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$  e uma solução de tântalo com  $2000,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ .

A metodologia adotada foi fixar o volume ( $20,0$  ou  $40,0 \mu\text{L}$ ) do padrão misto e da solução de tântalo, e variar as temperaturas, com intervalos de  $100^\circ\text{C}$ , da etapa de pré-tratamento (pirólise), mantendo-se constante a temperatura de atomização. Para cada elemento testado, foi fixada a mesma concentração do elemento metálico e do tântalo, nos diferentes sistemas eletrotérmicos, ou seja, não houve variação de volume injetado das soluções em análise.

Desta forma, foi possível levantar os perfis das curvas de pirólise e atomização para os elementos cobre, cobalto, ferro e manganês, plotando-se os valores das temperaturas com os seus respectivos valores de absorbância (unidade de área), para cada sistema eletrotérmico.

Exceto o molibdênio, que na presença de tântalo não apresentou sinal analítico nestas condições, seu perfil otimizado foi feito na presença de uma mistura ácida  $\text{HF}/\text{HNO}_3$ , utilizando-se como sistema eletrotérmico a plataforma e tubo pirólíticos.

Para a otimização da temperatura de atomização, fixou-se a melhor temperatura de pirólise de cada elemento, e variou-se a temperatura do estágio de atomização, com intervalos de  $100^\circ\text{C}$ . A mesma programação de temperatura da tabela 3.7 foi utilizada, com exceção da etapa de atomização, que variou de  $1700^\circ$  a  $2900^\circ\text{C}$ .

Através de uma análise criteriosa, foi possível avaliar os perfis analíticos e definir os parâmetros de análise, isto é, a programação de temperatura para cada elemento nos quatro sistemas eletrotérmicos testados e, também, avaliar



inicialmente a influência da matriz de tântalo sobre os elementos metálicos de interesse.

De posse dos valores das temperaturas de pirólise e atomização testou-se, também, a influência da matriz sobre os elementos de interesse, variando-se a quantidade de tântalo sobre um volume fixo do padrão misto dos elementos de interesse, nos quatro sistemas eletrotérmicos.

### **3.4.2 - Determinação de Co, Cu, Fe, Mn e Mo na presença da matriz tântalo**

Após definir todos os parâmetros da programação de temperatura para a determinação analítica em forno de grafite, foi possível avaliar a determinação dos elementos de interesse (exceto o molibdênio) na presença da matriz tântalo.

Durante a determinação dos parâmetros analíticos dos elementos de interesse, observou-se que a presença da matriz de tântalo interferiu na sensibilidade de cada elemento, em todos os sistemas eletrotérmicos testados. Ou seja, nos quatro sistemas eletrotérmicos utilizados, a área da curva de atomização de um elemento era alterada com a variação da quantidade de tântalo presente.

Estes tipos de interferências foram visíveis nos perfis das curvas, que nem mesmo o grafite revestido com carvão de tântalo conseguiu minimizar esta influência da matriz.

Quando há interferência da matriz sobre o analito, um artifício muito usado para minimizar este efeito é o uso da técnica de adições de padrão, fazendo-se com que esta interferência seja constante em todas as etapas da metodologia analítica por amostra [136].

Assim sendo, todas as determinações analíticas deste trabalho, seja para a avaliação e comprovação da validade da metodologia ou para certificação de amostras reais, utilizou-se a metodologia de adição de padrão, procurando

minimizar o possível erro proveniente da matriz de tântalo sobre a atomização dos elementos de interesse.

A metodologia adotada para a determinação dos elementos-traços Co, Cu, Fe e Mn na presença da matriz de tântalo, consistiu nos seguintes procedimentos experimentais:

- Preparação dos padrões:
  - preparou-se um padrão misto sintético a partir do tântalo da Cerac (99,99 % m/m), cuja concentração para cada elemento metálico dopado é apresentada na tabela 3.8.

**Tabela 3.8:** Concentração dos elementos no padrão sintético.

| Concentração                      | Elementos Metálicos |        |        |       | Matriz                     |
|-----------------------------------|---------------------|--------|--------|-------|----------------------------|
|                                   | Co                  | Cu     | Fe     | Mn    | Ta                         |
| Em Volume ( $\text{ng mL}^{-1}$ ) | 0,06                | 2,00   | 4,00   | 0,20  | $2000 \mu\text{g mL}^{-1}$ |
| Em Massa ( $\text{ng g}^{-1}$ Ta) | 30,0                | 1000,0 | 2000,0 | 100,0 | 0,20 % m/v                 |

- preparou-se um padrão misto com os elementos de interesse, conforme os valores de concentração da tabela 3.3 mostrado na página 56, com exceção do molibdênio.
- o branco usado foi a própria solução de tântalo, na respectiva concentração em análise.

Como não há nenhuma informação a respeito da concentração esperada dos elementos metálicos no tântalo de interesse, os valores das concentrações de cada elemento dessa tabela foram selecionados, com base a uma determinação “grosseira” de uma amostra de tântalo metálico (refinado com uma fusão). Esta determinação analítica foi feita comparando os valores de absorbância (área) de cada elemento de interesse, com a absorbância de um padrão do respectivo elemento.

- Como a presença da matriz tântalo influencia na determinação dos analitos, procurou-se trabalhar na menor concentração de tântalo, que permitisse um sinal analítico de atomização maior do que três vezes o desvio padrão do valor de *background*. Isto permitiu que o padrão sintético fosse diluído, minimizando a influência da matriz sobre os analitos e a superfície de grafite do sistema eletrotérmico.
- Fixando o volume do padrão sintético e variando o volume do padrão misto, obtiveram os pontos necessários (quatro) para a curva analítica, para cada sistema eletrotérmico.
- Procurando trabalhar sempre com uma correlação maior do que 0,999, obteve-se o valor da concentração aparente, igualando-se a equação da reta ( $Y = b + aX$ ) com o valor zero ( $Y = 0$ ). O valor de concentração ( $X$ ) era multiplicado com o fator de diluição da amostra, obtendo-se o valor da concentração real para cada elemento.

Uma análise detalhada destes resultados foi possível definir o melhor meio eletrotérmico, que permitiu o menor erro em relação à dopagem no padrão sintético.

A partir da otimização de todos os parâmetros de análise (programação de temperatura para cada elemento e um único meio eletrotérmico) definiu-se uma metodologia similar, porém, mais abrangente, a fim de avaliar e comprovar a validade do procedimento.

Esta metodologia diferenciou-se da anterior, na concentração dos elementos metálicos, cujos valores para cada elemento dopado no padrão sintético estão apresentados na tabela 3.9.

Houve um aumento da concentração dos elementos de interesse em relação ao da tabela 3.8, a fim de se verificar a influência da matriz sobre uma faixa maior de concentração dos analitos. Esta faixa de concentração abrange de 500 a 2500 ng g<sup>-1</sup> Ta para os elementos cobre e ferro, e de 50 a 500 ng g<sup>-1</sup> Ta para cobalto e manganês.

**Tabela 3.9:** Concentrações dos elementos metálicos de interesse nos padrões sintéticos utilizados para avaliar a determinação analítica por EAA-FG, na presença da matriz tântalo.

| Padrão    | Elementos Metálicos |                       |                     |                       |                     |                       |                     |                       | Matriz              |
|-----------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|
|           | Co                  |                       | Cu                  |                       | Fe                  |                       | Mn                  |                       | Ta                  |
|           | ng mL <sup>-1</sup> | ng g <sup>-1</sup> Ta | ng mL <sup>-1</sup> | ng g <sup>-1</sup> Ta | ng mL <sup>-1</sup> | ng g <sup>-1</sup> Ta | ng mL <sup>-1</sup> | ng g <sup>-1</sup> Ta | µg mL <sup>-1</sup> |
| <b>P1</b> | 1,00                | 500,0                 | 5,00                | 2500,0                | 5,00                | 2500,0                | 1,00                | 500,0                 | 2000,0              |
| <b>P2</b> | 0,50                | 250,0                 | 2,50                | 1250,0                | 2,50                | 1250,0                | 0,50                | 250,0                 | 2000,0              |
| <b>P3</b> | 0,10                | 50,0                  | 1,00                | 500,0                 | 1,00                | 500,0                 | 0,10                | 50,0                  | 2000,0              |

### 3.4.3 - Determinação de Co, Cu, Fe, Mn e Mo após separação da matriz tântalo

O tântalo é uma matriz de trabalho particularmente difícil, no que se refere à separação de impurezas metálicas ao nível de traços. As próprias características de instabilidade de suas soluções e a insolubilidade da maior parte de suas espécies contribuem para isto, pois são aspectos que restringem os meios que podem ser empregados [1,2].

Um processo de separação, idealmente, deve satisfazer as seguintes condições [132]:

- apresentar um valor elevado de coeficiente de distribuição;
- o equilíbrio deve ser rapidamente atingido;
- interface bem definida na qual não devem ocorrer reações secundárias;
- o valor do branco deve ser baixo.

Nesta etapa experimental foram realizadas duas metodologias distintas para separar o grupo de elementos de interesse da matriz de tântalo:

- extração líquido-líquido com DAM;

- cromatografia por troca iônica com a resina Dowex.

### 3.4.3.1 - Extração líquido-líquido com DAM

Neste trabalho, as curvas de extração com DAM da matriz de tântalo dos diversos elementos de interesse foram obtidas sempre em função da concentração de HF. As demais variáveis, tais como massa de tântalo, volume das fases orgânica (DAM) e aquosa, tempo de agitação e repouso foram mantidas constantes. Em relação a massa de tântalo, optou-se por trabalhar com proporções similares às já estudadas por Guilherme [24].

As etapas para otimização dos parâmetros da metodologia analítica, na extração do grupo dos elementos de interesse da matriz tântalo com DAM, foram as seguintes:

- fixando-se a massa de tântalo em 0,20 g, verificou-se qual o melhor volume da solução de DAM 0,20 mol L<sup>-1</sup>, para extrair a máxima quantidade da matriz com uma única extração. Os volumes testados foram: 5,0; 6,0; 8,0; 10,0 e 12,0 mL da solução de DAM, o que representa a relação entre os números de mols de DAM/tântalo, os valores de 0,90; 1,09; 1,45; 1,81 e 2,17, respectivamente;
- otimizado o volume da solução de DAM, o segundo parâmetro estudado foi a recuperação dos elementos metálicos na fase aquosa. O interesse principal nesta etapa, foi verificar o comportamento dos elementos de interesse em função da concentração do HF, já que a extração do tântalo da fase aquosa apresentou valor satisfatório na concentração de HF estudada (3,0 a 4,0 mol L<sup>-1</sup>). Para a otimização da quantidade de HF, utilizaram-se as mesmas concentrações dos elementos mostrados na tabela 3.8, incluindo o molibdênio (500 ng g<sup>-1</sup> Ta) e mantendo a quantidade de tântalo (0,20 % m/v). As concentrações molares em relação ao ácido fluorídrico testadas foram: 6,0; 9,0; 10,0; 11,0; 12,0; 13,0 e 14,0 mol L<sup>-1</sup>.

Otimizados os parâmetros de análise preliminares (relação entre número de mols DAM/Ta e concentração de HF), realizaram-se as extrações propriamente ditas em três padrões sintéticos diferentes, cuja metodologia adotada para separar a matriz de tântalo, permanecendo o grupo de elementos metálicos de interesse na fase aquosa, teve as seguintes etapas analíticas:

- utilizando-se um funil de separação de polipropileno com capacidade de 125,0 mL, adicionava-se 10,0 mL da solução de DAM 0,20 mol L<sup>-1</sup>, o volume da solução de tântalo que correspondia a 0,20 g do metal e concentrações dos elementos metálicos conforme os valores da tabela 3.10, ácido fluorídrico para ajustar a concentração molar desejada e água deionizada para perfazer 5,0 mL;

**Tabela 3.10:** Concentrações dos elementos metálicos de interesse nos padrões sintéticos utilizados para avaliar a determinação analítica por EAA-FG, após extração da matriz com DAM.

| Padrão    | Elementos Metálicos |                       |                     |                       |                     |                       |                     |                       | Matriz                    |
|-----------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------------|
|           | Co                  |                       | Cu                  |                       | Fe                  |                       | Mn                  |                       | Ta<br>μg mL <sup>-1</sup> |
|           | ng mL <sup>-1</sup> | ng g <sup>-1</sup> Ta | ng mL <sup>-1</sup> | ng g <sup>-1</sup> Ta | ng mL <sup>-1</sup> | ng g <sup>-1</sup> Ta | ng mL <sup>-1</sup> | ng g <sup>-1</sup> Ta |                           |
| <b>P1</b> | 20,0                | 500,0                 | 100,0               | 2500,0                | 100,0               | 2500,0                | 20,0                | 500,0                 | 40000                     |
| <b>P2</b> | 10,0                | 250,0                 | 50,0                | 1250,0                | 50,0                | 1250,0                | 10,0                | 250,0                 | 40000                     |
| <b>P3</b> | 2,0                 | 50,0                  | 20,0                | 500,0                 | 20,0                | 500,0                 | 2,0                 | 50,0                  | 40000                     |

- após um período de 2 min de agitação, a solução era colocada em um tubo de ensaio de polipropileno e o resíduo da solução heterogênea, ainda remanescente no funil, era retirado com 2,0 mL de 1,2-dicloroetano (minimizando perdas na extração);
- fechado o tubo de ensaio, permanecia de 2 a 3 min de repouso para separação das fases;

- retirava-se a fase aquosa (fase superior) com auxílio de uma ponteira de polietileno adaptada a uma micropipeta, com o cuidado para não arrastar a fase orgânica. As duas fases heterogêneas visivelmente separadas, facilitava a remoção da fase superior, na qual era transferida para um balão de polipropileno de 25,0 mL;
- após completar o volume do balão com água deionizada, efetuava-se a determinação dos elementos metálicos por EAA-FG, após realizar as diluições adequadas, e do tântalo por ICP/OES.
- como abordado inicialmente neste capítulo, o tântalo utilizado para ajustar a matriz nos padrões possui baixas concentrações de cobre e ferro, e outros elementos não detectáveis que podem estar presentes em níveis de concentrações menores. Assim sendo, preparou-se um branco utilizando a mesma metodologia da extração, com exceção da dopagem dos elementos Co, Cu, Fe e Mn.

As concentrações dos traços metálicos apresentadas na tabela 3.10 foram calculadas em função do volume da solução para a extração, ou seja, 5,0 mL de solução aquosa final.

Para a preparação desses padrões sintéticos, procurou-se trabalhar em concentrações finais próximas àsquelas usadas na determinação dos elementos metálicos na presença de tântalo, conforme a tabela 3.9. O Mo não foi incluído nesta etapa experimental, por apresentar variação no resultado da determinação analítica anterior, provocada pelo tântalo não extraído totalmente com o DAM.

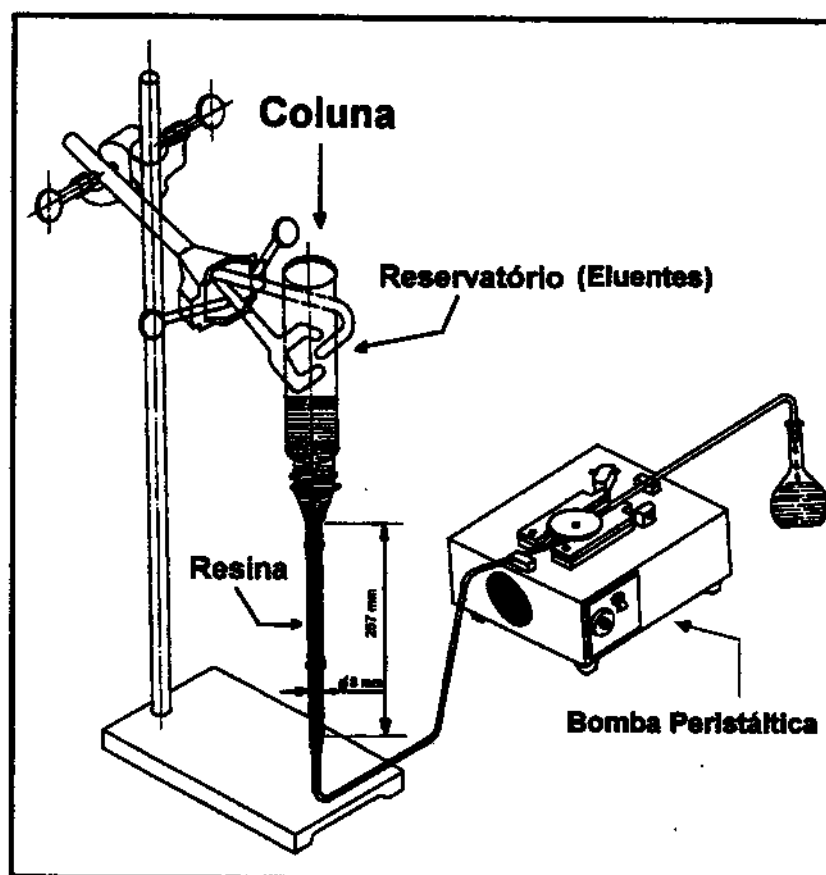
#### **3.4.3.2 - Extração por cromatografia de troca iônica**

O método cromatográfico de troca iônica de coluna com resina estacionária, fortemente básica, na forma de cloreto (Dowex 1-X8 com faixa granulométrica de 100-200 mesh) foi usado para separar os traços metálicos de interesse da matriz de tântalo.

Para a extração propriamente dita, várias colunas de polipropileno foram montadas (tipo pipeta graduada de 5,0 mL), com dimensões de 5,5 mm de diâmetro e 200 mm de comprimento, adaptando-se uma ponteira de micropipeta com raspas de Teflon para impedir a passagem da resina.

Na montagem da coluna, adaptou-se, também, um pequeno reservatório na forma de um funil, possibilitando a introdução da resina Dowex em suspensão aquosa (2,0 g de base seca), compactando-a, devidamente, para eliminar as bolhas formadas. Esse reservatório também foi usado para armazenar os eluentes durante as extrações e condicionamentos da coluna.

A figura 3.10 mostra a coluna de troca iônica de fabricação caseira, adaptada à bomba peristáltica, usada para separar a matriz tântalo dos elementos metálicos de interesse.



**Figura 3.10:** Coluna de troca iônica usada para separar a matriz tântalo do grupo dos elementos metálicos de interesse.



Após o devido empacotamento da coluna, realizaram-se as extrações propriamente ditas, cuja metodologia adotada para separar a matriz tântalo, permanecendo o grupo dos elementos metálicos de interesse no eluente percolado, teve as seguintes etapas analíticas [60,61]:

- condicionamento da coluna com 25,0 mL de solução de ácidos concentrados, cuja proporção (% v/v) foi de 30 HF : 70 HNO<sub>3</sub>; para minimizar esta acidez, percolava-se, em seguida, 50,0 mL de água deionizada;
- após o condicionamento da coluna com a solução ácida e água, percolava-se 25,0 mL de solução eluente contendo: 200,0 mg de tântalo, os elementos metálicos de interesse nas concentrações descritas na tabela 3.11, juntamente com a mistura ácida HF/HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O, cuja proporção % v/v era modificada em função do resultado obtido em relação a recuperação dos elementos. Iniciou-se com a mistura 23 HF / 48 HNO<sub>3</sub> / 29 H<sub>2</sub>O % v/v, que foi a melhor relação ácida para determinar tântalo e nióbio em ligas e minérios por extração cromatográfica [137]. Como as concentrações dos elementos metálicos foram baseadas em relação a quantidade da matriz tântalo, alguns elementos desses padrões sintéticos apresentaram concentrações diferentes as usadas na extração líquido-líquido.

**Tabela 3.11:** Concentrações dos elementos metálicos de interesse nos padrões sintéticos utilizados para avaliar a determinação analítica por EAA-FG, após extração cromatográfica.

| Padrão | Concentração dos Elementos |                     |                       |                     |                       |                     |                       |                     |                       |                     | Matriz |
|--------|----------------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|--------|
|        | Co                         |                     | Cu                    |                     | Fe                    |                     | Mn                    |                     | Mo                    |                     | Ta     |
|        | ng g <sup>-1</sup> Ta      | ng mL <sup>-1</sup> | ng g <sup>-1</sup> Ta | ng mL <sup>-1</sup> | ng g <sup>-1</sup> Ta | ng mL <sup>-1</sup> | ng g <sup>-1</sup> Ta | ng mL <sup>-1</sup> | ng g <sup>-1</sup> Ta | ng mL <sup>-1</sup> |        |
| P1     | 625,0                      | 5,0                 | 2500,0                | 20,0                | 2500,0                | 20,0                | 625,0                 | 5,0                 | 2500,0                | 20,0                | 8.000  |
| P2     | 250,0                      | 2,0                 | 1250,0                | 10,0                | 1250,0                | 10,0                | 250,0                 | 2,0                 | 1250,0                | 10,0                | 8.000  |
| P3     | 125,0                      | 1,0                 | 625,0                 | 5,0                 | 625,0                 | 5,0                 | 125,0                 | 1,0                 | 625,0                 | 5,0                 | 8.000  |

- o eluente percolado na vazão de 1,0 mL/min (controlado por uma bomba peristáltica) era recolhido diretamente em balão de polietileno de 50,0 mL;
- de posse da fração eluída de interesse, a determinação dos elementos foi idêntica à realizada na extração líquido-líquido;
- após a eluição dos elementos metálicos, a retirada do tântalo retido na coluna foi feita com os mesmos eluentes usados no condicionamento, adequando-a para uma posterior extração.

A extração do grupo de elementos de interesse por cromatografia de troca iônica, utilizando-se a resina Dowex, foi realizada sempre em função da concentração da mistura ácida entre HF e HNO<sub>3</sub>. As demais variáveis, tais como a massa de tântalo, temperatura da resina e vazão do eluente foram mantidas constantes.

#### **3.4.4 - Determinação dos elementos de interesse em amostras reais**

Para avaliar as amostras reais, utilizaram-se três amostras de tântalo: tântalo metálico refinado por feixe eletrônico (uma fusão), produzido no DEMAR/FAENQUIL, e tântalo metálico e o seu respectivo óxido (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) comercializado pela Cerac Corporation.

Na avaliação dessas três amostras de tântalo, em relação aos elementos de interesse, utilizaram-se os parâmetros otimizados para a determinação analítica na presença da matriz e, também, após eliminação da matriz tântalo com a extração líquido-líquido e cromatográfica, a fim de comparar e avaliar os resultados, como é o objetivo deste trabalho.

## **CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Os resultados obtidos neste trabalho serão expostos e discutidos na mesma sequência do capítulo anterior.

### **4.1 - REVESTIMENTO DE TUBO E PLATAFORMA DE GRAFITE**

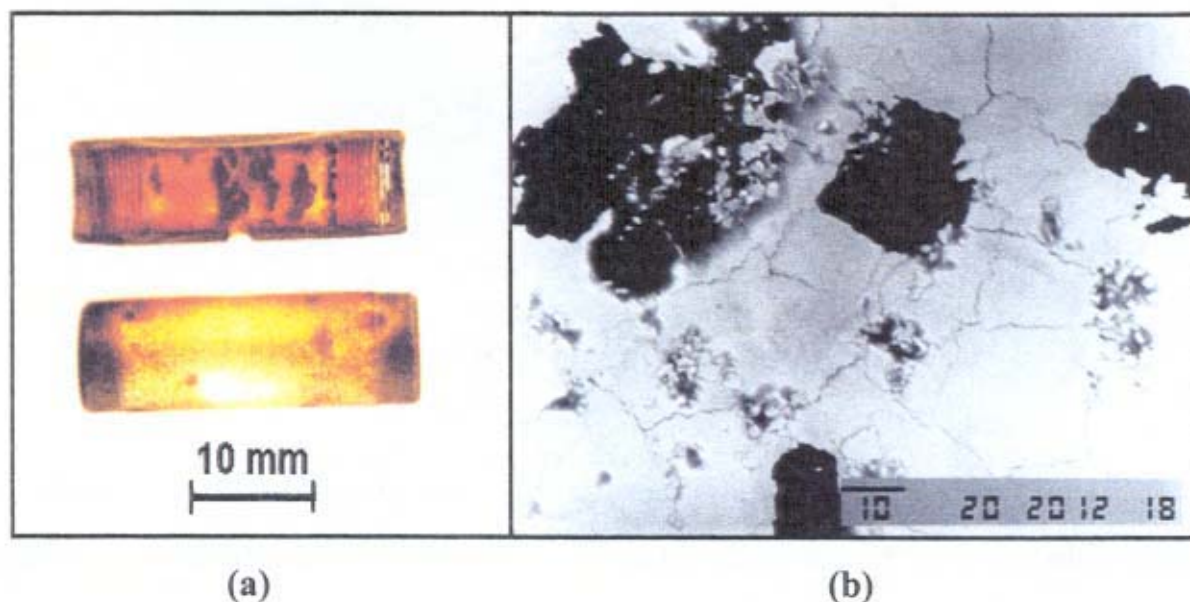
O primeiro tratamento da superfície do tubo de grafite, do tipo imersão em solução de tântalo em meio de ácido oxálico, forneceu como resultado um tubo com uma camada superficial de coloração amarelo-ouro, característica do carbeto de tântalo [13]. Mas, pode-se observar que a camada não foi homogênea, apresentando falhas em toda a extensão da superfície do tubo, como é mostrado na figura 4.1.a.

Também, observa-se na micrografia da figura 4.1.b a evidência das falhas da camada de carbeto de tântalo, caracterizando pouca aderência sobre a superfície do grafite, e presença de trincas, provavelmente, devido a tensões térmicas, qualificando este revestimento como inadequado para fins analíticos específicos.

A partir deste resultado experimental, foi possível testar variáveis do procedimento (otimização), envolvendo a preparação do tubo e a etapa de tratamento térmico, já que o procedimento de Zatka [110] não possibilitou uma boa performance das propriedades do carbeto de tântalo. Mesmo assim, a execução desta metodologia foi fundamental para nos dar condições iniciais para avaliar e otimizar as metodologias posteriormente testadas.

Como a permeabilidade do grafite é muito baixa, apesar de poroso, a aderência do carbeto de tântalo à superfície do tubo, poderia estar relacionada com a espessura da camada formada durante a imersão. Isto nos levou a estudar o

comportamento da formação do carbeto, variando os tempos de imersão e a temperatura da solução.



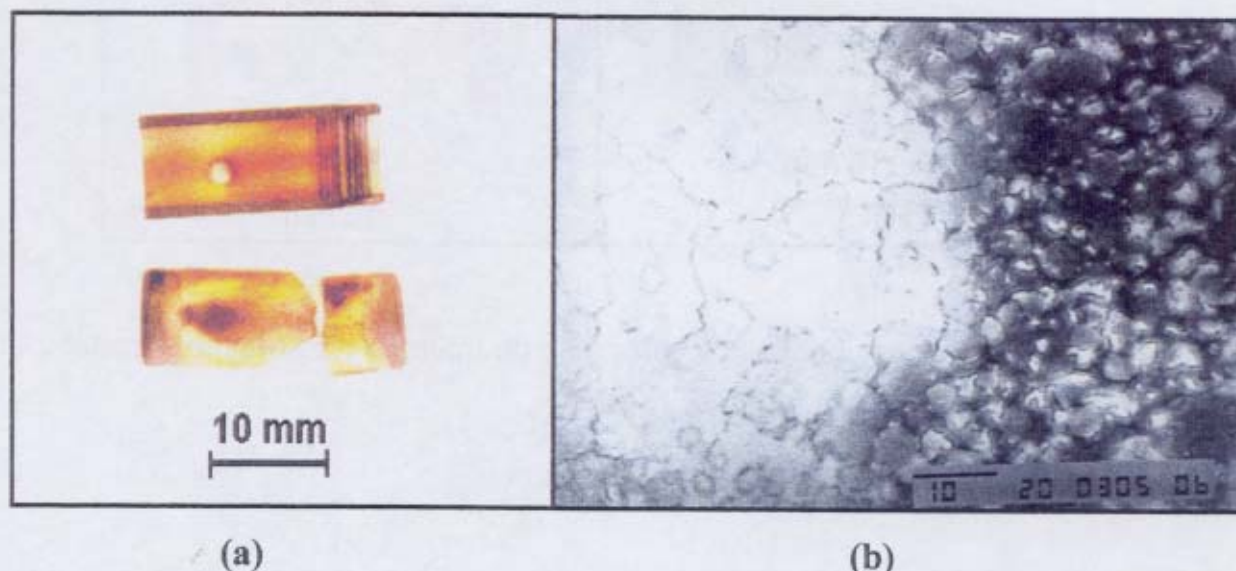
**Figura 4.1:** (a) Tubo revestido obtido através do método de Zatka [110].  
(b) Microestrutura do carbeto de tântalo obtido (magnitude 1000x).

Para estudar o parâmetro tempo de imersão, testou-se, com variação de 4 em 4 horas, o tempo do tubo imerso na solução de tântalo à temperatura ambiente. Este parâmetro foi analisado *à priori*, visualmente, em função do aspecto dos tubos após o tratamento térmico.

As análises visual e microscópica, obtidas através de microscopia eletrônica de varredura (M.E.V.), mostraram que o tempo de imersão é um parâmetro fundamental para melhorar a homogeneidade da camada de carbeto sobre a superfície de grafite, diminuindo, consideravelmente, as falhas em toda a superfície do tubo e da plataforma. O tempo ótimo, usando uma solução a 6% m/v de tântalo à temperatura ambiente, ficou acima de 16 horas, sendo que para estas condições de processo foi avaliado até 24 horas.

Macroscopicamente, a superfície da camada do carbeto de tântalo sobre a superfície do tubo de grafite apresentou homogeneidade e aderência, como pode ser

observado na figura 4.2.a. Na micrografia da figura 4.2.b é mostrada a aderência, porém, podem ser observadas trincas na camada superficial, o que sugere a necessidade de uma otimização na metodologia testada.



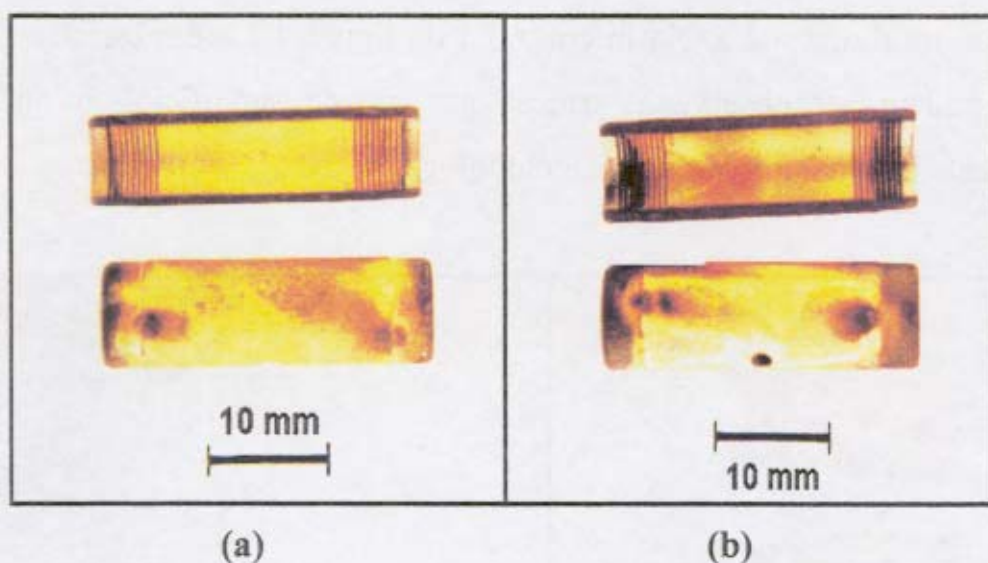
**Figura 4.2:** (a) Tubo obtido pelo processo de imersão a 25 °C durante 24 h.  
(b) Microestrutura do carbeto de tântalo obtido (magnitude 1500x).

Outro parâmetro importante estudado foi a temperatura da solução de imersão, já que apenas o tempo médio de imersão de 24 horas, na solução à temperatura ambiente (25 °C), não foi suficiente para um bom desempenho na estrutura da camada de carbeto formada.

