

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
**SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA**  
**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE ELEMENTOS TRAÇOS  
EM ALUMÍNIO METÁLICO**

**Maria Youssef Charbel**

**Dissertação apresentada ao Instituto de  
Pesquisas Energéticas e Nucleares como  
parte dos requisitos para obtenção do  
Grau de "Mestre - Área Reatores  
Nucleares de Potência e Tecnologia do  
Combustível Nuclear".**

**Orientador: Dr. Antonio Roberto Lordello**

**São Paulo  
1982**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE ELEMENTOS TRAÇOS EM  
ALUMÍNIO METÁLICO

MARIA YOUSSEF CHARBEL

Dissertação apresentada ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares como parte dos requisitos para a obtenção do grau de "Mestre - Área Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia do Combustível Nuclear".

Orientador: Dr. Antonio Roberto Lordello



SÃO PAULO

1982

Aos meus familiares  
e amigos.

## AGRADECIMENTOS

Ao Dr. Antonio Roberto Lordello, pela orientação e colaboração prestada.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pela oportunidade de realizar este trabalho.

A todos os colegas do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares que me ajudaram na execução deste trabalho.

## ÍNDICE

RESUMO

ABSTRACT

### CAPÍTULO I

|                                  |   |
|----------------------------------|---|
| INTRODUÇÃO.....                  | 1 |
| I.1 - Generalidades.....         | 1 |
| I.2 - Objetivo.....              | 2 |
| I.3 - Revisão Bibliográfica..... | 2 |

### CAPÍTULO II

|  |    |
|--|----|
| ASPECTOS TEÓRICOS.....                                     | 9  |
| II-1 - Introdução.....                                     | 9  |
| II-2 - A destilação fracionada e o efeito do carreador.... | 9  |
| II-3 - Efeito matriz.....                                  | 13 |

### CAPÍTULO III

|   |    |
|---|----|
| PARTE EXPERIMENTAL.....   | 16 |
| III-1 - Introdução.....   | 16 |
| III-2 - Equipamentos e outros materiais.....                    | 17 |
| III-3 - Reagentes e Compostos químicos.....                     | 18 |
| III-4 - Estudo dos carreadores.....                             | 19 |
| III-5 - Curvas de volatilização.....                            | 20 |
| III-6 - Condições experimentais.....                            | 21 |
| III-7 - Técnica de homogeneização de sólidos.....               | 21 |
| III-7.1 - Preparação de padrões.....                            | 21 |
| III-7.2 - Curvas analíticas.....                                | 23 |
| III-8 - Técnica de homogeneização de líquidos.....              | 24 |
| III-8.1 - Decomposição térmica de compostos<br>de alumínio..... | 24 |
| III-8.2 - Preparação dos padrões.....                           | 27 |
| III-8.3 - Curvas analíticas.....                                | 28 |
| III-9 - Efeito matriz.....                                      | 29 |

## CAPÍTULO IV

|  |    |
|--|----|
| RESULTADOS E DISCUSSÃO.....  | 30 |
| IV-1 - Carreadores.....  | 30 |
| IV-2 - Curvas de volatilização.....  | 32 |
| IV-3 - Faixas úteis de determinação. Técnica de homogeneização de sólidos..... | 37 |
| IV-4 - Técnica de homogeneização de líquidos.....                              | 45 |
| IV-4.1 - Decomposição térmica de compostos de alumínio.....                    | 45 |
| IV-4.2 - Faixas úteis de determinação.....                                     | 47 |
| IV-5 - Efeito matriz.....  | 54 |
| IV-6 - Precisão do método espectroquímico.....                                 | 57 |
| IV-7 - Exatidão do método espectroquímico.....                                 | 59 |
| IV-8 - Método proposto. Procedimento.....                                      | 61 |
| IV-9 - Considerações finais.....   | 62 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....  | 64 |

TABELAS

TABELA I - Preparação de 2g do padrão 18, pela técnica de homogeneização de sólidos..... 22

TABELA II - Estudo comparativo das intensidades espectrais, segundo os carreadores ensaiados. Porcentagem do carreador indicada sobre um padrão contendo 20µg/g de cada elemento impureza..... 31

TABELA III - Faixas úteis de determinação. Emprego de padrões sintetizados pela técnica de homogeneização de sólidos. Teores residuais.... 44

TABELA IV - Intensidades dos espectros correspondentes às impurezas presentes nas aluminas obtidas por decomposição térmica do nitrato de alumínio e sulfato de alumínio a diversas temperaturas. Amostra original: alumínio metálico 1S da Alcan..... 46

TABELA V - Faixas úteis de determinação. Emprego de padrões sintetizados pela técnica de homogeneização de líquidos. Teores residuais... 53

TABELA VI - Determinação de impurezas em uma amostra de alumínio (amostra nº1. 1S Alcan) utilizando-se diferentes técnicas de preparação da amostra e dos padrões..... 55

TABELA VII - Concentrações correspondentes a um mesmo valor arbitrário de intensidade, interpolado nas curvas analíticas obtidas pelos diferentes tipos de padrões..... 56

TABELA VIII- Precisão do método espectroquímico. Resultado de vinte determinações para cada elemento..... 58

TABELA IX - Avaliação da exatidão do método espectroquímico. Análise quantitativa de uma amostra de alumínio metálico (Alcan - 1S, amostra nº2) por espectrografia de emissão e fluorescência de raios-X.....60

TABELA X - Comparação dos limites de detecção do método proposto com outras referências.....63



## FIGURAS

- FIGURA 1 - Curvas de volatilização para os elementos Cd, Na, Sb, Cr, Si, Cu e B utilizando 2%  $\text{In}_2\text{O}_3$  como carreador..... 33
- FIGURA 2 - Curvas de volatilização para os elementos Zn, Pb, Ga, Sn e Mg utilizando 2%  $\text{In}_2\text{O}_3$  como carreador..... 34
- FIGURA 3 - Curvas de volatilização para os elementos Bi, Mn, Ni e Fe utilizando 2%  $\text{In}_2\text{O}_3$  como carreador..... 35
- FIGURA 4 - Curvas de volatilização para os elementos V, Zn, Cd, Na, Mg, Ca e Ni utilizando 6%  $\text{AgCl}$  como carreador..... 36
- FIGURA 5 - Curvas analíticas para os elementos Mn, B, Si, e Ca empregando padrões (matriz óxido de alumínio) obtidos pela técnica de homogeneização de sólidos..... 38
- FIGURA 6 - Curvas analíticas para os elementos Ga, Sb e Cd empregando padrões (matriz óxido de alumínio) obtidos pela técnica de homogeneização de sólidos..... 39
- FIGURA 7 - Curvas analíticas para os elementos Cu, Pb, Ni e Na empregando padrões (matriz óxido de alumínio) obtidos pela técnica de homogeneização de sólidos..... 40
- FIGURA 8 - Curvas analíticas para os elementos Sn, Mg e Bi empregando padrões (matriz óxido de alumínio) obtidos pela técnica de homogeneização de sólidos..... 41
- FIGURA 9 - Curvas analíticas para os elementos Bi, Mn e Fe empregando padrões (matriz óxido de alumí-

|           |   |    |
|-----------|---|----|
|           | nio) obtidos pela técnica de homogeneização de sólidos.....   | 42 |
| FIGURA 10 | - Curvas analíticas para os elementos Zn e Cr empregando padrões (matriz óxido de alumínio) obtidos pela técnica de homogeneização de sólidos.....          | 43 |
| FIGURA 11 | - Curvas analíticas para os elementos V e Na empregando padrões (matriz alumínio metálico) obtidos pela técnica de homogeneização de líquidos.....          | 48 |
| FIGURA 12 | - Curvas analíticas para os elementos Mn, Pb e Bi empregando padrões (matriz alumínio metálico) obtidos pela técnica de homogeneização de líquidos.....     | 49 |
| FIGURA 13 | - Curvas analíticas para os elementos Cu, Sn, Ni e Ca empregando padrões (matriz alumínio metálico) obtidos pela técnica de homogeneização de líquidos..... | 50 |
| FIGURA 14 | - Curvas analíticas para os elementos Bi e Zn empregando padrões (matriz alumínio metálico) obtidos pela técnica de homogeneização de líquidos.....         | 51 |
| FIGURA 15 | - Curvas analíticas para os elementos Ga, Mg, Ti e Cd empregando padrões (matriz alumínio metálico) obtidos pela técnica de homogeneização de líquidos..... | 52 |

## RESUMO

### DETERMINAÇÃO ESPECTROGRÁFICA DE ELEMENTOS TRAÇOS EM ALUMÍNIO METÁLICO

Maria Youssef Charbel

Apresenta-se um método espectrográfico para determinação de vinte impurezas traços em alumínio, aplicando a técnica de destilação fracionada com carreadores. As impurezas determinadas são as seguintes: B, Cd, Bi, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Si, Zn, Sn, Ti, Ca, Na, Cr, Ga, Ni, Sb, V e Ag.

Estudaram-se os carreadores AgCl,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , NaF,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$  e  $\text{CuF}_2$ . Os melhores resultados foram obtidos com 2%  $\text{In}_2\text{O}_3$  e 6% AgCl.

Apresentam-se, também, os resultados da análise espectrográfica de uma série de óxidos de alumínio de mesma composição química mas obtidos segundo um estudo de decomposição térmica do sulfato e do nitrato de alumínio.

Estudou-se, ainda, o uso de padrões preparados por duas técnicas: homogeneização de sólidos e decomposição térmica do nitrato de alumínio a  $800^\circ\text{C}$ . Apresentam-se considerações sobre efeito matriz e a maneira como ele afeta a exatidão do método.

Calculou-se a precisão do método proposto. Os coeficientes de variação situam-se na faixa de +5% a +27%. Avaliou-se a exatidão dos resultados de alguns elementos com auxílio da técnica de fluorescência de raios-X.

## ABSTRACT

### SPECTROGRAPHIC DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN ALUMINUM METAL

Maria Youssef Charbel

A spectrographic method for the determination of twenty trace elements in aluminum metal by the carrier distillation technique has been developed. The following elements were considered: B, Cd, Bi, Cu, Fe, Mg, Cr, Mn, Pb, Si, Zn, Sn, Ti, Ca, Na, Ga, Ni, Sb, V and Ag.

AgCl,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , NaF,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$  and  $\text{CuF}_2$  were tested as carriers. Better results were obtained by using 2%  $\text{In}_2\text{O}_3$  and 6% AgCl on an alumina base.

Several aluminum oxide samples with the same chemical composition but prepared by thermal decomposition of aluminum sulfate and nitrate according to a temperature program were submitted to spectrochemical analysis.

The standards were prepared in two different ways: dry-mixing technique and thermal decomposition of aluminum nitrate at  $800^\circ\text{C}$ . Some considerations on matrix effect and the extent it affects the accuracy of the method are presented.

The precision of the method varies from  $\pm 5\%$  to  $\pm 27\%$ . The accuracy was examined with the aid of the X-ray fluorescence technique.

## CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

## I-1 GENERALIDADES

A seleção de um material estrutural para um reator nuclear implica em se obter a melhor combinação de alguns fatores, tais como resistência à corrosão, estabilidade em relação ao combustível, fabricação e custo do material.

O alumínio é um dos metais de grande interesse no campo da energia nuclear. É usado, na forma de metal ou em ligas com outros elementos, no revestimento de elementos combustíveis. A pequena seção de choque de absorção de neutrons térmicos, o baixo custo, a fácil fabricação e a sua boa resistência à corrosão fazem com que o alumínio seja um dos metais selecionados para tal finalidade. Um dos fatores mais importantes, nesse tipo de escolha, é a corrosão; a reação do componente estrutural com o refrigerante ou com o combustível limita, geralmente, a temperatura de operação do elemento combustível.

O alumínio tem sido usado, também, como material de revestimento de elementos combustíveis em reatores moderados e refrigerados com fluídos orgânicos, na forma SAP ("Sintered Aluminum Powder").

O pó de alumínio é, ainda, usado como redutor na preparação do cálcio metálico, empregado na metalurgia do urânio.

O alumínio além de ser um metal largamente usado no campo da energia nuclear é, também utilizado em outros setores como transporte, construção e estruturas metálicas, elétrico, indústrias de alimentos e química. Devido à sua alta

refletividade e resistência à corrosão é usado em superfícies para espelhos de telescópios astronômicos e em outros instrumentos óticos com superfícies refletoras.

Em alguns campos tecnológicos, o alumínio metálico empregado deve ser de alta pureza, requerendo, desta forma, o desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de seus microconstituintes. Entre outras técnicas, a espectrografia de emissão permite fazer um excelente controle analítico de impurezas. Ela constitui uma técnica rápida, capaz de determinar impurezas traços em pequenas quantidades de amostra, além do que permite determinar um grande número de elementos simultaneamente.

## I-2 OBJETIVO

O presente trabalho tem por objetivo o estudo e estabelecimento de um método espectrográfico para a determinação de vinte elementos traços em alumínio metálico, com aplicação da técnica da destilação fracionada com carreadores. Os elementos determinados são: B, Bi, Cd, Cu, Cr, Fe, Mg, Mn, Pb, Si, Sn, Zn, Ti, Ca, Na, Ga, Ni, Sb, V e Ag.

## I-3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

São poucos os trabalhos descritos na literatura para determinação espectrográfica de impurezas em alumínio, em que se aplica a técnica de destilação fracionada com carreador.

A técnica espectrográfica mais usual, para determinação de impurezas em alumínio, é a da excitação por meio de um arco de corrente contínua e emprego de um tampão espectrográfico adequado. Para a análise de amostras de alumínio, Roca<sup>(21)</sup>

estuda o emprego do sulfato e do óxido de alumínio. A excitação é feita por um arco de corrente contínua. Apresenta, ainda, um estudo de volatilização com o óxido e o sulfato de alumínio, em mistura com grafita (1:1). Um fato importante constatado é a existência de dois picos máximos nas curvas de volatilização de algumas impurezas para as matrizes não misturadas com grafita. Explica a existência desses picos máximos da seguinte forma: de início ocorre a volatilização de parte do elemento, ao mesmo tempo que há a formação de um glóbulo de alumina que se deposita no fundo da cratera do eletrodo; à medida que o eletrodo se desgasta, chega-se ao instante que a descarga incide sobre o glóbulo, causando a volatilização do elemento e produzindo um segundo pico. Em seguida, o glóbulo acaba se projetando para fora do eletrodo. Conclui que, no caso da matriz de óxido de alumínio misturada com grafita, a volatilização e excitação, apesar de serem mais lentas, ocorrem de maneira mais regular e reprodutível, evitando a formação desses picos secundários, causadores de possíveis erros na realização das análises. As amostras são preparadas por dissolução do alumínio metálico com ácido sulfúrico decompondo-se o sulfato de alumínio a 900°C durante quatro horas. Os padrões, todavia, são sintetizados, diretamente, com óxido de alumínio de pureza espectroquímica.

Kileen<sup>(11)</sup> analisa 39 elementos impurezas em alumínio metálico. Converte o alumínio a óxido, por meio da dissolução com água régia, com posterior eliminação do ácido clorídrico e decomposição térmica do nitrato de alumínio a 850°C. A série padrão é obtida por diluições sucessivas, com óxido de alumínio, de um concentrado preparado, inicialmente, de maneira idêntica às amostras. As amostras, em mistura com grafita (1:1,75), são queimadas em arco de corrente contínua.

O autor faz ensaios de calcinação nas temperaturas 350, 800 e 1050°C e verifica que os limites de detecção das impurezas nos materiais calcinados a 800 e 1050°C são mais baixos que nos materiais tratados a 350°C. Por difração de raios-X, observa que os compostos obtidos a 350 e 800°C são amorfos, enquanto que a 1050°C existe uma mistura do material amorfo e cristalino. Outro aspecto discutido pelo autor é que, ao se queimar somente o óxido de alumínio em um arco de corrente contínua, forma-se um glóbulo que se projeta para fora do eletrodo. Para evitar esse fenômeno mistura o óxido de alumínio com grafita na proporção 1:1,75. Alcança limites de detecção que variam de  $10^{-2}$  a  $10^{-4}\%$ .

Chandola e Machado<sup>(5)</sup> determinam 21 impurezas traços em alumínio. A amostra é dissolvida com ácido clorídrico e precipitada com hidróxido de amônio; evaporam o sobrenadante e calcinam o precipitado num bico de bunsen até peso constante. Os padrões são preparados pela técnica de mistura de sólidos. As amostras e padrões são misturados com grafita (1:1) e queimados em arco de corrente contínua. Usam o próprio alumínio como padrão interno. Os limites de detecção alcançados variam de  $10^{-2}$  a  $5 \times 10^{-4}\%$ .

Manoliu e colaboradores<sup>(14)</sup> determinam sete impurezas (Si, Pb, Cu, Mg, Fe, V e Ti) em alumina. Os padrões são preparados pela técnica convencional de mistura de sólidos. Como tampão utilizam uma mistura de grafita e carbonato de lítio (9:1), na proporção de 50% em relação à matriz de óxido de alumínio. Usam o alumínio como padrão interno. Os limites de detecção variam de  $2 \times 10^{-3}$  a  $10^{-5}\%$ .

Degtyareva e colaboradores<sup>(6)</sup> apresentam um método para determinação de 34 elementos em alumínio, pela técnica da excitação em arco de corrente contínua. Esses autores discu-



tem algumas dificuldades encontradas na preparação dos padrões em matriz de óxido de alumínio. Segundo eles, obtém-se óxidos de diferentes densidades, dependendo da técnica de preparação; por exemplo, a densidade do óxido de alumínio obtido a partir do nitrato de alumínio é o dobro da do óxido preparado com sulfato de alumínio e do óxido de alumínio de pureza espectrográfica, enquanto que uma outra amostra de óxido de alumínio puro (TU 2063-49) é 2.3 maior que os dois últimos. Os padrões são preparados pela mistura de impurezas sólidas e as amostras são dissolvidas em ácido sulfúrico, evaporadas e calcinadas a 850°C durante uma hora e meia; obtém-se, desta forma, padrões e amostras de densidades semelhantes, os quais são excitados em arco de corrente contínua em dois estágios sucessivos, sendo 20s em corrente de 7A e 30s seguintes a 12A. Usam o ouro como padrão interno. Introduzem no eletrodo de grafita 40mg do material. Os limites de detecção variam de  $3 \times 10^{-2}$  a  $3 \times 10^{-5}$  %.

Uma outra técnica de grande importância na espectrografia de emissão é a destilação fracionada com carreador. É largamente utilizada para a determinação de elementos de alta e média volatilidade em matrizes refratárias, como óxido de urânio, óxido de tório e óxido de zircônio. Todavia, poucos são os trabalhos descritos na literatura que empregam a destilação fracionada com carreador para a determinação de impurezas em alumínio. Roca<sup>(21)</sup>, para alcançar um melhor limite de detecção para o boro e cádmio, utiliza essa técnica usando 2% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como carreador e o próprio gálio como padrão interno. A conversão da amostra é feita mediante ataque com ácido nítrico, obtendo um óxido de alumínio com densidade semelhante ao da Johnson Matthey, empregado na preparação dos padrões. Com essa técnica obtém um limite de detecção de

$4 \times 10^{-5}$  % para o boro e cádmio.

No caso de se dispor de padrões metálicos, emprega-se a técnica de ponto a plano, como é o caso estudado por Roca<sup>(21)</sup> na determinação de ferro e silício em SAP ("Sintered Aluminum Powder"). A série de padrões é composta de seis amostras em forma de cilindro com 55mm de diâmetro e 30mm de altura. A excitação se faz por meio de uma descarga de alta tensão.

Existem outros trabalhos descritos na literatura onde os autores fazem uso de uma separação química prévia. Quando há necessidade de se determinar impurezas a um nível de concentração muito baixo, impossível de ser atingido com os métodos diretos, usa-se, então, métodos baseados em separações prévias. Kotsis e Kovacs<sup>(12)</sup> fazem uso dessa alternativa para a análise de alumínio de alta pureza. A separação das impurezas é feita por meio da precipitação do alumínio com ácido clorídrico gasoso; a solução contendo o alumínio residual é evaporada, seca com ácido nítrico e calcinado a  $400^{\circ}\text{C}$  para transformação em óxido. O concentrado é misturado com grafita na proporção 1:2 e queimado em arco de corrente contínua. Os padrões sintéticos são preparados pela adição das impurezas a uma solução de cloreto de alumínio. As sensibilidades conseguidas são da ordem de  $10^{-4}$  a  $10^{-6}$  %, para os elementos Bi, Be, Cd, Cu, Fe, Mn, Mg, Pb, Sb, Ti, V e Zn.

Pohl<sup>(19)</sup> descreve dois métodos para análise espectroquímica de alumínio metálico de alta pureza, com separação prévia das impurezas. Num dos métodos usa tiocetamida em solução de hidróxido de sódio para precipitar as impurezas. No segundo método realiza a precipitação com pirrolidina-ditiocarbamato de amônio. Com um grama de amostra pode se determinar impurezas na faixa de  $10^{-2}$  a  $10^{-5}$  %.

Uma outra técnica, menos convencional, é a de descar

ga em cátodo oco. Pvtsov e colaboradores<sup>(18)</sup> analisam impurezas em óxido de alumínio usando essa técnica. O método é aplicado a diversos compostos de alumínio, após conversão a óxido. Os padrões são preparados pela introdução das impurezas a soluções de alumínio, seguida de secagem e calcinação. A volatilidade de alguns elementos pode ser melhorada introduzindo cloreto de prata ou sulfeto de cádmio (especialmente para a determinação de silício) no fundo do eletrodo, na proporção de 8-10% sobre uma amostra de 25mg. Os limites de detecção variam de  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$  %.

Finalmente, uma outra técnica, usada em espectrografia de emissão, é a excitação em arco de corrente alternada. Com esse tipo de descarga, os limites de detecção são mais elevados. Chandola e colaboradores<sup>(4)</sup>, descrevem um método para a determinação de sete impurezas (B, Cu, Fe, Mg, Mn, Si e Ti) em alumínio metálico, empregando um arco de corrente alternada. Os padrões são preparados convencionalmente pela técnica de mistura de sólidos. As amostras, após dissolução com ácido clorídrico, são precipitadas com hidróxido de amônio; após a evaporação da solução sobrenadante, o material é seco e calcinado em bico de bunsen até peso constante. Cinco miligramas de amostra ou padrão são fixados, com uma cola especial (Radio TV Service Cement - G.C.Electronics, Illinois, USA) diluída em acetato de etila e toluol, sobre a superfície plana de eletrodos de grafita de 6.35mm de diâmetro. Os limites de detecção variam de  $10^{-1}$  a  $2.5 \times 10^{-2}$  %.

A maior parte dos trabalhos descritos na literatura sugere o uso de um tampão espectrográfico e excitação por meio de um arco de corrente contínua. Dos autores mencionados, apenas Roca<sup>(21)</sup> apresenta um método para determinação de

impurezas em alumínio pela técnica da destilação fracionada com carreador. No presente trabalho, desenvolve-se um método empregando essa técnica, ensaiando-se carreadores empregados usualmente na determinação de impurezas em outras matrizes.

## CAPÍTULO II

### ASPECTOS TEÓRICOS

#### II-1 INTRODUÇÃO

Na análise por espectrografia de emissão, as linhas espectrais obtidas pela dispersão da radiação emitida pelos átomos e íons excitados, são usadas para identificar os elementos presentes na amostra e determinar suas concentrações. A intensidade do espectro, correspondente a um determinado elemento, é influenciada pelas propriedades e composição da amostra e natureza da fonte de excitação.

A escolha do tipo de excitação é determinada por vários fatores como tipo de amostra, estado físico, isto é, amostra sólida ou líquida, e sensibilidade desejada. Na determinação de elementos traços, envolvendo baixos limites de detecção, a melhor opção pode ser o arco de corrente contínua que resulta em boa sensibilidade, embora com detrimento da precisão do método. Uma das técnicas que emprega o arco de corrente contínua, e que melhora a precisão dos resultados, é a chamada destilação fracionada com carreador.

#### II-2 A DESTILAÇÃO FRACIONADA E O EFEITO DO CARREADOR

Muito se tem escrito sobre a má precisão resultante da excitação com um arco de corrente contínua. Uma das causas desse tipo de erro se deve ao fato de ocorrer flutuação da coluna do arco, devido à tendência da descarga se localizar, alternadamente, em diferentes pontos do eletrodo.

Um eletrodo de grafita atua como um pequeno forno, le-

vando os componentes da amostra a se volatilizarem seletivamente. Embora o problema seja complexo, a destilação fracionada dos componentes de uma amostra está relacionada com os pontos de ebulição desses componentes. Além disso, o aquecimento do eletrodo não é uniforme em toda sua extensão. Em consequência, os componentes com alto ponto de ebulição destilam mais facilmente a partir da parte superior do eletrodo, que se encontra a uma temperatura mais alta; já os elementos com baixo ponto de ebulição destilam bem a partir de qualquer parte do eletrodo, mesmo o fundo da cratera, que se encontra a uma temperatura mais baixa. Conseqüentemente, no decorrer da excitação no arco as diferenças de concentração, que existem entre as composições da amostra original e da fase vapor, não permanecem constantes. Portanto, o efeito da destilação fracionada é tal que não se consegue obter uma variação reprodutível na intensidade das linhas espectrais.

A falta de reprodutibilidade na destilação das amostras é, ainda, aumentada devido às variações da composição química do material contido no eletrodo durante o período de queima. Por exemplo, pode ocorrer formação de certos óxidos, carbetos e nitretos, enquanto outros compostos presentes sofrem decomposição. Tais mudanças químicas podem levar a variações na velocidade de evaporação de certos elementos.

Durante a queima da amostra vários componentes evaporam a diferentes velocidades e, conseqüentemente, a composição da nuvem gasosa do arco muda continuamente. A variação na composição da chama, por sua vez, influencia muito a temperatura do plasma e dos eletrodos, assim como a velocidade de difusão das partículas da zona de descarga. Esses fenômenos, tanto quanto os processos químicos que ocorrem em altas temperaturas, determinam a seqüência da entrada dos componen

tes da amostra no plasma.

Há outros fatores que influenciam na destilação fracionada como, por exemplo, a posição da amostra na cavidade do eletrodo, a profundidade da cavidade e o contacto com a grafita, que pode levar à formação de carbetos de baixa volatilidade.

A volatilidade não é uma propriedade intrínseca de um elemento mas depende, consideravelmente, do tipo de ligação química do elemento, estrutura cristalográfica da amostra, presença de outras substâncias e condições termoquímicas na cavidade do eletrodo, tais como redução de óxidos, formação de carbetos pouco voláteis e transformação de compostos não voláteis em halogenetos de alta volatilidade. Um dos primeiros trabalhos a apresentar uma solução bem sucedida para esses problemas foi o método da destilação fracionada com carreador, desenvolvido por Scribner e Mullin<sup>(26)</sup> para a análise de impurezas traços em urânio. O sucesso do método proposto por esses autores se fundamenta, principalmente, na conversão das amostras ao octóxido de urânio de difícil volatilização, emprego de um eletrodo especial de grafita que permite manter, aproximadamente, a mesma temperatura no volume total da amostra durante a queima e, finalmente, mistura da amostra com uma pequena quantidade de carreador.

O carreador é uma substância que, misturada à amostra, controla as características do arco. Ele pode agir de duas maneiras, isto é, influenciar as condições de excitação no plasma ou, ainda, atuar como um reagente termoquímico no eletrodo. A presença de certos carreadores, como por exemplo os halogenetos, quando em contacto com a amostra, causam reações químicas no eletrodo que facilitam a transferência das impurezas para a fase vapor. O carreador ao reagir termoquimicamente

com um ou mais elementos presentes na amostra forma compostos mais voláteis que se destilam mais facilmente. Um carreador escolhido corretamente altera as condições na região do plasma favorecendo de um modo geral a excitação de um certo número de elementos. As substâncias comumente empregadas como carreador são formadas por óxidos e halogenetos.

Para se obter um bom espectro, correspondente ao elemento a ser analisado, é preciso levar em consideração vários fatores, por exemplo, a forma química em que o elemento analisado se encontra, o carreador empregado, a matriz e até mesmo os parâmetros de excitação. Por essa razão, é difícil estabelecer um carreador que proporcione condições ótimas para determinar vários elementos simultaneamente.

Um carreador deve possuir volatilidade tal, que a corrente de vapores não seja muito intensa mas que se mantenha estável durante a excitação. O potencial de ionização do carreador tem que permitir o estabelecimento de uma temperatura do plasma favorável para a excitação de um grupo considerável de elementos. O carreador não pode ser um elemento incluído entre as impurezas a serem determinadas. Precisa ser um material altamente puro. Visto que o carreador é introduzido na amostra em quantidades consideráveis, ele deve possuir um espectro simples, a fim de evitar interferências.

Quando se introduz um carreador na amostra observam-se três períodos diferentes de combustão do arco. Nos primeiros segundos, o arco queima de uma maneira instável e os vapores dos elementos mais voláteis entram na chama. Vem em seguida um período de combustão estável do arco, coincidindo com a entrada dos vapores de carreador na descarga. Depois que a maior parte do carreador se evapora da amostra,



o arco queima de maneira instável e, subsequente<sup>mente</sup>, a matriz refratária começa a entrar na chama.

Em resumo, a ação do carreador reduz-se, principalmente, a uma estabilização da combustão do arco e estabelecimento de uma temperatura de descarga que é ótima para a excitação e obtenção do espectro de muitas impurezas.

### II-3 EFEITO MATRIZ

Em análises por espectrografia de emissão uma variação da composição química ou de determinadas propriedades físicas da amostra, pode modificar a intensidade do espectro. Esse fenômeno é conhecido como efeito matriz. Em consequência, é de se esperar a ocorrência de erros analíticos, principalmente em relação à exatidão do método.

Ahrens e Taylor<sup>(1)</sup> relacionam alguns trabalhos de diversos autores mostrando as diferentes formas de efeito matriz. Scott<sup>(23)</sup> demonstra o efeito matriz causado por variações na composição química; investiga as variações das intensidades dos espectros correspondentes a vários elementos presentes nas matrizes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  e  $\text{NaCl}$  e constata que, para cada elemento, a intensidade de seu espectro varia com a composição da matriz. Para os sais  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{NaCl}$ , observa que os dois primeiros modificam, de um modo mais ou menos equivalente, as intensidades dos espectros, ao passo que o efeito do cloreto de sódio é completamente diferente. Essa diferença pode ser em parte, devido à conversão a cloreto dos elementos em estudo, modificando, assim, as suas volatilidades.

Segundo Ahrens e Taylor<sup>(1)</sup>, as causas do efeito matriz provocadas pela variação na composição química se deve, prin-

principalmente, à volatilização dos elementos e à temperatura do arco. Um elemento pode volatilizar-se de uma maneira rápida ou lenta, dependendo da matriz em que se encontra; a presença de um radical ou de um ânion diferente na amostra certamente modificará a volatilização dos elementos presentes. No que diz respeito à temperatura, essa é afetada quando a mudança da composição química altera a composição do vapor no arco e, conseqüentemente, seu potencial de ionização efetivo. A presença de metais alcalinos com baixo potencial de ionização, em particular, reduzem drasticamente a temperatura do arco.

No que diz respeito ao efeito matriz, causado por mudanças nas propriedades físicas, destaca-se o estudo realizado por Oftedal<sup>(17)</sup>. Esse autor comparou o limite de detecção do mercúrio na esfalerita com um sulfeto de zinco preparado no laboratório, ambos possuindo a mesma composição química (ZnS). O limite de detecção do mercúrio no sulfeto de zinco preparado no laboratório foi de 100 µg/g, enquanto que para a esfalerita conseguiu-se um valor de 10 µg/g, diferença bastante apreciável.

Outro trabalho, desenvolvido por Ahrens<sup>(1)</sup>, que merece destaque, é a determinação de ferro em areias para fabricação de vidro. O autor utiliza dois métodos para a preparação dos padrões: 1) Mistura de  $Fe_2O_3$  com  $SiO_2$  preparado no laboratório; 2) Areia de vidro, previamente analisada, misturada com quartzo em pó. Os padrões sintéticos resultaram, comparativamente aos padrões naturais, em espectros de ferro 20% menos intensos.

Inúmeros são os exemplos de efeito matriz devido a variações nas propriedades físicas, porém pouco se sabe sobre os mecanismos diretamente envolvidos, que possam explicar,

em última instância, uma modificação na intensidade dos espectros. Török e colaboradores<sup>(24)</sup> explicam que a estrutura da rede cristalina desempenha um papel importante nesse tipo de efeito. Quanto maior a energia de ligação da rede cristalina, tanto maior será a parcela da energia de excitação a ser gasta para a liberação dos átomos de determinado elemento dessa rede; conseqüentemente, o número de átomos que entram no arco é menor e a intensidade da linha espectral, sem dúvida, será mais fraca. Na análise de uma amostra natural de hidróxido de alumínio cristalino e de um hidróxido de alumínio amorfo, obtido por precipitação, a intensidade do espectro correspondente ao alumínio será maior no último caso do que no primeiro.

## CAPÍTULO III

## PARTE EXPERIMENTAL

## III-1 INTRODUÇÃO

A meta principal desse trabalho é desenvolver um método espectrográfico para determinação de impurezas traços em alumínio, utilizando padrões e amostras normalizadas segundo um mesmo procedimento químico de preparação.

A técnica espectrográfica empregada, no desenvolvimento de toda a parte experimental desse trabalho, é a destilação fracionada com carreadores. Dessa forma, programou-se, inicialmente, um estudo de carreadores espectroquímicos com vistas à obtenção de baixos limites de detecção.

Uma das técnicas mais correntes de preparação de padrões para uma análise espectrográfica é a homogeneização de sólidos. Em uma primeira fase apresenta-se, pois, a preparação e emprego de padrões sintetizados pela homogeneização de sólidos, que é uma técnica universal.

A técnica de homogeneização de sólidos considera, apenas, a composição química do padrão, independentemente da variação das propriedades físicas das amostras a serem analisadas. A rigor, portanto, deve-se comparar diferentes tipos de padrões e amostras, considerando-se, basicamente, a forma química do composto que dará origem ao material a ser analisado espectrograficamente. Assim, apresenta-se, também, um estudo sobre decomposição térmica do sulfato e do nitrato de alumínio, com vistas à normalização do procedimento químico entre amostras e padrões e, concomitantemente, aumento das intensidades dos espectros correspondentes às impurezas.

Em complementação, avalia-se a exatidão e calcula-se a precisão do método proposto.

### III-2 EQUIPAMENTOS E OUTROS MATERIAIS

#### Espectrógrafo de emissão

Montagem Ebert, da Jarrel-Ash, com 3.4m de comprimento, equipado com retículo de difração de 15000 linhas/polegada, com dispersão linear recíproca de  $2.47 \text{ \AA/mm}$  no espectro de segunda ordem.

#### Fonte de excitação

Modelo Standard Varisource da Jarrel-Ash Co.

#### Microfotômetro

Microfotômetro comparador da Jarrel-Ash, sem registrador.

#### Fotoprocessador

Modelo da Jarrel-Ash, com controle termostático de temperatura.

#### Misturador/Triturador mecânico

Wig L Bug - Crescent Dental MFG Co.

SPEX Mixer/Mill - SPEX Industries, Inc. Metuchen, N.J..

#### Chapas fotográficas

Kodak Spectrum Analysis nº 1 (SA-1) de 10cm de largura por 25cm de comprimento. Caracterizam-se pela sensibilidade moderada, granulação muito fina, poder de resolução extremamente elevado e alto contraste. Seu uso é adequado para análises a nível de traços na região espectral de 220 a 440nm.

### Eletrodos de grafita

Anodo e suporte: grau AGKSP, da Union Carbide Co., de elevada cristalinidade, porosidade uniforme e condutividade térmica maior que os fabricados com o material de outro grau.

Catodo: grau SPK, da Union Carbide Co., resistente à oxidação, favorecendo a queima de maneira uniforme. Apresenta condutividade térmica menor que os eletrodos de grau AGKSP, mantendo, desta forma, uma concentração mais alta de calor na região do arco.

Tipos de eletrodos utilizados: Anodo: AGKSP 9066

Catodo: SPK-L 4236

Suporte: AGKSP 9068

O anodo possui as seguintes dimensões: 0.615cm de diâmetro externo, com cratera de 0.394cm de diâmetro e 0.714cm de profundidade.

### III-3 REAGENTES E COMPOSTOS QUÍMICOS

Ácido sulfúrico: de pureza analítica, de procedência MERCK S.A..

Ácido nítrico: de pureza analítica, de procedência MERCK S.A..

Ácido clorídrico: de pureza analítica, de procedência J.T.BAKER CHEMICAL.

Ácido acético glacial: de pureza analítica, de procedência CAAL LTDA..

Compostos de pureza espectrográfica, de procedência JOHNSON MATTHEY CO., empregados na preparação dos padrões:

$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}^0$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{Cr}^0$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,

$Mn_3O_4$ ,  $PbO$ ,  $PbCO_3$ ,  $SiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $Sn^O$ ,  $ZnO$ ,  $TiO_2$ ,  $Ti^O$ ,  $CaCO_3$ ,  
 $NaF$ ,  $NaBr$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $NiO$ ,  $AgCl$ ,  $Sb_2O_4$ ,  $V_2O_5$ ,  $CuF_2$ ,  $In_2O_3$  e  $GeO_2$ .

Óxido de alumínio: de pureza analítica, de procedência  
J.T.BAKER CHEMICAL.

Gelatina: de pureza analítica, de procedência MERCK S.A..

Amostras de alumínio: 1S (99.5%), de procedência ALCAN  
LTDA..

### III-4 ESTUDOS DOS CARREADORES

Seguindo aos requisitos necessários, mencionados no capítulo II, item II-2, para utilização de um composto como carreador, selecionou-se, para esse estudo, uma série de substâncias, abrangendo diversos óxidos e halogenetos. Desta forma, os compostos  $Ga_2O_3$ ,  $CuF_2$ ,  $In_2O_3$ ,  $GeO_2$ ,  $NaF$  e  $AgCl$  foram ensaiados como carreadores, nas concentrações 2,4 e 6% sobre um padrão.