Nestes ensaios experimentais foi testado o desempenho em relação a formação de carbeto de tântalo em três diferentes temperaturas: 25, 50 e 100 °C.

Na análise macroscópica observou-se que, em todas as temperaturas testadas, houve a formação de carbeto de tântalo de forma homogênea em toda a superfície dos tubos, como mostram as figuras 4.2.a, 4.3.a e 4.3.b, onde podem ser comparadas as imagens dos três tubos cortados longitudinalmente, em cada uma das temperaturas estudadas.



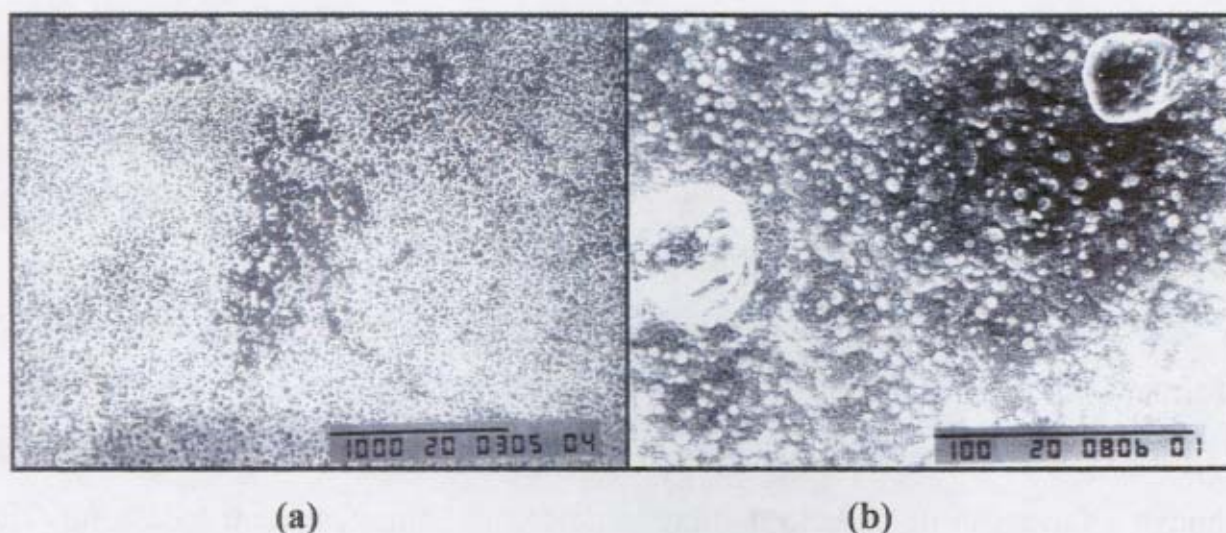


**Figura 4.3:** Tubos obtidos pelo processo de imersão em solução durante 24 h.:

(a) na temperatura de 50 °C.

(b) na temperatura de 100 °C.

As figuras 4.4.a e 4.4.b mostram as micrografias da parte interna dos tubos a 50 e 100 °C, respectivamente.



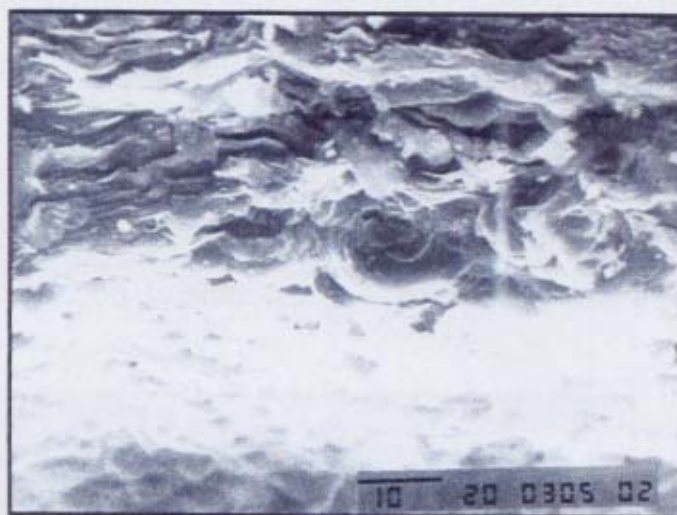
**Figura 4.4:** Micrografias do carbeto de tântalo formado pela imersão em solução de tântalo:

(a) na temperatura de 50 °C durante 24 h (magnitude 35x).

(b) na temperatura de 100 °C durante 24 h (magnitude 1500x).

Pode-se observar que na temperatura de 50 °C não houve homogeneidade em toda a extensão superficial do tubo, ocorrendo falhas, e que a 100 °C formou-se uma camada homogênea. Observa-se, também, em ambas as temperaturas, a formação da camada de carbeto com uma morfologia nodular, apresentando boa interação química entre as camadas do carbeto de tântalo e do grafite.

Na micrografia da figura 4.5, pode ser observada a seção transversal característica da camada de carbeto de tântalo (região clara) para a temperatura de 50 °C, a qual possui  $\approx 30 \mu\text{m}$ .

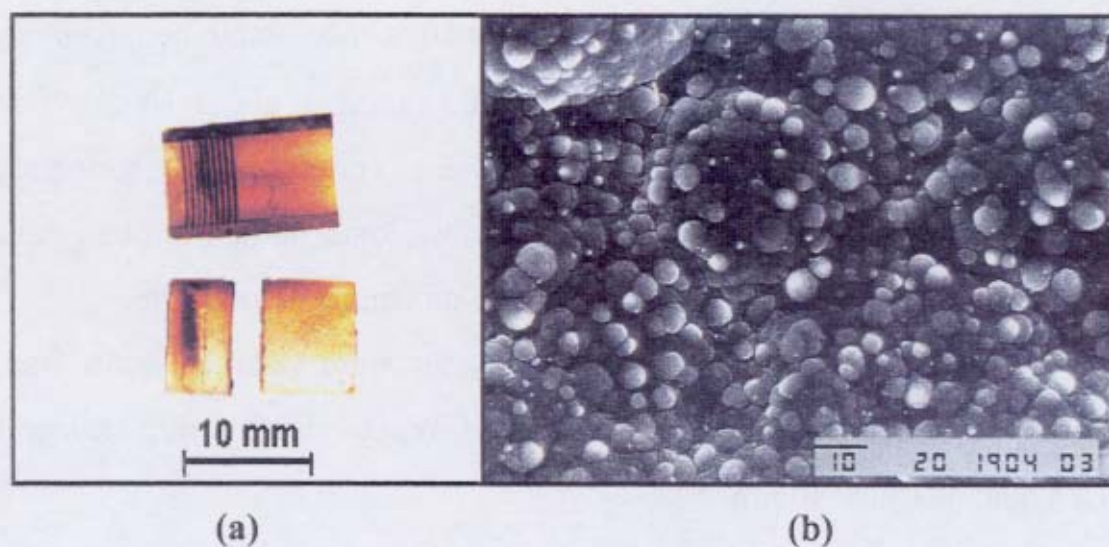


**Figura 4.5:** Micrografia característica da camada de carbeto de tântalo formada por imersão a 50 °C (magnitude 1500x).

O depósito obtido através da segunda metodologia testada, eletrólise em meio de fluoretos fundidos, pode ser considerado de boa qualidade, visto ser liso, aderente, homogêneo, sem porosidades e sem microtrincas.

A figura 4.6 mostra o tubo cortado longitudinalmente, cujas características macroscópicas foram homogêneas, interna e externamente (4.6.a), e mostra, também, a micrografia da superfície do revestimento (4.6.b), onde pode ser observada uma morfologia de grão nodular.

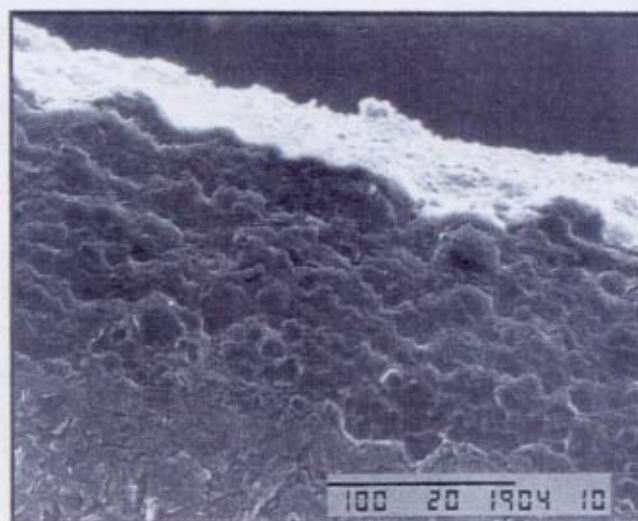




**Figura 4.6:** (a) Tubo revestido pelo processo de eletrólise.

(b) Microestrutura do carbeto de tântalo obtido (magnitude 1000x).

Na figura 4.7 é mostrado a seção transversal do tubo de grafite eletrorevestido, que revela uma interface (tântalo/grafite) bem definida, com boa aderência entre o depósito e o substrato, e ausência de porosidades e incrustações.



**Figura 4.7:** Microestrutura da seção transversal da camada de carbeto de tântalo (magnitude 350x).

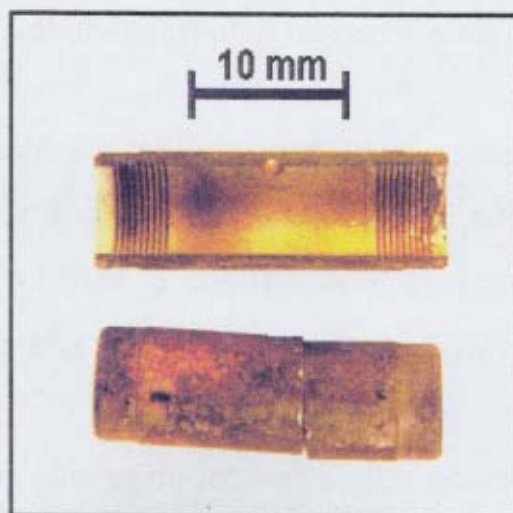
A espessura medida do revestimento de tântalo foi de aproximadamente 26  $\mu\text{m}$ , o que confirma a eficiência de corrente catódica dos experimentos de eletrólise.



As condições ideais de operação para o eletrorevestimento dos tubos de grafite foram: densidade de corrente de  $20 \text{ mA/cm}^2$ , temperatura de  $750^\circ\text{C}$  e tempo de duração da eletrólise de 2 horas.

A dificuldade observada nesta técnica foi a remoção do tubo de grafite do suporte do cátodo, após a eletrólise. O sal retido no cátodo, após resfriamento, forma uma camada muito densa e compacta sobre o tubo. A remoção desta camada, sem comprometimento do tubo, só foi possível, mediante lavagem em sistema de ultra-som de todo o conjunto, suporte e tubo, em meio de água deionizada quente ( $80^\circ\text{C}$ ). Após remoção do sal incrustado, o tubo foi lavado em dispositivo de ultra-som, em meio de acetona, seco em estufa durante 1 hora e, em seguida, pesado.

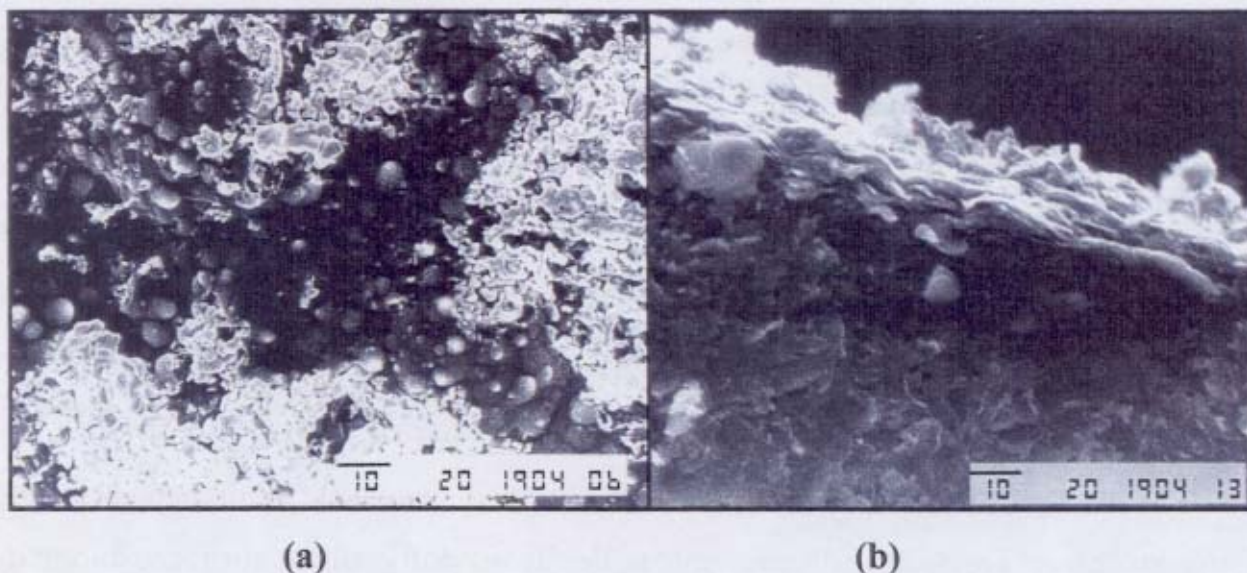
O terceiro tratamento de superfície do tubo de grafite realizado, utilizando suspensões de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  em solução aquosa de álcool polivinílico, forneceu tubos que apresentaram, macroscopicamente, recobrimento de toda a superfície e boa aderência, como pode ser observado na figura 4.8.



**Figura 4.8:** Tubo obtido pelo processo de imersão em suspensões de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ .

A figura 4.9 apresenta as micrografias das amostras imersas na suspensão de 15% m/v de concentração, à temperatura ambiente. Podemos observar a morfologia nodular na camada inferior e uma morfologia irregular na camada superior (figura

4.9.a). A espessura da camada formada foi de aproximadamente 23  $\mu\text{m}$ , (região clara da figura 4.9.b).



**Figura 4.9:** Micrografias da camada de carbeto de tântalo obtido por imersão em suspensão a 15% m/v de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ :

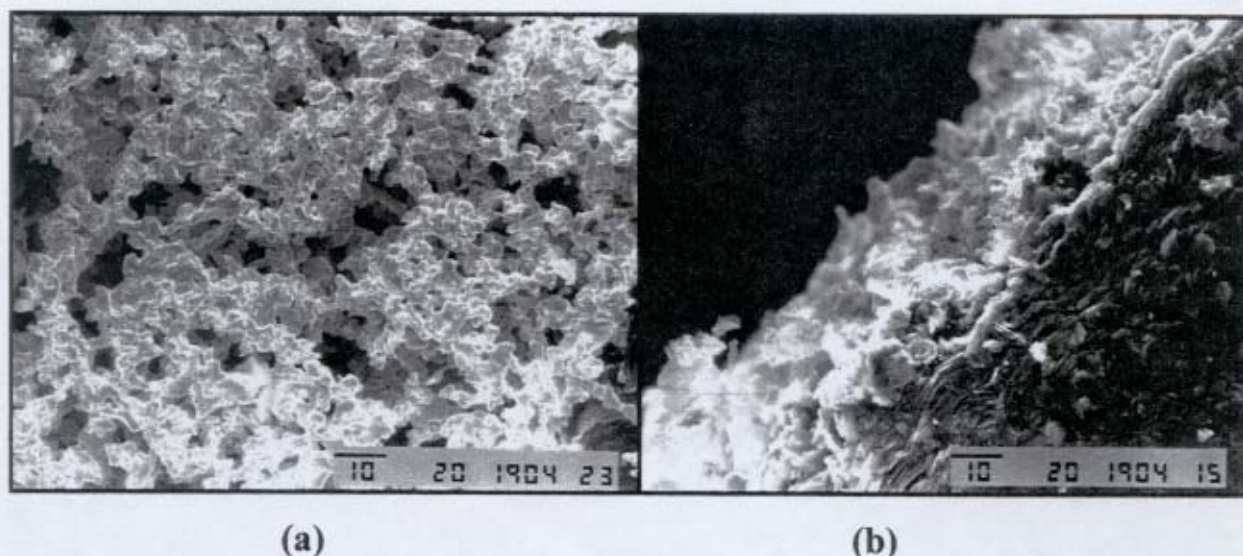
(a) superfície interna do tubo (magnitude 1000x).

(b) seção transversal do tubo (magnitude 1000x).

A figura 4.10 apresenta as micrografias das amostras imersas na suspensão de 50% m/v de concentração, à temperatura ambiente. Podem observar a morfologia irregular e não compacta (figura 4.10.a), e não foi possível observar grãos nodulares. A espessura média da camada formada está em torno de 35  $\mu\text{m}$  (figura 4.10.b).

Uma característica não satisfatória foi observada nestes parâmetros, quanto à formação de porosidade. Uma das características do revestimento é a formação da camada compacta e sem poros, a fim de minimizar reações do analito com o grafite, durante os estágios de aquecimento do forno. Com a presença de poros, o desempenho analítico do tubo revestido poderá ser prejudicado, em função da reação da amostra com o grafite.





**Figura 4.10:** Micrografias da camada de carbeto de tântalo obtida por imersão em suspensão a 50% m/v de  $Ta_2O_5$  :

(a) superfície interna do tubo (magnitude 1000x).

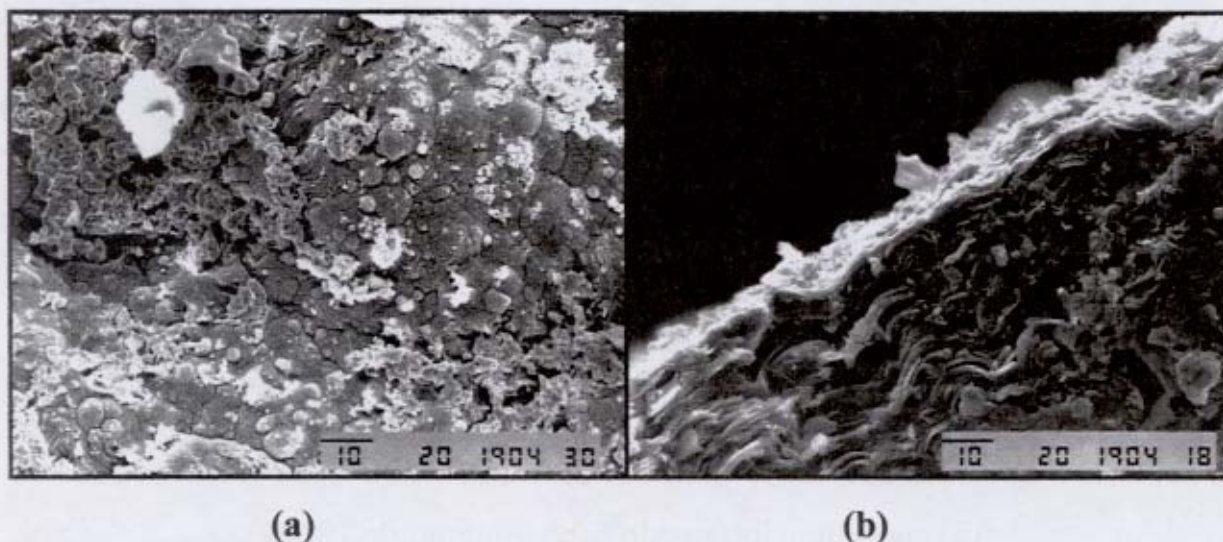
(b) seção transversal do tubo (magnitude 1000x).

As micrografias das amostras preparadas aquecendo-se o tubo com ar quente, antes da imersão em suspensões de 15% em volume de solução, são apresentadas na figura 4.11, onde podem observar que a camada de carbeto de tântalo formada é compacta, apresentando grandes aglomerados de grãos nodulares (figura 4.11.a), e a espessura média da camada do carbeto de tântalo está em torno de 8  $\mu m$  (figura 4.11.b).

Este procedimento apresentou melhores resultados em relação aos outros procedimentos sem aquecimento prévio do tubo, o que comprova que a temperatura ajuda a permeabilizar o grafite da superfície do tubo e da plataforma, formando uma camada de carbeto de tântalo com melhores características físicas: lisa, densa e homogênea.

As amostras preparadas com suspensão de pó de tântalo apresentaram microestrutura nodular (figura 4.12.a), e na seção transversal observa-se porosidade e uma camada média de  $\cong 30 \mu m$  (figura 4.12.b), sendo que estes resultados não são

satisfatórios em relação aos outros descritos, apesar de ter formado uma superfície homogênea.

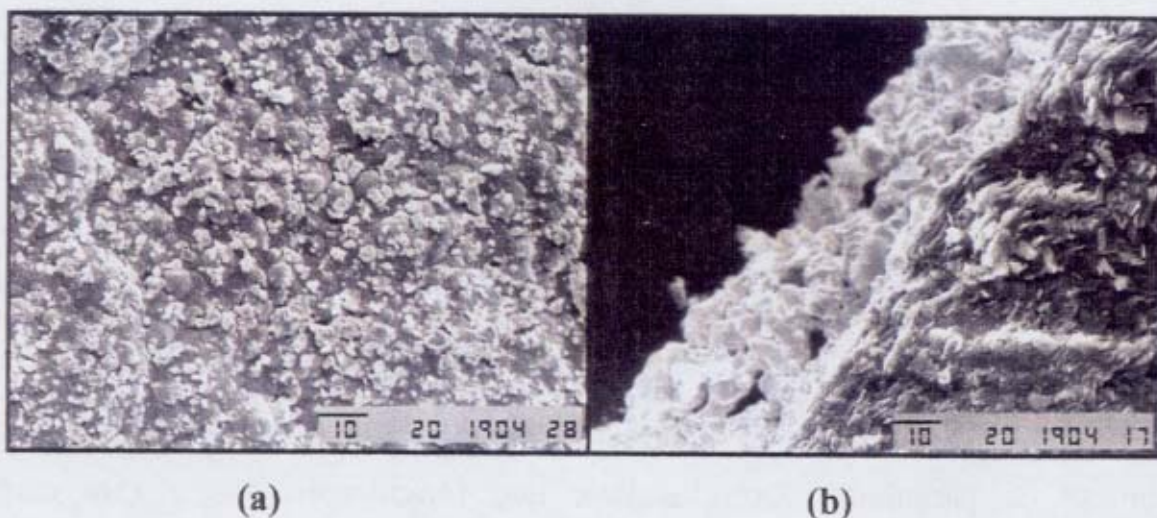


**Figura 4.11:** Micrografias da camada de carbeto de tântalo obtida por imersão em suspensão de  $Ta_2O_5$ , com aquecimento prévio do tubo:  
(a) superfície interna do tubo (magnitude 1000x).  
(b) seção transversal do tubo (magnitude 1000x).

A etapa envolvendo o tratamento térmico dos tubos para a formação de carbeto de tântalo foi, também, fundamental para o êxito da metodologia. Observou-se que o conjunto dos parâmetros, atmosfera, temperatura e tempo foram de extrema importância no tratamento térmico, para que se obtivesse uma perfeita homogeneidade morfológica da camada de carbeto de tântalo sobre a superfície do tubo de grafite.

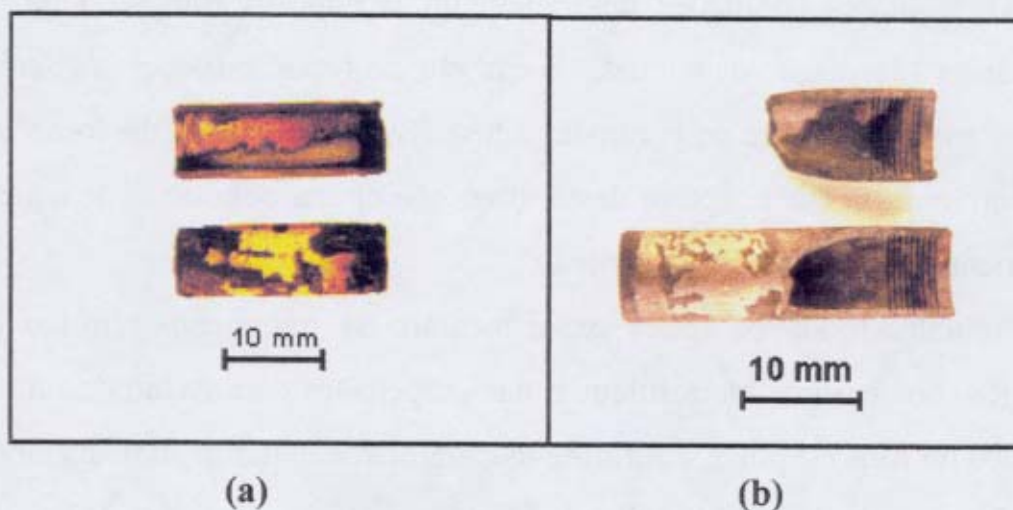
Para a otimização destas variáveis foi preciso um estudo específico, com controles rigorosos das condições experimentais de cada forno utilizado. A importância deste controle pode ser vista nos tubos da figura 4.13, que mostra a formação de camadas de carbeto de tântalo inadequadas, após os tratamentos térmicos.





**Figura 4.12:** Micrografias da camada de carbeto de tântalo obtida por imersão em suspensão com pó de tântalo metálico:

- (a) superfície interna do tubo (magnitude 1000x).
- (b) seção transversal do tubo (magnitude 1000x).



**Figura 4.13:** Tubos obtidos por tratamento térmico no forno Astro a 2000 °C: (a) atmosfera de 0,01 MPa de argônio.  
(b) atmosfera de 0,1 MPa de argônio.

O tratamento térmico do tubo da figura 4.13.a foi realizado no forno Astro, utilizando-se atmosfera de 0,01 MPa de argônio e temperatura de 2000 °C. Como

pode ser observado, o tubo sofreu alta oxidação em toda sua extensão, tornando-se frágil e quebradiço, e a camada apresentou falhas e falta de aderência.

O tubo, cujo tratamento térmico também foi realizado no forno Astro em atmosfera de 0,1 MPa de argônio e 2000 °C (figura 4.13.b), mostra uma oxidação da camada de carbeto de tântalo, pouca aderência, e sem a coloração amarelo ouro, devido à pressão inadequada durante o tratamento térmico realizado neste forno.

Limitado ao parâmetro pressão, no forno Astro não foi possível avaliar e otimizar os parâmetros experimentais que foram aplicados a esta etapa de tratamento térmico, para a formação do carbeto de tântalo.

Mas de acordo com estes resultados, observou-se que para se obter um bom desempenho durante o tratamento térmico, há necessidade de se trabalhar com atmosfera inerte, alto vácuo e alta temperatura, com controle em seu aquecimento e resfriamento.

As melhores condições de tratamento térmico, a fim de obter resultados satisfatórios à formação da camada de carbeto, só foram possíveis de serem obtidas no forno tripolar. Dentre os parâmetros testados, o alto vácuo do forno tripolar foi significativo nesta etapa, apesar deste forno não operar com taxas de aquecimento e resfriamento rigorosamente controlados.

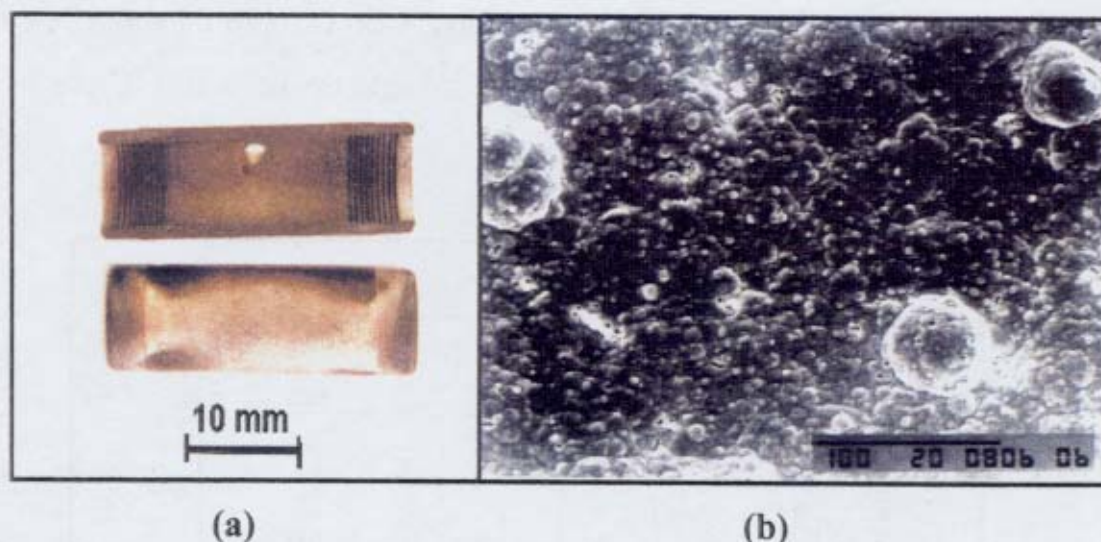
Portanto, todos os testes experimentais de tratamento térmico dos tubos revestidos, nos ensaios eletrolíticos e nas suspensões com óxido de tântalo, foram realizados no forno tripolar, conforme os parâmetros experimentais da tabela 3.5.

Neste trabalho foi realizado também, para fins comparativos, testes experimentais para formação de carbeto com o metal refratário nióbio.

O projeto inicial desse trabalho de tese era estudar o desempenho analítico dos elementos metálicos de interesse, também com tubo e plataforma de grafite com superfície revestida com carbeto de nióbio (NbC). Mas por limitação de tempo, somente o revestimento da superfície do tubo de grafite com carbeto de nióbio foi realizado.

Para os testes com revestimento com NbC utilizou-se apenas a metodologia por imersão em solução deste metal a 6% m/v, durante 24 horas a 100 °C. O tratamento térmico foi realizado em forno de grafite, cuja programação foi a mesma usada para o tântalo (tabela 3.4).

As características físicas visuais do carbetto de nióbio, observadas após o tratamento térmico, foram de uma camada lisa, homogênea e com coloração prateada, como é ilustrado na figura 4.14a. Do ponto de vista microscópico, a micrografia da figura 4.14b mostra as mesmas características observadas para o carbetto de tântalo, ou seja, superfície homogênea e aderente em toda a extensão do tubo e morfologia nodular. Pode-se observar, também, microporos na superfície de carbetto de nióbio.