Para o estudo dos carreadores preparou-se, pela técnica de homogeneização de sólidos (item III-7.1), um padrão contendo 20µg/g de cada impureza, usando como matriz um óxido de alumínio de pureza analítica. Fez-se a determinação dos tempos de exposição e de pré-exposição por meio de um ensaio preliminar, queimando-se dois eletrodos, para cada carreador, seguindo as condições experimentais descritas no item III-6, com exclusão dos tempos de queima. Para todos os carreadores, a chama se manteve instável durante, aproximadamente, os cinco primeiros segundos; por esse motivo, foi esse o tempo estabelecido para a pré-exposição. O tempo de exposição, para cada carreador, foi fixado como sendo o período estável de queima do arco e correspondente à entrada dos vapores do carreador naquela região.

De acordo com os tempos de exposição e pré-exposição estabelecidos excitou-se, para cada carreador, três eletrodos sob as condições experimentais mencionadas (item III-6).

Selecionou-se uma linha espectral para cada elemento im pureza. Os valores médios das intensidades relativas das referidas linhas, com correção do fundo espectral e correspondentes aos diversos carreadores, estão relacionados na Tabela II.

### III-5 CURVAS DE VOLATILIZAÇÃO

Esse estudo é realizado por meio de uma técnica, conhecida como placa móvel, que consiste em registrar os espectros em intervalos de tempos iguais e consecutivos (cinco segundos, por exemplo), integrando um tempo relativamente longo (1-2 minutos), sem interrupção do arco elétrico.

A interpretação dos resultados obtidos pela placa móvel permite avaliar quando cada elemento inicia e completa sua volatilização, podendo, a partir daí, estabelecer os tempos exatos de pré-exposição e exposição.

Para tal experimento, utilizou-se um padrão de 100µg/g, obtido pela técnica de homogeneização de sólidos. A maneira como esse padrão foi preparado e as condições experimentais em que foi excitado são as mesmas utilizadas no estudo dos carreadores.

A partir das leituras densitométricas da linha espectral estabelecida para cada elemento, construíram-se as curvas de volatilização, representando-se o logaritmo da intensidade relativa versus o tempo de volatilização correspondente (Figuras 1,2,3 e 4).



### III-6 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Rede de difração: 15000 linhas/polegada, com máscara de 3cm de abertura, disposta sobre a rede de difração.

Posição da rede de difração: 10:00, abrangendo comprimentos de onda de 220 a 350nm na segunda ordem do espectro.

Fenda do espectrógrafo: 10 $\mu$  de largura.

Distância entre os eletrodos e a fenda do espectrógrafo: 50cm.

Distância entre o catodo e anodo ("GAP"): 4mm.

Carga do material no anodo: 60mg. O material contido no eletrodo é compactado e perfurado com um estilete de aço inoxidável; sobre a pastilha resultante deposita-se uma gota de uma solução de gelatina a 0,5%.

Tempo de pré-exposição: carreador 2% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=5s  
carreador 6% AgCl=5s.

Tempo de exposição: carreador 2% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=35s  
carreador 6% AgCl=30s.

Corrente: 10A, arco de corrente contínua estabilizado em 230V.

Placas fotográficas: 2 SA-1 (Kodak).

Revelação: revelador D-19 (Kodak) - 3 minutos a 18°C.

Largura da fenda do microfotômetro: 5 $\mu$ .

Altura da fenda do microfotômetro: 0.7mm.

### III-7 TÉCNICA DE HOMOGENEIZAÇÃO DE SÓLIDOS

#### III-7.1 PREPARAÇÃO DE PADRÕES

Prepara-se, inicialmente, um padrão concentrado contendo 1% de cada impureza em matriz de óxido de alumínio.

TABELA I - PREPARAÇÃO DE 2g DO PADRÃO 18, PELA TÉCNICA DE HOMOGENEIZAÇÃO DE SÓLIDOS.

| ELEMENTO | COMPOSTO DE PARTIDA | MASSA DO COMPOSTO DE PARTIDA (g) |
|----------|---------------------|----------------------------------|
| Al       | $Al_2O_3$           | 1.3224                           |
| B        | $H_3BO_3$           | 0.1144                           |
| Bi       | $Bi_2O_3$           | 0.0223                           |
| Cd       | CdO                 | 0.0228                           |
| Cr       | $Cr_2O_3$           | 0.0292                           |
| Cu       | CuO                 | 0.0250                           |
| Fe       | $Fe_2O_3$           | 0.0286                           |
| Mg       | MgO                 | 0.0332                           |
| Mn       | $Mn_3O_4$           | 0.0278                           |
| Pb       | PbO                 | 0.0215                           |
| Si       | $SiO_2$             | 0.0428                           |
| Sn       | $SnO_2$             | 0.0254                           |
| Zn       | ZnO                 | 0.0249                           |
| Ti       | $TiO_2$             | 0.0334                           |
| Ca       | $CaCO_3$            | 0.0499                           |
| Na       | NaF                 | 0.0365                           |
| Ga       | $Ga_2O_3$           | 0.0269                           |
| Ni       | NiO                 | 0.0254                           |
| Ag       | AgCl                | 0.0266                           |
| Sb       | $Sb_2O_4$           | 0.0253                           |
| V        | $V_2O_5$            | 0.0357                           |

Os compostos de pureza espectrográfica, usados na preparação dos padrões, são de procedência Johnson Matthey Chemicals Ltd..

A Tabela I ilustra a preparação de 2g do padrão concentrado com 1% de cada uma das impurezas.

Antes da pesagem, cada composto foi seco em estufa a 100°C, por uma hora.

O padrão 1% é homogeneizado em almofariz de ágata durante quinze minutos, após a adição de cada impureza.

Os padrões menos concentrados são preparados por diluições sucessivas com óxido de alumínio de pureza espectrográfica, obtendo-se uma série de doze padrões: 500, 200, 100, 50, 20, 10, 5, 2, 1, 0.5, 0.2 e 0.1 micrograma de impureza por grama de padrão (óxido de alumínio + impurezas). A homogeneização, para cada um dos padrões, foi de trinta minutos num misturador/triturador mecânico.

### III-7.2 CURVAS ANALÍTICAS

Em espectrografia de emissão obtém-se a curva para uma análise quantitativa traçando-a pelos pontos correspondentes ao logaritmo da intensidade relativa da raia versus o logaritmo da concentração.

As curvas analíticas foram construídas a partir de resultados obtidos pela excitação de quatro séries padrões, mencionadas no item anterior, sob as condições experimentais indicadas no item III-6. Para cada elemento impureza determinou-se uma ou duas raias espectrais, dependendo da faixa de concentração considerada e construiu-se a curva correspondente, onde a concentração é indicada em micrograma de impureza por grama de padrão (óxido de alumínio + impurezas).

As curvas, assim traçadas, devem apresentar uma boa linearidade. Para linhas espectrais muito intensas a emulsão fotográfica acaba por saturar-se, conseqüentemente, a variação da intensidade com a concentração perde a linearidade, limitando, assim, o extremo superior da curva. Por outro lado, a parte inferior da mesma é, muitas vezes, limitada pela presença de impurezas residuais. Por esse motivo, queimou-se juntamente com as séries padrões, um branco, tendo sido constatadas as seguintes impurezas residuais: Ni, Pb, B, Si, Ca, Cr, Mg, Na, Ga e Sb.

Corrigiu-se o teor residual pelo método das aproximações sucessivas, proposto por Duffendak<sup>(15)</sup>. A primeira aproximação é feita, admitindo um certo valor para o branco, que é adicionado ao valor nominal de cada ponto da curva analítica. Se o valor assumido para o residual é muito baixo, a extremidade inferior da curva permanece convexa em relação ao eixo do logaritmo da concentração; se for muito alto, a curva tornar-se-á côncava. O valor correto assumido para o branco faz com que a curva analítica seja linear na sua extremidade inferior. A Tabela III relaciona a concentração residual correspondente a cada elemento impureza.

Para cada ponto associado à construção da curva analítica, calculou-se o desvio padrão com os quatro valores de intensidades relativas e está representado por um segmento vertical (Figuras 5, 6, 7, 8, 9 e 10).

### III-8 TÉCNICA DE HOMOGENEIZAÇÃO DE LÍQUIDOS

#### III-8.1 DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE COMPOSTOS DE ALUMÍNIO

Paralelamente à técnica de homogeneização de sólidos, desenvolveu-se, também, um método espectrográfico para deter-

minação de microconstituintes em alumínio metálico usando-se a técnica de homogeneização de líquidos, seguida de decomposição térmica do composto de alumínio. Com esse estudo pretendeu-se verificar quais as melhores condições para preparação de uma amostra de óxido de alumínio a ser submetida a uma análise espectrográfica, ou seja, maior sensibilidade para detecção das impurezas.

Programou-se, para tal, um estudo para comparar as intensidades dos espectros correspondentes a vários elementos, presentes, nas mesmas concentrações, em amostras de óxido de alumínio obtidas por decomposição térmica do sulfato e do nitrato de alumínio. Utilizou-se, nesse estudo, uma amostra de alumínio metálico 1S (99.5%) fornecida pela companhia de alumínio Alcan Ltda.

A amostra de alumínio foi dissolvida segundo dois métodos e decomposta termicamente, em mufla, a diferentes temperaturas, a fim de se obter o óxido de alumínio como composto final.

1. Método da dissolução do alumínio metálico com  $H_2SO_4$  (1:1)

Dissolve-se, a quente, 4g de alumínio metálico em 250ml de  $H_2SO_4$  (1:1). Transfere-se a solução para um balão volumétrico de 1000ml, completando-se o volume com água destilada. A solução de sulfato de alumínio, assim preparada, contém alumínio na concentração de 4mg/ml. Transfere-se 250 ml desta solução para uma cápsula de platina. Evapora-se, até secura, em chapa aquecedora. Transfere-se, em seguida, para uma mufla pré-aquecida a 200°C e calcina-se a amostra por um período de duas horas, após ter atingido a temperatura programada.

As temperaturas programadas foram: 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C.

O sulfato de alumínio se decompõe a 770°C.

## 2. Método da dissolução do alumínio metálico com água régia

Dissolve-se, a quente, 4g de alumínio metálico em 60ml de água régia. Após a dissolução completa do alumínio, evapora-se, até secura, em uma chapa aquecedora e adiciona-se ácido nítrico, o suficiente para dissolver o resíduo formado. Evapora-se e seca-se, dissolve-se novamente com ácido nítrico. Na quarta dissolução com ácido nítrico, transfere-se para um balão volumétrico de 200ml e completa-se o volume com água destilada.

Pipeta-se 50ml da solução de nitrato de alumínio obtida e transfere-se para uma cápsula de platina. Evapora-se em banho-maria até secura. Transfere-se para uma mufla, calcinando por duas horas após ter atingido a temperatura estabelecida.

As temperaturas estabelecidas foram: 500, 800, 900, 1000, 1100 e 1200°C.

O nitrato de alumínio se decompõe a 170°C.

Para as calcinações nas temperaturas 1000, 1100 e 1200°C, tanto para o sulfato como para o nitrato de alumínio, foi necessário fazer algumas adaptações, devido ao fato da cápsula de platina ser atacada, a altas temperaturas, pelo silício existente na amostra. Utilizaram-se, para a calcinação, tubos de alumina, ao invés de cápsula de platina. Essas calcinações foram realizadas em uma mufla capacitada a atingir temperaturas até 1600°C. Os tubos de alumina, contendo as amostras foram introduzidas em um segundo tubo de alumina, insta

lado na mufla, com finalidade de evitar contaminações.

Os diferentes óxidos de alumínio obtidos, foram analisados espectrograficamente segundo as condições experimentais mencionadas no item III-6. Os resultados encontram-se na Tabela IV.

### III-8.2 PREPARAÇÃO DOS PADRÕES

Preparam-se soluções individuais para cada elemento impureza, na concentração de 10mg/ml, exceto para o titânio (1mg/ml). A solução de alumínio, usada como diluente, é de 20mg/ml.

As soluções padrões de cada impureza são obtidas pela dissolução dos compostos correspondentes com ácido clorídrico. Os elementos chumbo e titânio foram dissolvidos com ácido acético e ácido sulfúrico, respectivamente. A solução de alumínio foi preparada pela dissolução desse metal com água régia.

Utilizou-se um total de dezesseis impurezas. Os elementos antimônio e silício não foram estudados nesta técnica por problemas de dissolução. O elemento boro foi excluído devido à perdas que ocorrem em meio ácido. Por outro lado, a prata se precipita em meio clorídrico.

De maneira similar aos padrões sólidos, preparou-se um padrão mais concentrado, contendo 1% de cada elemento impureza em matriz de alumínio, pela mistura de alíquotas das soluções impurezas e de alumínio.

A série padrão, ainda na forma de solução, é obtida por diluições sucessivas com a solução de alumínio e é composta de doze padrões: 500, 200, 100, 50, 20, 10, 5, 2, 1, 0.5, 0.2 e 0.1 micrograma de impurezas por grama de padrão (alumínio metálico + impurezas).

Estabeleceu-se o seguinte procedimento de decomposição para as soluções da série padrão: evapora-se a solução até se cura para eliminar o ácido clorídrico do meio e, em seguida, dissolve-se com ácido nítrico, repetindo-se essa operação um total de quatro vezes. Transfere-se para uma cápsula de platina, evapora-se até secura em banho-maria, transfere-se para uma mufla e calcina-se durante duas horas, após ter atingido a temperatura de 800°C. Procedeu-se ao mesmo tratamento para o branco.

### III-8.3 CURVAS ANALÍTICAS

As curvas analíticas foram construídas em decorrência da excitação de quatro séries de padrões, tanto para o carreador 2% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como para 6% AgCl. As condições experimentais são as mesmas mencionadas no item III-6.

As curvas analíticas relacionam o logarítmo da intensidade relativa média com o logarítmo da concentração expressa em micrograma de impureza por grama de alumínio. As raias espectrais determinadas para cada elemento foram as mesmas utilizadas na técnica de homogeneização de sólidos.

Juntamente com a série padrão realizou-se um ensaio com o material branco. Calcularam-se as concentrações residuais de vários elementos (Tabela V) pelo método proposto por Duffendack (item III-7.2).

Os desvios padrão, correspondentes aos diversos pontos, foram representados por um segmento vertical nas diversas curvas analíticas (Figuras 11, 12, 13, 14 e 15).



### III-9 EFEITO MATRIZ

Esse estudo teve finalidade de mostrar que a intensidade do espectro, ou mesmo, a resposta fotográfica, correspondente a um certo elemento em uma concentração fixa, pode variar em decorrência de certas propriedades do material a ser analisado (densidade, tamanho da partícula, superfície específica, estado cristalino, etc.) e o fenômeno é conhecido como efeito matriz devido a variações de propriedades físicas. Tais propriedades não foram medidas mas algumas diferenças, como a densidade, foram constatadas. Conseqüentemente, esse tipo de fenômeno modifica a exatidão do método.

Para realização desse estudo, fez-se a análise espectrográfica de uma mesma amostra de alumínio, utilizando-se diferentes técnicas de preparação da amostra e dos padrões. Os resultados encontram-se na Tabela VI.

## CAPÍTULO IV

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

## IV-1 CARREADORES

O uso de um único carreador dificilmente resulta, concomitantemente, em intensidades espectrais elevadas para um grande número de elementos impurezas. Assim, estabeleceu-se o emprego de mais de um carreador no método proposto.

Fez-se a avaliação para a escolha dos melhores carreadores, em termos de sensibilidade de detecção, a partir dos resultados apresentados na Tabela II.

O uso do carreador  $Ga_2O_3$  na proporção de 2% sobre a matriz de óxido de alumínio resulta em maiores intensidades espectrais para os elementos ferro e antimônio; observa-se, porém, que não existe uma diferença apreciável com relação ao carreador  $In_2O_3$  a 2%. Esse, por sua vez, resulta em maiores intensidades para os elementos bismuto e crômio, enquanto que o chumbo tem intensidade aproximadamente igual àquela apresentada com o uso do carreador  $In_2O_3$  a 4%. Embora o espectro correspondente ao silício seja mais intenso na presença de  $GeO_2$  a 2%, existe uma diferença pequena quando comparado com o  $In_2O_3$  a 2%. Outros elementos, como cádmio, magnésio, cálcio, níquel e vanádio apresentam maior sensibilidade espectral com  $AgCl$  a 6%; deve-se observar que o elemento vanádio só foi detectado com o uso desse carreador. Quanto aos demais elementos, o zinco apresenta maior sensibilidade espectral com o emprego de  $GeO_2$  a 2%, estanho e gálio com  $NaF$  a 2%, titânio com  $NaF$  a 4%, manganês com  $AgCl$  a 4% e boro com  $CuF_2$  a 2%.

TABELA II - ESTUDO COMPARATIVO DAS INTENSIDADES ESPECTRAIS, SEGUNDO OS CARREADORES ENSAIADOS. PORCENTAGEM DO CARREADOR INDICADA SOBRE UM PADRÃO CONTENDO 20µg/g DE CADA ELEMENTO IMPUREZA.

| ELEMENTOS                       | CARREADORES                    |      |                  |      |                                |      |                  |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------------------------|--------------------------------|------|------------------|------|--------------------------------|------|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                                 | Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |      | CuF <sub>2</sub> |      | In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |      | GeO <sub>2</sub> |      | NaF  |      | AgCl |      |      |      |      |      |      |      |      |
| COMPRI-<br>MEXO DE<br>ONDA (nm) | 2%                             | 4%   | 6%               | 2%   | 4%                             | 6%   | 2%               | 4%   | 6%   | 2%   | 4%   | 6%   | 2%   | 4%   | 6%   |      |      |      |      |
| B                               | 249.68                         | 32.7 | 22.6             | 19.7 | 35.3                           | 26.8 | 18.1             | 26.7 | 21.9 | 16.1 | 32.3 | 30.4 | 27.3 | 26.9 | 16.9 | 13.2 | 20.1 | 16.8 | 15.3 |
| Bi                              | 289.80                         | 3.0  | 2.5              | 2.4  | 2.6                            | 3.0  | 2.7              | 3.4  | 3.1  | 2.7  | 2.2  | 2.6  | 2.8  | 3.0  | 2.1  | 1.6  | 2.3  | 2.3  | 2.2  |
| Cd                              | 228.80                         | 2.1  | 2.1              | 2.2  | 2.8                            | 2.8  | 2.6              | 2.2  | 1.9  | 2.2  | 3.2  | 2.9  | 3.1  | 2.4  | 1.8  | 1.6  | 2.9  | 3.3  | 3.3  |
| Cr                              | 267.72                         | 6.1  | 2.4              | 1.2  | 4.4                            | 3.1  | 3.2              | 7.4  | 3.9  | 2.0  | 6.4  | 4.6  | 2.7  | 3.0  | 1.3  | -    | 6.3  | 4.4  | 3.0  |
| Fe                              | 259.84                         | 30.4 | 16.3             | 11.4 | 23.0                           | 14.8 | 12.5             | 28.4 | 21.9 | 14.4 | 16.6 | 14.4 | 10.8 | 17.9 | 11.0 | 6.6  | 24.9 | 23.3 | 18.6 |
| Mg                              | 277.98                         | 3.6  | 1.8              | 1.5  | 1.8                            | 1.8  | 2.0              | 4.5  | 3.3  | 2.0  | 4.3  | 4.1  | 3.2  | 2.4  | 2.0  | 1.6  | 3.4  | 4.0  | 6.8  |
| Mn                              | 322.81                         | 3.0  | 2.1              | 1.7  | 2.5                            | 2.3  | 2.2              | 3.3  | 3.2  | 2.8  | 2.2  | 1.9  | 1.6  | 2.4  | 1.8  | 1.2  | 3.3  | 3.7  | 3.6  |
| Pb                              | 280.20                         | 8.9  | 9.0              | 8.2  | 10.5                           | 10.1 | 8.6              | 10.8 | 11.5 | 9.4  | 9.0  | 9.7  | 8.5  | 9.4  | 8.4  | 7.6  | 9.1  | 8.2  | 7.4  |
| Si                              | 251.92                         | 25.0 | 12.8             | 10.5 | 27.3                           | 19.6 | 22.4             | 28.0 | 22.0 | 16.2 | 28.6 | 22.1 | 18.8 | 19.9 | 10.0 | 6.6  | 23.4 | 14.3 | 11.0 |
| Zn                              | 334.50                         | 2.2  | 2.0              | 2.1  | 3.3                            | 2.5  | 1.8              | 1.8  | 2.2  | 2.1  | 3.3  | 2.8  | 3.0  | 2.2  | 1.7  | 1.7  | 2.2  | 2.0  | 2.0  |
| Tl                              | 323.45                         | -    | -                | -    | -                              | 2.2  | 2.4              | -    | -    | -    | -    | -    | -    | 1.7  | 2.4  | 2.1  | -    | -    | 1.2  |
| Ca                              | 317.93                         | -    | -                | -    | 3.8                            | 4.9  | 4.5              | -    | -    | -    | -    | -    | -    | 5.3  | 5.4  | 4.3  | 4.5  | 6.3  | 6.7  |
| Ga                              | 271.97                         | -    | -                | -    | 12.2                           | 11.3 | 7.7              | 13.7 | 16.1 | 13.6 | 11.0 | 9.7  | 7.9  | 18.1 | 17.1 | 16.8 | 10.5 | 10.0 | 8.7  |
| Ni                              | 305.08                         | 7.7  | 6.6              | 4.7  | 5.8                            | 4.5  | 3.6              | 6.5  | 6.2  | 5.3  | 5.6  | 5.1  | 4.1  | 5.5  | 4.0  | 2.8  | 8.2  | 10.7 | 13.6 |
| Sb                              | 259.81                         | 7.9  | 6.2              | 4.5  | 3.3                            | 2.3  | 2.2              | 7.0  | 6.1  | 4.4  | 7.3  | 7.5  | 6.2  | 6.8  | 4.8  | 3.9  | 6.2  | 5.7  | 4.7  |
| V                               | 318.40                         | -    | -                | -    | -                              | -    | -                | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | 1.3  |
| Sn                              | 242.95                         | 8.3  | 7.0              | 5.1  | 3.8                            | 3.2  | 2.5              | 7.6  | 8.0  | 5.8  | 5.4  | 4.8  | 4.6  | 9.4  | 7.7  | 6.7  | 7.7  | 6.9  | 6.4  |

Os elementos cobre e prata resultaram em espectros muito intensos para todos os carreadores estudados, desta forma, foram excluídos desse estudo.

Os resultados apresentados na Tabela II permitem optar, em termos de sensibilidade, pelo emprego do  $\text{In}_2\text{O}_3$  a 2%, juntamente com o  $\text{AgCl}$  a 6%. O uso do carreador  $\text{In}_2\text{O}_3$  a 2%, em relação à matriz óxido de alumínio, resulta, comparativa e conjuntamente, em boa intensidade espectral para um maior número de elementos. O  $\text{AgCl}$  a 6% complementa o uso daquele carreador, principalmente em relação aos elementos titânio, cálcio e vanádio.

#### IV-2 CURVAS DE VOLATILIZAÇÃO

As figuras 1,2,3 e 4 ilustram as curvas de volatilização, decorrentes do emprego dos carreadores  $\text{In}_2\text{O}_3$  a 2% e  $\text{AgCl}$  a 6%, nas quais observa-se o início e o término da volatilização de cada elemento impureza.

Pelas figuras 1,2 e 3, correspondentes ao carreador  $\text{In}_2\text{O}_3$  a 2%, deduz-se um tempo total de queima de 40 segundos, sendo 5 segundos de pré-exposição e 35 segundos de exposição. Alguns elementos como boro, silício e cobre continuam a volatilizar-se após os 40 segundos de excitação. Todavia, a volatilização dos elementos impurezas, após esse tempo, é pequena e pouco representativa. Por outro lado, o tempo de 40 segundos corresponde, aproximadamente, ao período estável de entrada dos vapores do carreador na região da descarga, após a qual o arco se mantém instável e pouco reprodutível.

Com o carreador  $\text{AgCl}$  a 6% (Figura 4) observa-se que um tempo adequado para a queima do material é de 35 segundos, sendo 5 de pré-exposição e 30 segundos de exposição. Neste

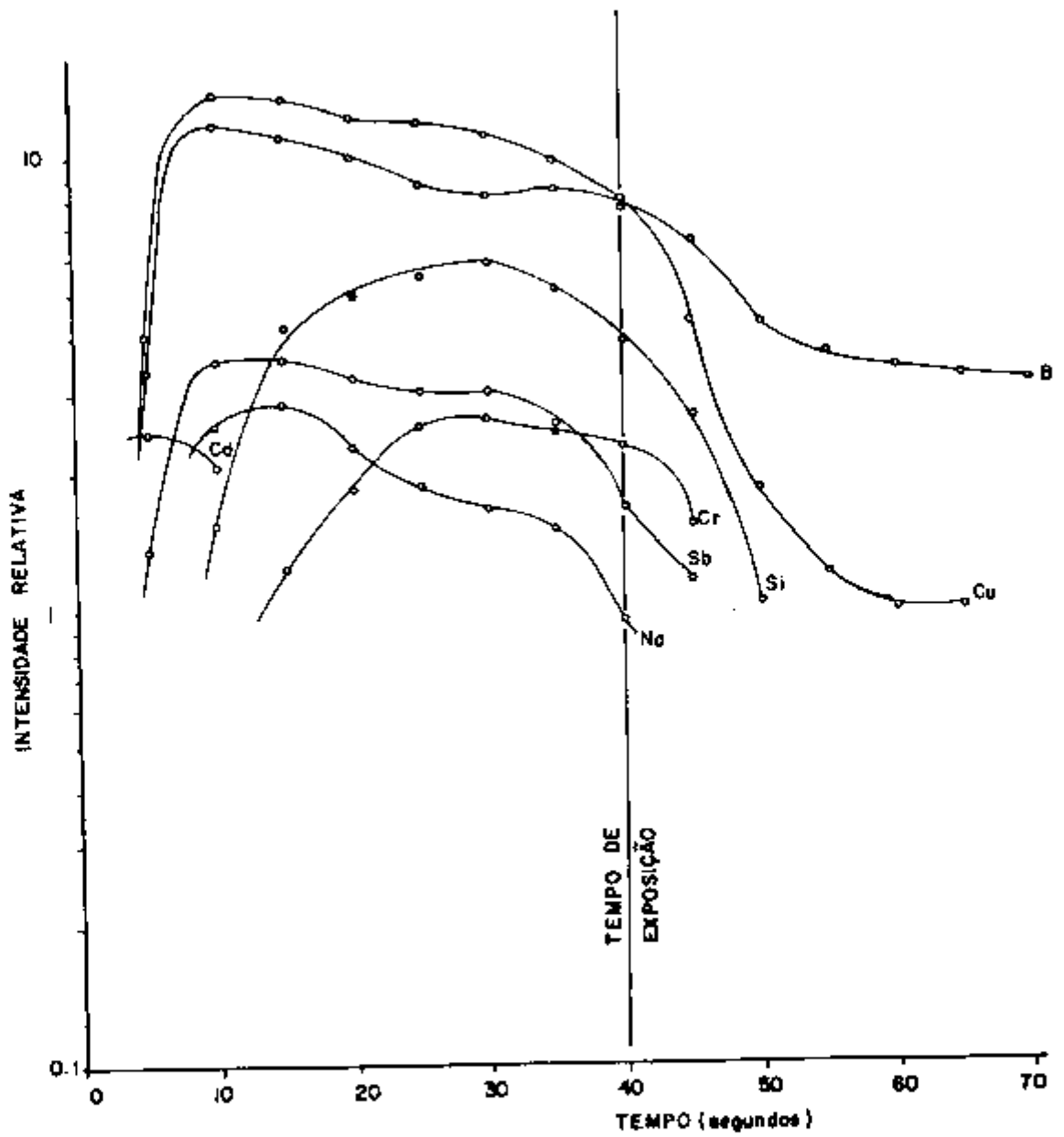


FIGURA 1 - CURVAS DE VOLATILIZAÇÃO PARA OS ELEMENTOS, Cd (228,80nm) , Na (330,30nm), Sb(259,81nm) , Cr (267,72nm) , Si(261,92nm) Cu (327,40nm), B (249,68nm) UTILIZANDO 2% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> COMO CARREADOR

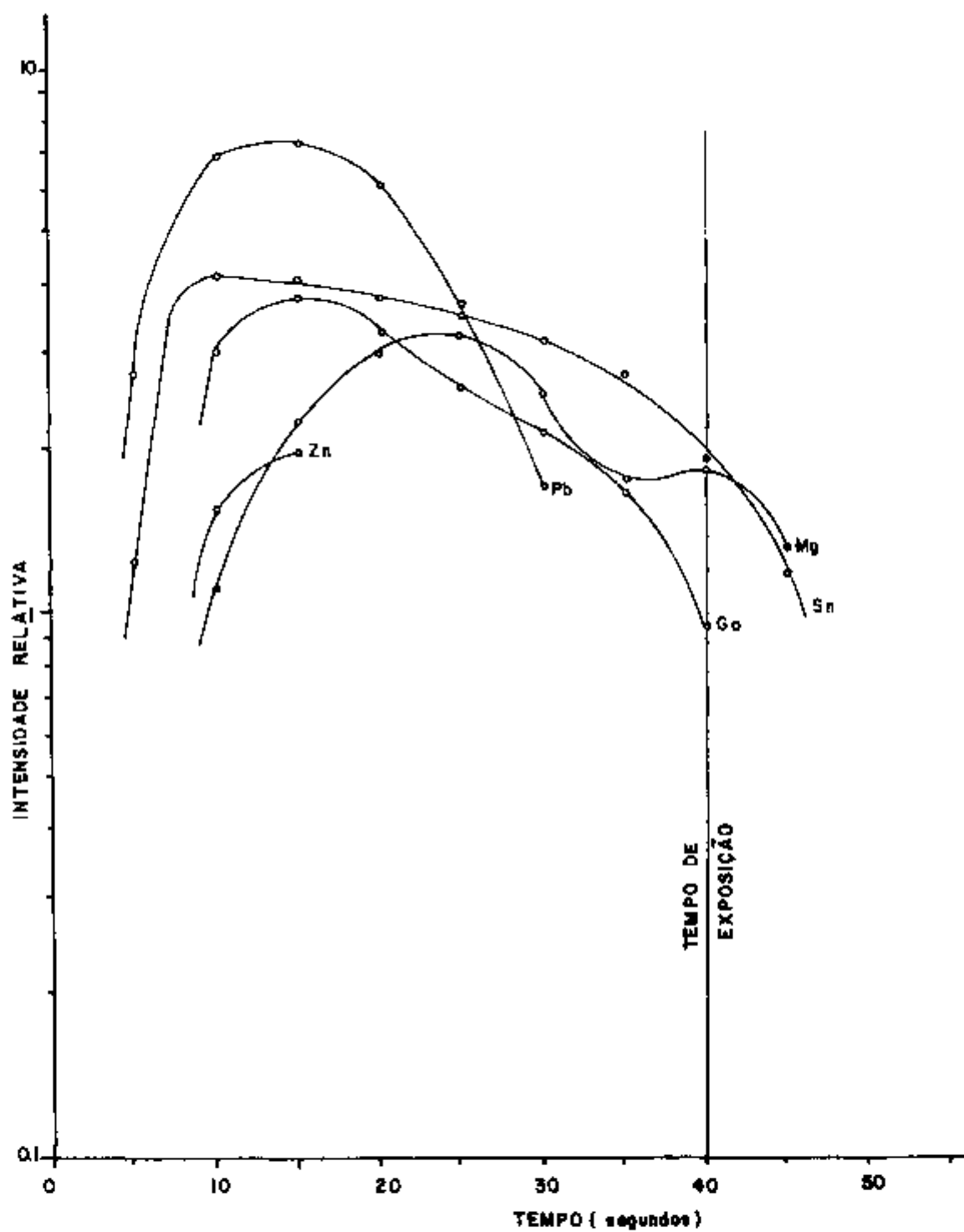


FIGURA 2- CURVAS DE VOLATILIZAÇÃO PARA OS ELEMENTOS: Zn (334.60 nm),  
 Pb (280.20 nm), Co (271.97 nm), Sn (242.95 nm) e Mg (277.98 nm)  
 UTILIZANDO 2%  $I_2O_3$  COMO CARREADOR

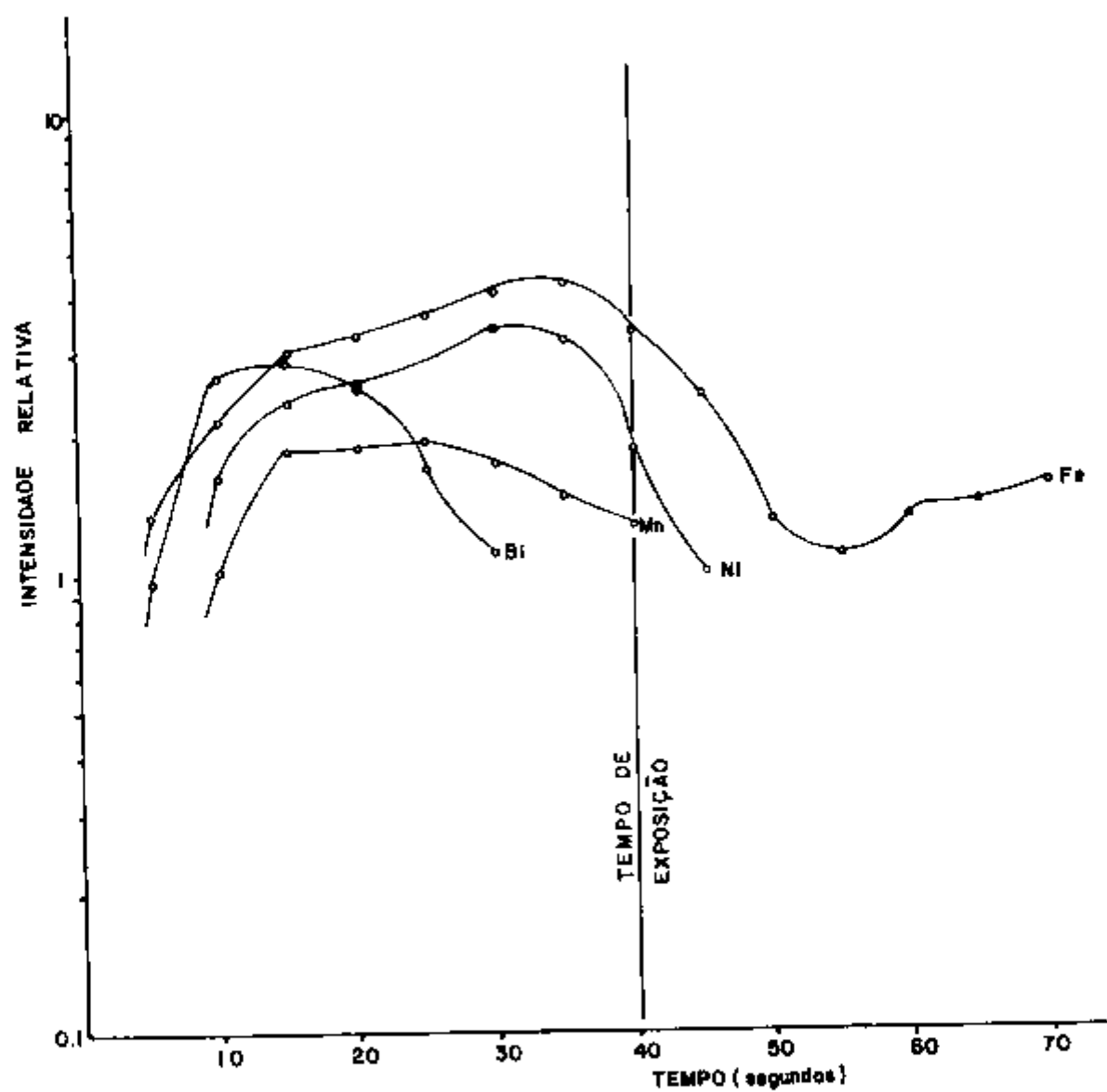


FIGURA 3 - CURVAS DE VOLATILIZAÇÃO PARA OS ELEMENTOS: Bi (289.80nm), Mn (322.81nm) Ni (305.06nm) e Fe (259.84 nm) UTILIZANDO 2%  $In_2O_3$  COMO CARREADOR

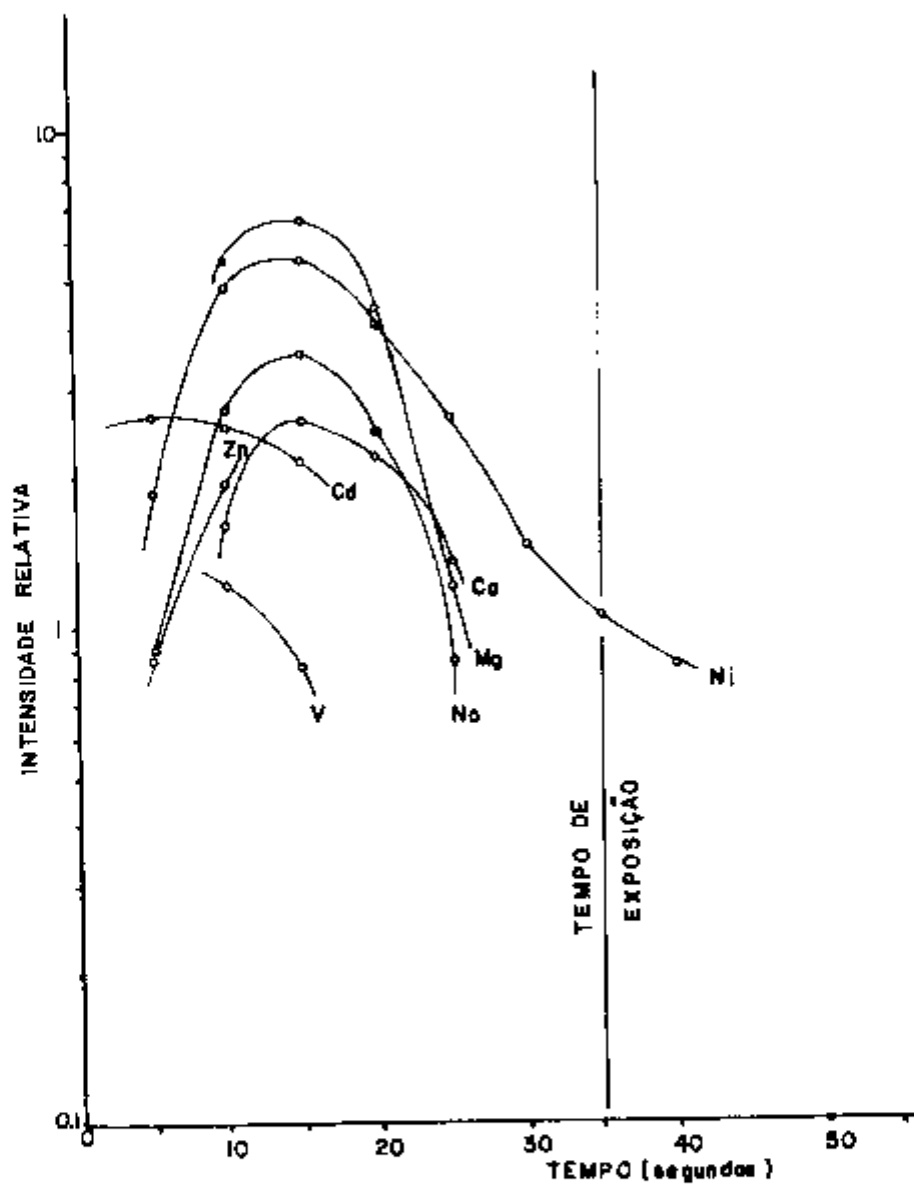


FIGURA 4 - CURVAS DE VOLATILIZAÇÃO PARA OS ELEMENTOS: V (318,40nm), Zn (334,50nm), Cd (228,80nm), Na (330,30nm), Mg (277,98nm), Ca (317,93 nm) e Ni (305,08 nm) UTILIZANDO 6% AgCl COMO CARREADOR



caso, construíram-se as curvas de volatilização dos elementos Mg, Ca, Ni, V, Cd, Na e Zn, cujos espectros resultaram em maior intensidade que os obtidos com o uso de  $\text{In}_2\text{O}_3$  a 2%.