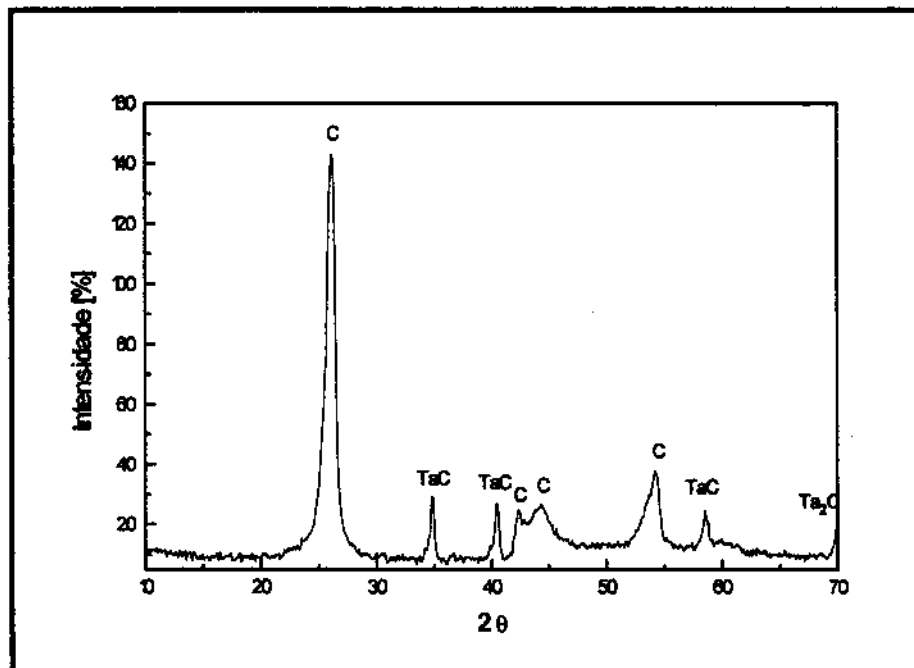


**Figura 4.14:** Tubos obtidos por imersão em solução a 6% m/v de nióbio:

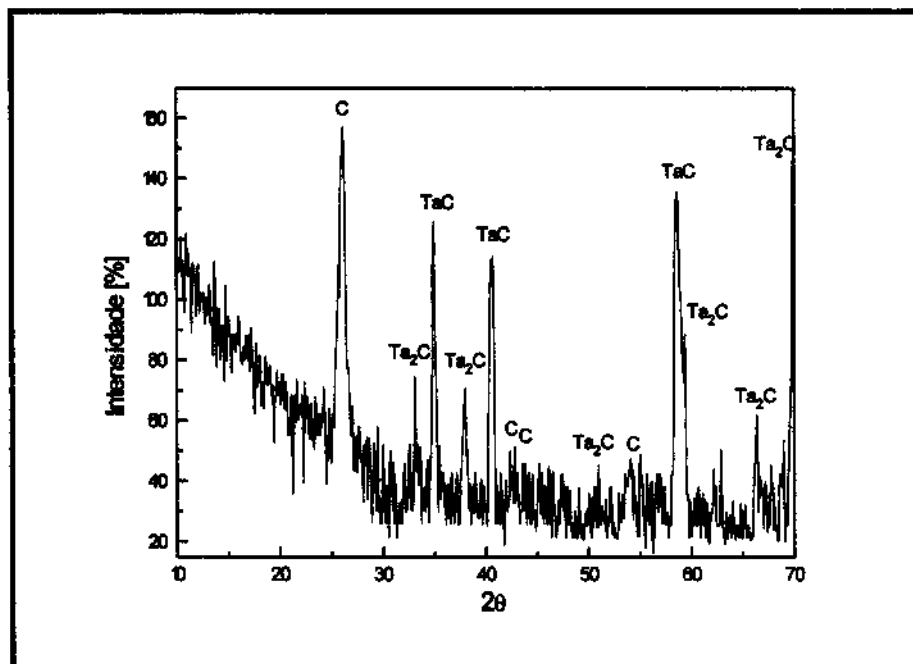
(a) visão geral do tubo cortado longitudinalmente.

(b) micrografia da camada de carbetto de nióbio (magnitude 750x).

As figuras 4.15, 4.16 e 4.17 mostram as análises de difratometria de raios X características dos três métodos estudados, onde podem confirmar a formação de carbetto de tântalo em todos os processos, pela presença das fases de composição TaC e Ta<sub>2</sub>C.

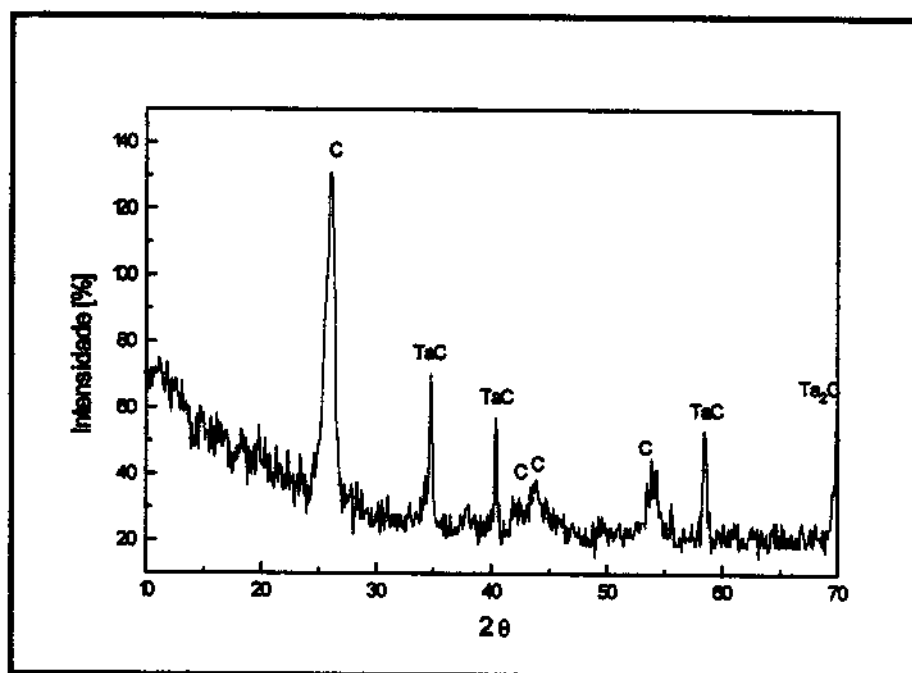


**Figura 4.15:** Análise de difração de raios X do carbeto da superfície do tubo formado pela imersão em solução de Ta, a 100 °C por 24 horas.



**Figura 4.16:** Análise de difração de raios X do carbeto da superfície do tubo formado por eletrólise em sais fundidos.





**Figura 4.17:** Análise de difração de raios X do carbetto da superfície do tubo formado pela imersão em suspensão de  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  a 15% m/v.

Dentre os processos estudados, a camada obtida por eletrólise apresentou picos de fases de carbetto de tântalo com maior intensidade relativa. Pode-se atribuir isto a uma diferença gradativa no tamanho médio dos grãos de carbetto de tântalo, que podem ser observados comparando as microestruturas das figuras 4.4.b, 4.6.b e 4.9.a.

Verificam-se que os tamanhos médios dos grãos estão em torno de 3  $\mu\text{m}$ , 8  $\mu\text{m}$  e 5  $\mu\text{m}$  para os processos de imersão em solução, eletrorevestimento e imersão em suspensão, respectivamente. Isto pode levar a diferentes graus de cristalinidade com fases com composições diferentes, mas que não devem ser prejudiciais no desempenho analítica dos tubos.

Comparando-se as três metodologias, pode-se afirmar que, inicialmente, os testes utilizando o processo de imersão em suspensão de óxido de tântalo na presença de ácido oxálico, mostraram deficiência quanto à formação da camada de carbetto, promovendo falhas e trincas nessa superfície.

Estes resultados levou a otimizar os parâmetros do processo utilizado por Zátka [110], já que sua metodologia de preparação do tubo e de tratamento térmico não possibilitou um bom desempenho das propriedades do carbeto de tântalo no sistema eletrotérmico.

Uma das propriedades intrínsecas do grafite quanto à sua morfologia, a baixa permeabilidade, fez com que estudasse variáveis como tempo de imersão e temperatura da solução de imersão. Os melhores resultados dessas variáveis foram de 100 °C para a temperatura de imersão da solução, e um tempo de 16 até 24 horas de imersão do tubo.

Esses valores comprovaram que quanto maior a temperatura e tempo de imersão, mais fácil a penetração da solução de tântalo no grafite, sem que houvesse comprometimento do grafite do sistema eletrotérmico. Nessas condições foi possível obter tubos e plataformas revestidos com uma camada de carbeto de tântalo, homogênea em toda a sua extensão, com superfície lisa, boa aderência sobre o grafite, morfologia nodular e espessura característica com cerca de 30µm.

Outro aspecto observado foi em relação ao difratograma do carbeto de tântalo do processo de imersão em solução, apresentando fases mais definidas (menos ruídos), porém, menos intensas (menor quantidade do carbeto formado).

Estas características são funções do próprio processo utilizado, fazendo com que o uso de solução de tântalo (uma espécie solúvel presente, em grande quantidade) e a dificuldade de penetração (molhamento) da solução sobre a camada de grafite (menor espessura formada), contribuam para estas propriedades do carbeto formado.

A metodologia empregando a eletrólise consistiu de processos mais elaborados, utilizando instalações e equipamentos mais específicos. O controle das variáveis do processo, tais como, temperatura (750 °C) e atmosfera inerte (argônio) na célula de eletrólise, densidade de corrente (20 mA/cm<sup>2</sup>) e tempo (2 horas), foram importantes para a formação da camada de carbeto de tântalo.

O depósito obtido pode ser considerado adequado analiticamente, por ser liso, aderente, homogêneo, sem porosidade e sem microtrincas. A espessura da camada é uma característica significativa desta metodologia, porque permite controlá-la em função da densidade de corrente e do tempo de eletrólise. A espessura característica medida deste revestimento foi de aproximadamente 26  $\mu\text{m}$ , confirmando a eficiência do processo eletrolítico, cuja medida da espessura estimada teoricamente foi de 32  $\mu\text{m}$ .

Na terceira metodologia, imersão em suspensão de óxido e de pó de tântalo, observou-se a formação de sub-camadas de carbeto de tântalo, que ocasionaram o aparecimento de porosidade. Com o aumento da concentração de tântalo na suspensão, a morfologia da camada formada tornou-se mais irregular, o que provocou o aumento da porosidade.

Estas características físicas da camada de carbeto impossibilitam seu uso analítico, apesar da boa aderência sobre a superfície de grafite e da morfologia nodular nas camadas inferiores de carbeto.

Uma mudança da temperatura no procedimento de preparação do tubo nesta metodologia, permitiu obter melhores resultados em relação aos procedimentos sem aquecimento prévio do tubo. O aquecimento do tubo de grafite com ar quente, antes de imergi-lo na suspensão do óxido metálico, possibilitou a formação de uma camada homogênea, lisa e compacta, onde não se detectou a formação de poros. Isto comprova, ainda mais, que o aumento da temperatura permeabiliza a superfície de grafite.

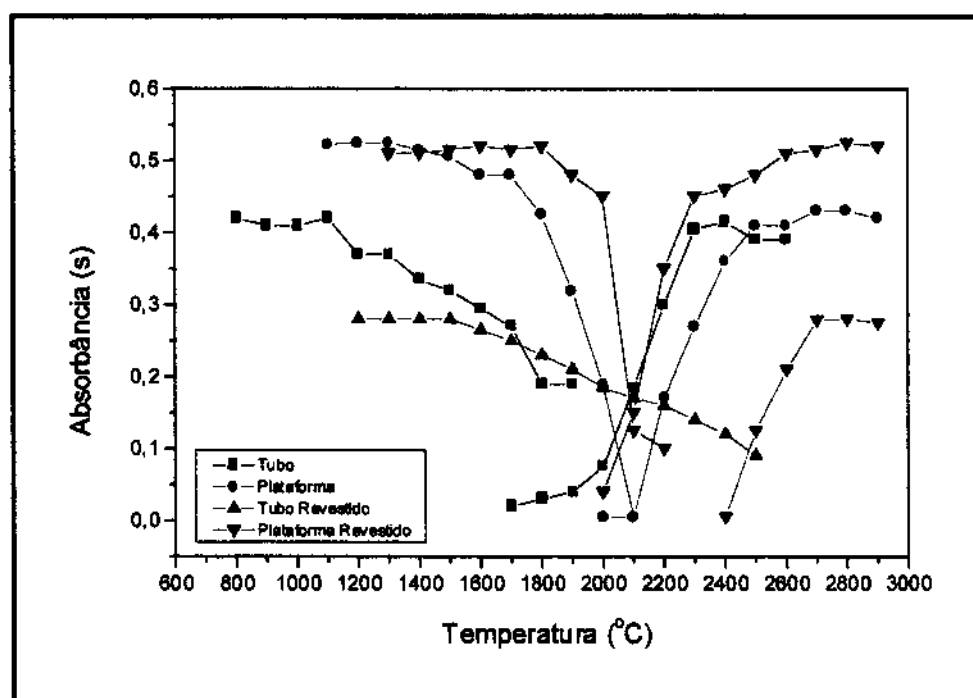
A metodologia de tratamento térmico foi, também, importante para a formação do carbeto de tântalo, e variáveis como atmosfera e ciclo de aquecimento foram decisivas para garantir o bom desempenho da camada de carbeto metálico. Somente as condições otimizadas em relação a atmosfera inerte, alto vácuo e temperatura, ciclo de aquecimento e resfriamento, possibilitaram-se a formação de uma perfeita camada, nos três tipos de processos testados.

Em relação às características das propriedades físico-químicas do tubo usado, pirolítico ou não, não houve diferença quanto à formação da camada de carbeto de tântalo.

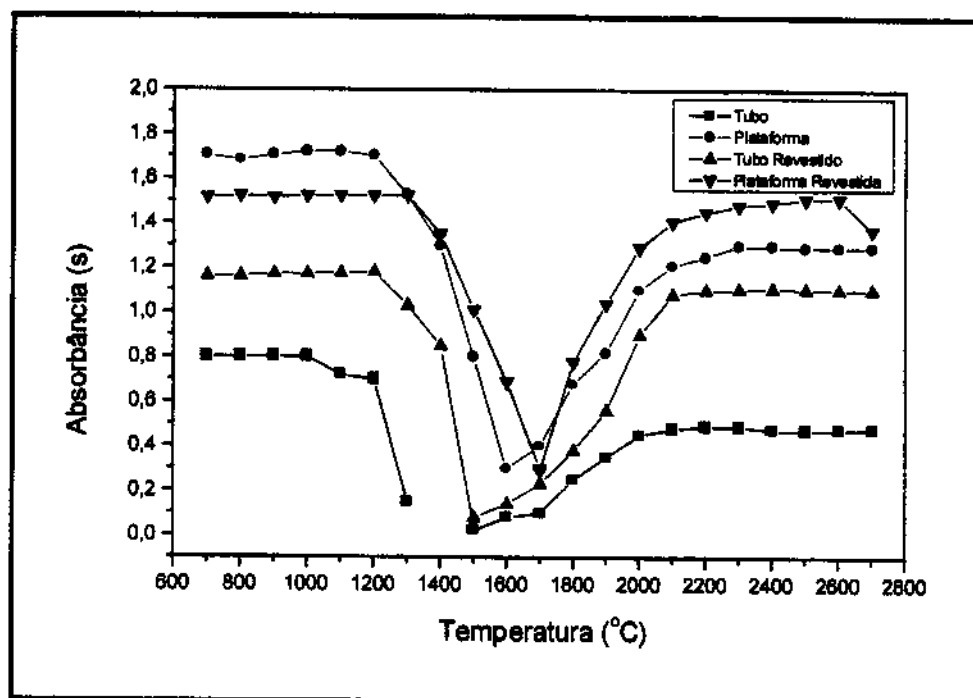
Por apresentar bons resultados nas propriedades físicas e metodologias simples para a formação da camada de carbeto de tântalo na superfície do grafite, a metodologia por imersão em solução foi adotada para revestir, previamente, os tubos e plataformas, e testar o desempenho dos elementos metálicos de interesse na presença da matriz tântalo.

## 4.2 - OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ANÁLISE POR EAA-FG

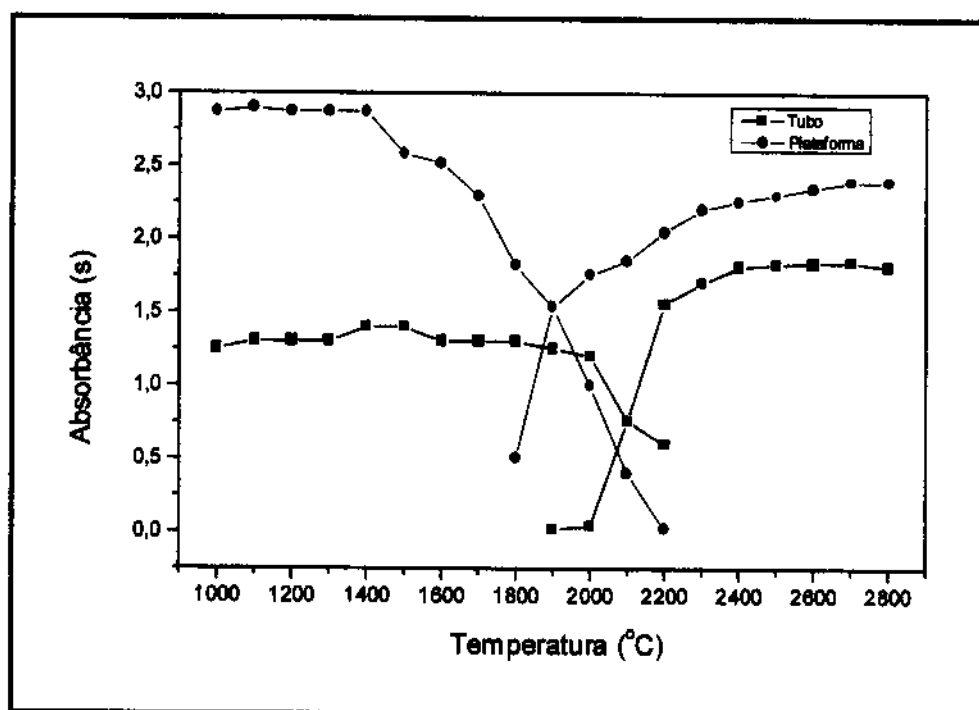
As temperaturas otimizadas de pirólise e atomização de cada elemento, nos diversos sistemas eletrotérmicos testados, foram estimadas em função dos perfis das curvas obtidas experimentalmente, mostrados na sequência das figuras 4.18 a 4.22.



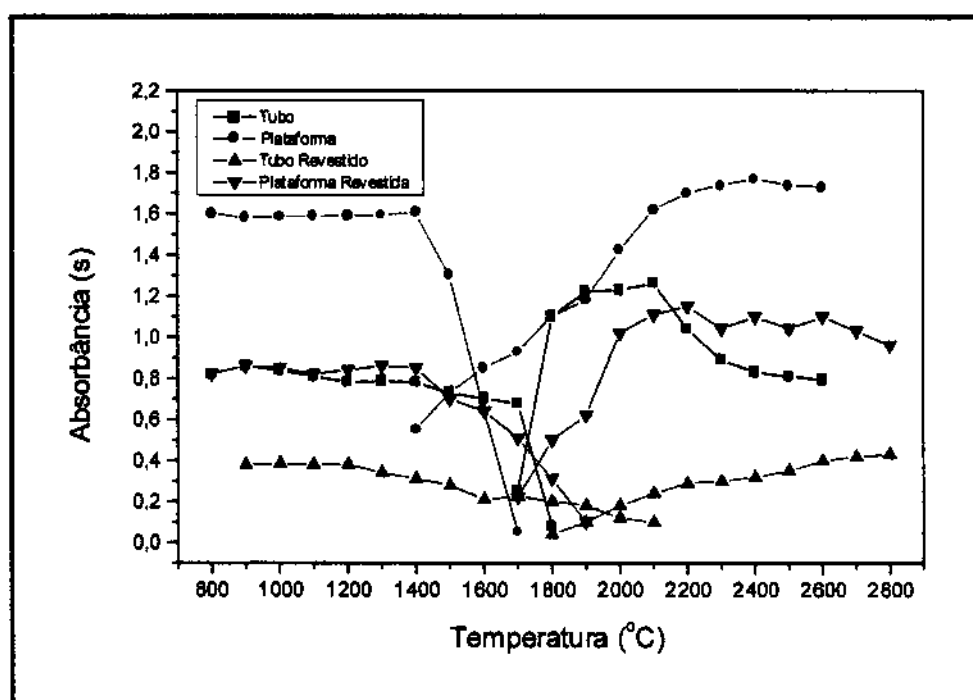
**Figura 4.18:** Perfis das curvas de Pirólise e Atomização do cobalto (400 pg) na presença de tântalo (100 µg)



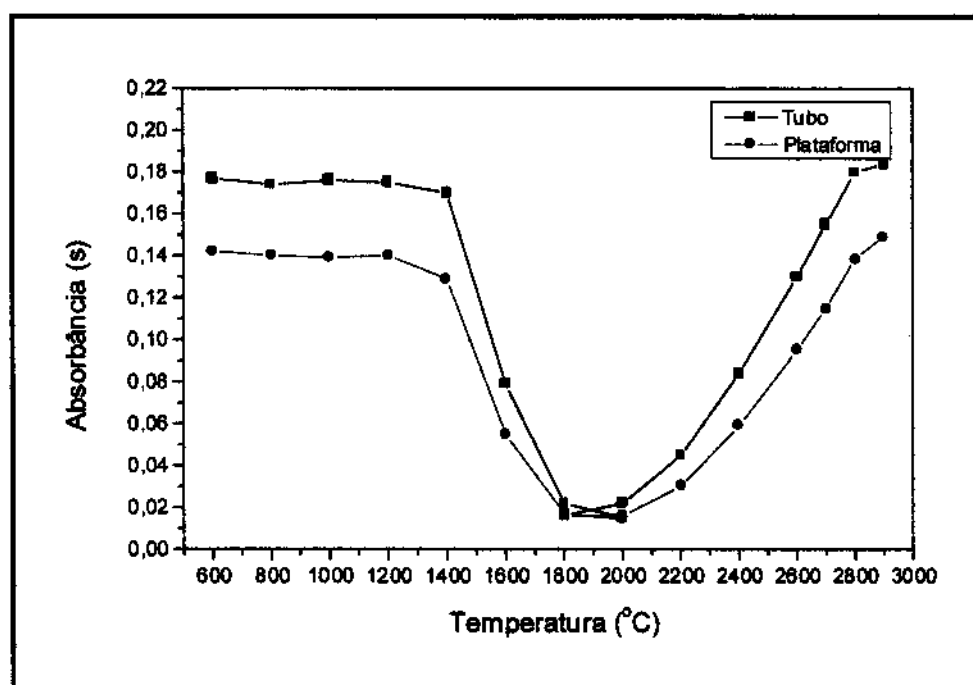
**Figura 4.19:** Perfis das curvas de Pirólise e Atomização do cobre (400 pg) na presença de tântalo (100 µg)



**Figura 4.20:** Perfis das curvas de Pirólise e Atomização do ferro (600 pg) na presença de tântalo (100 µg)



**Figura 4.21:** Perfis das curvas de Pirólise e Atomização do manganês (400 pg) na presença de tântalo (100 µg)



**Figura 4.22:** Perfis das curvas de Pirólise e Atomização do molibdênio (800 pg) sem a presença de tântalo.

Para a otimização da temperatura de pirólise e atomização foi usada a mesma concentração dos padrões (analito e matriz), a fim de comparar o desempenho analítica de cada elemento nos diversos sistemas eletrotérmicos testados.

De uma forma geral, os perfis dos elementos de interesse apresentaram um comportamento analítico similar entre eles. Uma avaliação das figuras dos perfis mostra que a plataforma é o sistema eletrotérmico mais sensível para os elementos Co, Cu, Fe e Mn. Para o molibdênio, o tubo de grafite pirolítico apresenta sinais analíticos mais sensíveis.

Em relação aos sistemas eletrotérmicos revestidos com carbeto de tântalo, a sensibilidade foi menor comparados ao grafite pirolítico sem revestimento, caracterizando que o revestimento não auxiliou o desempenho analítico.

Uma avaliação mais específica, mostra que para o cobalto a sensibilidade e as temperaturas de pirólise e atomização variaram entre os quatro sistemas eletrotérmicos. Observou-se, também, que o revestimento de carbeto de tântalo nos sistemas eletrotérmicos, diminui o sinal analítico e aumenta a temperatura de atomização, em relação ao do tubo e plataforma sem revestimentos, influenciando negativamente nestes parâmetros.

Esta influência do carbeto de tântalo pode, também, ser observada nos perfis de atomização para os sistemas eletrotérmicos sem revestimentos, na qual o sinal analítico diminuiu em relação ao do perfil de pirólise da plataforma e do tubo pirolítico. Isto mostra uma mudança no comportamento durante a atomização do cobalto, quando se altera progressivamente a superfície do sistema eletrotérmico (sucessivas atomizações na presença da matriz tântalo), causando uma dificuldade analítica adicional.

Os perfis das curvas do cobre apresentaram as mesmas características em relação ao elemento cobalto, ou seja, sensibilidade diferente entre os sistemas eletrotérmicos. Observa-se que, com o tubo revestido, houve um aumento significativo na sensibilidade do sinal analítico do Cu, comparado ao tubo pirolítico.

Com as plataformas (pirolítica e revestida), os sinais analíticos foram mais sensíveis em relação aos dos tubos, porém, o revestimento diminuiu essa sensibilidade em relação à superfície sem revestimento.

Para o ferro o revestimento das superfícies de grafite do tubo e plataforma afetou negativamente, de tal forma que, mesmo na temperatura de 2900 °C, a atomização deste elemento não se mostrou homogênea (variação de área do perfil de atomização). Essa influência era evidenciada pelo conhecido efeito memória (resíduo do analito após sua atomização).

A camada de carbeto de tântalo impediu a total atomização deste elemento, não sendo possível otimizar as temperaturas de pirólise e atomização nestes parâmetros experimentais. Em relação às superfícies pirolíticas, a plataforma apresentou maior sensibilidade do sinal analítico.

O manganês produziu perfis de curvas característicos e semelhantes ao elemento cobalto, observando-se, também, uma diminuição significativa no sinal analítico, quando se utilizou a superfície revestida.

Nos perfis analíticos do molibdênio houve uma influência significativa da matriz de tântalo que, mesmo na temperatura de 2900 °C, a etapa de atomização não apresentou sinal de absorção deste analito.

Em relação aos sistemas eletrotérmicos revestidos, a supressão do sinal analítico foi total, mesmo injetando uma alíquota com 500 pg de molibdênio. Somente foi possível atomizar o molibdênio sem a presença de tântalo (matriz) e em tubos e plataformas pirolíticos (sem revestimento com carbeto de tântalo).

O resumo dos valores das temperaturas de pirólise e atomização otimizadas para todos os elementos, em cada sistema eletrotérmico testado, é apresentado na tabela 4.1.

Como pode ser observado na tabela 4.1, os valores das temperaturas de pirólise e atomização de todos os elementos testados foram maiores quando se utilizaram as superfícies revestidas. Isto pode ser explicado pela mudança da



resistividade dos sistemas eletrotérmicos, quando na presença da camada de carbeto de tântalo.

**Tabela 4.1:** Parâmetros analíticos e temperaturas de pirólise e atomização otimizadas de cada elemento, nos diversos sistemas eletrotérmicos.

| Traços                                                                                           | $\lambda$<br>(nm) | Fenda | Temperatura de<br>Pirólise (°C) |      |      |      | Temperatura de<br>Atomização (°C) |      |      |      |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------|---------------------------------|------|------|------|-----------------------------------|------|------|------|
|                                                                                                  |                   |       | P                               | T    | PR   | TR   | P                                 | T    | PR   | TR   |
| Co                                                                                               | 240,7             | 0,2   | 1200                            | 1100 | 1600 | 1400 | 2700                              | 2600 | 2800 | 2700 |
| Cu                                                                                               | 324,8             | 0,7   | 1100                            | 1000 | 1200 | 1200 | 2400                              | 2300 | 2600 | 2600 |
| Fe                                                                                               | 248,3             | 0,2   | 1400                            | 1300 | -    | -    | 2700                              | 2700 | -    | -    |
| Mn                                                                                               | 279,5             | 0,2   | 1200                            | 1100 | 1300 | 1000 | 2500                              | 2500 | 2600 | 2700 |
| Mo                                                                                               | 313,3             | 0,7   | 1300                            | 1400 | -    | -    | 2900                              | 2900 | -    | -    |
| P = Plataforma Pirolítica, T = Tubo Pirolítico, PR = Plataforma Revestida e TR = Tubo Revestido. |                   |       |                                 |      |      |      |                                   |      |      |      |

Um estudo mais específico das propriedades físico-químicas desses elementos metálicos na presença de tântalo, pode ser realizado nos diagramas de fases binários, principalmente entre os elementos ferro e molibdênio com tântalo, a fim de verificar a influência da matriz de tântalo sobre a temperatura de atomização [12].

Para a composição binária Fe-Ta, o diagrama mostra que para baixa porcentagem de tântalo, não há aumento significativo da temperatura nas fases formadas, e que com o aumento da quantidade de tântalo (acima de 85% em massa), o aumento da temperatura de fusão é bem acentuada, como pode ser visto na figura 4.23.

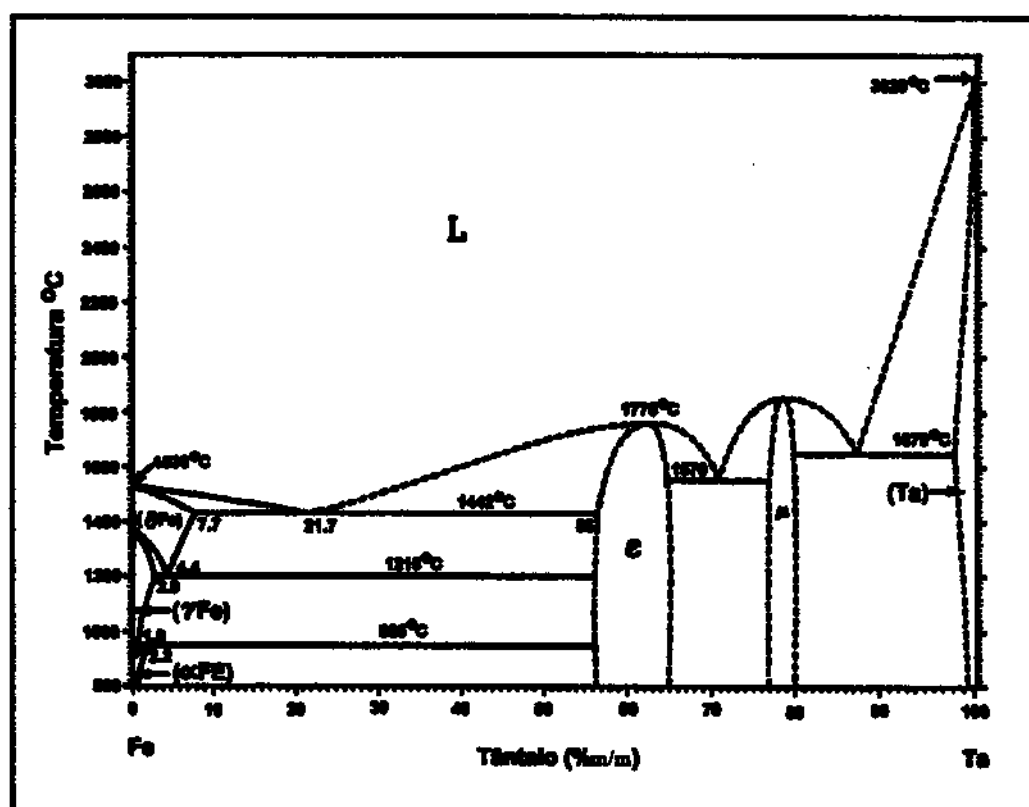


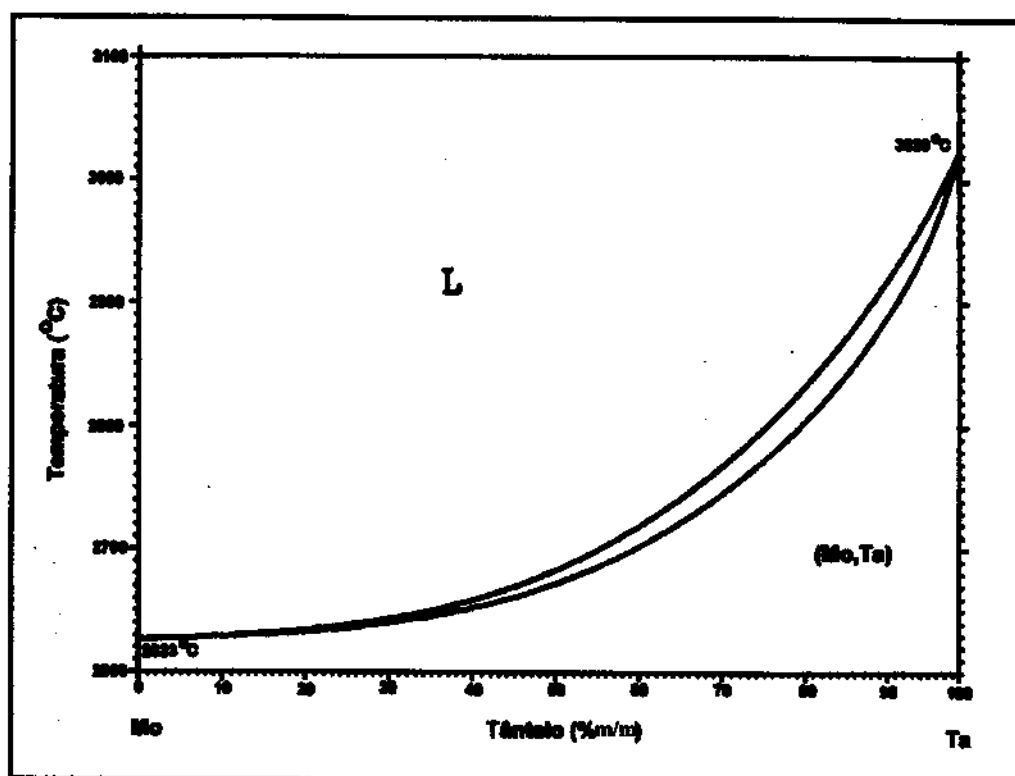
Figura 4.23: Diagrama de fase de composição binária Fe-Ta [12].