#### IV-3 FAIXAS ÚTEIS DE DETERMINAÇÃO. TÉCNICA DE HOMOGENEIZAÇÃO DE SÓLIDOS.

As figuras 5, 6, 7, 8, 9 e 10, ilustram as curvas analíticas obtidas pela técnica de homogeneização de sólidos.

A Tabela III apresenta as faixas úteis de determinação, resultantes da aplicação das condições experimentais estabelecidas e do uso dos padrões preparados segundo a técnica de homogeneização de sólidos.

Para os elementos Bi, Cd, Mn e Ga foram selecionadas duas raias espectrais a fim de cobrir uma maior faixa de concentrações.

Os elementos Ag, V, Ti e Cd (228.80nm) são determinados apenas semi-quantitativamente devido, em grande parte, à pequena precisão dos resultados.

Pela Tabela II, observa-se maior sensibilidade para os elementos Cd, Mg, Zn, Ti, Ca, Ni, V e Mn com o carreador AgCl a 6%, apresentando, os demais elementos maior sensibilidade com o emprego do  $\text{In}_2\text{O}_3$  a 2%. Porém, na construção das curvas analíticas, constatou-se uma inversão para os elementos Ni, Cd e Mn causada, principalmente, pela melhor reprodutibilidade e maior coeficiente angular das curvas analíticas, quando do uso do  $\text{In}_2\text{O}_3$  a 2%.

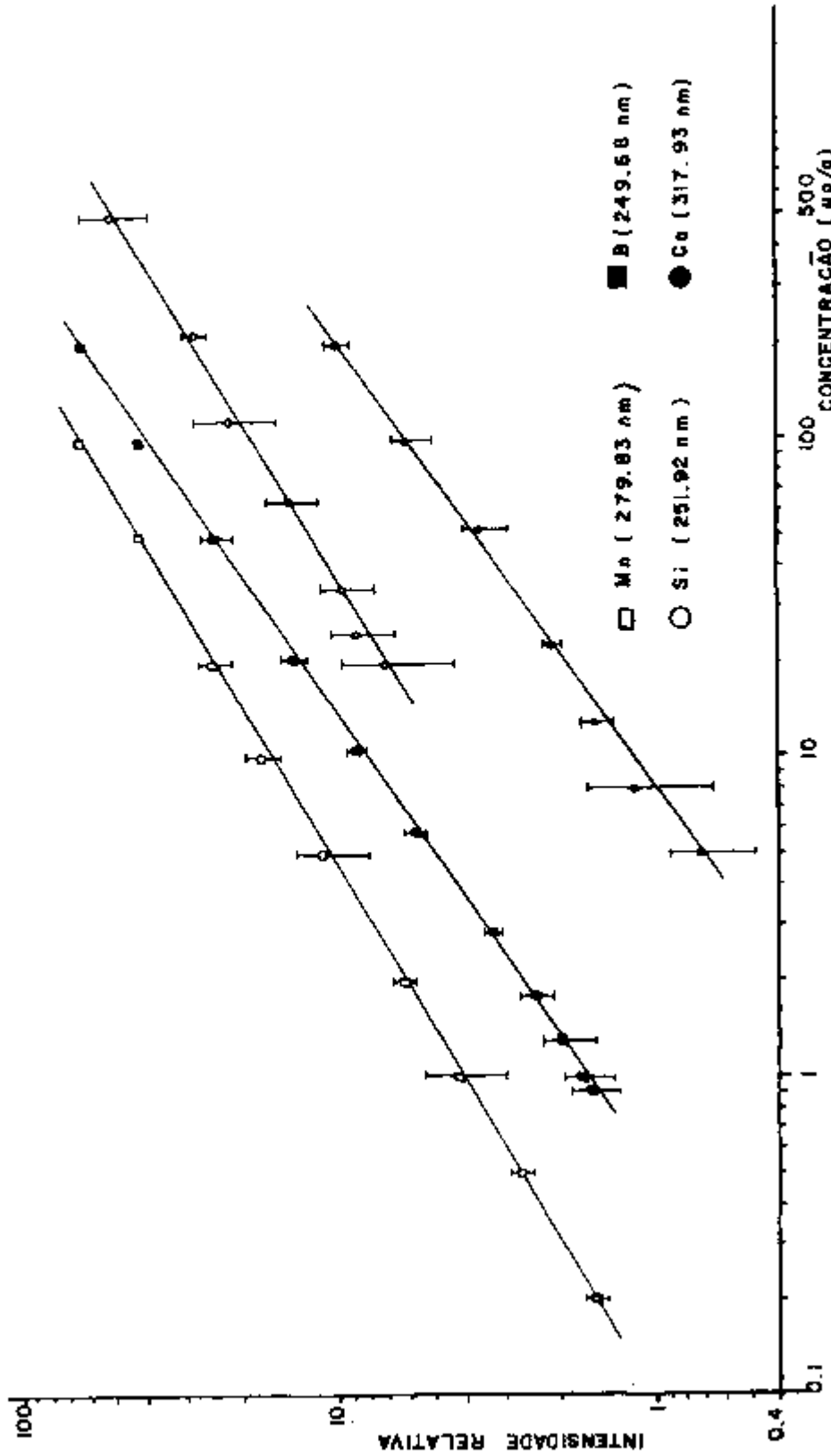


FIGURA 5 - CURVAS ANALÍTICAS PARA OS ELEMENTOS, EMPREGANDO PADRÕES (MATRIZ ÓXIDO DE ALUMÍNIO) OBTIDOS PELA TÉCNICA DE HOMOGENEIZAÇÃO DE SÓLIDOS

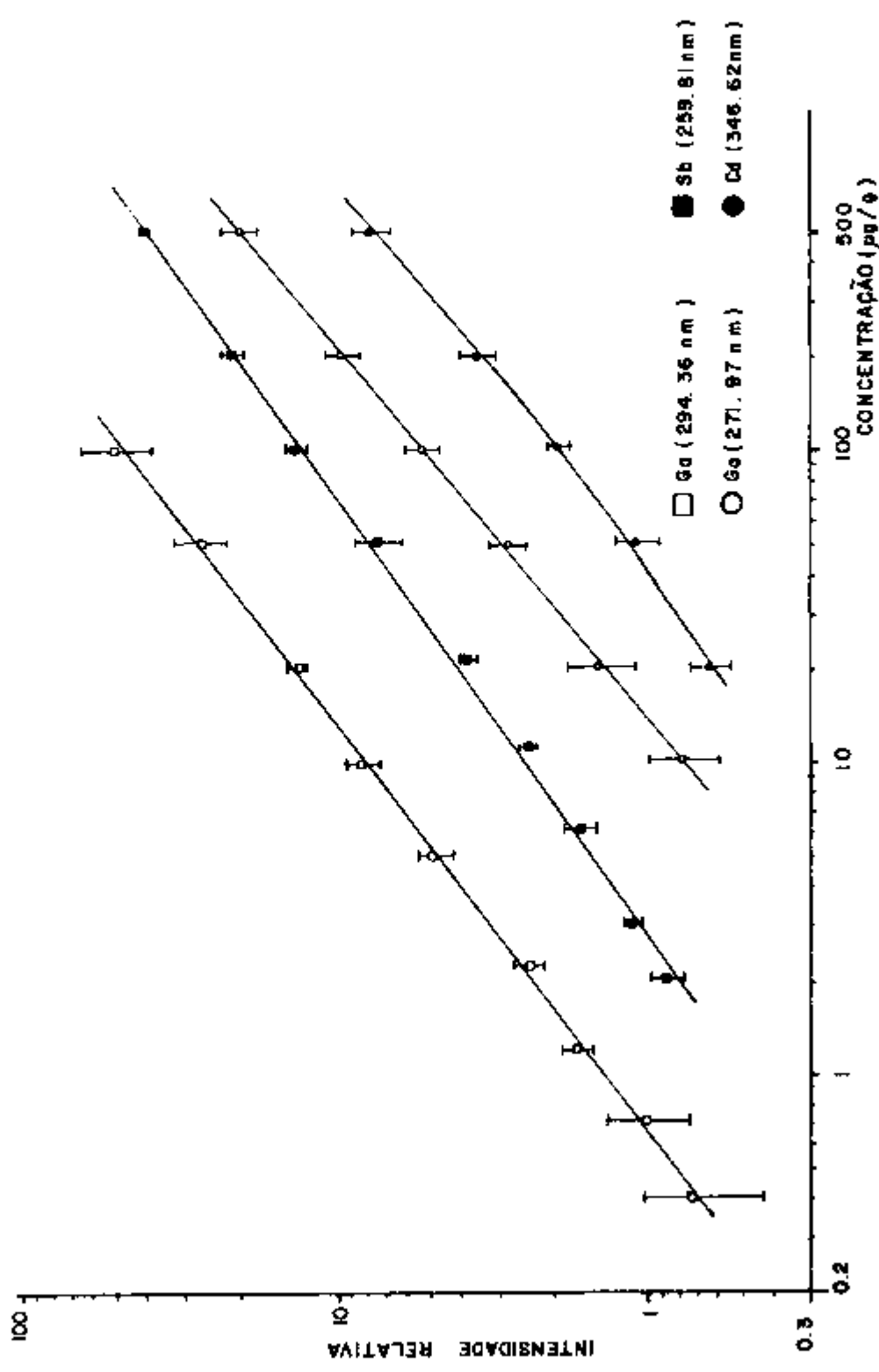


FIGURA 6 - CURVAS ANALÍTICAS PARA OS ELEMENTOS, EMPREGANDO PADRÕES (MATRIZ ÓXIDO DE ALUMÍNIO) OBTIDOS PELA TÉCNICA DE HOMOGENEIZAÇÃO DE SÓLIDOS

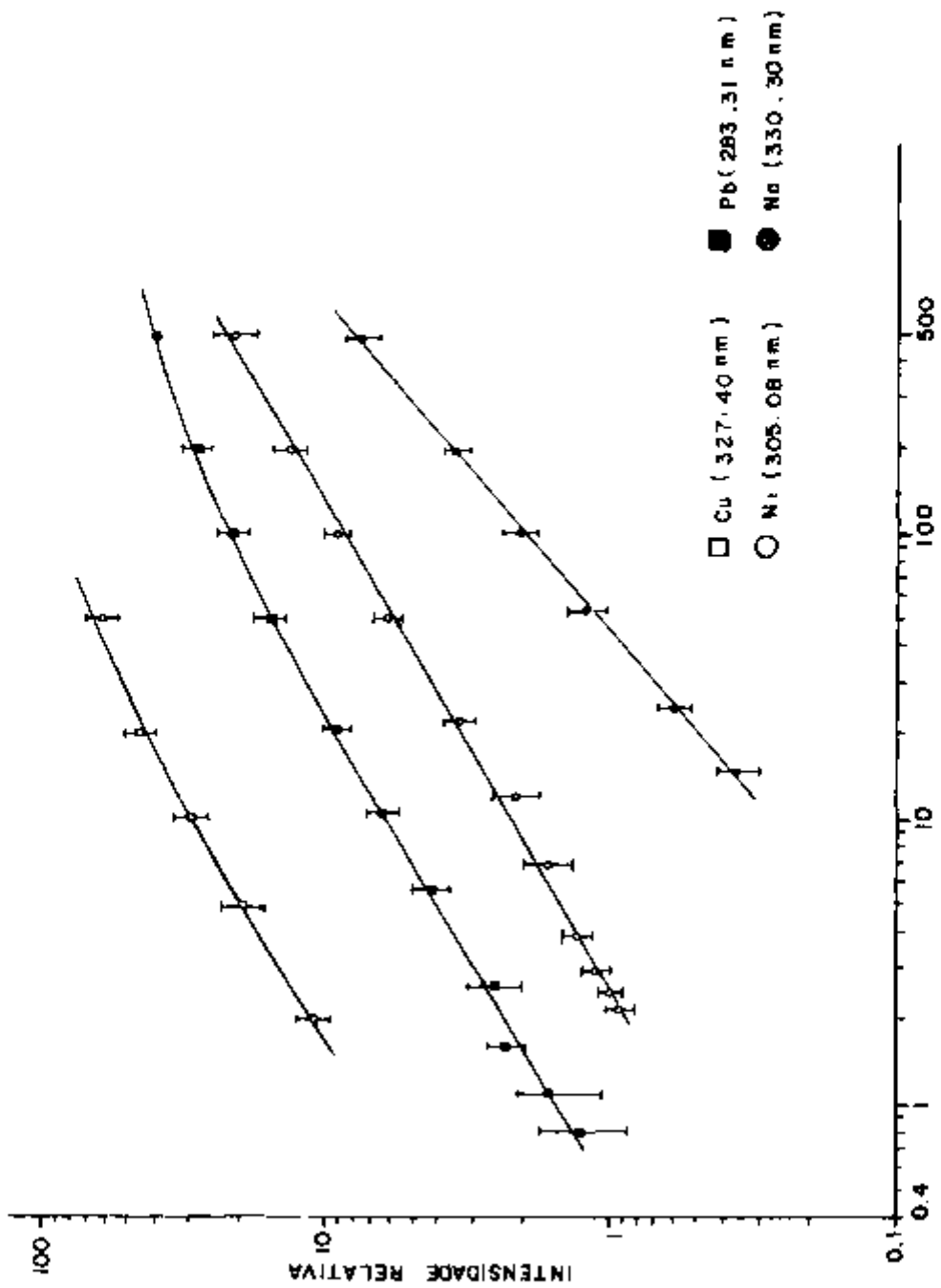


FIGURA 7 - CURVAS ANALÍTICAS PARA OS ELEMENTOS, EMPREGANDO PADRÕES (MATRIZ ÓXIDO DE ALUMÍNIO) OBTIDOS PELA TÉCNICA DE HOMOGENEIZAÇÃO DE SÓLIDOS

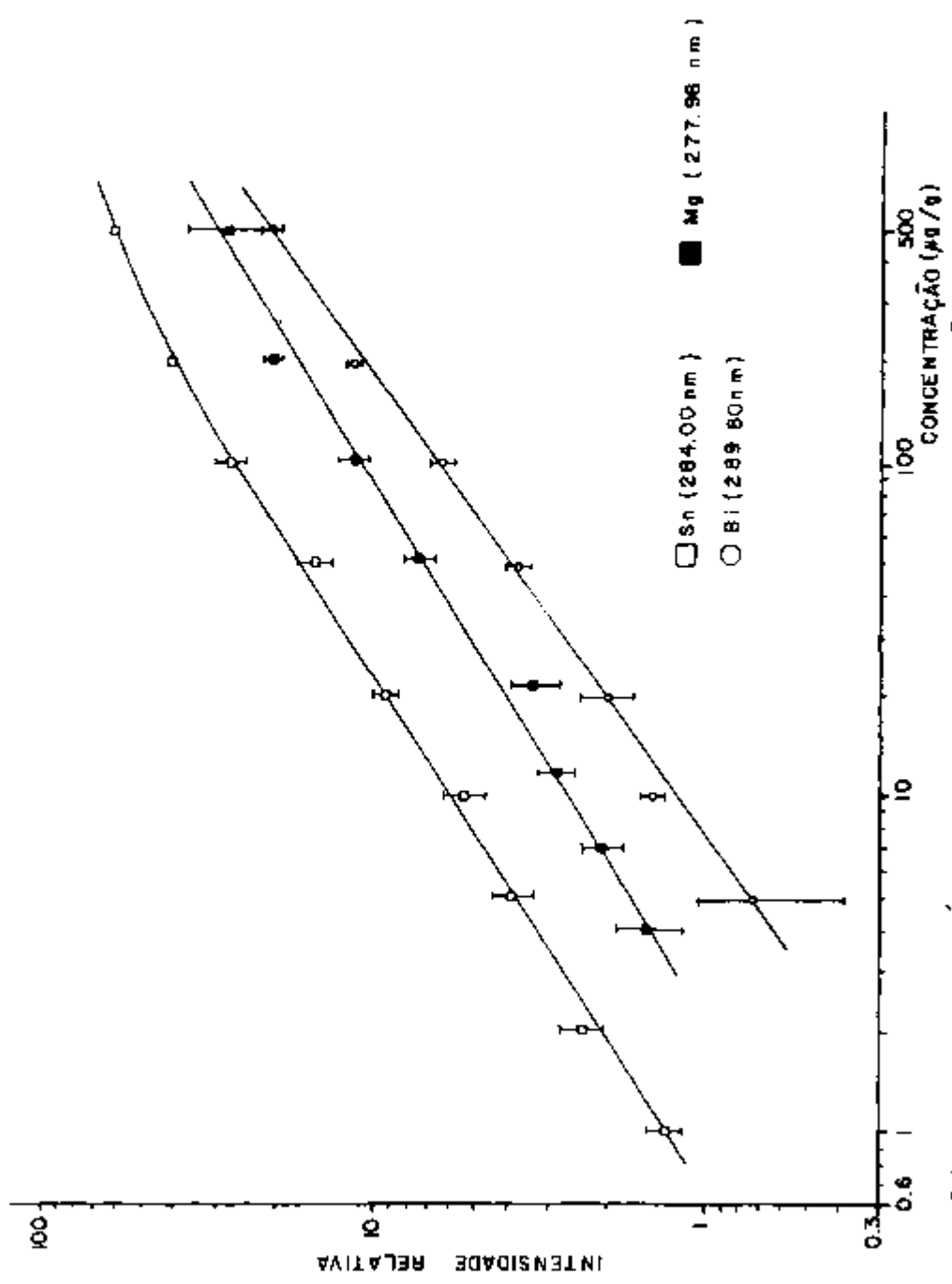


FIGURA 8 - CURVAS ANALÍTICAS PARA OS ELEMENTOS, EMPREGANDO PADRÕES (MATRIZ ÓXIDO DE ALUMÍNIO) OBTIDOS PELA TÉCNICA DE HOMOGENEIZAÇÃO DE SÓLIDOS

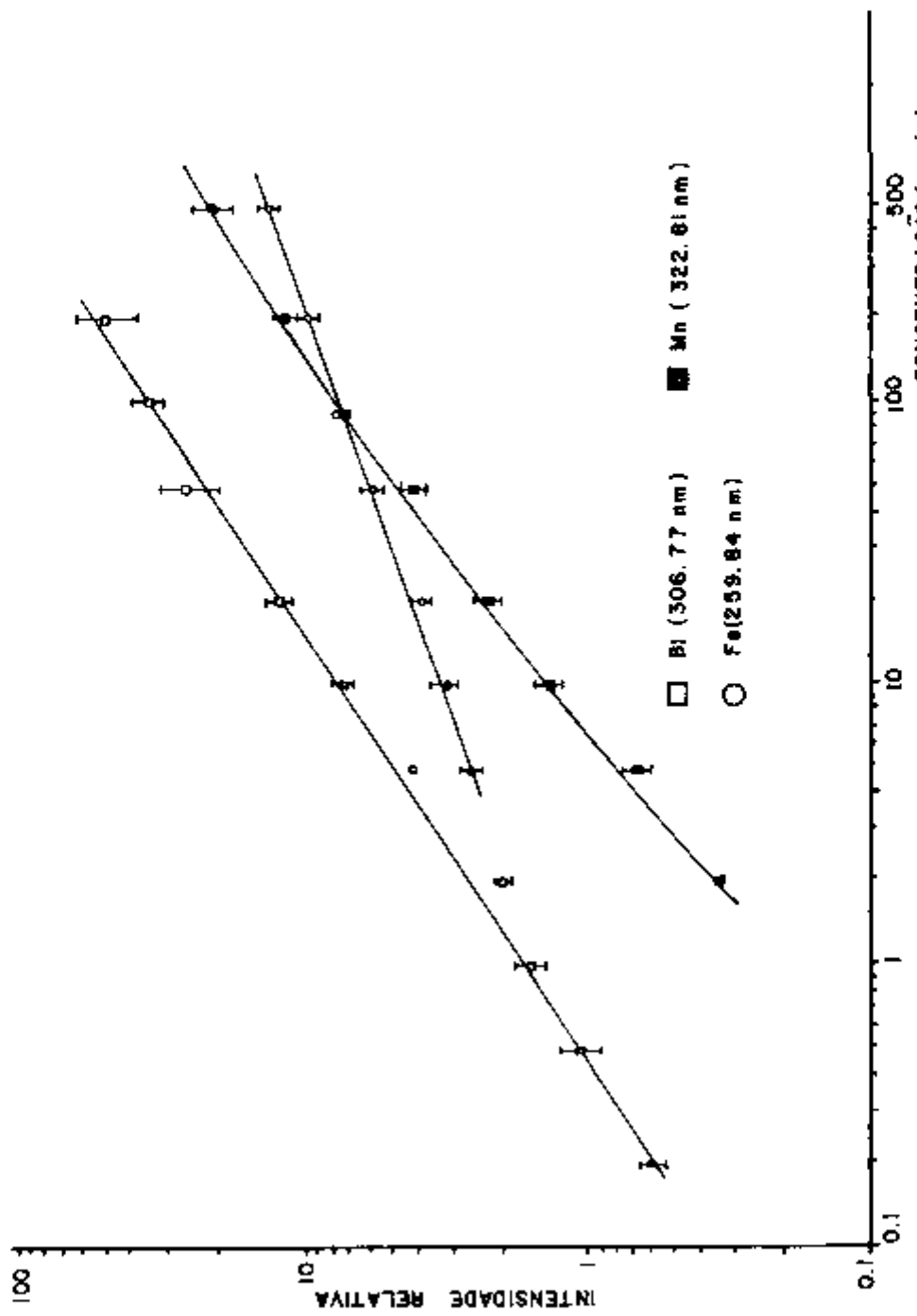


FIGURA 9- CURVAS ANALÍTICAS PARA OS ELEMENTOS, EMPREGANDO PADRÕES (MATRIZ ÓXIDO DE ALUMÍNIO) OBTIDOS PELA TÉCNICA DE HOMOGENEIZAÇÃO DE SÓLIDOS

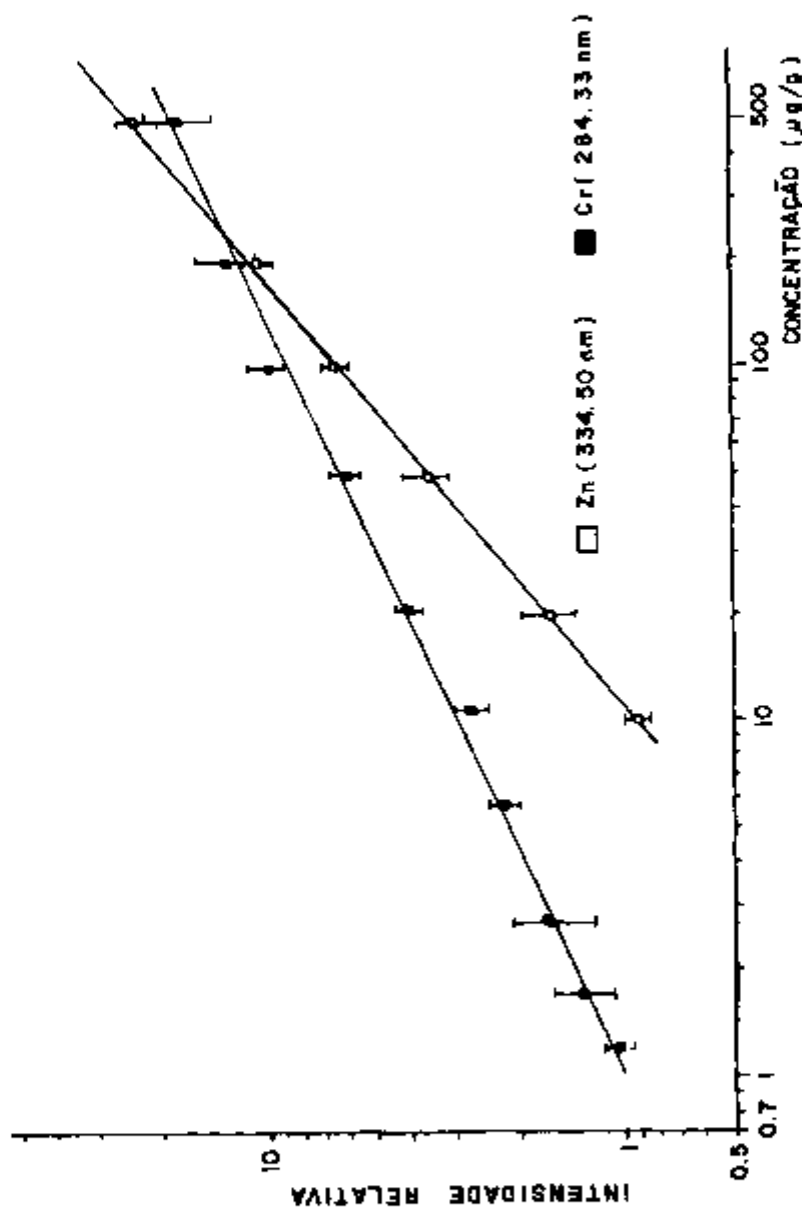


FIGURA 10 - CURVAS ANALÍTICAS PARA OS ELEMENTOS, EMPREGANDO PADRÕES (MATRIZ ÓXIDO DE ALUMÍNIO) OBTIDOS PELA TÉCNICA DE HOMOGENEIZAÇÃO DE SÓLIDOS

TABELA III - FAIXAS ÚTEIS DE DETERMINAÇÃO. EMPREGO DE PADRÕES SINTETIZADOS PELA TÉCNICA DE HOMOGENEIZAÇÃO DE SÓLIDOS. TEORES RESIDUAIS.

| ELEMENTO | COMPRIMENTO<br>DE ONDA<br>(nm) | CONCENTRAÇÃO ( $\mu\text{g/g}$ ) EM BASE DE $\text{Al}_2\text{O}_3$ |                    |                  |
|----------|--------------------------------|---|--------------------|------------------|
|          |                                | CARREADORES   |                    | TEOR<br>RESIDUAL |
|          |                                | $\text{In}_2\text{O}_3$ (2%)  | $\text{AgCl}$ (6%) |                  |
| B        | 249.68                         | 0.9-200   |                    | 0.8              |
| Bi       | 289.80                         | 5-500   |                    |                  |
|          | 306.77                         | 0.2-200   |                    |                  |
| Cd       | 228.80                         | 0.5-100 (*)   |                    |                  |
|          | 346.62                         | 20-500  |                    |                  |
| Cr       | 284.33                         | 1.2-500   |                    | 0.7              |
| Cu       | 327.40                         | 2-50  |                    |                  |
| Fe       | 259.84                         | 5-500   |                    |                  |
| Mg       | 277.98                         |   | 4-500              | 2                |
| Mn       | 279.83                         | 0.2-100   |                    |                  |
|          | 322.81                         | 2-500   |                    |                  |
| Pb       | 283.31                         | 0.8-500   |                    | 0.6              |
| Si       | 251.92                         | 20-500  |                    | 15               |
| Zn       | 334.50                         |   | 10-500             |                  |
| Ti       | 323.45                         |   | 10-500 (*)         |                  |
| Ca       | 317.93                         |   | 2-200              | 3                |
| Na       | 330.30                         |   | 15-500             | 5                |
| Ga       | 271.97                         | 10-500  |                    | 0.2              |
|          | 294.36                         | 0.4-100   |                    |                  |
| Ni       | 305.08                         | 2-500   |                    | 2                |
| Sb       | 259.81                         | 2-500   |                    | 1                |
| V        | 318.40                         |   | 10-500 (*)         |                  |
| Sn       | 284.00                         | 1-500   |                    |                  |
| Ag       | 338.29                         | 1-20 (*)  |                    |                  |

(\*) Determinação semi-quantitativa



#### IV-4 TÉCNICA DE HOMOGENEIZAÇÃO DE LÍQUIDOS

##### IV-4.1 DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DE COMPOSTOS DE ALUMÍNIO

As intensidades dos espectros correspondentes às principais impurezas presentes no alumínio 1S da Alcan, de acordo com as amostras preparadas, podem ser vistas na Tabela IV.

Pelos resultados apresentados na Tabela IV verifica-se que, de um modo geral, os óxidos obtidos por decomposição térmica do nitrato de alumínio resultam em intensidades espectrais um pouco maiores que as obtidas com o sulfato de alumínio. Além do mais, o óxido obtido por decomposição do sulfato de alumínio é pouco denso e ocupa um maior volume na cratera do eletrodo, dificultando a formação da pastilha, inclusive por perda de material, principalmente para os compostos obtidos a partir de calcinações a 800, 900 e 1000°C.

Fazendo-se uma comparação das intensidades espectrais entre as diferentes calcinações do sulfato de alumínio observa-se que, de um modo geral, para as temperaturas programadas iguais ou superiores a 900°C, ocorre algumas variações nas intensidades. Essas flutuações são inerentes ao erro experimental e pouco representativas, não podendo ser explicadas como uma ocorrência de efeito matriz. Para a decomposição a 800°C, todavia, constata-se que os espectros são, em geral, menos intensos em relação às demais calcinações. Isso pode ser explicado, em parte, devido a que nem todo o sulfato de alumínio tenha se decomposto a óxido. Comparações semelhantes a estas podem ser observadas nos compostos calcinados a partir do nitrato de alumínio, onde somente a calcinação a 500°C resulta em intensidades espectrais um pouco menores que as demais. Desta forma, para a proposição do método analítico, optou-se

TABELA IV - INTENSIDADES DOS ESPECTROS CORRESPONDENTES ÀS IMPUREZAS PRESENTES NAS ALUMINAS OBTIDAS POR DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO NITRATO DE ALUMÍNIO E SULFATO DE ALUMÍNIO A DIVERSAS TEMPERATURAS.

AMOSTRA ORIGINAL: ALUMÍNIO METÁLICO IS DA ALCAN.

| IMPUREZAS<br>(COMPRIMENTO<br>DE ONDA (nm)) | TEMPERATURAS DE CALCINAÇÃO (°C) |      |      |      |      |      |                     |      |      |      |      |  |  |
|--|---------------------------------|------|------|------|------|------|---------------------|------|------|------|------|--|--|
|  | NITRATO DE ALUMÍNIO             |      |      |      |      |      | SULFATO DE ALUMÍNIO |      |      |      |      |  |  |
|  | 500                             | 800  | 900  | 1000 | 1100 | 1200 | 800                 | 900  | 1000 | 1100 | 1200 |  |  |
| B(249.68)                                  | 6.8                             | 11.2 | 10.6 | 14.8 | 31.0 | 23.2 | 2.4                 | 1.1  | 14.1 | 19.9 | 33.6 |  |  |
| Si(251.92)                                 | 18.3                            | 68.8 | 59.9 | 59.7 | 77.7 | 71.7 | 8.5                 | 30.8 | 33.8 | 43.0 | 51.8 |  |  |
| Fe(259.84)                                 | 11.0                            | 24.9 | 20.9 | 25.3 | 23.9 | 28.3 | 6.8                 | 19.1 | 19.1 | 24.1 | 20.0 |  |  |
| Cr(267.72)                                 | 2.0                             | 8.8  | 7.5  | 5.0  | 5.5  | 5.5  | 1.5                 | 3.5  | 3.0  | 4.8  | 5.3  |  |  |
| Ga(271.97)                                 | 1.6                             | 2.4  | 2.3  | 3.2  | 3.2  | 2.9  | 1.3                 | 1.6  | 1.6  | 3.3  | 2.5  |  |  |
| Mg(277.98)                                 | 1.3                             | 3.9  | 3.0  | 4.6  | 4.0  | 3.8  | 1.4                 | 1.1  | 2.0  | 2.0  | 2.6  |  |  |
| Mn(279.83)                                 | 10.2                            | 45.8 | 42.1 | 35.9 | 57.1 | 53.8 | 6.8                 | 17.1 | 24.0 | 49.0 | 40.7 |  |  |
| Pb(283.31)                                 | 2.0                             | 7.8  | 8.0  | 5.0  | 7.2  | 8.4  | 2.2                 | 3.3  | 3.1  | 6.3  | 7.2  |  |  |
| Ni(305.00)                                 | 2.3                             | 2.5  | 2.5  | 2.7  | 2.7  | 2.8  | 1.7                 | 3.4  | 2.6  | 2.7  | 2.8  |  |  |
| Zn(334.50)                                 | 0.4                             | 6.6  | 1.6  | 1.6  | 2.2  | 2.1  | -                   | -    | 0.9  | 1.6  | 2.1  |  |  |

pela decomposição térmica do nitrato de alumínio a 800°C, por ser, convenientemente, mais prática.

NOTA: Um fato importante constatado refere-se à projeção da amostra para fora do eletrodo durante o período de queima. Para solucionar o problema, depositou-se sobre a amostra contida no eletrodo, uma gota de uma solução de gelatina a 0.5%, de pureza analítica, secando-se, posteriormente, os eletrodos sob uma lâmpada de raios infra-vermelho por 30 minutos. Essa técnica tem sido usada com êxito no método, desenvolvido em nossos laboratórios, para determinação de impurezas em tetrafluoreto de urânio<sup>(20)</sup>.

#### IV-4.2 FAIXAS ÚTEIS DE DETERMINAÇÃO

As Figuras 11, 12, 13, 14 e 15, representam as diversas curvas analíticas decorrentes do uso de padrões sintetizadados pela técnica de homogeneização de líquidos.

De maneira semelhante à técnica de homogeneização de sólidos, apresenta-se a Tabela V com as faixas úteis de determinação resultantes da aplicação das condições experimentais estabelecidas e do uso dos padrões preparados segundo a técnica de homogeneização de líquidos (decomposição térmica de nitrato de alumínio a 800°C).

As raias espectrais empregadas são as mesmas determinadas na técnica de homogeneização de sólidos.

O elemento titânio é determinado na faixa de concentração de 20 a 200µg/g, porém é possível alcançar o limite de 10µg/g em uma análise semi-quantitativa.