Este aumento da temperatura de fusão mostrado na figura 4.23, em função do aumento da porcentagem de tântalo, pode explicar a dificuldade para atomizar o elemento ferro na presença de tântalo e carbeto de tântalo.

Similar ao ferro, o molibdênio forma com o tântalo uma fase que aumenta a temperatura de fusão de forma exponencial, com o aumento da porcentagem de tântalo, como é mostrado na figura 4.24, o que inviabiliza a determinação analítica.

Também, este aumento da temperatura de fusão na composição binária Mo-Ta, em função do aumento da porcentagem de tântalo, pode explicar a dificuldade para atomizar o elemento molibdênio na presença de tântalo e carbeto de tântalo.

Em relação aos elementos cobalto, cobre e manganês, o tântalo forma composições binárias com estes elementos em temperaturas inferiores às de Fe-Ta e Mo-Ta, o que possibilitou levantar os perfis de atomizações destes elementos, mesmo na presença de tântalo e carbeto de tântalo [12].



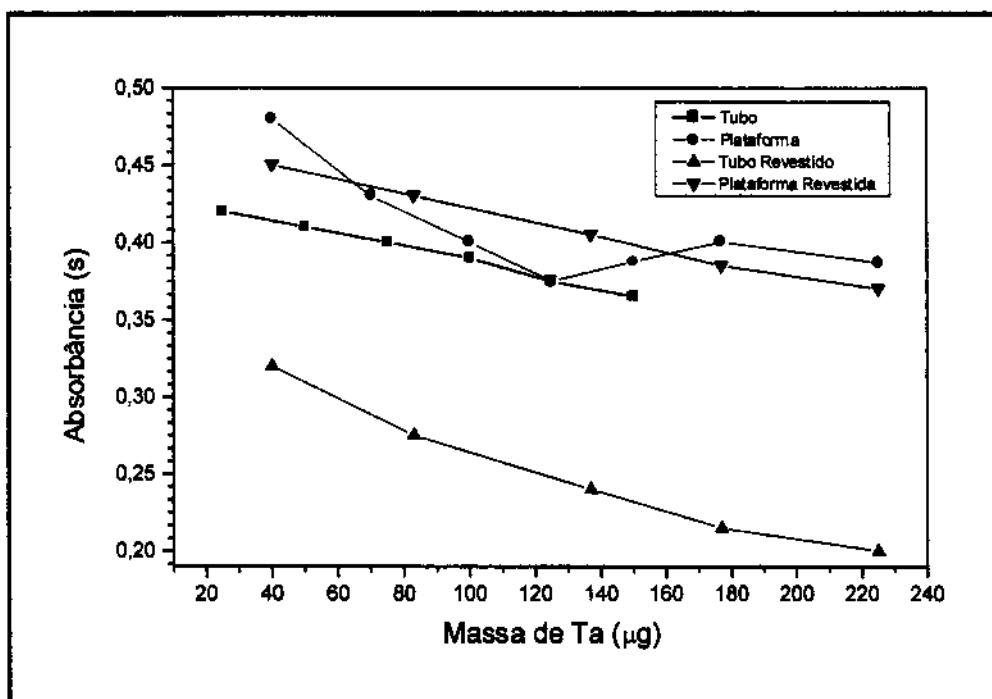
**Figura 4.24:** Diagrama de fase de composição binária Mo-Ta [12].

Após definir todos os parâmetros de análise, testou-se a influência do tântalo sobre os elementos de interesse, nos diversos sistemas eletrotérmicos. Este estudo foi realizado nos parâmetros (temperaturas e tempos) otimizados, específicos para cada elemento, em função da variação da quantidade de tântalo.

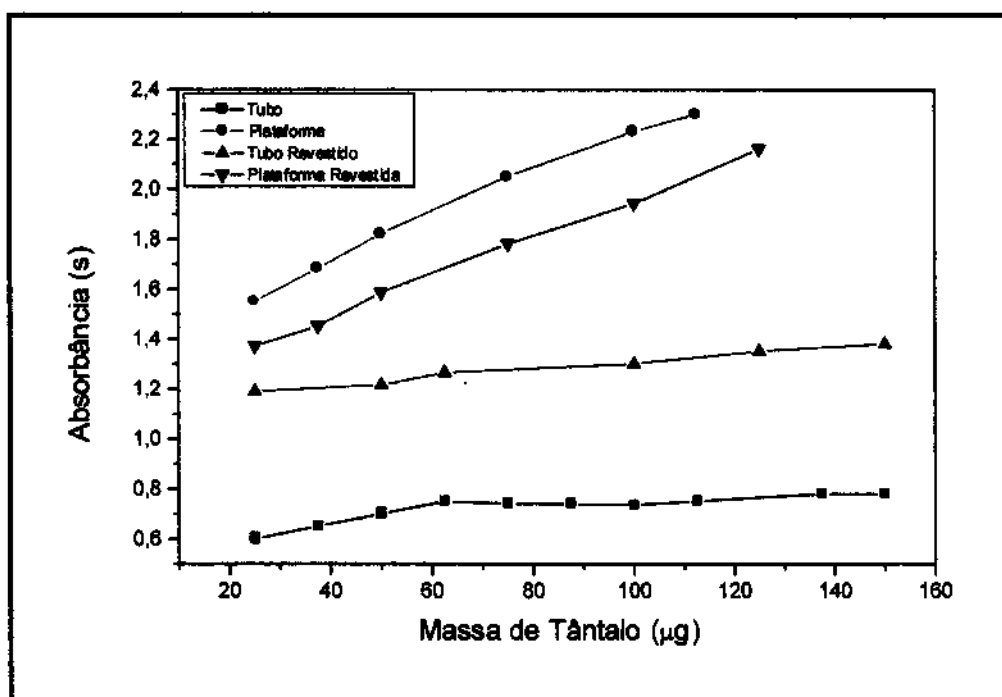
As figuras a seguir mostram as curvas dos elementos de interesse, em função do valor da área do perfil de atomização e da quantidade de tântalo, nos diferentes sistemas eletrotérmicos. Os perfis de cada elemento de interesse estão dispostos na sequência de 4 gráficos, como mostram as figuras 4.25 a 4.28.

De uma forma geral, através dos perfis mostrados nestas figuras, fica evidenciada a influência da matriz de tântalo sobre todos os elementos testados, onde pode ser observado um aumento ou diminuição no sinal analítico.

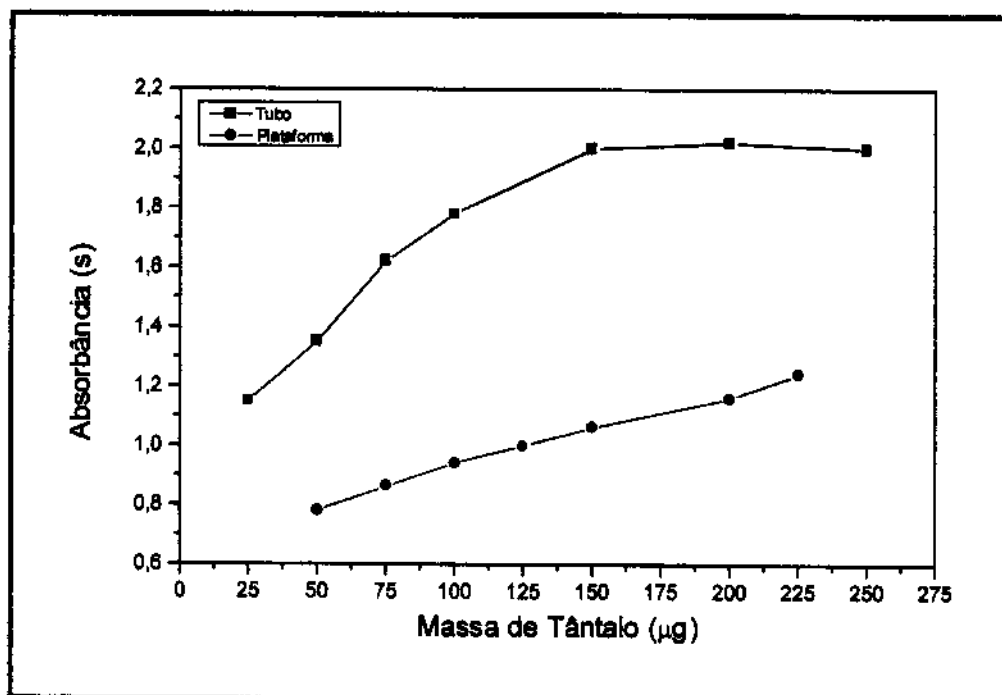
Especificamente para o cobalto, a crescente adição de tântalo diminui o sinal analítico significativamente, em todos os sistemas eletrotérmicos testados.



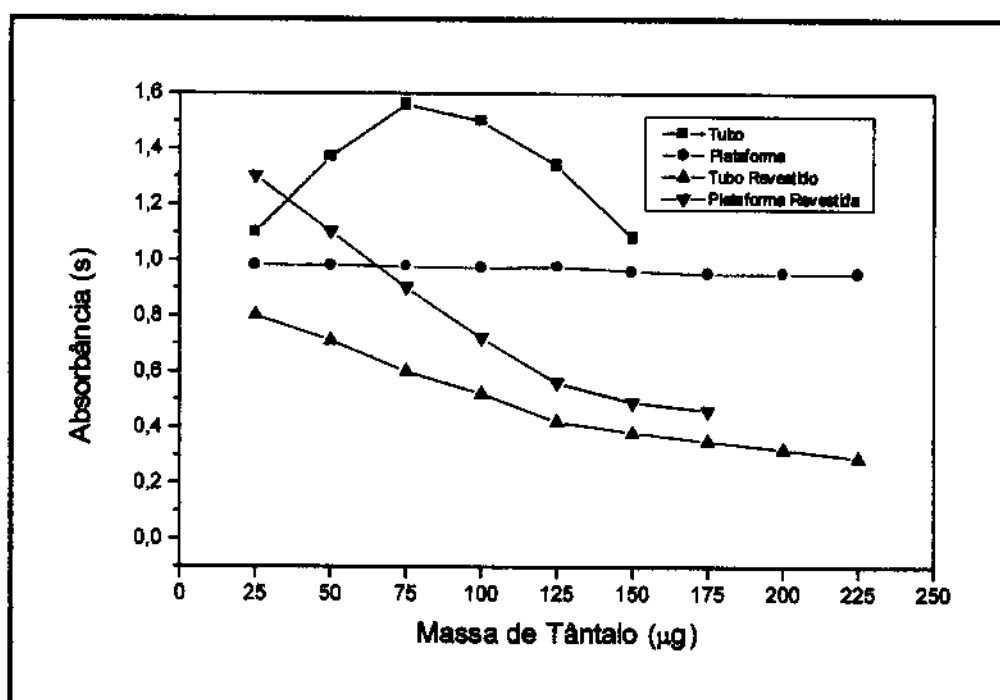
**Figura 4.25:** Influência da quantidade de tântalo no sinal de atomização do cobalto, nos quatro sistemas eletrotérmicos estudados.



**Figura 4.26:** Influência da quantidade de tântalo no sinal de atomização do cobre, nos quatro sistemas eletrotérmicos estudados.



**Figura 4.27:** Influência da quantidade de tântalo no sinal de atomização do ferro, nos quatro sistemas eletrotérmicos estudados.



**Figura 4.28:** Influência da quantidade de tântalo no sinal de atomização do manganês, nos quatro sistemas eletrotérmicos estudados.

Em relação aos elementos cobre e ferro, observou-se um aumento do sinal analítico (expresso em área), de uma certa forma linear, nos quatro sistemas eletrotérmicos estudados.

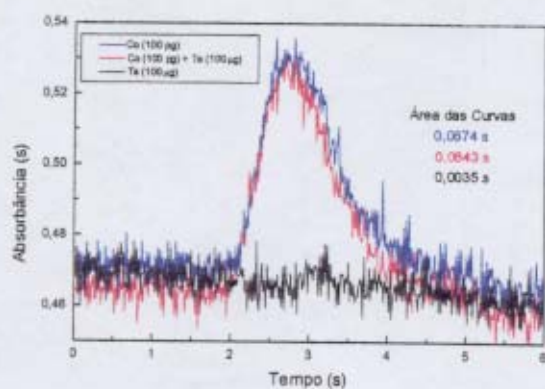
O padrão de tântalo usado como matriz apresenta uma pequena quantidade destes dois elementos na sua composição (apesar de não especificado no certificado de análise do produtor), o que impossibilita um estudo mais específico da influência do tântalo sobre estes elementos. O que pode ser observado é a diferença na sensibilidade nos diversos sistemas eletrotérmicos testados, e que a plataforma apresentou os melhores resultados em função deste parâmetro, como já abordado anteriormente.

Em relação ao manganês, esse elemento sofreu uma influência negativa (diminuição do sinal analítico), quando atomizado em superfície revestida com carbeto de tântalo. Nas superfícies do tubo e plataforma de grafite pirolítico, esta influência foi positiva (aumento do sinal analítico) no tubo, e desprezível para a plataforma.

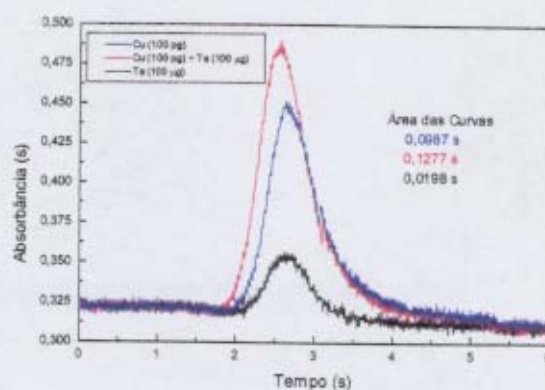
Para o molibdênio, o perfil que mostra a influência de tântalo não foi ilustrado porque nos sistemas com superfície revestida com carbeto de tântalo, este analito não apresentou sinal de absorção na atomização. Em superfície de grafite pirolítico, o sinal analítico foi pequeno e sem repetibilidade na presença de baixa quantidade de tântalo.

Essa influência do tântalo sobre o molibdênio poderá ser observada a seguir, quando serão mostrados os perfis de atomização de todos os elementos testados, individualmente, nos quatro sistemas eletrotérmicos usados: plataforma e tubo pirolítico, e plataforma e tubo revestido com carbeto de tântalo.

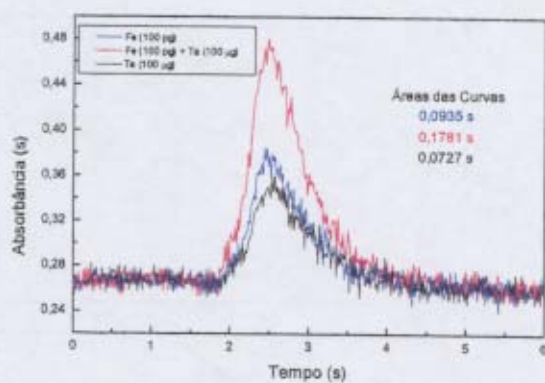
As figuras 4.29 a 4.32 mostram os perfis de atomização eletrotérmica específicos de cada elemento, nos quatro sistemas eletrotérmicos empregados, utilizando-se os parâmetros de análise otimizados, conforme os valores das tabelas 3.7 e 4.1.



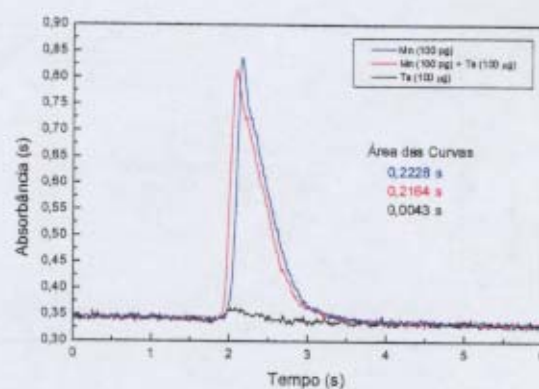
(a)



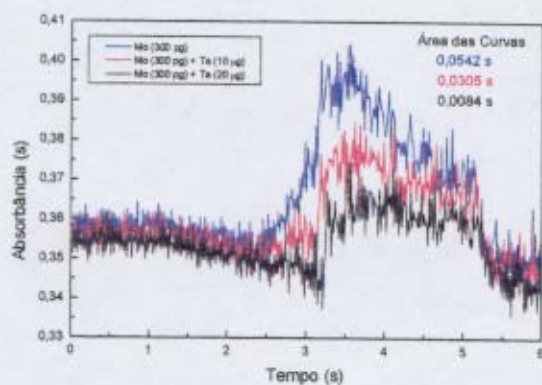
(b)



(c)

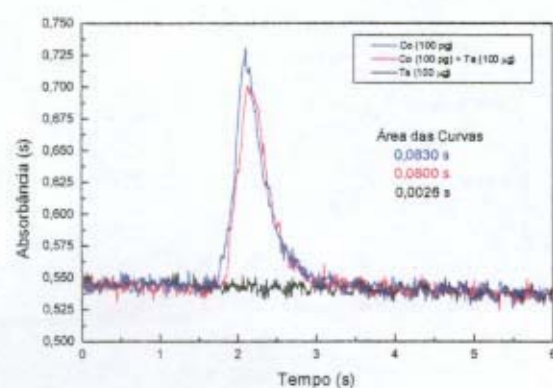


(d)

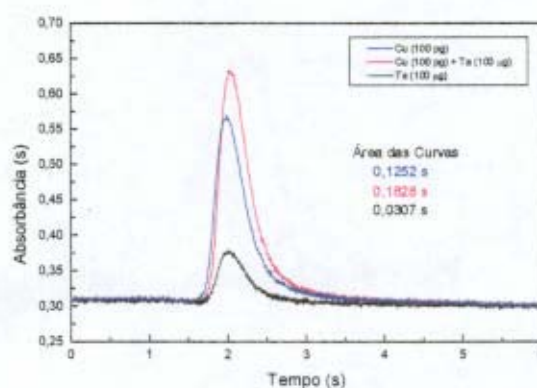


(e)

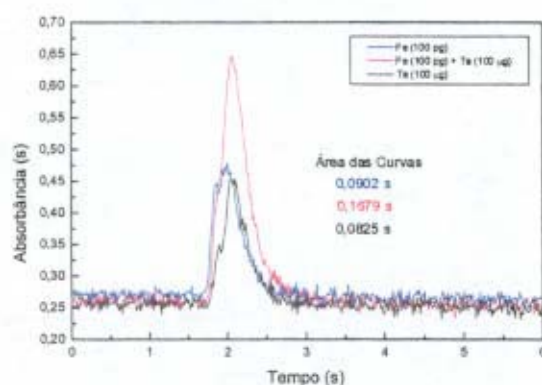
**Figura 4.29:** Perfis de atomização na plataforma de grafite pirolítico dos elementos: (a) Cobalto, (b) Cobre, (c) Ferro, (d) Manganês e (e) Molibdênio.



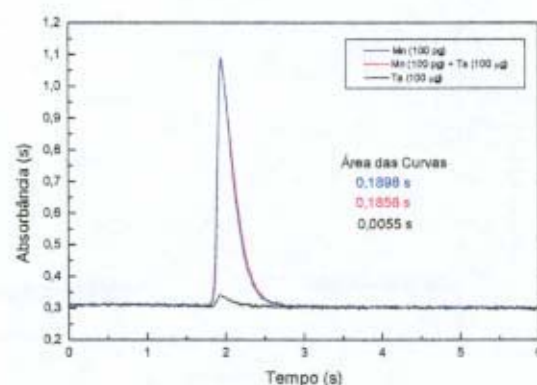
(a)



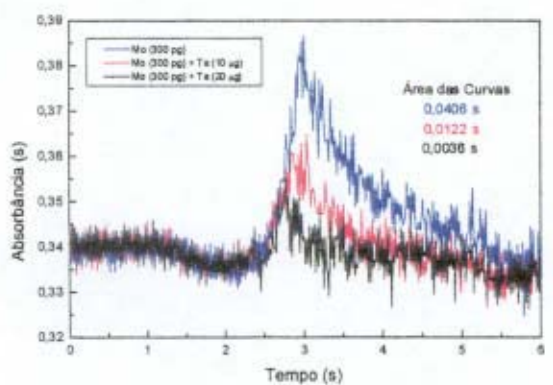
(b)



(c)



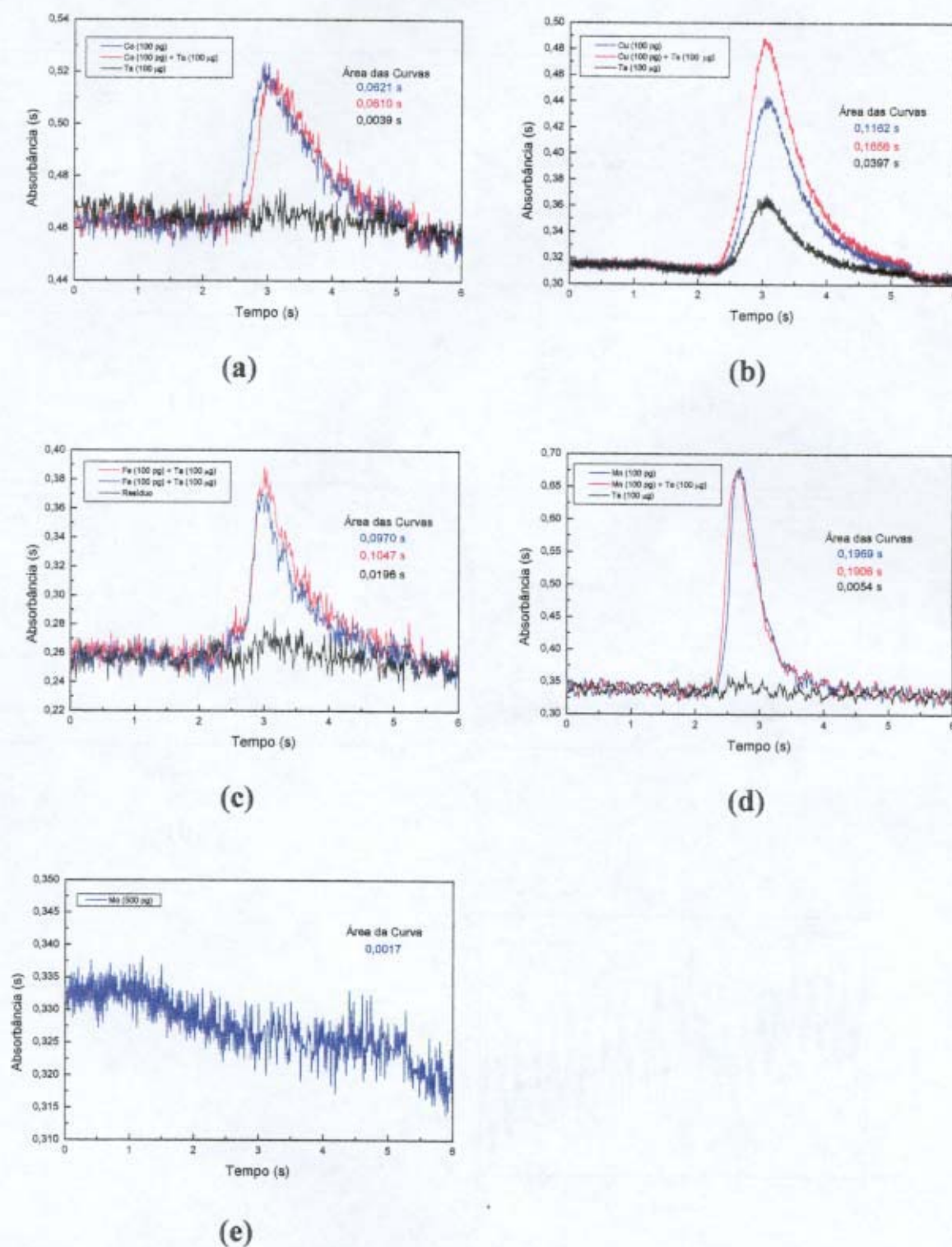
(d)



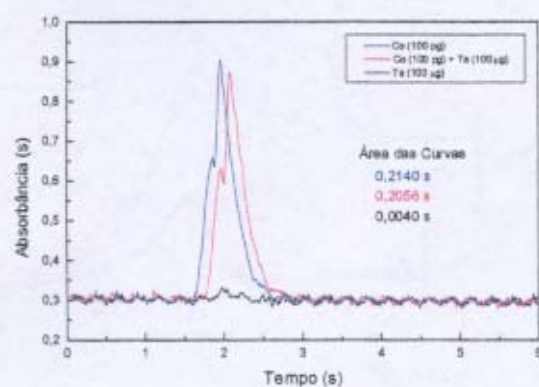
(e)

**Figura 4.30:** Perfis de atomização no tubo de grafite pirolítico dos elementos: (a) Cobalto, (b) Cobre, (c) Ferro, (d) Manganês e (e) Molibdênio.

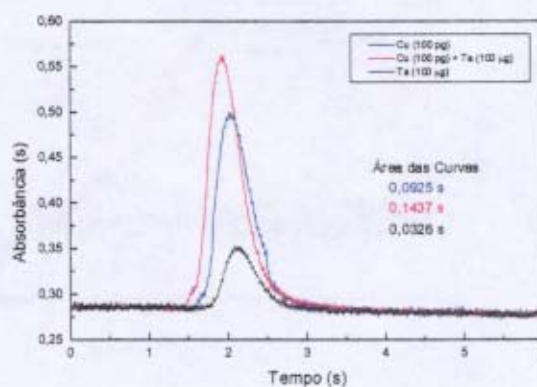




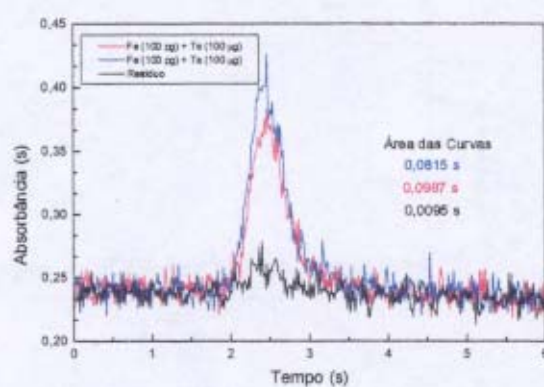
**Figura 4.31:** Perfis de atomização na plataforma revestida com carbeto de tântalo dos elementos: (a) Cobalto, (b) Cobre, (c) Ferro, (d) Manganês e (e) Molibdênio.



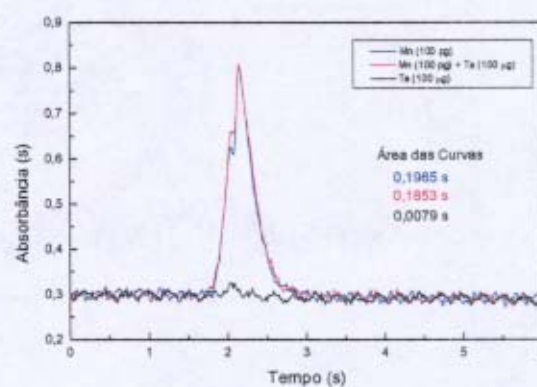
(a)



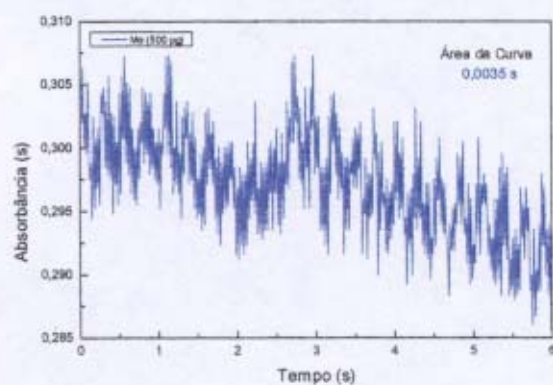
(b)



(c)



(d)



(e)

**Figura 4.32:** Perfis de atomização no tubo revestido com carbetto de tântalo dos elementos: (a) Cobalto, (b) Cobre, (c) Ferro, (d) Manganês e (e) Molibdênio.

Comparando os perfis de atomização do elemento cobalto, observa-se a diferença de seus perfis quando utilizou a plataforma e o tubo, independente do tipo de superfície do grafite nos sistemas eletrotérmicos. No tubo, o perfil de atomização do cobalto ficou mais definido em relação ao da plataforma e com melhor sensibilidade (maior área para a mesma massa atomizada), aumentando em 1,2 vezes o valor da área para o tubo de grafite pirolítico e 3,3 vezes para o tubo de grafite revestido.

A quantidade de tântalo utilizada como matriz (100  $\mu\text{g}$ ), diminuiu cerca de 5% do valor da área em cada sistema eletrotérmico, comparado a área do perfil de atomização somente do cobalto, confirmando uma possível interferência da matriz sobre este elemento.

Para o cobre, os perfis de atomização foram bem definidos, e similares, independente do sistema eletrotérmico utilizado. A alta sensibilidade, também, foi predominante entre os perfis de atomização, em todos os sistemas eletrotérmicos estudados.

O aumento do sinal analítico do cobre, com a presença de tântalo, foi influenciado pela presença deste elemento na matriz (impureza ao nível de traço), como já abordado anteriormente. Observa-se que somando o valor da área obtida de tântalo (sinal de cobre em preto) com a de cobre sozinho (perfil azul), resultará em valores próximos ao da área de cobre com tântalo, nos quatro sistemas eletrotérmicos testados. Então, pode-se dizer que, aparentemente, o tântalo não influenciou significativamente sobre a atomização do cobre.

O ferro apresentou perfis de atomização com intensidades (altura de pico) baixas, irregulares e diferentes, porém os valores das áreas destes perfis foram próximos. O tubo pirolítico apresentou um perfil de atomização para o ferro melhor definido (mais estreito e alto), enquanto que a plataforma pirolítica mostrou um perfil analítico mais largo e com menor altura na intensidade de absorbância.

Similar ao elemento cobre, a visualização da influência do tântalo sobre o ferro na plataforma e tubo pirolíticos foi dificultada devido à sua presença na matriz (perfil em preto).

Como o aumento dos valores de área foram próximos nos sistemas de grafite pirolíticos, pode-se dizer que a influência do tântalo sobre a atomização do ferro, aparentemente, não foi significativa.

Para os sistemas eletrotérmicos revestidos com carbetto de tântalo, o ferro apresentou perfis de atomizações não reproduzíveis, provavelmente causado pela formação do composto binário com alto ponto de fusão (figura 4.23). As figuras 4.31c e 4.32c mostram que nestes sistemas eletrotérmicos, as atomizações com a mesma massa dos analitos apresentaram diferentes perfis, impossibilitando o uso da plataforma e tubo revestido, nestas condições.

O manganês foi o elemento que apresentou a maior sensibilidade, entre todos os testados. Independente do sistema eletrotérmico empregado, o manganês apresentou perfis de atomização bem definidos (estreito na sua base e intensa altura de pico).

No perfil de atomização do manganês na presença do tântalo, observa-se uma diminuição em torno de 10% no seu respectivo valor de área, quando utilizaram-se as superfícies revestidas com carbetto de tântalo. A influência do tântalo não ficou evidenciada porque os valores das respectivas áreas, em todos os sistemas eletrotérmicos, não observou-se alteração quando foi adicionada a matriz tântalo. Nas plataformas pirolítica e revestida, a presença de tântalo apenas deslocou o perfil em relação ao perfil de atomização somente do manganês.

Em relação ao molibdênio, a influência da superfície revestida com carbetto de tântalo ficou evidente, de tal forma que, mesmo a atomização com 500 pg deste elemento resultou em um sinal analítico muito pequeno, como mostrado nas figuras 4.31e e 4.32e.

Com a superfície pirolítica, a influência do tântalo também ficou evidente, quando pequenas quantidades da matriz tântalo foram atomizadas com o molibdênio. Observou-se que com 10 µg de tântalo a área do sinal analítico do molibdênio diminuiu significativamente e que, com o aumento da quantidade do tântalo, esta diminuição foi mais acentuada, como pode ser observado nas figuras 4.29e e 4.30e.

Com esta influência do tântalo sobre a atomização do molibdênio, a determinação deste elemento por atomização eletrotérmica só poderá ser realizada mediante a extração da matriz, cuja eficiência deverá ser alta para garantir a mínima quantidade de tântalo na atomização deste elemento.

Um estudo característico de um perfil analítico é feito em função da sensibilidade de intensidade do sinal (massa característica), e da quantidade mínima do analito que se pode atomizar (limite de detecção instrumental).

Estes parâmetros que avaliam um sinal analítico característico de uma atomização eletrotérmica, também são importantes na decisão de escolha da técnica analítica.

Um dos parâmetros que expressam a sensibilidade de uma determinação analítica pode ser dada pela massa característica, cujo valor é dado pela equação abaixo [138].

$$m_0 = \frac{\text{volume injetada } (\mu\text{L}) \times \text{concentração do analito } (\mu\text{g L}^{-1}) \times 0,0044}{\text{sinal medido (área) [analito - branco]}}$$

Outro parâmetro, que também expressa a sensibilidade de uma determinação analítica, é dado pelo valor de limite de detecção instrumental (LDI) e limite de detecção experimental (LD) dos elementos nos diversos sistemas eletrotérmicos. O LDI e LD são definidos pelo ruído da linha de base e a sensibilidade da medida, segundo as equações a seguir [138]:

$$LDI = \frac{3 \times \sigma_{br} \times m_0}{0,0044} \quad e \quad LD = \frac{3 \times \sigma_{br}}{\text{coef. angular}}$$

Onde  $\sigma_{br}$  é o desvio padrão do sinal do branco

A tabela 4.2 mostra os valores da massa característica ( $m_0$ ) e do limite de detecção instrumental (LDI) e experimental (LD) dos elementos de interesse, nos diversos sistemas eletrotérmicos estudados.

**Tabela 4.2:** Valores da massa característica ( $m_0$ ) e dos limites de detecção instrumental (LDI) e experimental (LD) dos elementos de interesse, nos quatro sistemas eletrotérmicos.

| Elementos                                                                                                                | Valores Analíticos | Sistemas Eletrotérmicos |      |                      |                |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|-------------------------|------|----------------------|----------------|
|                                                                                                                          |                    | Plataforma              | Tubo | Plataforma Revestida | Tubo Revestido |
| Co                                                                                                                       | $m_0$              | 6,9                     | 5,6  | 7,4                  | 2,1            |
|                                                                                                                          | LDI                | 2,1                     | 1,5  | 2,3                  | 0,5            |
|                                                                                                                          | LD                 | 1,1                     | 1,4  | 1,2                  | 1,0            |
| Cu                                                                                                                       | $m_0$              | 3,7                     | 3,1  | 3,2                  | 3,6            |
|                                                                                                                          | LDI                | 0,6                     | 0,4  | 0,5                  | 0,6            |
|                                                                                                                          | LD                 | 0,6                     | 0,5  | 0,5                  | 0,6            |
| Fe                                                                                                                       | $m_0$              | 4,0                     | 4,8  | -                    | -              |
|                                                                                                                          | LDI                | 1,4                     | 1,7  | -                    | -              |
|                                                                                                                          | LD                 | 1,4                     | 1,5  | -                    | -              |
| Mn                                                                                                                       | $m_0$              | 1,9                     | 2,3  | 2,3                  | 2,2            |
|                                                                                                                          | LDI                | 0,3                     | 0,3  | 0,4                  | 0,3            |
|                                                                                                                          | LD                 | 0,1                     | 0,2  | 0,1                  | 0,1            |
| Mo                                                                                                                       | $m_0$              | 27,3                    | 33,7 | -                    | -              |
|                                                                                                                          | LDI                | 12,8                    | 12,6 | -                    | -              |
|                                                                                                                          | LD                 | 5,4                     | 5,0  | -                    | -              |
| OBS.: (1) A $m_0$ é expressa em pg/área (s) e o LDI e LD em pg.                                                          |                    |                         |      |                      |                |
| (2) Todos estes valores foram determinados em relação a 100 µg de Ta, exceto o Mo, que foi testado sem a matriz tântalo. |                    |                         |      |                      |                |

De um modo geral, com os valores que expressam a sensibilidade da determinação analítica, obtidos na tabela 4.2, observa-se que o revestimento com carbeto de tântalo foi satisfatório somente para o cobalto. Em relação aos outros elementos, o revestimento com TaC prejudicou a detecção para o ferro e molibdênio, e não influenciou para os elementos cobre e manganês.

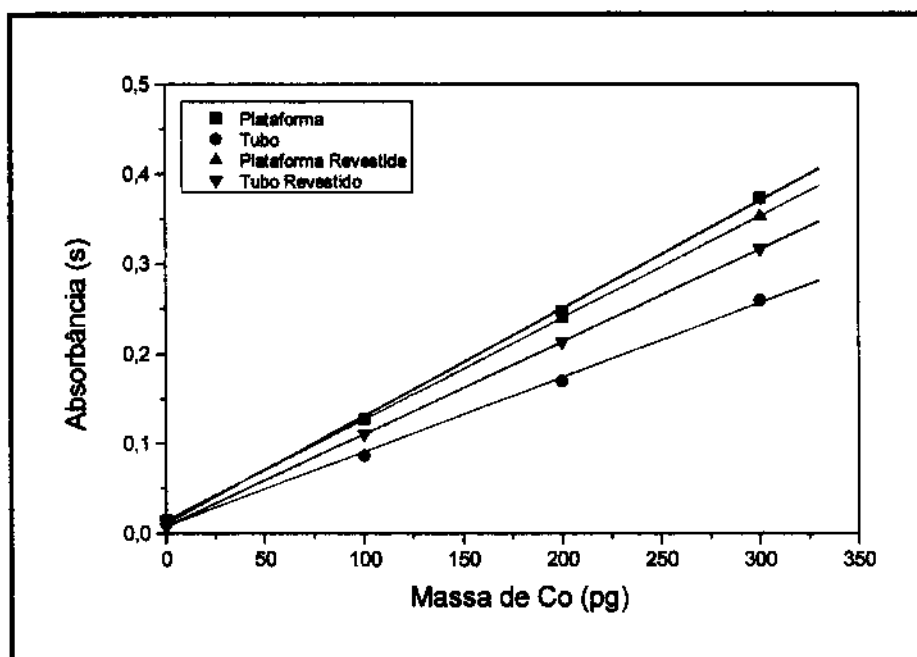
As superfícies pirolíticas apresentaram melhores sensibilidades, sendo que o tubo pirolítico, em geral, apresentou o melhor desempenho.

#### **4.3 - DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS METÁLICOS DE INTERESSE NA PRESENÇA DA MATRIZ TÂNTALO**

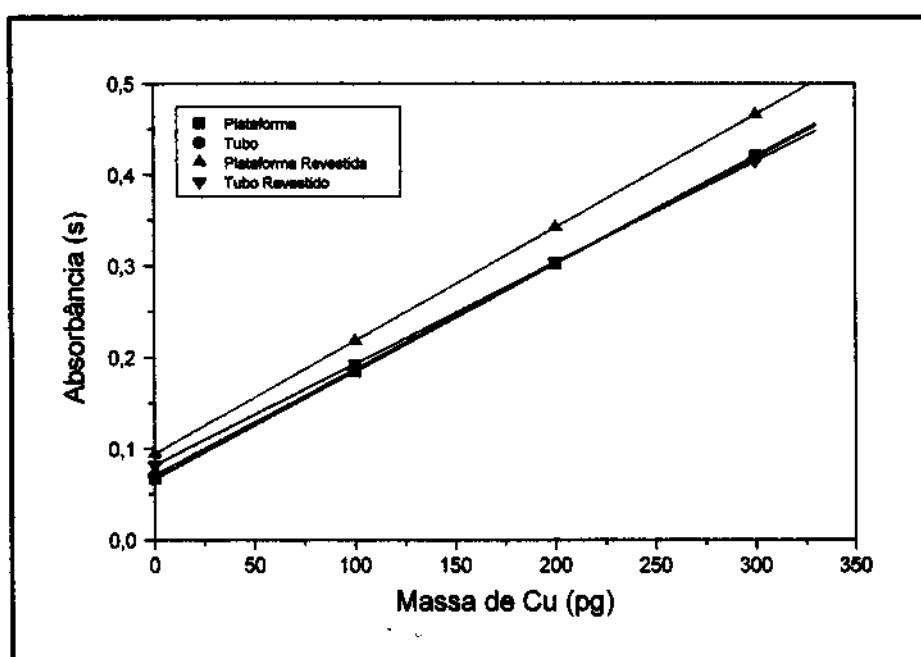
A primeira etapa da determinação dos elementos de interesse na presença da matriz, teve como interesse principal a avaliação da influência da matriz de tântalo sobre o cobalto, cobre, ferro e manganês. Como já abordado anteriormente, não foi possível determinar o molibdênio na presença de tântalo, nas condições experimentais investigadas.

Como a presença da matriz tântalo influenciou na determinação desses analitos, procurou-se trabalhar em baixas concentrações desse elemento, que permitisse um sinal analítico maior do que três vezes em relação ao desvio padrão do valor do *"background"* de cada elemento. Assim sendo, durante as determinações analíticas dos elementos no padrão sintético, conforme abordado na tabela 3.8, houve a necessidade de uma prévia diluição deste padrão, diferenciada para cada elemento.

Os perfis das curvas de calibração de cada elemento, nos diversos sistemas eletrotérmicos estudados, são mostrados nos perfis das figuras 4.33 a 4.36 (seqüência de 4 gráficos).

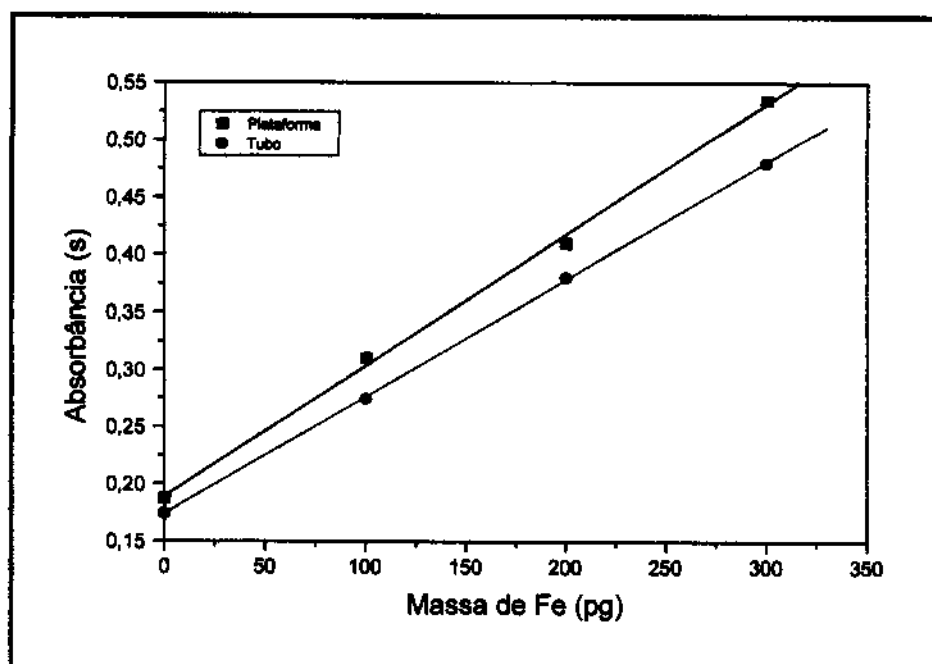


**Figura 4.33:** Perfis das curvas de calibração da determinação analítica por adição de padrão do elemento cobalto, na presença de tântalo.

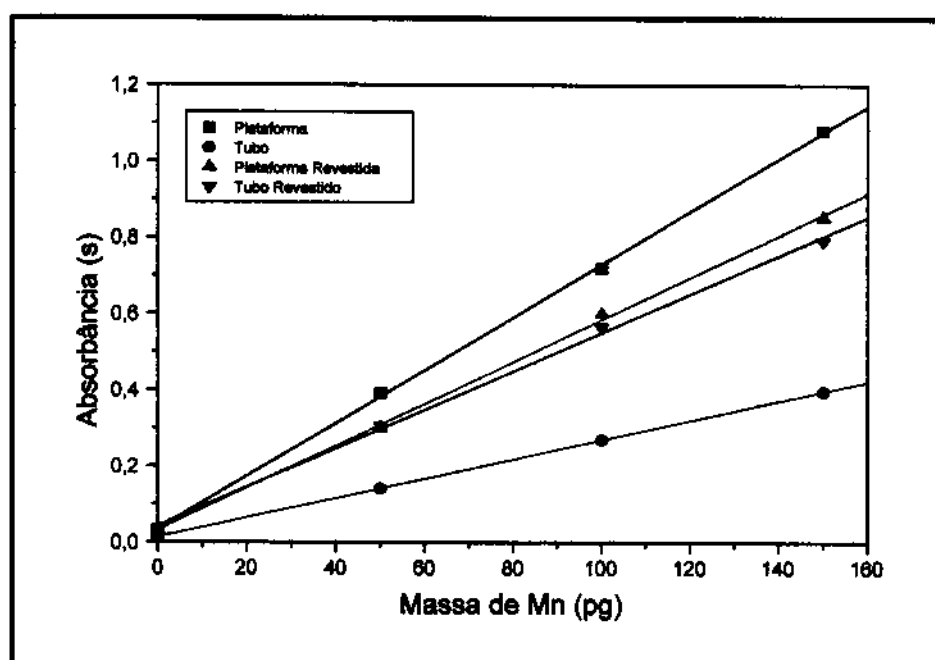


**Figura 4.34:** Perfis das curvas de calibração da determinação analítica por adição de padrão do elemento cobre, na presença de tântalo.





**Figura 4.35:** Perfis das curvas de calibração da determinação analítica por adição de padrão do elemento ferro, na presença de tântalo.

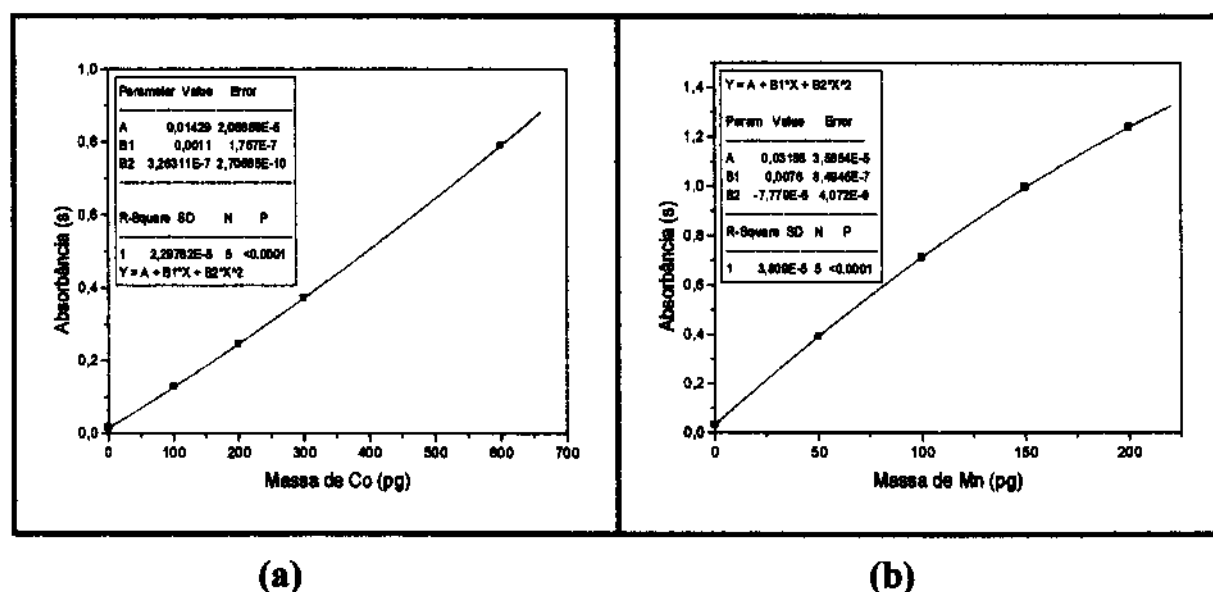


**Figura 4.36:** Perfis das curvas de calibração da determinação analítica por adição de padrão do elemento manganês, na presença de tântalo.

Como pode ser observado nas figuras 4.33 a 4.36, os perfis das curvas de calibração foram lineares na faixa de concentração estudada, assim como, o comportamento frente aos sistemas eletrotérmicos, em função da sensibilidade diferenciada.

Com exceção do elemento cobre, usando a plataforma revestida, todos se comportaram similarmente ao esperado, em função da sensibilidade de cada elemento nos diversos sistemas eletrotérmicos testados.

Durante esta determinação analítica, observou-se que com o aumento da concentração dos analitos, a linearidade da curva de calibração era alterada, como é mostrado no perfil (a) de cobalto e (b) de manganês da figura 4.37.



**Figura 4.37:** Perfis de curva de calibração com aumento da quantidade dos elementos: (a) Cobalto e (b) Manganês.

Como mostram os exemplos da figura 4.37, o aumento da quantidade de cobalto e manganês usando a plataforma pirolítica como sistema eletrotérmico, faz com que os perfis das curvas de calibração passa a se comportar como um polinômio de ordem dois.

Com o aumento da quantidade dos elementos cobalto e manganês, os perfis das retas analíticas adquiriram um comportamento de uma curva (ordem 2) com correlação 1, o que confirma a não linearidade em relação aos seus respectivos perfis.

Portanto, em todas as determinações analíticas dos elementos de interesse neste trabalho, foram usadas concentrações com a mesma ordem de grandeza das figuras 4.33 a 4.36.

Em relação aos resultados desta determinação analítica, após a correção final da concentração em função do fator de diluição, os valores encontrados de cada elemento e seus respectivos erros relativos, nos diversos sistemas eletrotérmicos, estão apresentados na tabela 4.3.

**Tabela 4.3:** Resultados das determinações analíticas dos elementos no padrão sintético, em cada sistema eletrotérmico, comparando-se com as concentrações esperadas e os respectivos erros relativos.

| Sistemas<br>Eletrotérmicos                                                     |    | Elementos                          |             |                                    |             |                                    |             |                                    |             |
|--------------------------------------------------------------------------------|----|------------------------------------|-------------|------------------------------------|-------------|------------------------------------|-------------|------------------------------------|-------------|
|                                                                                |    | Cobalto                            |             | Cobre                              |             | Ferro                              |             | Manganês                           |             |
|                                                                                |    | Resultado<br>(ng g <sup>-1</sup> ) | Erro<br>(%) | Resultado<br>(ng g <sup>-1</sup> ) | Erro<br>(%) | Resultado<br>(ng g <sup>-1</sup> ) | Erro<br>(%) | Resultado<br>(ng g <sup>-1</sup> ) | Erro<br>(%) |
| Encontrado                                                                     | P  | 28,5                               | - 4,9       | 872,7                              | - 12,7      | 2210,5                             | + 10,5      | 100,8                              | + 0,8       |
|                                                                                | T  | 27,87                              | - 7,1       | 936,92                             | - 6,3       | 2267,7                             | + 13,4      | 97,2                               | - 2,8       |
|                                                                                | PR | 38,29                              | + 27,6      | 1166,2                             | + 16,6      | -                                  |             | 114,8                              | + 14,8      |
|                                                                                | TR | 21,86                              | - 27,1      | 1130,5                             | + 13,0      | -                                  |             | 167,6                              | - 67,6      |
| Esperado                                                                       |    | 30,0                               |             | 1000,0                             |             | 2000,0                             |             | 100,0                              |             |
| OBS.: P = Plataforma; T = Tubo; PR = Plataforma Revestida; TR = Tubo Revestido |    |                                    |             |                                    |             |                                    |             |                                    |             |

As equações das curvas analíticas das determinações dos elementos de interesse, na presença da matriz tântalo, são mostrados na tabela 4.4.

**Tabela 4.4:** Equações das curvas analíticas obtidas nas determinações dos elementos de interesse, em cada sistema eletrotérmico, na presença de tântalo.

| Sistema<br>Eletrotérmico               | Equação e Correlação da Curva de Calibração                        |                                                                  |                                                                   |                                                                 |
|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
|                                        | Equação $\Rightarrow Y = f(x)$                                     |                                                                  | Correlação $\Rightarrow R$                                        |                                                                 |
|                                        | Elementos                                                          |                                                                  |                                                                   |                                                                 |
|                                        | Cobalto                                                            | Cobre                                                            | Ferro                                                             | Manganês                                                        |
| Plataforma<br>de grafite<br>pirolítico | Y=0,01103+<br>0,0012.X<br>R=0,9997<br>Y=0 $\Rightarrow$ X=9,20     | Y=0,06694+<br>0,00118.X<br>R=0,9989<br>Y=0 $\Rightarrow$ X=56,73 | Y=0,18901+<br>0,00114.X<br>R=0,99912<br>Y=0 $\Rightarrow$ X=165,7 | Y=0,035+<br>0,00694.X<br>R=0,99979<br>Y=0 $\Rightarrow$ X=5,04  |
| Tubo de<br>grafite<br>pirolítico       | Y=0,00747+<br>0,00083075.X<br>R=0,9993<br>Y=0 $\Rightarrow$ X=8,99 | Y=0,07069+<br>0,00116.X<br>R=0,9999<br>Y=0 $\Rightarrow$ X=60,90 | Y=0,17349+<br>0,00102.X<br>R=0,9994<br>Y=0 $\Rightarrow$ X=170,1  | Y=0,01244+<br>0,00256.X<br>R=0,9999<br>Y=0 $\Rightarrow$ X=4,86 |
| Plataforma<br>Revestida<br>com TaC     | Y=0,01396+<br>0,00113.X<br>R=1,000<br>Y=0 $\Rightarrow$ X=12,35    | Y=0,094+<br>0,00124.X<br>R=0,9992<br>Y=0 $\Rightarrow$ X=75,80   | -                                                                 | Y=0,0317+<br>0,00552.X<br>R=0,99953<br>Y=0 $\Rightarrow$ X=5,74 |
| Tubo<br>Revestido<br>com TaC           | Y=0,00726+<br>0,00103.X<br>R=1,000<br>Y=0 $\Rightarrow$ X=7,05     | Y=0,08157+<br>0,00111.X<br>R=1,000<br>Y=0 $\Rightarrow$ X=73,48  | -                                                                 | Y=0,04248+<br>0,00507.X<br>R=0,9991<br>Y=0 $\Rightarrow$ X=8,38 |

Os resultados apresentaram variações significativas quando se utilizaram superfícies de grafite revestidas, em relação às pirolíticas. Para todos os elementos, os erros relativos das concentrações (representado por %) foram maiores quando se utilizaram as superfícies revestidas, o que a caracteriza como inadequada à determinação na presença de tântalo, desses elementos de interesse.

Os melhores resultados foram obtidos com as superfícies pirolíticas, sendo que para a plataforma pirolítica o erro foi o menor, com exceção do cobre. Este

resultado maior para o cobre, pode ter sido influenciado pela baixa correlação de sua curva de calibração, causando um aumento do erro em relação ao valor esperado.

Portanto, a plataforma pirolítica foi escolhida para ser usada como o sistema eletrotérmico em todas as determinações deste trabalho, por apresentar a melhor performance em relação a sensibilidade e ao erro relativo nos resultados analíticos.

A partir desta escolha, novas determinações na presença da matriz foram realizadas, agora de uma maneira mais abrangente. Novos padrões sintéticos foram preparados, aumentando-se as concentrações dos elementos de interesse, conforme os valores da tabela 3.9.

Usando-se os mesmos parâmetros de análise otimizados anteriormente (programação do forno de grafite), e somente a plataforma pirolítica como sistema eletrotérmico, realizaram-se outras determinações analíticas dos elementos contidos nestes três padrões sintéticos.

As médias de três determinações das concentrações de cada elemento dopado nos padrões sintéticos na presença de tântalo, estão apresentadas na tabela 4.5.

**Tabela 4.5:** Resultados das concentrações nas determinações dos elementos na presença da matriz tântalo, em três padrões sintéticos, utilizando-se a plataforma pirolítica.

| Elemento | PADRÕES SINTÉTICOS                    |          |            |          |            |          |
|----------|---------------------------------------|----------|------------|----------|------------|----------|
|          | P1                                    |          | P2         |          | P3         |          |
|          | Concentrações (ng g <sup>-1</sup> Ta) |          |            |          |            |          |
|          | Encontrada                            | Esperada | Encontrada | Esperada | Encontrada | Esperada |
| Co       | 478,3±25                              | 500,0    | 233,1±15   | 250,0    | 45,0±3     | 50,0     |
| Cu       | 2311,6±118                            | 2500,0   | 1175,3±53  | 1250,0   | 458,2±18   | 500,0    |
| Fe       | 2680,4±180                            | 2500,0   | 1380,7±29  | 1250,0   | 559,1±36   | 500,0    |
| Mn       | 485,4±13                              | 500,0    | 241,3±11   | 250,0    | 47,4±3     | 50,0     |

Nestas determinações analíticas as correlações das curvas de calibração foram superiores a 0,999, e o cálculo da estimativa do desvio padrão foi em função do parâmetro populacional “n-1”.

Os resultados assim obtidos, para cada elemento, concordam satisfatoriamente com os valores das concentrações esperadas, nos três padrões sintéticos preparados. Para avaliar melhor os resultados encontrados destes elementos, um tratamento estatístico em função do erro relativo e da repetibilidade é mostrado na tabela 4.6.

**Tabela 4.6:** Análise estatística dos resultados experimentais da tabela 4.5.

| Elemento | PADRÕES SINTÉTICOS |                 |                |                 |                |                 |
|----------|--------------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
|          | P1                 |                 | P2             |                 | P3             |                 |
|          | Estatística        |                 |                |                 |                |                 |
|          | Repetibilidade     | Erro Relativo % | Repetibilidade | Erro Relativo % | Repetibilidade | Erro Relativo % |
| Co       | 5,2                | - 4,4           | 6,4            | - 6,8           | 6,6            | - 10,0          |
| Cu       | 5,0                | - 6,3           | 4,6            | - 6,0           | 3,9            | - 8,4           |
| Fe       | 6,7                | + 7,2           | 2,1            | + 10,4          | 6,4            | + 11,8          |
| Mn       | 2,7                | - 3,0           | 4,6            | - 3,6           | 6,4            | - 6,0           |

A repetibilidade e o erro relativo dos resultados das concentrações encontradas, em relação as concentrações esperadas nos padrões sintéticos, foram calculados da seguinte maneira:

- Repetibilidade: representa a variação dos resultados obtidos nas três determinações analíticas. Este cálculo foi feito dividindo-se o desvio pela média dos três valores das concentrações encontradas.
- Erro Relativo: representa a variação dos resultados encontrados nas determinações analíticas em relação aos resultados esperados. Este cálculo foi feito dividindo-se a diferença das concentrações encontrada e esperada, pela concentração esperada em cada padrão.

Observa-se com os dados desta tabela, que os valores de repetibilidade dos resultados podem ser consideradas satisfatórias, cuja variação entre as três determinações analíticas (absorção estimada em área) para o mesmo elemento, em cada padrão sintético, ficou em torno de: 5,2 a 6,6 % para o Co, 3,9 a 5,0 % para o Cu, 2,1 a 6,7 % para o Fe e 2,7 a 6,4 % para o Mn.

Como já abordado anteriormente, os sucessivos ciclos de aquecimento com tântalo formando sub-camadas de TaC, poderiam ocasionar diferença entre atomizações subseqüentes pela interferência da matriz, além de descaracterizar a atomização em superfície de grafite pirolítico. Em vista disso, utilizou-se uma plataforma para a determinação de cada elemento, nos três padrões sintéticos.

Portanto, em termos de repetibilidade de resultados, a metodologia pode ser aplicada na determinação destes elementos na presença de tântalo.

Em relação às concentrações, houve variação entre os resultados, principalmente comparando-se os valores das concentrações de cada elemento nos três padrões sintéticos. Como pode ser observado, quanto menor a concentração do elemento no padrão, maior foi o seu erro relativo.

Este aumento do erro relativo pode ser explicado pela influência da quantidade de tântalo sobre os analitos, nos três padrões sintéticos.

Como a quantidade dos analitos presentes nos padrões foram diferentes, houve diferentes diluições entre eles, ou seja, o padrão com maior concentração do analito possibilitou um fator de diluição maior. Assim sendo, os padrões mais diluídos sofreram menor interferência do tântalo durante as atomizações dos analitos.

Em termos dos valores numéricos, o cobalto apresentou a maior variação do erro relativo na ordem de 4 a 10 %, o cobre com a menor variação de 6 a 8 %, o ferro com 7 a 12 % e o manganês de 3 a 6 % de variação, apesar desse erro ser influenciado pela quantidade de tântalo sobre os elementos de interesse.

Em função destes valores experimentais, consegue-se determinar cobalto, cobre, ferro e manganês em tântalo, dentro das faixas de concentrações estudadas. Caso contrário, dependendo da quantidade destes elementos nas amostras de tântalo, ou mesmo de melhor especificidade nos resultados (com menor repetibilidade e erro relativo), a separação da matriz se faz necessário.

#### **4.4 - DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS METÁLICOS DE INTERESSE APÓS SEPAÇÃO DA MATRIZ TÂNTALO**

Para separar quantitativamente os traços metálicos da matriz de tântalo, utilizaram-se duas metodologias distintas: a extração líquido-líquido e a cromatografia por troca-iônica.

##### **4.4.1 - Extração líquido-líquido com DAM**

Na otimização dos parâmetros para extração líquido-líquido com DAM, procurou-se, na medida do possível, não aumentar as etapas da metodologia analítica, para minimizar os erros inerentes à extração.

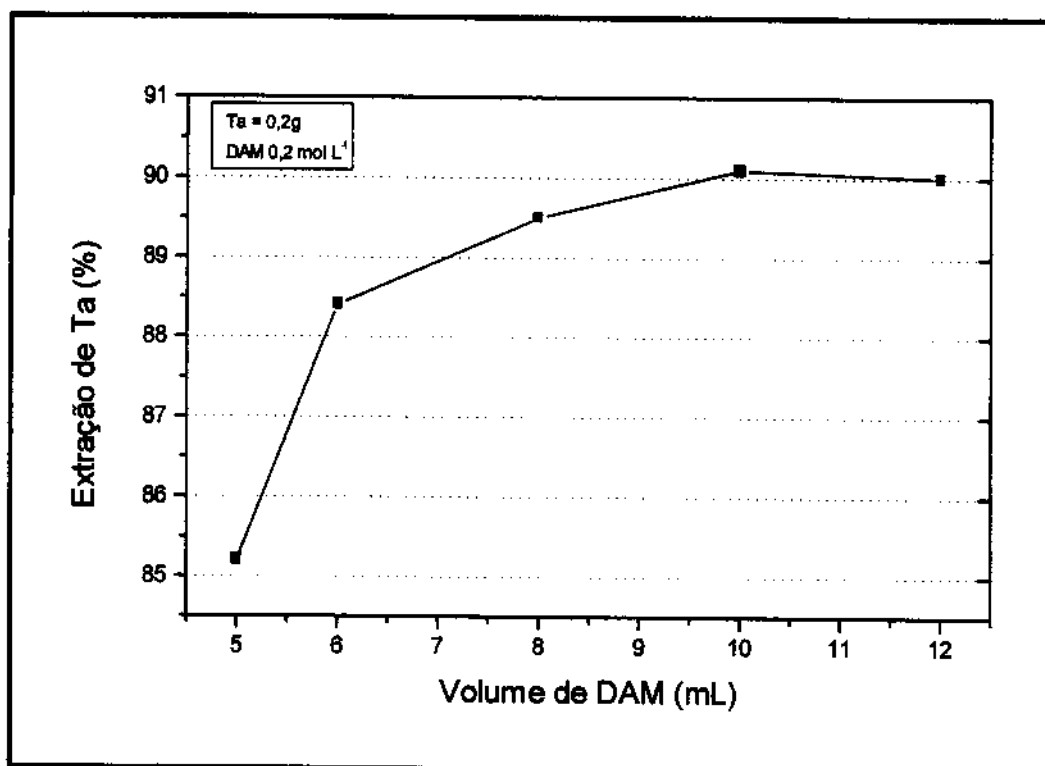
A primeira etapa para extração com DAM foi verificar a melhor relação entre o número de mols de DAM e de Ta, para extrair uma massa de 0,20 g de tântalo. Foram testadas diversas proporções de número de mols, cujo resultado para uma única extração é mostrado na figura 4.38.