Os elementos ferro e crômio apresentam curvas analíticas com coeficiente angular pequeno devido, provavelmente, a problemas de volatilização. Por esse motivo, tais elementos

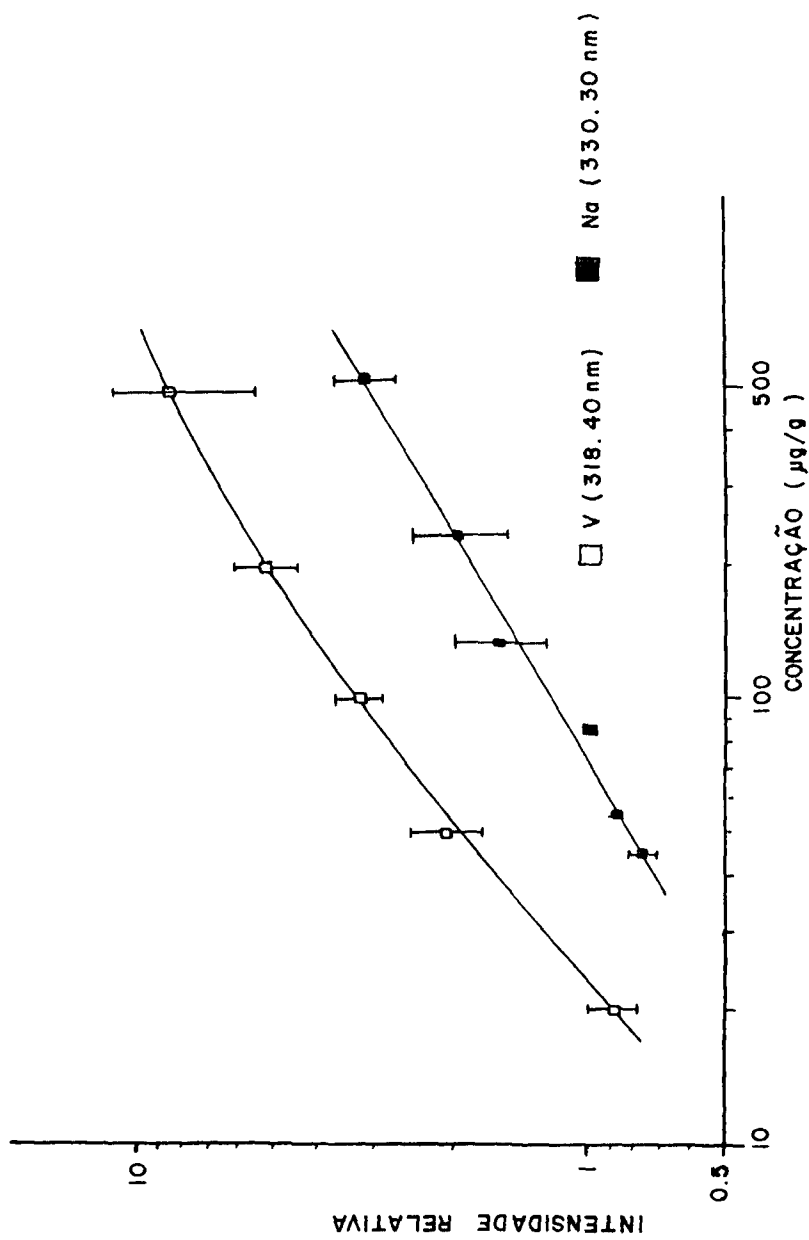


FIGURA II- CURVAS ANALÍTICAS PARA OS ELEMENTOS, EMPREGANDO PADRÕES ( MATRIZ ALUMÍNIO METÁLICO ) OBTIDOS PELA TÉCNICA DE HOMOGENEIZAÇÃO DE LÍQUIDOS

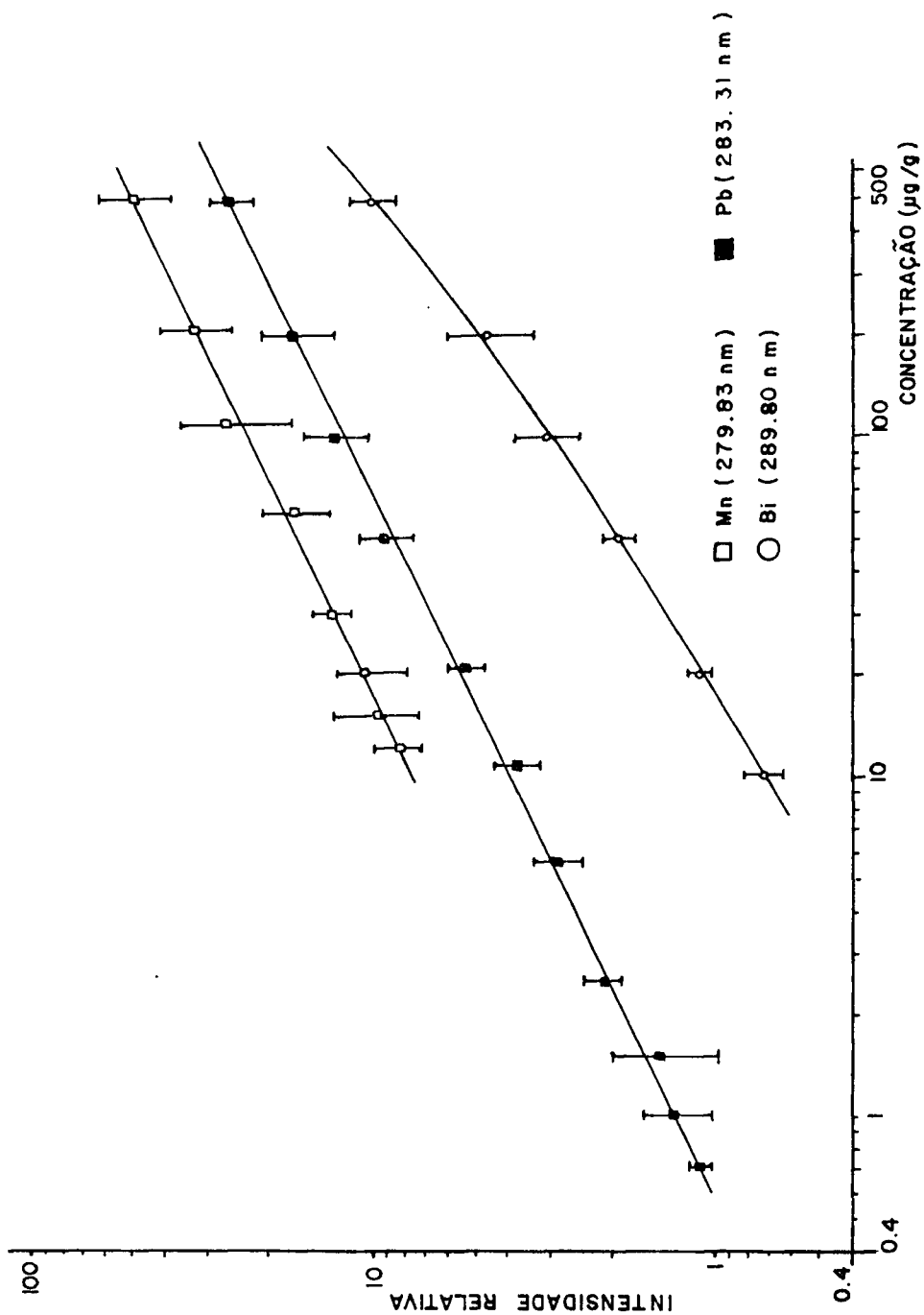


FIGURA 12 - CURVAS ANALÍTICAS PARA OS ELEMENTOS, EMPREGANDO PADRÕES (MATRIZ ALUMÍNIO METÁLICO) OBTIDOS PELA TÉCNICA DE HOMOGENEIZAÇÃO DE LÍQUIDOS

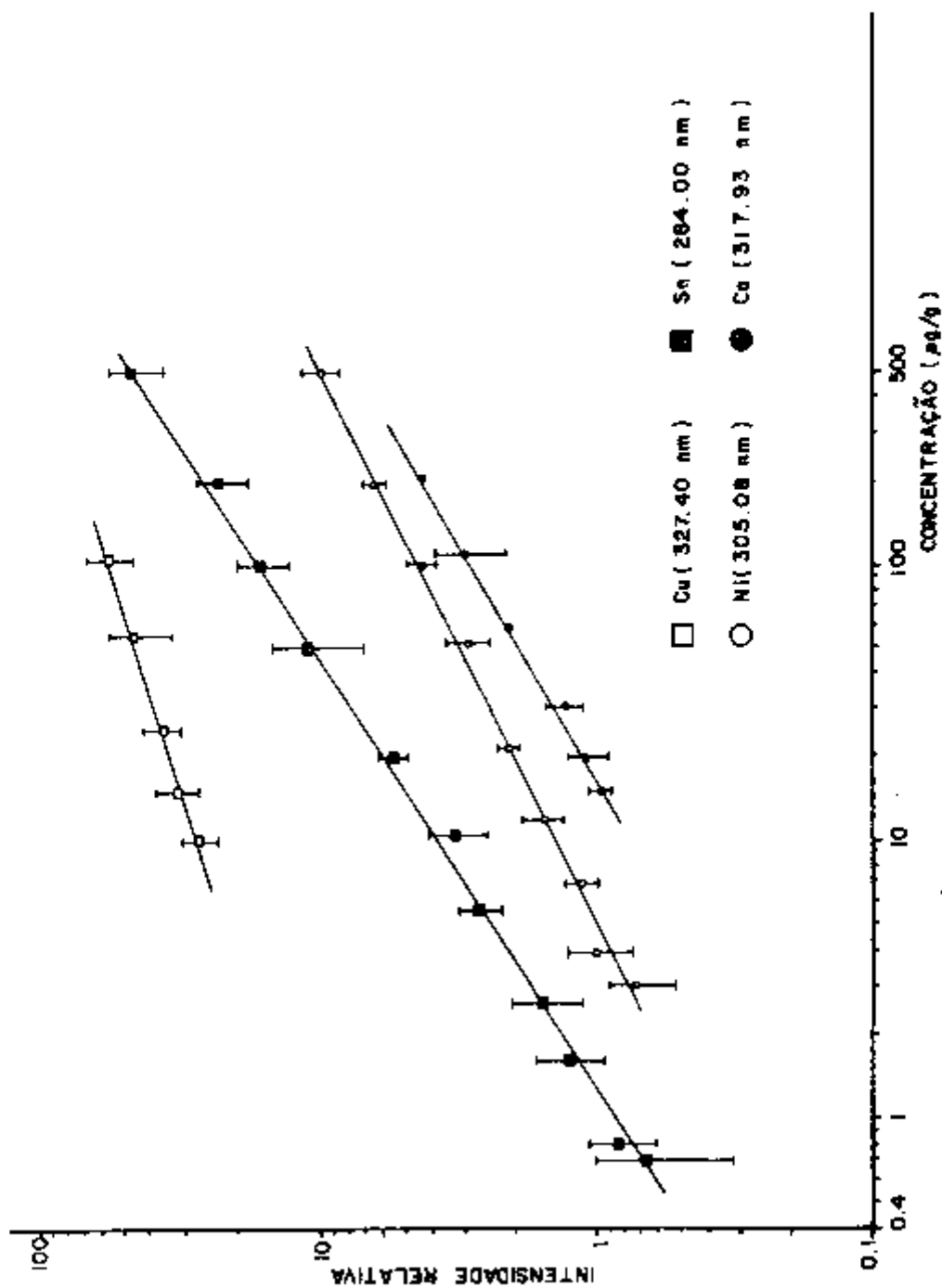


FIGURA 13- CURVAS ANALÍTICAS PARA OS ELEMENTOS, EMPREGANDO PADRÕES  
(MATRIZ ALUMÍNIO METÁLICO) OBTIDOS PELA TÉCNICA DE  
HOMOGENEIZAÇÃO DE LÍQUIDOS

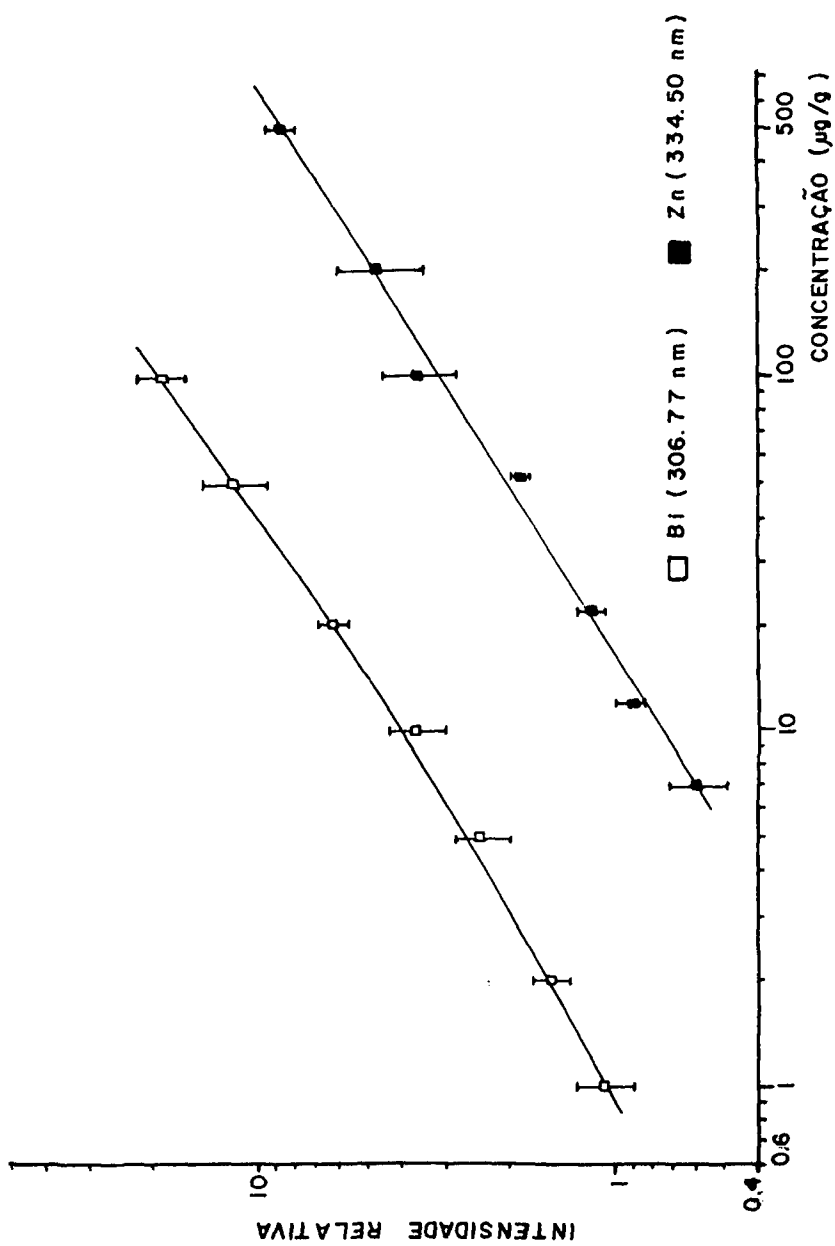


FIGURA 14 - CURVAS ANALÍTICAS PARA OS ELEMENTOS, EMPREGANDO PADRÕES (MATRIZ ALUMÍNIO METÁLICO) OBTIDOS PELA TÉCNICA DE HOMO-GENEIZAÇÃO DE LÍQUIDOS

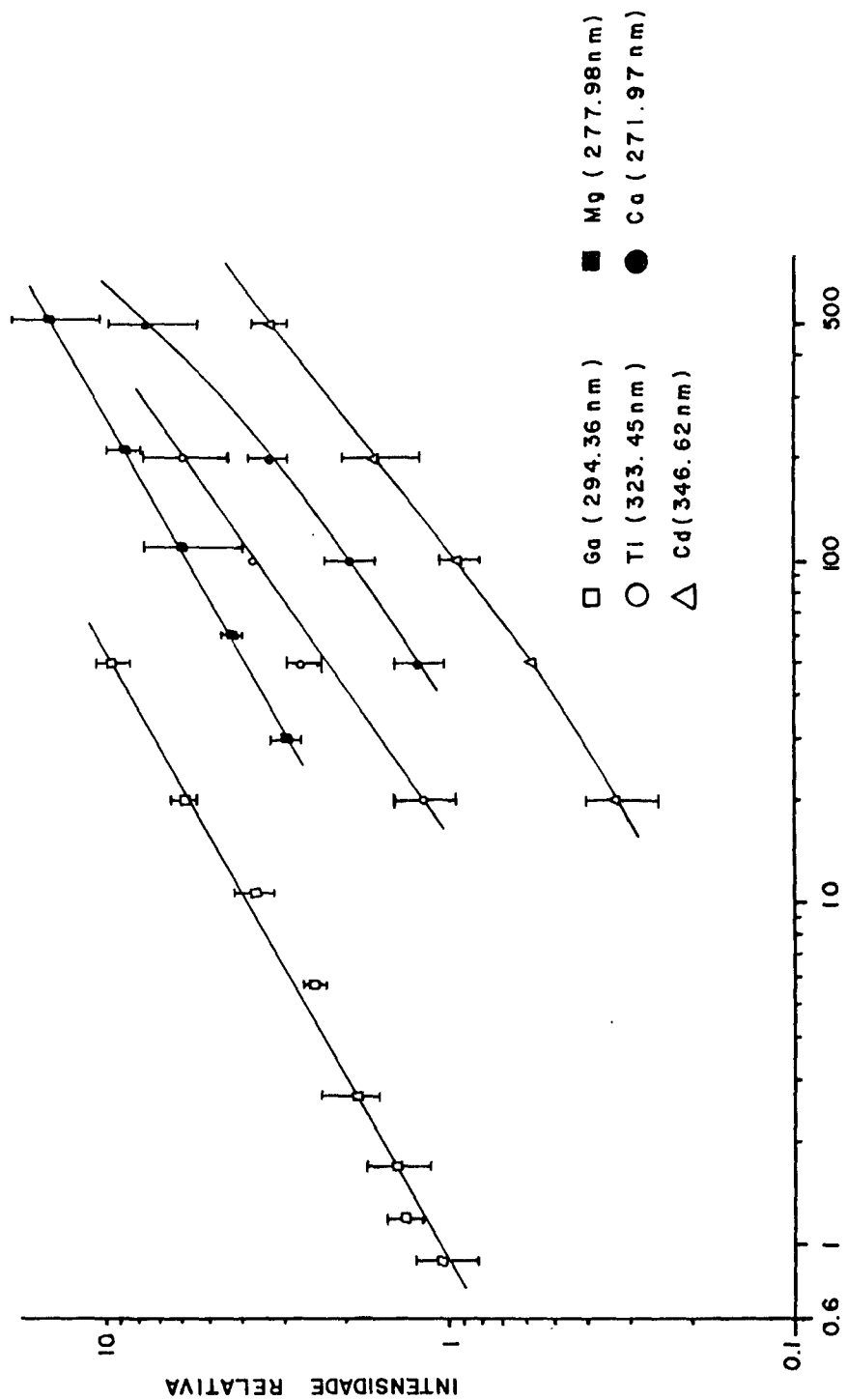


FIGURA 15 - CURVAS ANALÍTICAS PARA OS ELEMENTOS, EMPREGANDO PADRÕES (MATRIZ ALUMÍNIO METÁLICO) OBTIDOS PELA TÉCNICA DE HOMOGENEIZAÇÃO DE LÍQUIDOS



TABELA V - FAIXAS ÚTEIS DE DETERMINAÇÃO. EMPREGO DE PADRÕES SINTETIZADOS PELA TÉCNICA DE HOMOGENEIZAÇÃO DE LÍQUIDOS. TEORES RESIDUAIS.

| ELEMENTO | COMPRIMENTO DE ONDA (nm) | CONCENTRAÇÃO (µg/g) EM BASE DE ALUMÍNIO METÁLICO |           |               |
|----------|--------------------------|--|-----------|---------------|
|          |                          | In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2%)              | AgCl (6%) | TEOR RESIDUAL |
| Bi       | 289.80                   | 10-500   |           |               |
|          | 306.77                   | 1-100  |           |               |
| Cd       | 228.80                   | 1-500 (*)  |           |               |
|          | 346.62                   | 20-500   |           |               |
| Cu       | 327.40                   | 10-100   |           | 5             |
| Fe       | 259.84                   | 10-500 (*)                                       |           |               |
| Mg       | 277.98                   | 30-500   |           | 10            |
| Mn       | 279.83                   | 12-500   |           | 10            |
| Pb       | 283.31                   | 0.7-500  |           | 0.5           |
| Zn       | 334.50                   |  | 7-500     | 2             |
| Ti       | 323.45                   |  | 20-200    |               |
| Cr       | 284.33                   | 10-500 (*)                                       |           |               |
| Ca       | 317.93                   |  | 15-200    | 10            |
| Na       | 330.30                   |  | 40-500    | 35            |
| Ga       | 271.97                   | 50-500   |           |               |
|          | 294.36                   | 0.9-50   |           | 0.7           |
| Ni       | 305.08                   | 3-500  |           | 2             |
| V        | 318.40                   |  | 20-500    |               |
| Sn       | 284.00                   | 0.7-500  |           | 0.6           |

(\*) Determinação semi-quantitativa.

são determinados semiquantitativamente.

#### IV-5 EFEITO MATRIZ

A Tabela VI relaciona as concentrações dos elementos impurezas, referentes a uma mesma amostra de alumínio metálico, transformada em dois óxidos por decomposição térmica do nitrato e do sulfato de alumínio. As duas amostras são excitadas e as concentrações, para cada elemento, são obtidas por interpolação nas curvas analíticas decorrentes da aplicação das técnicas de homogeneização de sólidos e de líquidos.

A Tabela VII apresenta as concentrações obtidas por interpolação de um valor fixo e arbitrário de intensidade espectral, para cada elemento, nas curvas analíticas resultantes do emprego de padrões preparados pelas técnicas de homogeneização de sólidos e de líquidos.