Como pode ser observado nessa figura, o melhor valor de extração foi para a relação com valor de 1,81 (10 mL de solução de DAM 0,20 mol L<sup>-1</sup>), dando um resultado em torno de 90 % na extração.

Abordado na revisão bibliográfica, a extração de tântalo com DAM é influenciada pela concentração de HF na fase aquosa, aumentando o percentual de



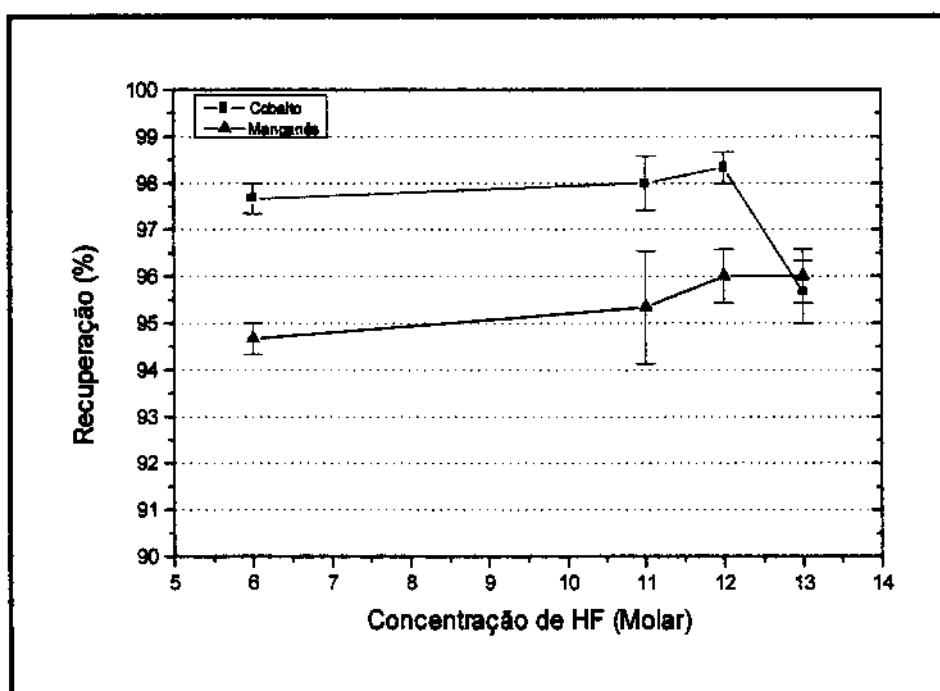
extração com o aumento da concentração deste ácido. Nesta primeira etapa da metodologia este parâmetro não foi investigado.



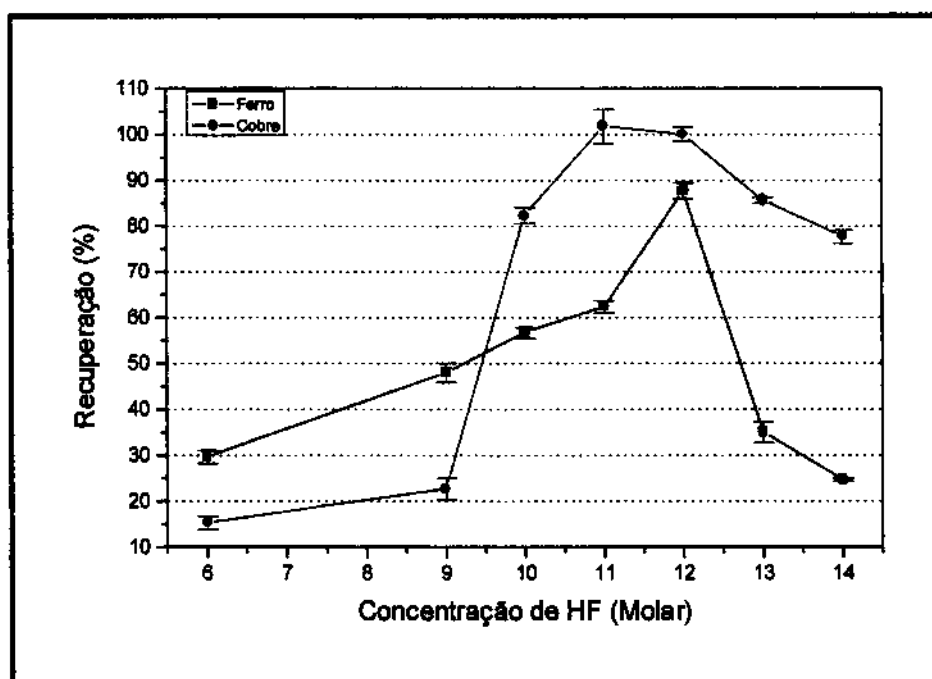
**Figura 4.38:** Extração única de tântalo com diferentes proporções entre número de mols de DAM e de tântalo.

De posse da melhor relação entre o número de mols DAM/Ta, o segundo parâmetro estudado foi a recuperação quantitativa dos traços metálicos na fase aquosa. Nesta etapa da extração líquido-líquido, trabalhou-se com a melhor relação DAM/Ta e com a mesma concentração dos elementos do padrão sintético da tabela 3.8, variando-se somente a concentração de HF na fase aquosa.

O perfil da curva de extração de cada elemento nas diferentes concentrações de HF, mostrando-se o desvio para duas determinações, é apresentado na figura 4.39 para os elementos cobalto e manganês, e na figura 4.40 para os elementos cobre e ferro.



**Figura 4.39:** Perfil da curva de extração com DAM de cobalto e manganês.



**Figura 4.40:** Perfil da curva de extração com DAM de cobre e ferro.

Nos perfis da figura acima, observa-se que a influência da concentração de HF foi mais significativa para os elementos cobre e ferro, e que para os elementos

cobalto e manganês a variação na extração foi pequena. A repetibilidade do resultado em função de duas determinações variou de 0,5 a 1% para o cobalto e manganês (com exceção a  $11 \text{ mol L}^{-1}$ ), e de 2 a 5% para o cobre e ferro (com exceção ao cobre em  $11 \text{ mol L}^{-1}$ ).

Mesmo tomando todos os cuidados necessários, a metodologia usada nas extrações apresenta diversas etapas que podem ocasionar contaminações: volume da fase aquosa pequeno, separação da fase aquosa, pequena quantidade dos analitos, e outros. Apesar das diversas etapas inerentes à extração, a metodologia apresentou boa repetibilidade.

Em função da concentração de HF, o melhor resultado foi para a concentração de  $12,0 \text{ mol L}^{-1}$  para os quatro elementos avaliados. Nessa concentração conseguiu-se recuperar na fase aquosa 98,4 % de Co, 96,0 % de Mn, 100,0 % de Cu e 88,0 % de Fe. Estes resultados expressam um alto valor na recuperação para o cobalto, cobre e manganês, excedendo-se o valor mais baixo para o ferro.

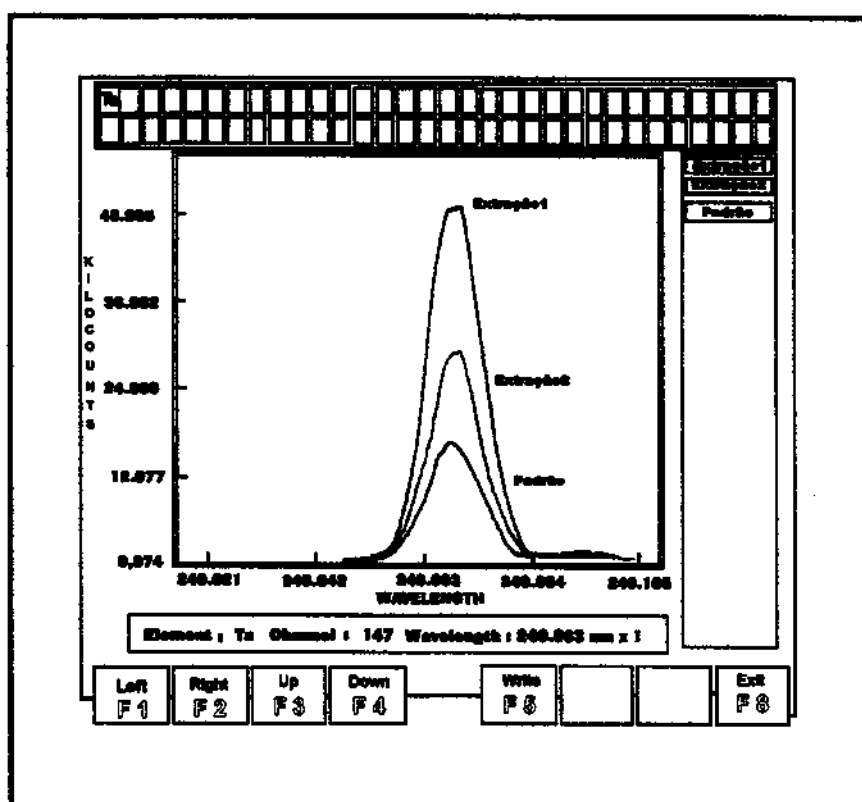
Comparando-se estes valores da extração com os valores das determinações na presença da matriz, os elementos cobre e cobalto tiveram uma melhora significativa, e os elementos manganês e ferro apresentaram erros relativos similares.

Na determinação do molibdênio houve muita variação nos resultados; mesmo durante as atomizações os valores foram instáveis, não tendo repetibilidade nos valores analíticos das atomizações. Como na extração com DAM a separação da matriz não foi total, o resíduo de tântalo influenciou negativamente nas atomizações do molibdênio.

Nestas condições experimentais de extração, a determinação da quantidade de tântalo por ICP/OES apresentou um valor de  $93,2 \pm 2 \%$  na extração para a fase orgânica. Este resultado foi melhor comparado ao resultado anterior, quando

utilizaram condições não otimizadas, mas não foi satisfatório para a determinação do molibdênio.

A figura 4.41 mostra esta determinação semi-quantitativa do tântalo, comparando-se as varreduras das fases aquosas das duas extrações com a do padrão de tântalo.



**Figura 4.41:** Varredura espectral feita por ICP/OES para determinação de tântalo na fase aquosa, após extração com DAM.

Aliada à boa repetibilidade dos resultados, ao elevado percentual de recuperação dos elementos na fase aquosa e ao alto percentual na separação da matriz, a metodologia analítica utilizada na extração líquido-líquido com DAM foi empregada nos padrões sintéticos da tabela 3.10.

A concentração dos elementos obtida por EAA-FG, após três extrações com DAM em cada padrão sintético, é apresentada na tabela 4.7.

De uma forma geral, a extração da matriz com DAM proporcionou melhores resultados em relação aos obtidos com a presença da matriz (tabela 4.5).

**Tabela 4.7:** Resultados das concentrações dos elementos nos padrões sintéticos, após extração com DAM e determinação por EAA-FG.

| Elemento | PADRÕES SINTÉTICOS                    |          |            |          |            |          |
|----------|---------------------------------------|----------|------------|----------|------------|----------|
|          | P1                                    |          | P2         |          | P3         |          |
|          | Concentrações (ng g <sup>-1</sup> Ta) |          |            |          |            |          |
|          | Encontrada                            | Esperada | Encontrada | Esperada | Encontrada | Esperada |
| Co       | 490,3±9                               | 500,0    | 243,4±5    | 250,0    | 52,3±2     | 50,0     |
| Cu       | 2433,3±78                             | 2500,0   | 1209,1±50  | 1250,0   | 479,6±21   | 500,0    |
| Fe       | 2693,7±162                            | 2500,0   | 1402,2±55  | 1250,0   | 569,1±38   | 500,0    |
| Mn       | 481,3±11                              | 500,0    | 239,6±7    | 250,0    | 51,7±3     | 50,0     |

A estimativa do erro relativo em função do valor esperado, e a repetibilidade dos resultados obtidos para cada elemento na extração com DAM estão mostrados na tabela 4.8.

**Tabela 4.8:** Análise estatística dos resultados experimentais da tabela 4.7.

| Elemento | PADRÕES SINTÉTICOS |                 |                |                 |                |                 |
|----------|--------------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
|          | P1                 |                 | P2             |                 | P3             |                 |
|          | Estatística        |                 |                |                 |                |                 |
|          | Repetibilidade     | Erro Relativo % | Repetibilidade | Erro Relativo % | Repetibilidade | Erro Relativo % |
| Co       | 1,8                | - 2,0           | 2,0            | - 2,8           | 3,8            | + 4,0           |
| Cu       | 3,2                | - 2,7           | 4,1            | - 3,3           | 4,4            | - 4,2           |
| Fe       | 6,0                | + 7,7           | 3,9            | + 12,2          | 6,6            | + 13,8          |
| Mn       | 2,3                | - 3,8           | 2,9            | - 4,4           | 5,8            | + 2,0           |

Comparando-se os resultados das determinações analíticas com e sem a matriz tântalo, a repetibilidade e o erro relativo para os elementos Co, Cu e Mn foram inferiores, e para o elemento Fe os resultados foram similares. Isto comprova que a matriz tântalo influencia negativamente a atomização destes elementos de interesse em forno de grafite.

Apesar de que os resultados da determinação analítica na presença da matriz tântalo também tenham sido satisfatórios, os resultados após a extração da matriz proporcionou uma determinação analítica com menor erro em relação aos elementos testados.

#### **4.4.2 - Extração por cromatografia de troca-iônica**

Tal como na extração líquido-líquido com DAM, a acidez foi o parâmetro mais importante testado, a fim de garantir a eficiência na separação da matriz tântalo (retido na resina) e dos elementos metálicos de interesse (recuperado no eluente).

Primeiramente, utilizou-se somente o padrão sintético P2 da tabela 3.11 na extração cromatográfica, para otimização da relação ácida HF:HNO<sub>3</sub>. Foram testados diversas relações entre os ácidos HF:HNO<sub>3</sub>, cujos resultados são mostrados na tabela 4.9.

Como pode ser observado nessa tabela, a maior acidez testada (23 HF : 48 HNO<sub>3</sub>) foi a que apresentou a mais baixa recuperação dos elementos metálicos de interesse, com exceção de molibdênio.

Em seguida, uma relação ácida média (10 HF : 30 HNO<sub>3</sub>) melhorou os resultados em relação a primeira, aumentando significativamente o percentual de recuperação dos elementos.

A partir dos resultados obtidos com a proporção ácida 10:30, variou-se a quantidade dos ácidos fluorídrico e nítrico, mantendo constante um deles.

**Tabela 4.9:** Recuperação (%) dos elementos metálicos no padrão sintético P2, após extração cromatográfica.

| Mistura<br>Ácida      | Elementos Metálicos |    |    |    |    |
|-----------------------|---------------------|----|----|----|----|
|                       | Recuperação (%)     |    |    |    |    |
| HF : HNO <sub>3</sub> | Co                  | Cu | Fe | Mn | Mo |
| 23 : 48               | 92                  | 43 | 36 | 85 | 75 |
| 10 : 30               | 95                  | 76 | 56 | 90 | 79 |
| 10 : 40               | 95                  | 76 | 50 | 90 | 98 |
| 10 : 20               | 94                  | 82 | 63 | 89 | 63 |
| 3 : 30                | 95                  | 74 | 80 | 89 | 55 |
| 20 : 30               | 94                  | 75 | 52 | 90 | 82 |

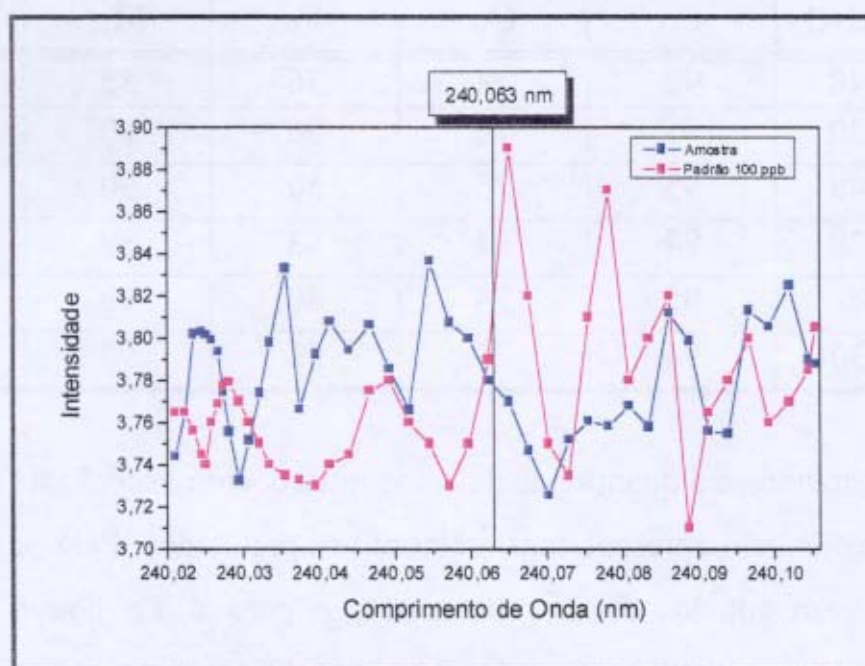
Aumentando-se a quantidade de ácido nítrico, com exceção do molibdênio, os outros elementos não apresentaram melhora nos resultados. Para os elementos Co, Cu e Mn os resultados foram constantes, e para o Fe houve uma pequena diminuição do percentual recuperado. Para o molibdênio a recuperação aumentou, atingindo um valor de 98 %.

Com a diminuição da concentração de ácido nítrico, o percentual de recuperação é aumentado para os elementos Cu e Fe, mas não satisfatoriamente. O percentual é mantido para Co e Mn, e ocorre uma significativa diminuição para o molibdênio.

Diminuindo-se a quantidade de ácido fluorídrico, houve melhora somente para o elemento ferro. Aumentando-se a concentração de HF, praticamente não houve variação do percentual recuperado para todos os elementos.

De um modo geral, comparando-se estes resultados de extração cromatográfica com a de extração líquido-líquido, somente o molibdênio mostrou uma maior recuperação. Em relação ao tântalo extraído, o resultado foi melhor, quando comparado com a extração líquido-líquido, sendo maior do que 99,9 %.

A figura 4.42 mostra uma determinação de tântalo por ICP/OES, após a extração cromatográfica com uma mistura de HF : HNO<sub>3</sub>, eluída numa proporção de 10:40 v/v.



**Figura 4.42:** Varredura espectral feita por ICP/OES para determinação de tântalo na fase aquosa, após extração cromatográfica com a resina Dowex.

O excelente percentual de extração da matriz tântalo e a alta recuperação do molibdênio na fase aquosa, permitiram que fosse possível determinar o molibdênio por EAA-FG. A cromatografia minimizou a influência do tântalo sobre o molibdênio, o que não foi possível na extração líquido-líquido com DAM.

Empregando a relação 10 HF : 40 HNO<sub>3</sub> v/v, extraiu-se o grupo dos elementos de interesse nos padrões sintéticos (tabela 3.11) da matriz tântalo e, em seguida, foram determinados por EAA-FG.

A tabela 4.10 mostra os resultados de concentração dos elementos, expressando-se a média de duas extrações para cada padrão sintético.



**Tabela 4.10:** Resultados das concentrações dos elementos metálicos nos padrões sintéticos, após extração cromatográfica e determinação por EAA-FG.

| Elemento | PADRÕES SINTÉTICOS                    |          |            |          |            |          |
|----------|---------------------------------------|----------|------------|----------|------------|----------|
|          | P1                                    |          | P2         |          | P3         |          |
|          | Concentrações (ng g <sup>-1</sup> Ta) |          |            |          |            |          |
|          | Encontrada                            | Esperada | Encontrada | Esperada | Encontrada | Esperada |
| Co       | 581,2±14                              | 625,0    | 233,7±8    | 250,0    | 116,3±4    | 125,0    |
| Cu       | 1854,3±42                             | 2500,0   | 928,0±26   | 1250,0   | 454,3±11   | 625,0    |
| Fe       | 1295,6±28                             | 2500,0   | 647,1±18   | 1250,0   | 327,4±9    | 625,0    |
| Mn       | 565,3±10                              | 625,0    | 230,3±6    | 250,0    | 114,0±3    | 125,0    |
| Mo       | 2436,7±11                             | 2500,0   | 1221,5±43  | 1250,0   | 610,2±20   | 625,0    |

A estimativa do erro relativo em função do valor de concentração esperado nos padrões sintéticos e, também, a repetibilidade dos resultados obtidos para cada elemento metálico de interesse na extração cromatográfica estão mostrados na tabela 4.11.

**Tabela 4.11:** Análise estatística dos resultados experimentais da tabela 4.10.

| Elemento | PADRÕES SINTÉTICOS |                 |                |                 |                |                 |
|----------|--------------------|-----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
|          | P1                 |                 | P2             |                 | P3             |                 |
|          | Estatística        |                 |                |                 |                |                 |
|          | Repetibilidade     | Erro Relativo % | Repetibilidade | Erro Relativo % | Repetibilidade | Erro Relativo % |
| Co       | 2,4                | - 7,0           | 3,4            | - 6,8           | 3,4            | - 7,2           |
| Cu       | 2,2                | - 25,8          | 2,8            | - 25,8          | 2,4            | - 27,4          |
| Fe       | 2,2                | - 48,2          | 2,8            | - 48,2          | 2,8            | - 47,7          |
| Mn       | 1,8                | - 9,6           | 2,6            | - 8,0           | 2,6            | - 8,8           |
| Mo       | 4,6                | - 2,6           | 3,5            | - 2,3           | 3,2            | - 2,4           |

Especificamente, a recuperação de cada elemento apresentou como valor médio entre os três padrões sintéticos, os seguintes resultados: 93 % para Co, 74 % para Cu, 52 % para Fe, 91 % para Mn e 97,5 % para o Mo.

Uma análise geral nos resultados estatísticos da determinação por EAA-FG, após extração cromatográfica, mostrou-se concordante com os dados obtidos inicialmente, usando a proporção 10 HF: 40 HNO<sub>3</sub> v/v (tabela 4.9).

Em função destes resultados, somente a recuperação do molibdênio foi satisfatória. Para os demais elementos, os valores percentuais de recuperação na extração por cromatografia ficaram abaixo, comparados com os valores obtidos na extração com DAM (tabela 4.8).

A boa concordância entre as duplicatas mostra que a extração cromatográfica apresentou homogeneidade entre as duas extrações, para padrões sintéticos com concentrações idênticas.

Estes valores significativos de percentual na recuperação e repetibilidade obtidos na extração cromatográfica, permitem que o molibdênio seja determinado por EAA-FG, em amostras de tântalo.

#### **4.5 – DESTILAÇÃO DOS ÁCIDOS HF E HNO<sub>3</sub>**

Na destilação dos ácidos HF e HNO<sub>3</sub> concentrados, verificou-se a possibilidade do controle da concentração dos elementos cobre e ferro.

A primeira etapa deste controle analítico foi a dosagem volumétrica, que consistia na pesagem das amostras destiladas, em torno de 1,0 g, e titulação com solução padronizada de NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup>. As concentrações médias (em massa) obtidas foram: de 35 % para o ácido nítrico e 26 % para o ácido fluorídrico.

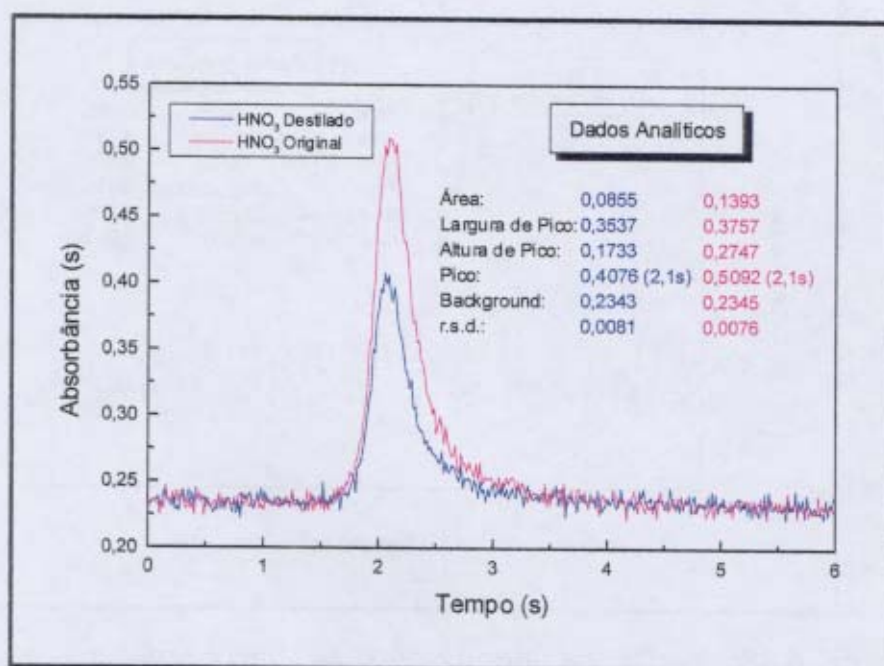
A investigação analítica da concentração de cobre e ferro foi feita por EAA-FG, qualitativamente, em função da área do perfil de atomização de cada elemento.

Comparava-se os perfis de atomização de cobre e ferro das amostras destiladas com os das amostras originais, após diluição e equiparação da concentração de ambas as amostras.

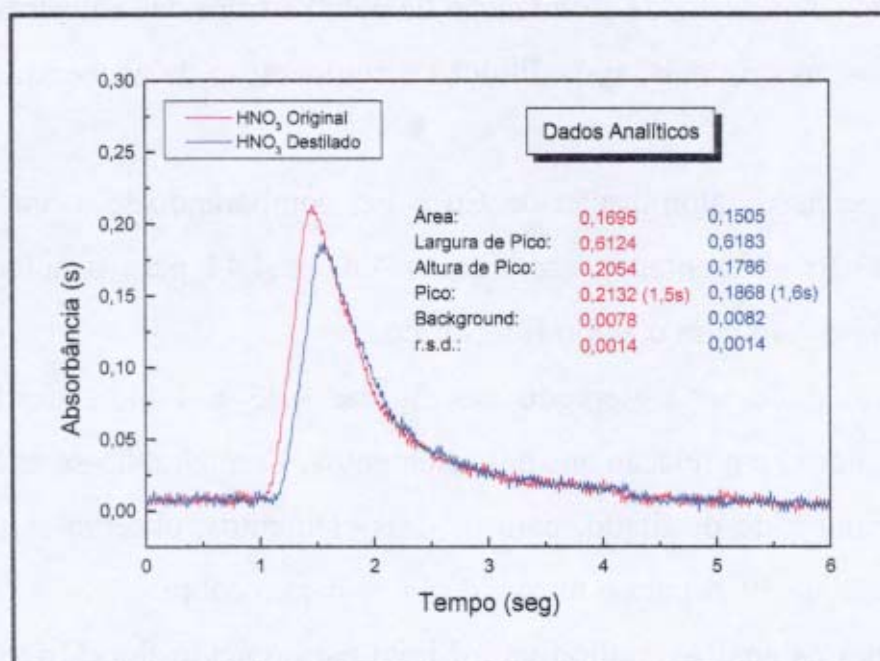
Os perfis de atomização de Cu e Fe, comparando-se a amostra destilada e original, estão apresentados nas figuras 4.43 e 4.44 para o ácido nítrico, e nas figuras 4.45 e 4.46 para o ácido fluorídrico.

Como pode ser observado nas figuras 4.43 e 4.44, a destilação do ácido nítrico melhorou em relação aos dois elementos. Comparando-se as áreas obtidas do ácido original e do destilado, para os dois elementos, observa-se uma redução na concentração de 39 % para o ferro e de 11 % para o cobre.

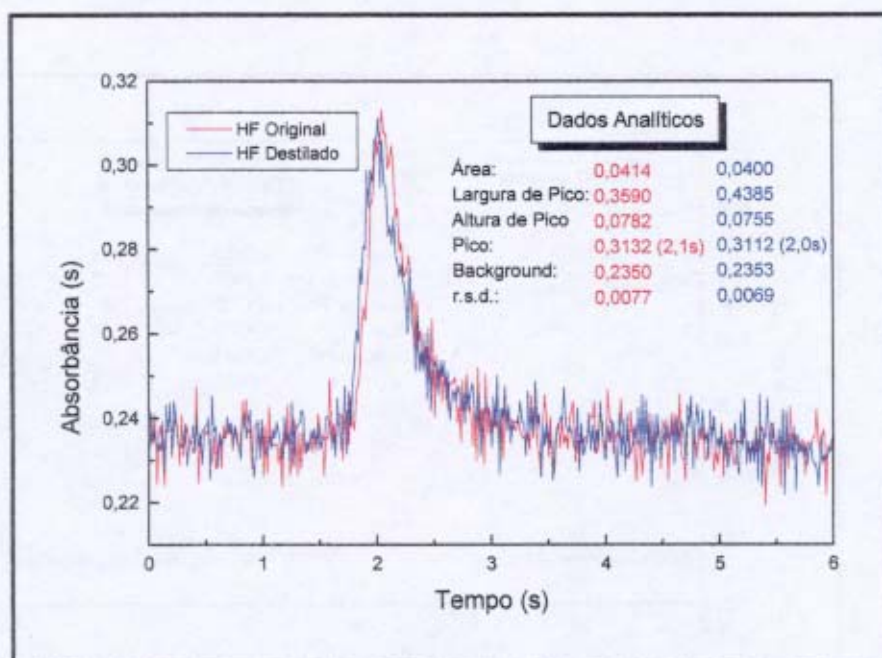
A mesma análise qualitativa foi feita para o ácido fluorídrico, observando-se que a destilação não foi satisfatória em relação aos dois elementos. Praticamente, as áreas dos perfis de atomização foram iguais para o ferro (figura 4.45) e para o cobre (figura 4.46), nos dois ácidos destilados.



**Figura 4.43:** Perfis de atomização de ferro em uma amostra de ácido nítrico, antes e depois de destilado.

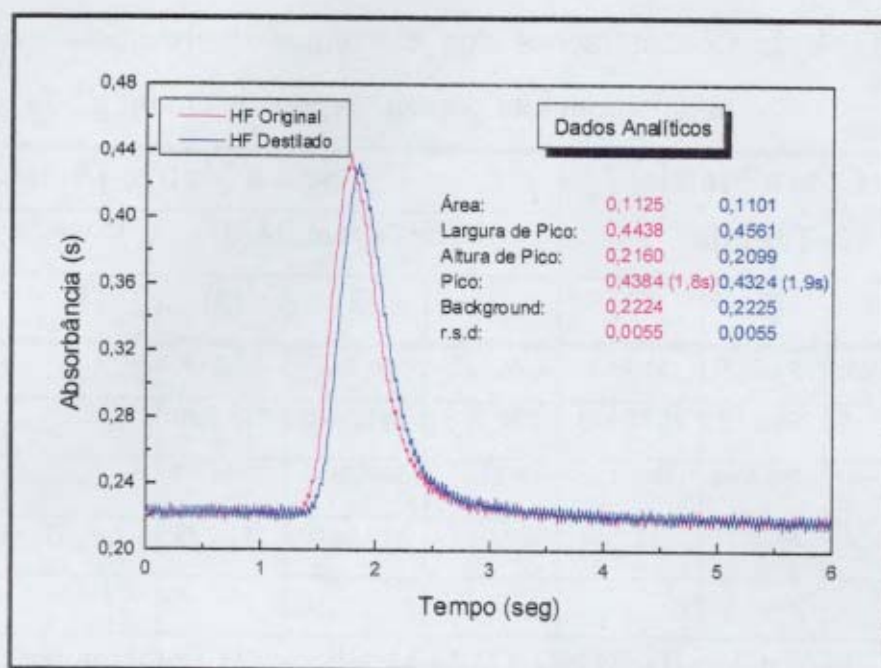


**Figura 4.44:** Perfis de atomização de cobre em uma amostra de ácido nítrico, antes e depois de destilado.



**Figura 4.45:** Perfis de atomização de ferro em uma amostra de ácido fluorídrico, antes e depois de destilado.





**Figura 4.46:** Perfis de atomização de cobre em uma amostra de ácido fluorídrico, antes e depois de destilado.

Portanto, nas metodologias analíticas que utilizaram ácido nítrico, optou-se pelo ácido destilado. Em relação ao ácido fluorídrico, utilizou-se o original que possui concentração de 40 % em massa.

#### 4.6 – DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS METÁLICOS DE INTERESSE EM AMOSTRAS REAIS

Após o desenvolvimento analítico para a determinação dos elementos de interesse, aliando-se a extração da matriz de tântalo com a técnica EAA-FG, o método foi aplicado em três amostras reais de tântalo com alta pureza.

Os resultados analíticos de três determinações, comparando-se os valores das concentrações dos elementos de interesse, na presença e após extração da matriz tântalo, estão apresentados na tabela 4.12.

**Tabela 4.12:** Concentrações dos elementos de interesse em amostras de tântalo com alta pureza, expressas em  $\text{ng g}^{-1}$  Ta.

| Elemento                                                                                                 | Com a Matriz Tântalo |                 |                  | Sem a Matriz Tântalo |                 |                 |                         |                 |                |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-----------------|------------------|----------------------|-----------------|-----------------|-------------------------|-----------------|----------------|
|                                                                                                          |                      |                 |                  | Extração com DAM     |                 |                 | Extração Cromatográfica |                 |                |
|                                                                                                          | (1)                  | (2)             | (3)              | (1)                  | (2)             | (3)             | (1)                     | (2)             | (3)            |
| <b>Co</b>                                                                                                | 43,1 $\pm$ 3         | 54,7 $\pm$ 3    | 53,4 $\pm$ 3     | 49,0 $\pm$ 2         | 66,2 $\pm$ 3    | 59,5 $\pm$ 4    | -                       | -               | -              |
| <b>Cu</b>                                                                                                | 143,3 $\pm$ 9        | 299,3 $\pm$ 2   | 207,0 $\pm$ 13   | 134,7 $\pm$ 6        | 281,5 $\pm$ 10  | 195,5 $\pm$ 9   | -                       | -               | -              |
| <b>Fe</b>                                                                                                | 1250,5 $\pm$ 87      | 1095,3 $\pm$ 68 | 1884,1 $\pm$ 125 | 1098,1 $\pm$ 64      | 1007,3 $\pm$ 61 | 1693,1 $\pm$ 80 | -                       | -               | -              |
| <b>Mn</b>                                                                                                | 70,5 $\pm$ 4         | 188,3 $\pm$ 11  | 132,7 $\pm$ 6    | 79,0 $\pm$ 5         | 179,8 $\pm$ 10  | 141,2 $\pm$ 8   | -                       | -               | -              |
| <b>Mo</b>                                                                                                | -                    | -               | -                | -                    | -               | -               | 1903,1 $\pm$ 114        | 1200,3 $\pm$ 54 | 890,4 $\pm$ 61 |
| <b>Obs.: (1) Ta Metálico (DEMAR); (2) Ta Metálico e (3) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ambos da CERAC)</b> |                      |                 |                  |                      |                 |                 |                         |                 |                |

Observa-se nesta tabela que as determinações de Co, Cu, Fe e Mn somente foram realizadas após a extração com DAM, por apresentarem melhores resultados, comparados à extração cromatográfica. Por outro lado, o molibdênio só foi determinado após extração por cromatografia, pela influência negativa da presença de tântalo.

De um modo geral, comparando os resultados das determinações analíticas com e sem a matriz, observa-se uma concordância nas concentrações entre cada amostra.

Para o cobalto, a repetibilidade foi semelhante, variando de 5 a 7 % na presença de Ta e de 4 a 7 % após extração da matriz. Em relação as concentrações nas extrações com DAM, houve um pequeno aumento. Estas concentrações menores nas determinações na presença da matriz, pode ser a influência negativa do tântalo sobre o Co, como foi observado na figura 4.25.

Em relação ao elemento cobre, a repetibilidade foi melhor após a extração da matriz tântalo, diminuindo o resultado de 6 a 9 % para 3 a 4 %. As concentrações foram semelhantes, ocorrendo uma pequena diminuição após a extração da matriz.

Isto mostra a baixa influência da matriz tântalo sobre o cobre nas atomizações eletrotérmicas.

Os resultados para o ferro mostram que a repetibilidade foi similar antes e depois da extração da matriz. Em relação às concentrações nas determinações com a matriz, houve uma diferença de 12 % para a amostra de tântalo do DEMAR e 8 e 10 % para as amostras de Ta e Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> da CERAC, respectivamente. A possível influência da matriz tântalo (figura 4.27) e o percentual de recuperação deste elemento metálico na extração com DAM (88 %), contribuíram para estes resultados.

Para o manganês, a repetibilidade não variou com a extração da matriz. Os resultados também foram similares entre as determinações analíticas, comprovando a baixa influência da matriz e o alto percentual na recuperação na extração com DAM.

Na determinação do molibdênio, após extração por cromatografia de troca iônica, a repetibilidade variou de 4 a 7 %, o que mostra a eficiência da metodologia quanto às extrações sucessivas, utilizando-se as mesmas colunas previamente condicionadas.

A validação dos resultados finais em amostras reais, torna-se difícil quando não é comparado com um padrão com especificações conhecidas. Mas comparando-se aos resultados obtidos durante todo o desenvolvimento analítico, as concentrações estão concordantes com o que foi observado com os dados experimentais das etapas deste trabalho.

Mesmo sabendo que a técnica ICP-OES possui menos parâmetros analíticos a serem otimizados em relação a EAA-FG, fazendo com que ela seja mais rápida e apresentando uma temperatura alta da tocha e uma ambiente de atomização mais inerte, ainda assim a EAA-FG apresentou melhores resultados de limites de detecção em relação aos dos obtidos por ICP, o que possibilitou a determinação

analítica destes elementos de interesse em tântalo com pureza acima de 99,9 % m/m.

Observou-se que a influência da matriz tântalo é maior em forno de grafite, devido as reações desse elemento refratário com o grafite dos sistemas eletrotérmicos (grafite e plataforma). Em contra partida, o revestimento com TaC sobre os sistemas eletrotérmicos, praticamente dobra em quantidade de ciclos de atomizações em relação ao pirolítico.



## CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

As metodologias empregadas para o revestimento de tubos e plataformas apresentaram bom desempenho, obtendo-se camadas de carbeto de tântalo com boa aderência, baixa porosidade e homogeneidade. No revestimento das plataformas e tubos usados no desenvolvimento analítico, optou-se pela metodologia de imersão em solução de tântalo, por ser relativamente simples, utilizando apenas um reagente e tratamento térmico rápido.

O efeito do revestimento no grafite dos sistemas eletrotérmicos, prevendo minimizar a interferência da matriz de tântalo sobre os analitos, não foi significativo. O comportamento analítico da superfície de grafite pirolítico, principalmente a plataforma, proporcionou melhores resultados em termos de sensibilidade e erro relativo.

A proposta de avaliar o comportamento dos elementos metálicos de interesse na presença da matriz de tântalo, em quatro diferentes sistemas eletrotérmicos, apresentou resultados satisfatórios, com boa repetibilidade e exatidão em relação aos padrões sintéticos.

Em função de melhorar os resultados finais, com melhor repetibilidade e erro relativo, frente aos dos obtidos na presença da matriz, separou-se a matriz de tântalo com metodologias que pudessem preservar um alto percentual na recuperação do grupo dos elementos de interesse.

De um modo geral a extração da matriz apresentou melhores resultados, sendo que a extração líquido-líquido com DAM melhorou a repetibilidade e erro relativo para os elementos Co, Cu, Fe e Mn. A metodologia por troca iônica possibilitou a determinação do elemento molibdênio, porém, em relação aos outros

elementos metálicos de interesse, o percentual na recuperação foi menor, após separação da matriz tântalo.

O objetivo de desenvolver uma metodologia analítica para a determinação de cobalto, cobre, ferro, manganês e molibdênio em tântalo com alta pureza, que pudesse ser aplicada em rotina, aliando-se as metodologias de extração (líquido-líquido e cromatográfica) e a técnica de EAA-FG disponíveis no DEMAR/FAENQUIL, foi alcançado.

## CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GIBALO, I. M. "Analytical chemistry of niobium and tantalum". Arbor Humphrey Science, London, 1970.
- [2] FAIRBROTHER, H. "The chemistry of niobium and tantalum". Elsevier Publ. Co. Amsterdam, 1967.
- [3] WEAST, R. C. "Handbook of Chemistry and Physics". 58<sup>th</sup> ed., Cleveland, CRC Press, 1978.
- [4] CAMPOS, T. P. "Tântalo". In XXX Congresso Anual da ABM, Rio de Janeiro, v. 18, nº 1, 1975.
- [5] CONTE, R. A. "Determinação de impurezas substitucionais por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP/AES), no processamento de tântalo metálico". São Carlos - SP, UFSCar, 1995. Dissertação de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais.
- [6] Balanço Mineral Brasileiro. Brasília, DNPM, 1988. p. 274-277.
- [7] Sumário Mineral. Brasília, DNPM, v. 10, 1990. p. 92-93.
- [8] KORINEK, G. J. "Developments in tantalum and niobium during the last years." *Tantalum – Niobium Internacional Study Center – TIC. Bulletin* (92), Dec. 1997. p. 1-4.
- [9] GREY, A. J. "A newcomers view of the tantalum industry". *Tantalum – Niobium Internacional Study Center – TIC. Bulletin* (66), June 1991. p. 1-5.
- [10] ALBRECHT, W. W. "Production, properties and application of tantalum, niobium and their compounds. In: Lanthanides, tantalum and niobium". Eds. P. Moller, P. Cerny, F. Saupé. Berlin, Springer-Verlag, 1989. p. 345-358.
- [11] MAGUIRE, D. E. "Update on the outlook for tantalum capacitor demand and tantalum materials demand for capacitors". *Tantalum – Niobium Internacional Study Center – TIC. Bulletin* (60), Dec. 1989. p. 2.

- [12] MASSALSK, T. B. "Binary Alloy Phase Diagrams". American Society for Metals. First Edition, October 1986.
- [13] BRADY, G. S. "Materials Handbook". Tenth Edition, McGraw-Hill Book Company, 1971. p.804.
- [14] HAMPEL, C. A. "Tantalum", in Hampel ed., "Rare Metals Handbook". 2<sup>nd</sup> ed., New York, Robert E. Krieger, 1971. p. 469-518.
- [15] SHERWOOD, E. M. "Columbium", in Hampel ed., "Rare Metals Handbook". 2<sup>nd</sup> ed., New York, Robert E. Krieger, 1971. p. 149-177.
- [16] ROCKENBAUER, W. In: Niobium International Symposium, San Francisco, November 1981, Proceeding, Harry Stuart ed., 1984. p. 133-152.
- [17] SANDIN, H. R. Z. "Interação metal-gás no refino de molibdênio por feixe eletrônico". Lorena – SP, FAENQUIL/DEMAR, 1991. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais.
- [18] SARTORI, A. F. "Eletrodeposição de nióbio em meio de fluoretos fundidos". São Paulo, USP/Instituto de Química, 1987. Dissertação de Doutorado em Química.
- [19] PINTO, D. V. S. "Eletrorevestimento de substratos metálicos com tântalo em meio de fluoretos; caracterização física e eletroquímica dos revestimentos." São Paulo, Instituto de Química/USP, 1998, Dissertação de Doutorado em Química.
- [20] MELLORS, G. W. & SENDEROFF, S. "Electrodeposition of coherent deposits of refractory metals. I – Niobium". *J. Electrochem. Soc.* 112, 1955. p. 266-272.
- [21] LOWENHEIN, F. A. "Tantalum", in Snell and Etre eds. "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis". vol. 18, USA, Interscience, 1973. p. 440-454.
- [22] FREITAS, D. "Tecnologia de produção de pós de tântalo para capacitores eletrolíticos". Lorena – SP, FAENQUIL/DEMAR, 1992. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais.

- [23] IZUMI, T. "Tantalum powder and method of making". U. S. 4.645.533. Publ. 24/02/1987.
- [24] GUILHERME, M. "Determinação de Co, Cu, Mn, Mo, Na, Sn e Ti em nióbio e tântalo por absorção atômica (emissão) após extração da matriz com diantipirilmetano". Campinas –SP, UNICAMP/Instituto de Química, 1987. Dissertação de Mestrado em Química.
- [25] CONTE, R. A. "Interação metal-gás no refino de nióbio". Campinas, UNICAMP/FGW, 1984. Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais.
- [26] MILLER, G. L. "Columbium and its uses". *Materials and Methods*, 45, 1957. p. 131-135.
- [27] KÖCH, W & PASCHEN, P. "Tantalum - processing, properties and applications". *Journal of Metals*, Oct. 1989. p. 33-39.
- [28] BARTO, M. J.; GETZ, M. F. and HITCH, E. F. "Tantalum powder composition". U. S. 4.441.927. Publ. 10/04/1987.
- [29] HERMAN C. Starck Berlin (HCST). "Tantalum – Niobium". Catálogo Comercial. Goslar, Alemanha (30p).
- [30] BOSE, D. K.; SEARA, J. C. and JENA, P. K. "Preparation of capacitor grade tantalum powder". *Trans. Of the Indian Institute of Metals*, 23(2), 1970. p. 1-5.
- [31] MAHY, T. X. "High surface area valve metal powder". U. S. 3.829.310. Publ. 13/08/74.
- [32] ALBRECHT, W. W. "Improvements in the sodium reduction process to produce tantalum powder". *Tantalum – Niobium Internacional Study Center – TIC. Bulletin* (64), Sept. 1991. p. 2.
- [33] GYPEN, L. A. & DERUYTTERE, A. "New tantalum base alloys for chemical industry applications". *Metal Progress*, 2, 1985. p. 27-34.
- [34] SALTER, M. "Tantalum and its alloys as engineering materials for the 1980's". *Tantalum – Niobium Internacional Study Center – TIC. Bulletin* (36), Dec. 1983. p. 6.

- [35] Standard specification for tantalum lingots and flat mill products. ASTM B 364-77.
- [36] ETTMAYER, P. *Annual Rev. Mater. Science*, 19, 1989. p. 145.
- [37] SCHASCHEL, E. "The technology of tantalum carbide". *Tantalum – Niobium Internacional Study Center – TIC. Bulletin* (67), Sept. 1991. p. 4.
- [38] Tantalum Plansee Catalogue, 1984.
- [39] WILLARD, H. H. & RULFS, C. L. "Decomposition and dissolution of samples inorganic". In I.M. and G.W. eds. *Treatise on Analytical Chemistry*, Part I, vol. 2, New York, Interscience, 1968. p. 1027-1050.
- [40] SULCEK, Z.; POVONDRA, P. and DOLEZA, J. "Decomposition procedures in inorganic analysis". *Crit. Rev. Anal. Chem. – CRC* 6 (3), 1977. p. 255-323.
- [41] FURMAN, N. H. "Extraction of cupferrates". *Anal. Chem.*, 21, 1949. P. 1325-1330.
- [42] JACKWERTH, E.; MIZULKE, A. and ZOLOTOV, Y. A. "Separation and pre-concentration of trace substances – Pre-concentration for inorganic trace analysis". *Pure Appl. Chem.*, 51 (5), 1979. p. 1195-1211.
- [43] ZOLOTOV, Y. A. "Pre-concentration in inorganic trace analysis". *Pure Appl. Chem.*, 50, 1978. p. 129-148.
- [44] ATKINSON, R. H. STEIGMAN, J. and HISLEY, C. F. "Analytical chemistry of niobium and tantalum". *Anal. Chem.*, 24 (3), 1952. p. 477-488.
- [45] PLATANOV, Z. *Zh. Anal. Chim.* 39 (2), 1940. p. 250-260 "apud" DINNIN, J. I. "Ultraviolet spectrophotometric determination of tantalum with pyrogallol. *Anal. Chem.*, 25, 1953. p. 1803-1807.
- [46] GIBALO, I. M. "Determination of impurities in high-purity tantalum and niobium". *J. Anal. Chem.* 21, 1966. p. 637-645.
- [47] PETROV, B. I. "Diantipyrylmethanes as extraction reagents". *J. Anal. Chem. (USSR)* 38, 1983. p. 1582-1607.

- [48] PETROV, B. I. DEGTEY, M. I. and ZHIVOPISTSEV, V. P. "Extraction of elements from fluoride solution with diantipyrylmethanes". *J. Anal. Chem. (USSR)* 31, 1976. p. 878-882.
- [49] CALETKA, R. & KRIVAN, V. "Dissolution of niobium and tantalum matrix and their separation from trace elements by means of extraction with diantipyrylmethanes". *Fresenius Z. Anal. Chem.* 313, 1982. p. 125-131.
- [50] CALETKA, R. "Extraction of niobium and tantalum from hydrofluoric acid solutions with diantipyrylmethanes". *J. Inorg. Nucl. Chem.* 43, 1981. p. 1619-1624.
- [51] BACHMAN, R. Z. & BANKS, C. V. "Nonferrous metallurgy". *Anal. Chem.* 43, 1971. p. 120-145.
- [52] VOGEL, A. I. "Análise Química Quantitativa". 5<sup>a</sup> Ed. Guanabara Koogan. Rio de Janeiro, RJ, 1992.
- [53] FURMAN, N.H. "Standard methods of chemical analysis". Vol. I, New York, The Mac Millan Company, 1964.
- [54] FAIX, W. G.; CALETKA, R. and KRIVAN, V. . "Element distribution coefficients for hydrofluoric acid/nitric acid solutions and the anion exchange resin Dowex 1 x-8". *Anal. Chem.* 53 (11), 1981. p. 1719-1721.
- [55] WILKINS, D. H. "The separation and determination of Ni, Cr, Co, Fe, Ti, W, Mo, Nb and Ta in high temperature alloy by anion exchange". *Talanta*, 2, 1959. p. 355-360.
- [56] KALLMANN, S. "Niobium and Tantalum". In I.M. and G.W. eds., *Treatise on Analytical Chemistry, Part II*, vol. 6. Interscience Publishing, New York, 1964. p. 177-406.
- [57] KIM, J. I.; LAGALLY, H. and BORN, H. J. "Ion exchange in aqueous and in aqueous organic solvents. Part I – Anion exchange behavior of Zr, Nb, Ta and Pd in aqueous HCl-HF and in HCl-HF-organic solvent". *Anal. Chim. Acta* 64, 1973. p. 29-43.
- [58] SPEECKE, A. & HOSTE, J. "La separation niobium-tantale en milieu chloro-oxalique sur echangeur d'anions". *Talanta* 2, 1959. p. 332-340.

- [59] DIXON, E. J. & HEADRIDGE, J. B. "The anion-exchange separation of titanium, zirconium, niobium, tantalum and tungsten, with particular reference to the analysis of alloys". *Analyst* 89, 1964. p. 185-204.
- [60] Columbium, tantalum and titanium by the ion-exchange method. CBMM, Araxá, 1978. 14p.
- [61] Determination of niobium and tantalum ion-exchange technique. Metriclab, Canadá. 4p.
- [62] HILL, J. H. "The spectrophotometric determination of trace amounts of tantalum". *Analyst* 91, 1966. p. 659-662.
- [63] MARCZENKO, Z. "Spectrophotometric determination of trace elements". *Critical Reviews in Analytical Chemistry - CRC*, June 1981. p. 195-260.
- [64] HASTING, J.; McCLARITY, T. A. and. BRODERICK, E. J. "Direct photometric determination of iron, titanium and copper in tantalum and its oxide". *Anal. Chem.* 26 (2), 1954. p. 379-381.
- [65] KAMADA, H. TSUMI, C. and FURUYA, K. "Extraction-spectrophotometric determination of tantalum (V) with 2-(2 thiazolylazo) 5-dimethylaminophenol and 1,3-diphenylguanidine". *Analyst* 106 (1266), 1981. p. 944-948.
- [66] BROEKAERT, J. A. & TOLG, G. "Recent developments in atomic spectrometry methods for elemental trace determinations". *Fresenius Z. Anal. Chem.* 326, 1987. p. 495-509.
- [67] TOLG, G. "Extreme trace analysis of the elements – the state of the art today and tomorrow". *Analyst* 112, 1987. p. 365-376.
- [68] MURUGAIYAN, P. "Spark source mass spectrometry and atomic absorption spectrometry in the analysis of high purity materials". *Pure Appl. Chem.* 54, 1982. p. 835-840.
- [69] FASSEL, V. A. "Current and potential application of inductively coupled plasma (ICP) – atomic emission spectroscopy (AES) in the exploration, mining, and processing of materials". *Pure Appl. Chem.* 49, 1977. p. 1533-1545.



- [70] WENDT, R. H. & FASSEL, V. A. "Induction-coupled plasma spectrometric excitation source". *Anal. Chem.*, 37, 1965. p. 920-922.
- [71] WORTHINGTON, M. A. "Plasma emission spectroscopy: a powerful new analytical tool". *ASTM Standardization News*, 1985. p. 28-31.
- [72] KRIVAN, V.; CONTE, R. A. and BIZAIO, L. R. "Multielement analysis of tantalum by ICP-AES involving matrix-traces separation". In: 1990 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, St. Petersburg, Flórida. Jan. 8-13. p. 128-129.
- [73] FLOYD, R. C. & CONTE, R. A. "Determination of trace impurities in pure niobium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES)". In: 1992 Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, San Diego, USA. Jan. 6-11.
- [74] CONTE, R. A. & BIZAIO, L. R. "Determinação de impurezas metálicas em materiais refratários por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado". In: IX Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Águas de São Pedro, Dez., 1990.
- [75] CONTE, R. A. & BIZAIO, L. R. "Determinação de traços metálicos em titânio puro por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES)". In: XIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu, Maio, 1990.
- [76] IZARIO FILHO, H. J. "Caracterização analítica de pó de tântalo". FAENQUIL/Departamento de Engenharia de Materiais, Lorena-SP, 1993. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais.
- [77] STUMMEYER, J. & WÜNSCH, G. "Bestimmung von elementspuren in niob durch ICP-AES und ICP-MS und ohne spuren-matrix-trennung". *J. Anal. Chem.* 340, 1991. p. 269-277.
- [78] KNOTE, H. & KRIVAN, V. "Determination of zirconium, molybdenum, hafnium and tungsten in niobium and tantalum by x-ray fluorescence spectrometry after separation from matrix and preconcentration". *Anal. Chem.* 54, 1982. p. 1858-1862.
- [79] PARKER, R. J. & BROCCHI, E. "Technical Notes". In: Symposium by Irish Association for Economic Geology. Ireland, Aug. 26-29, 1979.

- [80] VASSILAROS, G. L. & BYRNES, C. J. "Simultaneous determination of trace niobium, tantalum and tungsten in ferrous and non-ferrous alloys". *Talanta*, 23(3): 1976. p. 225-228.
- [81] PRICE, W. J. "Analytical Atomic Absorption Spectrometry". London, Heyden & Son, 1972, ch. 4.
- [82] L'VOV, B. V. "Atomic Absorption Spectrochemical Analysis". New York, American Elsevier, 1970.
- [83] KIRBRIGHT, G. F. "Determination of trace amounts of copper in niobium and tantalum by atomic absorption spectroscopy". *Analyst*, 91, 1966. p. 411-417.
- [84] KIRBRIGHT, G. F. "Determination of small amounts of molybdenum in niobium and tantalum by atomic absorption spectroscopy in a nitrous oxide-acetylene flame". *Analyst*, 91, 1966. p. 705-708.
- [85] FASSEL, V. A.; SLACK, R. W. and KNISELEY, R. N. "Flame emission spectrometric determination of aluminium, cobalt, chromium, copper, manganese, niobium and vanadium in low and high alloy steels". *Anal. Chem.*, 43(2), 1971. p. 186-191.
- [86] MALHOTRA, R. K. "Flame atomic absorption spectrophotometric determination of niobium and tantalum in niobate-tantalate samples". *At. Spectrosc.*, 86(6), 1987. p. 164-166.
- [87] ROUTH, M. W. "A comparison of atomic spectroscopy techniques: atomic absorption, inductively coupled plasma and direct current plasma". *Spectroscopy*, 2 (2), Feb., 1987.
- [88] BEL'SKII, N. K. & OCHERTYANOVA, L. I. "Direct determination of impurities in ultrapure tantalum pentoxide by electrothermal atomic absorption spectrometry". *J. Anal. Chem. (USSR)*, 48(12), 1993. p. 1423-1425.
- [89] GRASSERBAUER, M. "Ultra trace analysis of refractory metals by solid state mass spectrometry – a comparison of GDMS, SSMS and SIMS". *Mikrochim. Acta*, I, 1987. p. 291-319.

- [90] ORTNER, H. M. "Ultrapurity in metallurgy with special reference to refractory metals applications in microelectronics". *Kontakte (Darmstadt)* 3, 1988. p. 38-52.
- [91] KRIVAN, V. "Trace characterization of refractory metals by activation techniques". *Pure Appl. Chem.*, 54, 1982. p. 787-806.
- [92] EWING, G. W. "Métodos instrumentais de análise química". Volume I, Editora Edgard Blucher LTDA. São Paulo, 1972.
- [93] THOMPSON, G. W. & REYNOLDS, J. R. "Atomic absorption fluorescence and flame spectroscopy. A practical approach." Charles Griffin Company LTDA. London, 1978.
- [94] BEAT, R. D. "Concepts, instrumentation and techniques em atomic absorption spectrofotometry". Perkin-Elmer Co., 1978.
- [95] WELZ, B. "Atomic absorption spectrophotometry". Second Edition VCH Verlagsgesellschaft. Weinheim Federal Republic of Germany, 1985.
- [96] EWING, G. W. "Analytical instrumentation handbook". Marcel Dekker Inc., New York, 1990.
- [97] L'VOV, B. V. "The analytical use of AA spectra". *Spectrochim. Acta* 17, 1961. p. 761-770.
- [98] MASSMAN, H. "The comparison of AA and AF in the graphite cuvette". *Spectrochim. Acta* 23B, 1968. p. 215-226.
- [99] WELZ, B. "Chemical interferences in graphite furnace AAS". In: First Rio Symposium on Furnace Atomic Absorption Spectrometry. PUC – R.J., 1988.
- [100] JACKSON, K. W. & MAHMMOD, T. M. "Atomic absorption, atomic emission and flame emission spectrometry". *Anal. Chem.* 66, 1994. p. 252-279.
- [101] WELZ, B.; SCHLEMMER, G. and MUDAKAVI, J. R. "Palladium-nitrate-magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 5: Performance for the determination of 21 elements". *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (8), 1992. p. 1257-1271.

- [102] CHURELLA, D. J. & COPELAND, T. R. "Interference of salt matrices in the determination of copper by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization". *Anal. Chem.* 50, 1978. p. 309-314.
- [103] L'VOV, B. V. "Electrothermal atomization – the way toward absolute methods of atomic absorption analysis". *Spectrochim. Acta* 33B, 1978. p. 153-193.
- [104] SLAVIN, W. Graphite Furnace AAS – A Source Book. Perkin Elmer Corporation, 1984.
- [105] WELZ, B. "Views and criticisms: symbols and units for integrated absorbance in electrothermal atomic absorption spectrometry (ET-AAS)". *Spectrochim. Acta* 47B (8), 1992. p. 1043-1044.
- [106] MICHAELIS, M. R. A. "Tantalum carbide coated platforms for atomic absorption spectrometry with electrothermal atomisation: performance characteristics for tin, selenium and rhodium". *J. Anal. At. Spectrom.* 3, 1988. p. 503-509.
- [107] SLAVIN, W & MANNING, D. C. "Graphite furnace interference, a guide to the literature". *Prog. Anal. At. Spect.* 5, 1982. p. 243-340.
- [108] VOLYNSKY, A. B. "Terminology for the modification of graphite tubes with high-melting carbides used in electrothermal atomic absorption spectrometry". *Spectrochim. Acta B* 50, 1995. p. 1417-1419.
- [109] VOLYNSKY, A. B. & SEDYKH, E. M. "Principal processes in graphite atomisers modified by high-melting carbides". *J. Anal. At. Spectrom.* 4, 1989. p. 71-76.
- [110] ZATKA, V. J. "Tantalum treated graphite atomizer tubes for atomic absorption spectrometry". *Anal. Chem.* 50 (3), 1978. p. 538-541.
- [111] BRUEGGEMEYER, T. W. & FRICKE, F. L. "Comparison of furnace atomization behavior of aluminum from standard and thorium-treated L'vov platforms". *Anal. Chem.* 58, 1986. p. 1143-1148.
- [112] HAMID, H. A.; ALJOBOURY, M. I. and MOHAMMED, A. K. "Determination of thallium by furnace atomic absorption spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, 243, 1991. p. 239-245.

- [113] MOHAMMED, D. A. "Determination of chromium by electrothermal atomisation atomic absorption spectrometry". *Analyst*, 112, 1987. p. 209-211.
- [114] FRITZSCHE, H.; WEGSCHEIDER, W.; KNAPP, G and ORTNER, H. M. "A sensitive atomic-absorption spectrometric method for the determination of tin with atomization from impregnated graphite surfaces". *Talanta*, 26, 1979. p. 219-226.
- [115] HOCQUELLET, P. "Direct determination of tin at ultratrace levels in edible oils and fats by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization". *At. Spectrosc.* 6 (3), 1985. p. 69-73.
- [116] SNEDDON, J. & FUAVAO, V. A. "Effect of atomizer surface type on the quantitation of molybdenum and ytterbium by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, 167, 1985. p. 317-324.
- [117] LIANG, L.; D'HAESE, P. C.; LAMBERTS, L. V.; VYVER, F. L. V. and DE BROE, M. E. "Determination of gadolinium in biological materials using graphite furnace atomic absorption spectrometry with a tantalum boat after solvent extraction". *Anal. Chem.* 63, 1991. p. 423-427.
- [118] GUPTA, J. G. S. "Determination of cerium in silicate rocks by electrothermal atomization in a furnace lined with tantalum foil". *Talanta*, 31 (12), 1984. p. 1053-1056.
- [119] GUPTA, J. G. S. "Determination of the rare earths, yttrium and scandium in silicate rocks and four new geological reference materials by electrothermal atomization from graphite and tantalum surfaces". *Talanta*, 32 (1), 1985. p. 1-6.
- [120] AGGETT, J. "Design and performance of an unclosed tantalum atomiser for atomic-absorption spectroscopy". *Analyst*, 108, 1983. p. 808-812.
- [121] HOLCOMBE, J. A. & RETTBERG, T. M. "A temperature controlled, tantalum second surface for graphite furnace atomization". *Spectrochim. Acta*, 39B (2/3), 1984. p. 249-260.
- [122] "User Manual". Model 3410 ICP Spectrometer with Minitorch. Manual ARL number 144005-1.

- [123] MILLER, W. & DEMENNA, G. "Preparation of standards plasma emission spectroscopy". Spex Industries Inc., Sept., 1980. p. 1-4.
- [124] MOODY, J. R.; GREENBERG, R. R. and RAINS, T. C. "Recommended inorganic chemical for calibration". *Anal. Chem.* 60 (21), 1988. p. 1203A-1218A.
- [125] PINATTI, D. G & CONTE, R. A. "Controle de qualidade na produção de nióbio e tântalo metálico". Nota técnica NT – EMQN, 82/01, DEMAR – FAENQUIL, Lorena, 1983.
- [126] BOCK, R. "A handbook of decomposition methods in analytical chemistry". International Text Book Co., London, 1979.
- [127] JEFFERY, P. O. & GREGORY, G. R. E. C. "Photometric determination of titanium in ores, rocks and minerals with diantipyrylmethane". *Analyst*, 90 (1965). p. 177-179.
- [128] VOGEL, A I. "Química Orgânica". Ao Livro Técnico – Indústria e Comércio. Rio de Janeiro, RJ, 1979.
- [129] PERKIN ELMER. Atomic Spectroscopy Supplies Catalog. 1995/96.
- [130] THERMAL Technology Inc. "Graphite Element Furnace". Catalogue Astro Furnace.
- [131] VALKOVIC, V. "Trace element analysis". Taylor & Francis Ltda, London, 1975, ch. 5.
- [132] TOLG, G. "Extreme trace analysis of the elements – Methods and problems of sample treatment, separation and enrichment". *Talanta* 19, 1972. p. 1482-1521.
- [133] MINCZEWSKI, J. "Separation and pre-concentration methods in inorganic trace analysis". Ellis Horwood, England, cap.I, 1982.
- [134] MOSHIER, R. W. "Analytical chemistry of niobium and tantalum". International Series of Monographs on Analytical Chemistry". Pergamon Press. Vol. 16, cap. I, London, 1964.
- [135] Manual de Ácido Fluorídrico. Instituto Brasileiro de Petróleo – IBP, Rio de Janeiro, 1978.

- [136] WELZ, B. "Abuse of the analyte addition technique in atomic absorption spectrometry". *Fres. Z. Anal. Chem.* 325, 1986. p. 95-101.
- [137] VILAR, J. R. "Determinação de Nb e Ta em ligas de Nb e Ta e tantalita por cromatografia de troca iônica." Nota Técnica – DEMAR/FAENQUIL, Lorena, 1995.
- [138] SCHLEMMER, G. "Graphite furnace AAS for complex samples: detection limits, precision, long-term stability." *At. Spectrosc.* 1996. p. 15-21.

## APÊNDICE I - PROGRAMA AAS

Este programa foi projetado para a utilização da porta de comunicação serial utilizando-se o padrão RS-232, que, inicialmente, foi desenvolvido para trabalhar com sinais gerados pelo Espectrômetro de Absorção Atômica da Perkin-Elmer modelo 4000, mas que pode ser adaptado para funcionar com qualquer equipamento que utilize o padrão RS-232, desde que se conheça a codificação do sinal de saída. Atualmente, o programa é usado em um micro com processador Intel 386 DX com 4 MB de RAM e com *clock* de 20 Mhz.

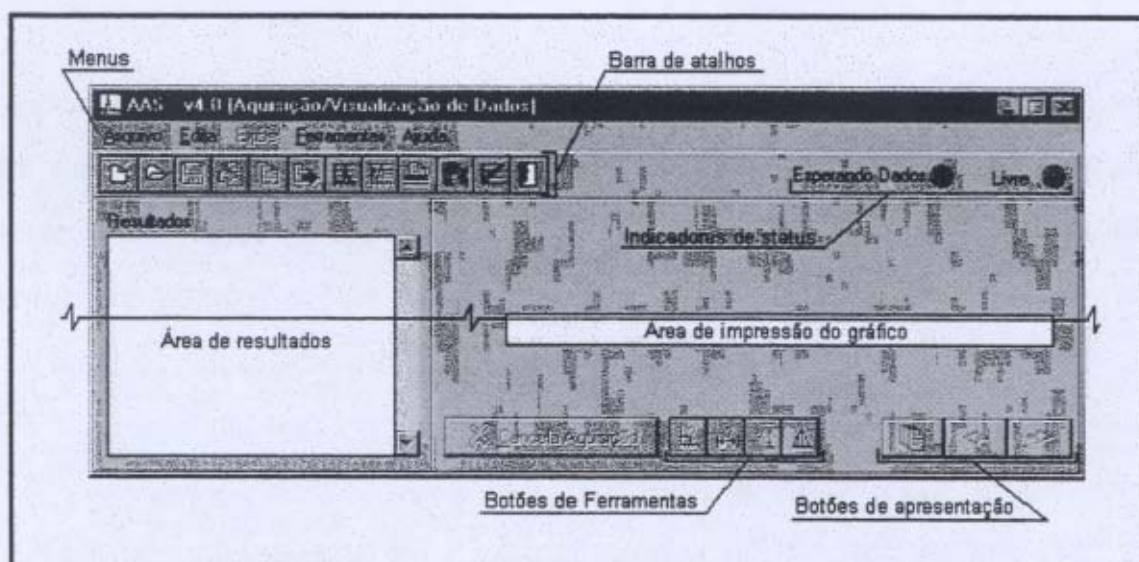
Em sua primeira versão, o programa AAS foi desenvolvido em Turbo Pascal 6.0, tirando-se proveito das facilidades deste compilador na utilização dos recursos gráficos de computadores PC compatíveis, no ambiente DOS. Mais tarde, já “debugadas” todas as rotinas de cálculo e aquisição de dados, optou-se por migrar o sistema de aquisição/análise de dados para o ambiente Windows, devido as vantagens e facilidades apresentadas por este sistema. Uma vantagem que se pode destacar é a utilização de diversas impressoras, sem a necessidade de se escrever um drive de impressão específico para cada uma. Outra vantagem é a utilização dos recursos da área de transferência, o que permite a cópia e colagem dos gráficos gerados pelo programa, diretamente em editores de texto.

O programa AAS na sua última versão 4.3, basicamente, é dividido em duas etapas: a primeira etapa consiste em preparar o computador para aquisição e análise de dados; a segunda etapa habilita o computador para o tratamento matemático destes dados.

Na etapa de aquisição dos dados, o programa apresenta na tela as áreas para a impressão do gráfico e resultados, bem como os menus para a manipulação e configuração destes dados fornecido pelo espectrômetro.



A figura I.1 mostra a visualização geral da tela para a aquisição de dados deste programa.



**Figura I.1:** Vista da tela para aquisição de dados do programa AAS.

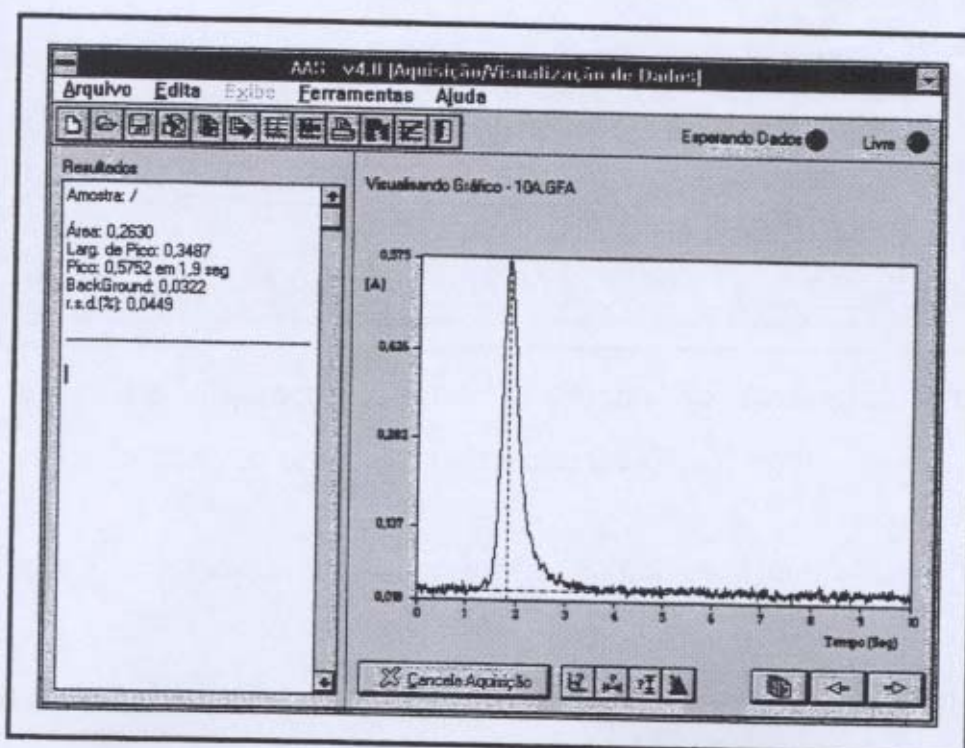
A descrição resumida dos detalhes, em destaques, da figura I.1 são apresentadas a seguir:

- Barra de atalhos: são botões que permitem o acesso rápidos às funções mais usadas;
- Menus: contém as ferramentas e opções de configuração;
- Área de resultados: janela onde são apresentados os resultados da análise em função do gráfico;
- Área de impressão do gráfico: nesta região será apresentado o gráfico correspondente a cada aquisição;
- Indicadores de *status*: indicam se o programa está esperando dados (*led* vermelho acesso) ou livre (*led* verde acesso);
- Botões de ferramentas: ícones de atalho para as ferramentas de medidas;
- Botões de apresentação: ícones de atalho para a exibição dos gráficos;
- Cancela aquisição: interrompe a aquisição de dados em andamento.

Após o espectrômetro mandar o sinal analítico numa velocidade de 60 pontos/segundos (frequência da rede elétrica) para o computador, este gera o perfil do sinal analítico ocorrido durante a atomização, plotando-o na forma de um gráfico cujas coordenadas são: tempo de atomização em segundos (eixo das abscissas) e valor de absorbância (eixo das ordenadas).

De posse deste gráfico, o computador calcula os seguintes resultados: a área e a largura de pico, à intensidade e o tempo de saída do pico, o valor correspondente a linha de base (*background*) e o seu respectivo erro relativo. O tempo envolvido entre a coleta dos dados, cálculos e plotagem da curva é em torno de 3 segundos.

A figura I.2 mostra a área de impressão com um perfil analítico de atomização característico do forno de grafite e seus respectivos resultados.



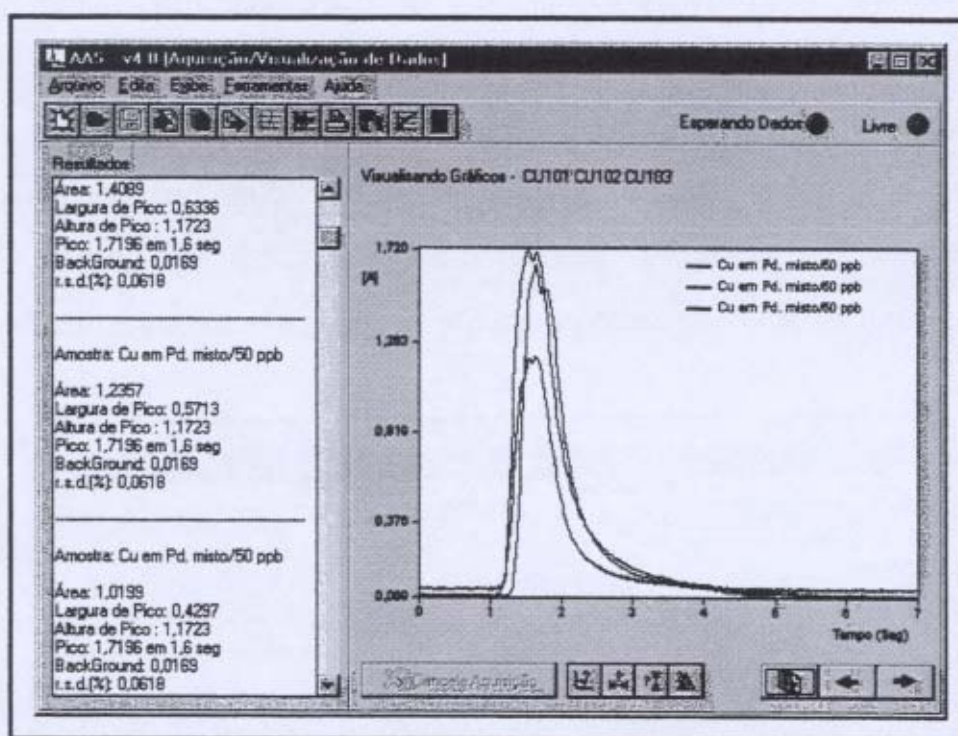
**Figura I.2:** Área de impressão com um perfil de atomização característico do forno de grafite.

O programa permite, também, a sobreposição de vários perfis (até 15), possibilitando-se um estudo mais detalhado durante a análise, como por exemplo, a



reprodutibilidade de um sinal de atomização. Durante a plotagem à área de impressão, os perfis de atomização são sobrepostos com cores distintas, permitindo uma melhor investigação analítica

A figura I.3 mostra a área de impressão com vários perfis analíticos de atomização característicos, e seus respectivos resultados.



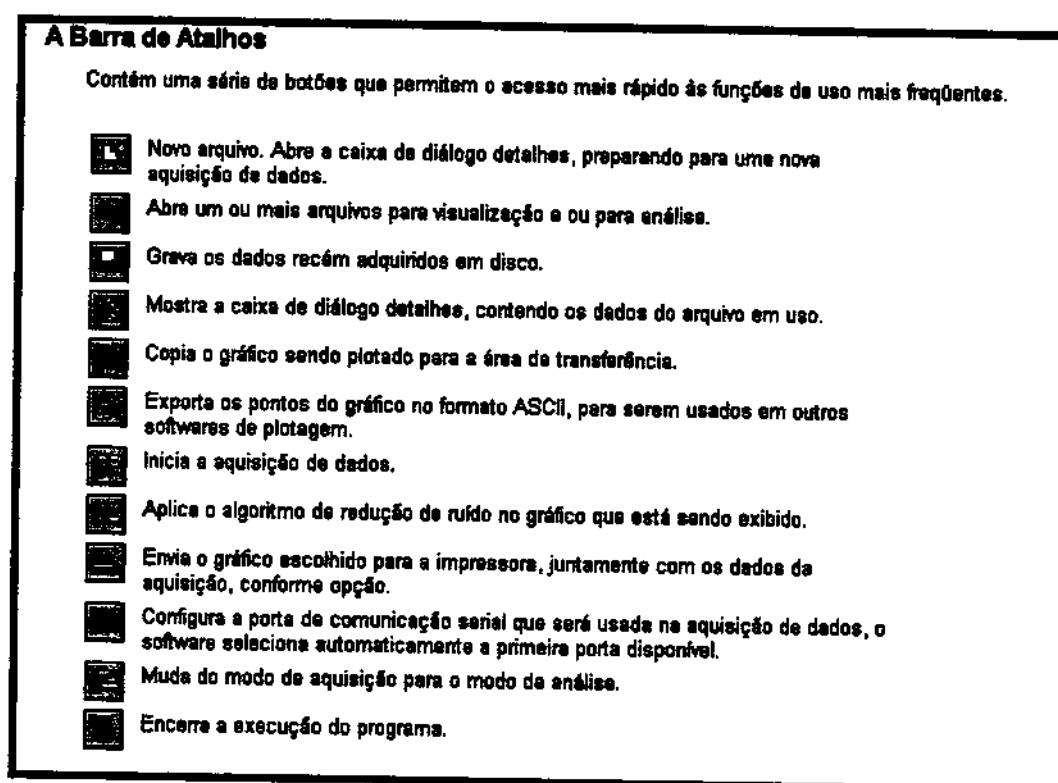
**Figura I.3:** Área de impressão com sobreposição de vários perfis de atomização característicos do forno de grafite.

Para o cálculo dos resultados, o programa adota uma rotina operacional para cada item, como é descrito a seguir:

- **Área:** considera toda área do perfil gerado acima da linha base, no tempo total colocado para a aquisição do sinal analítico;
- **Background:** considera a média dos 60 valores iniciais de absorbância mandados pelo espectrômetro;
- **Largura de pico:** calcula a largura do perfil de atomização, a uma altura média do maior sinal de absorbância.

Depois de construir o gráfico e calcular os seus respectivos dados analíticos, o programa apresenta opções de menus e ícones de atalho como ferramentas para sua devida configuração.

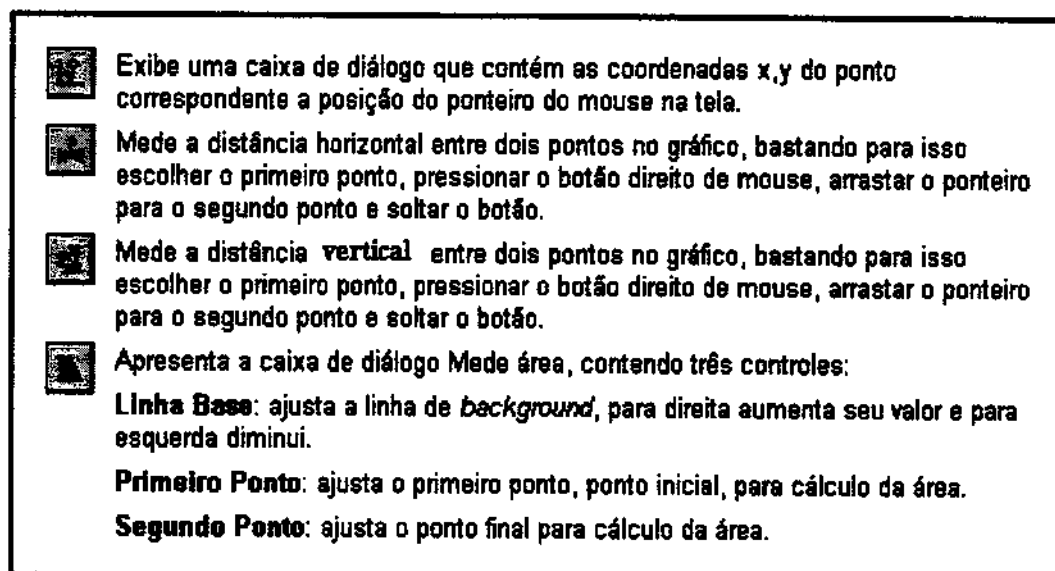
A figura I.4 mostra a descrição dos ícones para a configuração de um resultado já processado, bem como a preparação para uma nova atomização analítica.



**Figura I.4:** Ícones da barra de atalhos da tela para aquisição de dados do programa AAS.

Nesta etapa da aquisição de dados há a possibilidade, também, de obter informações complementares do perfil do gráfico da atomização, tais como: coordenada x,y em qualquer ponto do perfil de atomização, distância horizontal e vertical entre dois pontos e novo cálculo da área delimitados entre três pontos quaisquer do gráfico.

A figura I.5 apresenta os ícones relativos a estas ferramentas de informações complementares, com um resumo descritivo de suas funções.



**Figura I.5:** Ícones das ferramentas da tela de aquisição do programa AAS.

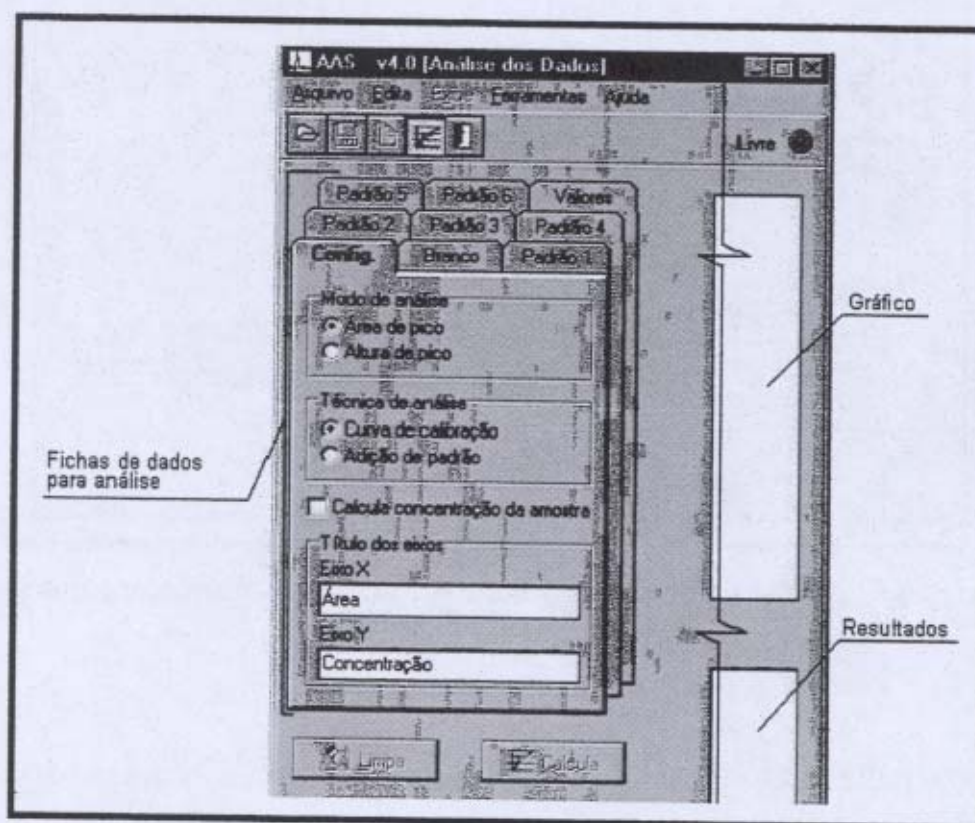
Na etapa de análise dos dados, o programa apresenta na tela duas áreas de impressão: uma para a curva de calibração, e outra para os resultados estatísticos referentes a esta curva.

A figura I.6 mostra a visualização geral da tela para a análise dos dados de uma determinação analítica deste programa.

A descrição resumida dos detalhes, em destaques, da figura I.6 são apresentadas a seguir:

- Fichas de dados para análise: são nove fichas onde se configura o modo de análise (Ficha Config.) e, também, se indica quais serão os arquivos de dados analisados (Fichas Branco, Padrão 1 a Padrão 6). Acionando a Ficha Valores, aparecerá áreas para digitar os valores das concentrações dos respectivos padrões usados.
- Gráfico: nesta área serão plotados os pontos experimentais (concentração x absorbância) e o seu respectivo ajuste linear.

- Resultados: nesta janela será impresso a equação da reta referente aos pontos experimentais, e o valor prévio da concentração da amostra.



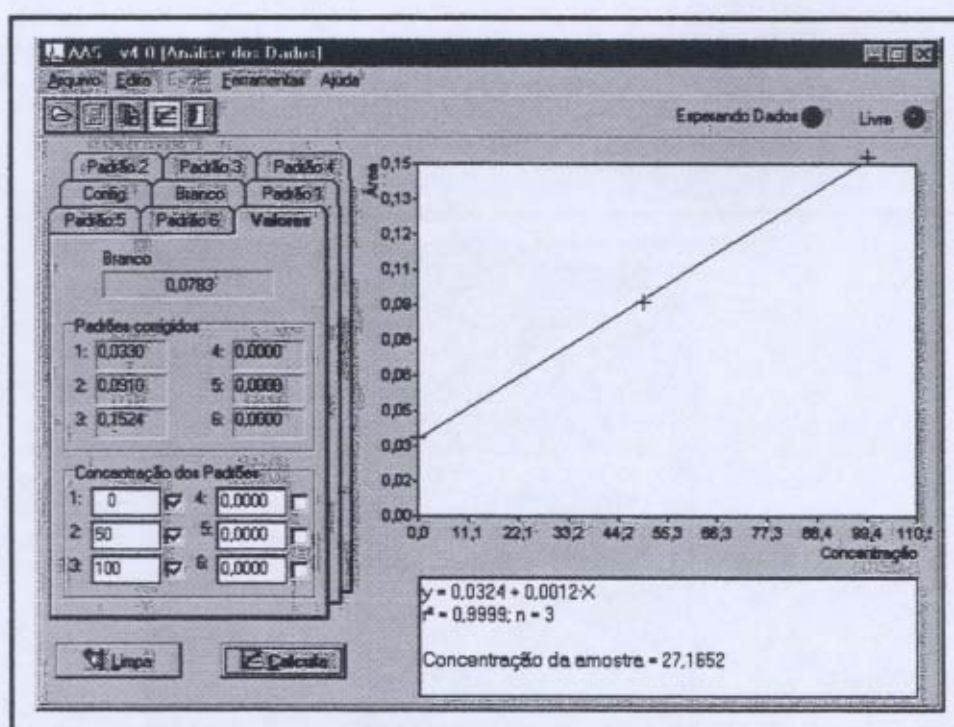
**Figura I.6:** Vista da tela para análise dos dados do programa AAS, para uma determinação analítica.

Nesta etapa de análise dos dados, o programa possui várias opções para a confecção da curva de calibração e determinação do resultado experimental, como é descrito a seguir:

- Técnica de análise: pode ser feita usando-se a metodologia analítica com curva de calibração ou por adição de padrão.
- Modo de análise: pode ser feita usando-se a área ou a altura de pico.

A figura I.7 apresenta a vista geral da tela desta parte do programa, após uma determinação experimental, usando como técnica de análise a adição de padrão e área de pico como modo de análise.



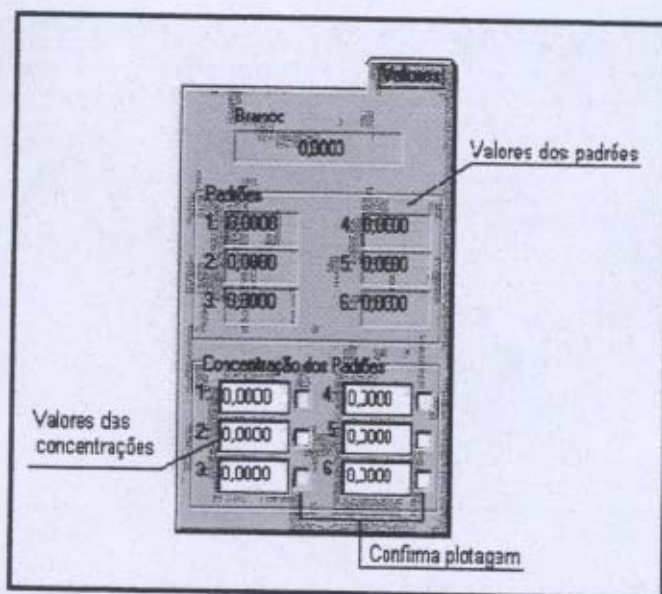


**Figura I.7:** Curva de calibração característica de uma determinação do forno de grafite, no programa AAS.

O programa permite até seis pontos (concentração x absorvância) para a construção da curva de calibração, sendo que cada ponto possibilita até seis valores para a mesma concentração, ou seja, seis leituras para cada concentração. A média dos valores obtidos para cada ponto de concentração, corresponderá um ponto da curva, tendo o mesmo mecanismo para os demais valores de concentração da curva.

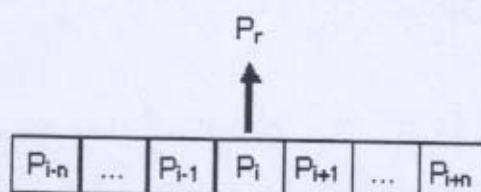
A figura I.8 mostra o detalhe da tela desta parte do programa, para selecionar os valores de cada ponto da curva de calibração (área ou altura de pico x concentração).

Quando o sinal analítico possui muito ruído, principalmente sinais com valores de absorvância pequenos, o perfil do gráfico fica prejudicado e a relação sinal/ruído fica muito pequena. Um artifício matemático, chamado algoritmo de média de pontos adjacentes, permite uma redução do ruído, melhorando a performance do sinal analítico.



**Figura I.8:** Vista da tela do programa AAS que habilita o cálculo da regressão linear dos dados experimentais da análise.

O algoritmo que o computador executa para minimizar o ruído é mostrado abaixo:



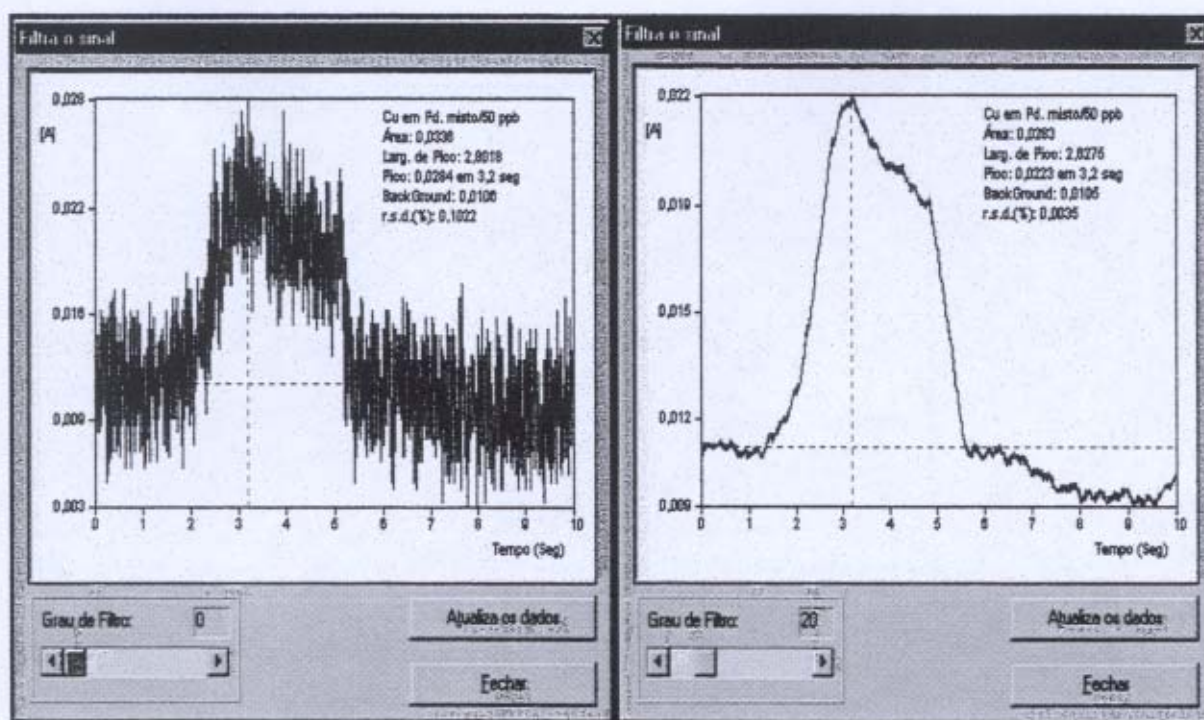
$$P_r = \frac{1}{2n} \sum_{i-n}^{i+n} P_i$$

Onde:  $n$  é o grau de filtro aplicado.

$P_r$  é o ponto resultante, já filtrado

A figura I.9 mostra um sinal analítico, característico de uma atomização em forno de grafite, antes (figura I.9a) e depois (figura I.9b) de aplicar o filtro (algoritmo matemático).





(a)

(b)

**Figura I.9:** Vista de um perfil de atomização com sinal/ruído pequeno:

(a) antes de aplicar o filtro.

(b) depois de aplicar o filtro com grau 20.

Como pode ser observado na figura I.9, o perfil (a) apresenta um sinal de atomização com muito ruído. Após aplicar o filtro (grau 20), o sinal de atomização (b) fica com um perfil mais simétrico e com menor valor de erro (r.s.d). Observa-se que os valores dos dados dos respectivos gráficos estão bem próximos, e a performance do sinal/ruído melhora, o que viabiliza seu emprego em determinadas situações.

O programa permite uma variação de filtro que vai de zero (nenhum filtro aplicado) até um máximo de 100, que pode ser ajustado com uma barra de rolagem.

A elaboração deste programa permitiu melhor desempenho no desenvolvimento analítico deste trabalho de tese, sem comprometimento de seus resultados. Rapidez na plotagem e tratamento estatístico dos dados analíticos,

melhor investigação dos perfis de atomização e confiabilidade dos cálculos de seus algoritmos são algumas das vantagens que o destaca em uma rotina analítica.