O emprego de padrões espectrográficos, preparados pela homogeneização de sólidos, é uma técnica largamente difundida no campo da análise espectroquímica. Todavia, em certos casos, esse procedimento modifica a exatidão do método. A Tabela VI mostra algumas discrepâncias nos resultados de uma análise de alumínio, utilizando-se diferentes técnicas de preparação da amostra e dos padrões. Embora não se dispusesse de uma outra fonte de padrões, de alta confiabilidade (tipo NBS, por exemplo), para avaliar os resultados, considerou-se as concentrações mais próximas dos valores reais aquelas obtidas da análise do óxido proveniente da decomposição do nitrato de alumínio. A esse fato considere-se, ainda, os resultados da avaliação da exatidão (Tabela IX), onde para a maior parte dos elementos considerados houve uma boa compatibilidade entre os resultados obtidos por fluorescência de raios-X e

TABELA VI - DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS EM UMA AMOSTRA DE ALUMÍNIO (AMOSTRA Nº1. IS ALCAN) UTILIZANDO-SE DIFERENTES TÉCNICAS DE PREPARAÇÃO DA AMOSTRA E DOS PADRÕES.

| IMPUREZAS | COMPRIMENTO<br>DE ONDA<br>(nm) | CONCENTRAÇÃO ( $\mu\text{g/g}$ ) EM BASE DE ALUMÍNIO METÁLICO |   |  |   |
|-----------|--------------------------------|---|---|--|---|
|           |                                | Decomposição térmica do Nitrato de Alumínio (800°C)           |   | Decomposição térmica do Sulfato de Alumínio. (900°C)       |   |
|           |                                | Padrões obtidos pela técnica de homogeneização de sólidos     | Padrões obtidos pela técnica de homogeneização de líquidos. | Padrões obtidos pela técnica de homogeneização de sólidos. | Padrões obtidos pela técnica de homogeneização de líquidos. |
| Pb        | 283.31                         | 11  | 13  | 6.4  | 6.7   |
| Ga        | 294.36                         | 36  | 75  | 37   | 80  |
| Ni        | 305.08                         | 17  | 20  | 38   | 61  |
| Mn        | 279.83                         | 12  | 26  | 21   | 60  |
| Zn        | 334.50                         | 416   | 937   | 32   | 60  |
| Ca        | 317.93                         | 72  | 116   | 28   | 33  |

TABELA VII - CONCENTRAÇÕES CORRESPONDENTES A UM MESMO VALOR ARBITRÁRIO DE INTENSIDADE, INTERPOLADO NAS CURVAS ANALÍTICAS OBTIDAS PELOS DIFERENTES TIPOS DE PADRÕES.

| ELEMENTO | COMPRIMENTO<br>DE<br>ONDA (nm) | PADRÕES PREPARADOS PELA TÉCNICA DE HOMOGENEIZAÇÃO DE LÍQUIDOS | PADRÕES PREPARADOS PELA TÉCNICA DE HOMOGENEIZAÇÃO DE SÓLIDOS |
|----------|--------------------------------|---|--|
|          |                                | ( $\mu\text{g/g}$ ) em base de Alumínio                       | ( $\mu\text{g/g}$ ) em base de Alumínio                      |
| Bi       | 289.80                         | 100   | 70   |
|          |                                | 10  | 9.5  |
| Cd       | 346.62                         | 100   | 74   |
|          |                                | 50  | 36   |
| Cu       | 327.40                         | 100   | 76   |
|          |                                | 10  | 16   |
| Mg       | 277.98                         | 100   | 104  |
|          |                                | 30  | 43   |
| Mn       | 279.83                         | 100   | 38   |
|          |                                | 20  | 9.8  |
| Pb       | 283.31                         | 100   | 60   |
|          |                                | 10  | 9.1  |
| Zn       | 334.50                         | 100   | 77   |
|          |                                | 20  | 24   |
| Ca       | 317.93                         | 100   | 64   |
|          |                                | 20  | 18   |
| Na       | 330.30                         | 100   | 95   |
|          |                                | 60  | 68   |
| Ga       | 294.37                         | 50  | 25.5   |
|          |                                | 10  | 7.4  |
| Ni       | 305.08                         | 100   | 57   |
|          |                                | 10  | 8.5  |
| Sn       | 284.00                         | 100   | 106  |
|          |                                | 10  | 9.5  |

por espectrografia de emissão (padrões preparados por decomposição do nitrato de alumínio).

Pela Tabela VII, observa-se esse mesmo fenômeno, em um caso hipotético, para um número maior de impurezas. Para a maioria dos elementos há discrepância nos resultados. Alguns elementos, como Ca, Pb, Mn, Bi, Cd, Cu, Zn, Ga e Ni, dependendo do valor da concentração, apresentam uma maior ou menor divergência nos resultados; para outros elementos, como Na e Sn, independentemente da faixa de concentração, os resultados são compatíveis entre si, com padrões obtidos pela técnica de homogeneização de sólidos e padrões obtidos por decomposição térmica do nitrato de alumínio a 800°C.

Os diferentes resultados encontrados se deve, em grande parte, ao chamado efeito matriz devido a variações das propriedades físicas. A associação da impureza à rede cristalina, a granulometria, a superfície específica, a densidade e o estado amorfo ou cristalino do material a ser analisado são algumas das propriedades relacionadas com a ocorrência desse efeito.

#### IV-6 PRECISÃO DO MÉTODO ESPECTROQUÍMICO

Calculou-se a precisão do método em termos de coeficiente de variação (C), que representa o desvio padrão expresso em porcentagem.

Determinou-se o coeficiente de variação com os resultados da queima de vinte eletrodos de um mesmo padrão, de concentração conhecida. Utilizou-se um padrão referente a um ponto médio, aproximado, da curva analítica correspondente a cada elemento impureza.

Os elementos B, Cr, Fe, Si e Sb não foram estudados pe

TABELA VIII - PRECISÃO DO MÉTODO ESPECTROQUÍMICO. RESULTADO DE VINTE DETERMINAÇÕES PARA CADA ELEMENTO.

| ELEMENTO | COMPRIMENTO DE ONDA (nm) | COEFICIENTE DE VARIAÇÃO (C) (%) |
|----------|--------------------------|---------------------------------|
| B        | 249.68                   | 5.4                             |
| Bi       | 306.77                   | 7.4                             |
| Cd       | 346.62                   | 27.4                            |
| Cr       | 284.33                   | 19.5                            |
| Cu       | 327.40                   | 18.6                            |
| Fe       | 259.84                   | 15.1                            |
| Mg       | 277.98                   | 14.8                            |
| Mn       | 279.83                   | 7.1                             |
| Pb       | 283.31                   | 12.9                            |
| Si       | 251.92                   | 22.7                            |
| Zn       | 334.50                   | 16.5                            |
| Ca       | 317.93                   | 22.6                            |
| Na       | 330.30                   | 14.4                            |
| Ga       | 294.36                   | 10.2                            |
| Ni       | 305.08                   | 9.4                             |
| Sb       | 259.81                   | 13.7                            |
| Sn       | 284.00                   | 8.1                             |
| Ti       | 323.45                   | 14.3                            |
| V        | 318.40                   | 18.2                            |

la técnica de homogeneização de líquidos e, nesses casos, calcularam-se os coeficientes de variação segundo a técnica de homogeneização de sólidos.

Os resultados encontram-se na Tabela VIII.

De um modo geral, os resultados de precisão são bons considerando-se a utilização de um arco de corrente contínua como fonte de excitação. Excetuando-se os elementos cádmio, cálcio e silício, os demais elementos apresentaram um coeficiente de variação inferior a 20%.

#### IV-7 EXATIDÃO DO MÉTODO ESPECTROQUÍMICO

Fez-se a avaliação da exatidão do método proposto pela comparação dos resultados das análises de uma amostra de alumínio metálico (Alcan - 1S) por espectrografia de emissão e fluorescência de raios-X.

Os padrões e a amostra, empregados em fluorescência de raios-X, foram os mesmos utilizados em espectrografia de emissão, tendo sido preparados a partir da decomposição térmica do nitrato de alumínio a 800°C. Os resultados estão apresentados na Tabela IX.

Os elementos magnésio e boro não foram estudados devido à limitações inerentes à técnica de fluorescência de raios-X.

Observa-se pela Tabela IX, que para a maior parte dos elementos estudados os resultados foram satisfatórios. A diferença observada, no caso do ferro, se deve, principalmente, ao valor obtido por extrapolação na curva analítica (análise espectrográfica). Para o manganês, entretanto, os resultados são discrepantes e não foi possível avaliar a causa da diferença observada.

TABELA IX - AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO DO MÉTODO ESPECTROQUÍMICO. ANÁLISE QUANTITATIVA DE UMA AMOSTRA DE ALUMÍNIO METÁLICO (ALCAN-1S, AMOSTRA Nº 2) POR ESPECTROGRAFIA DE EMISSÃO E FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.

| ELEMENTO | CONCENTRAÇÃO (µg/g)       |                          |
|----------|---------------------------|--------------------------|
|          | ESPECTROGRAFIA DE EMISSÃO | FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X |
| Pb       | 3.6                       | 3.4                      |
| Cr       | 66                        | 78                       |
| Ga       | 81.3                      | 80                       |
| Ni       | 29                        | 29.9                     |
| Mn       | 120                       | 64.3                     |
| Zn       | 92                        | 64                       |
| Fe       | 1763                      | 2020                     |
| Si       | 624                       | 600                      |
| Ca       | 28.7                      | 25                       |



#### IV-8 MÉTODO PROPOSTO. PROCEDIMENTO

Mediante os estudos realizados no presente trabalho de finiu-se um método espectrográfico para determinação de impurezas traços no alumínio metálico.

Como conclusão do trabalho, propõe-se um método espectrográfico aplicando-se a técnica de destilação fracionada com carreadores, onde os padrões e amostras são preparados segundo um mesmo procedimento químico a fim, de compensar o efeito matriz.

PROCEDIMENTO: Após a dissolução do alumínio metálico com água régia, elimina-se o ácido clorídrico do meio, evaporando-se a solução até secura; em seguida, dissolve-se com ácido nítrico, repetindo-se a operação por mais três vezes. Na última dissolução transfere-se o material para uma cápsula de platina, evapora-se em banho-maria, leva-se a uma mufla e calcina-se o material a  $800^{\circ}\text{C}$  por duas horas, após ter atingido essa temperatura.

O óxido de alumínio resultante é misturado com os carreadores apropriados. Para a determinação das impurezas Bi, Cd, Cu, Fe, Mg, Mn, Pb, Ga, Ni, Sn e Cr emprega-se o carreador  $\text{In}_2\text{O}_3$  a 2%; para os elementos Zn, Ti, Ca, Na e V utiliza-se 6% AgCl como carreador. A determinação dos elementos B, Sb, Ag e Si é feita segundo o uso de padrões sintetizados por meio da técnica de homogeneização de sólidos e com o carreador 2%  $\text{In}_2\text{O}_3$ .

Excitam-se os padrões e amostras sob as condições experimentais mencionadas no item III-6.

## IV-9 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os limites de detecção conseguidos pelo método proposto são compatíveis com o nível de impurezas presentes em alumínio de alta pureza (99.99%). Por outro lado, as faixas úteis de concentração foram estabelecidas com uma boa flexibilidade, permitindo a análise de outros tipos de alumínio como o 2S (1100), utilizado no encamisamento de elementos combustíveis. Alguns limites de detecção foram prejudicados devido ao teor residual desses elementos, principalmente nos reagentes utilizados para a dissolução do alumínio metálico.

Na Tabela X, estão relacionados os limites de detecção do método proposto e dos principais trabalhos encontrados na literatura. Observa-se que, de um modo geral, o método proposto resulta em limites de detecção compatíveis ou mesmo melhores que os outros trabalhos mencionados.

É importante salientar que os autores, mencionados na Tabela X, obtiveram a série padrão diluindo um padrão concentrado com óxido de alumínio de pureza espectral (técnica de homogeneização de sólidos).

Um outro aspecto que deve ser considerado é o efeito matriz causado pela variação nas propriedades físicas do material a ser analisado. No presente trabalho, pretendeu-se desenvolver um método espectrográfico de tal modo a diminuir esse efeito, preparando-se padrões e amostras por meio de um mesmo procedimento químico. Porém, as causas desse efeito ainda são discutíveis. Não existem na literatura informações precisas sobre os mecanismos que possam explicar e avaliar efetivamente a ocorrência de efeito matriz devido a variações das propriedades físicas. Contudo, o fenômeno existe, pode modificar a exatidão do método espectroquímico e, em geral, não é levado em consideração.

TABELA X - COMPARAÇÃO DOS LIMITES DE DETECÇÃO DO MÉTODO PROPOSTO COM OUTRAS REFERÊNCIAS.

| ELEMENTO | LIMITE DE DETECÇÃO (µg/g) EM BASE DE ALUMÍNIO METÁLICO |                      |                         |                        |
|----------|--|----------------------|-------------------------|------------------------|
|          | MÉTODO PROPOSTO  | ROCA <sup>(21)</sup> | CHANDOLA <sup>(5)</sup> | KILEEN <sup>(11)</sup> |
| B        | 1.7  | 3.8 (*)              | 19                      | 1                      |
| Bi       | 1  | -                    | 9                       | 10                     |
| Cd       | 1  | 5.7 (*)              | 38                      | 100                    |
| Cr       | 2.3  | 7.6                  | 9                       | 7                      |
| Cu       | 10   | 15                   | 9                       | 100                    |
| Fe       | 9.5  | 57                   | 24                      | 10                     |
| Mg       | 30   | 11                   | 19                      | 10                     |
| Mn       | 12   | 38                   | 9                       | 1                      |
| Pb       | 0.7  | 3.8                  | 9                       | 10                     |
| Si       | 38   | 57                   | 132                     | 100                    |
| Sn       | 0.7  | 7.6                  | 19                      | 10                     |
| Zn       | 7  | 76                   | 190                     | 100                    |
| Ti       | 10   | -                    | 19                      | 1                      |
| Ca       | 15   | -                    | -                       | 70                     |
| Na       | 40   | -                    | -                       | -                      |
| Ga       | 0.9  | -                    | 15                      | 1                      |
| Ni       | 3  | -                    | 19                      | 7                      |
| Ag       | 1.9  | -                    | 9                       | 1                      |
| Sb       | 3.8  | -                    | 19                      | 100                    |
| V        | 20   | -                    | 19                      | 1                      |

(\*) Pela técnica de destilação fracionada com carreador (2% Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) o limite é de 0.8µg/g.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AHRENS, L.H. & TAYLOR, S.R. Spectrochemical analysis 2.ed. London, Addison-Wesley, 1961.
2. BAILAR JR., J.C.; EMELÉUS, H.J.; NYHOLM, R.; TROTMAN-DICKENSON, A.F. Comprehensive inorganic chemistry. New York, N.Y., Pergamon, 1973.
3. BRITO, J. Determinação espectrográfrica de algumas terras raras em tório e seus compostos. Pré-concentração por cromatografia no sistema celulose-HNO<sub>3</sub>-éter. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Janeiro, 1977. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo). (IEA-DT-029).
4. CHANDOLA, L.C.; BRITO, J.; GOMES, R.P.; LORDELLO, A.R. Spectrographic analysis of aluminum for minor alloying and impurity elements employing and ac arc excitation. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Janeiro, 1978. (IEA-PUB-499).
5. CHANDOLA, L.C. & MACHADO, I.J. Spectrographic determination of trace impurities in reactor grade aluminum. Indian J. Technol., 13:471-3, 1975.
6. DEGTYAREVA, O.F.; SINITSYNA, L.G.; PROSKURYAKOVA, A.E. Spectrographic analysis of high purity aluminum. J. Analyt. Chem. USSR, 18:440-3, 1963.
7. ETHERINGTON, H. Nuclear engineering handbook. New York, N.Y.. McGraw-Hill, 1958.
8. FRIEDMANN, R. Controle do funcionamento de terras raras em uma unidade piloto pela técnica da espectrografia óptica de emissão. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, março, 1978. (Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo) (IEA-DT-046).

9. GOMES, R.P. Eficiência de algumas substâncias como carreador espectroquímicos. Aplicação na análise quantitativa de 18 elementos traços em urânio e seus compostos. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Janeiro, 1978. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo). (IEA-DT.039).
10. GROVE, E.L. Analytical emission spectroscopy. Part II. New York, N.Y., Marcel Dekker, 1972.
11. KILEEN, O.P. Spectrographic detection of traces elements in aluminum metal. Oak Ridge. Tn. Union Carbide Corp., Y-12 Plant, 1966. (Y-1532).
12. KOTSIS, T. & KORACS, B. The spectrography of high purity aluminum. Kohasz Lapok (Budapest), 98(4):157-9, 1965 apud Chem. Abstr., 63:7637b, 1965.
13. LORDELLO, A.R. Os carreadores espectroquímicos e o efeito matriz: contribuição ao estudo de análise espectrográfica de impurezas gerais ao nível de traços em compostos de tório nuclearmente puros. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, março, 1978. (Tese de Doutorado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo). (IEA-DT-143).
14. MANOLIU, C.; PASCULESCU; MARCELA; TOMI; BALASA. Spectrochemical determination of some impurities in alumina used as catalyst suport. Rev. Chem. (Bucharest), 19(7):416-18, 1968 apud Chem. Abstr., 70:63934y, 1969.
15. NACHTRIEB, N.Y. Principles and practices of spectrochemical analysis. New York, N.Y., McGraw-Hill, 1950.
16. NIEDERMIER, W.; GRIGGS, J.H.; WEBB, J. Matrix effects in the emission spectrometric analysis of traces metals in biological specimens. Appl. Spect. (New Kensington), 28:1-4, 1974.
17. OFTEDAL, I. The accessory constituents of ore minerals of the principal Norwegian sphalerite deposits.

- Skrif. Norske Vid.-Akad. (Oslo), I. Mat.-Nat. Kl. 1940, N°8 apud AHRENS, L.H. & TAYLOR, S.R. Spectrochemical analysis 2.ed. London, Addison-Wesley, 1961.
18. PEVTSOV, G.A.; KRASIL'SHCHIK, V.Z.; YAKOVLEVA, A.F. Spectral determination of impurities in aluminum oxide with hollow cathode. Ind. Lab., 35:1630-33, 1969.
  19. POHL, F.A. Spectrochemical determination of traces of impurities in very pure aluminum. Z. Anal. Chem. (Austria), 142:19-27, 1954 apud Chem. Abstr., 48: 9260f, 1954.
  20. REINO, L.C.P. Determinação espectrográfica direta de microconstituintes em tetrafluoreto de urânio. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1980. (Dissertação de Mestrado).
  21. ROCA, M. Análisis espectroquímico de aluminio y sus aleaciones y de SAP. Madrid, Junta de Energia Nuclear, División de Química, 1966. (JEN 165-DQ/I-58).
  22. SCHRENK, W.G. Analytical atomic spectroscopy. New York, N.Y., Plenum, 1975.
  23. SCOTT, R.O. The effect of extraneous elements on spectral intensity in the cathode-layer arc. J. Soc. Chem. Ind. 64, 189 apud AHRENS, L.H. & TAYLOR, S.R. Spectrochemical analysis 2.ed. London, Addison-Wesley, 1961.
  24. TÖRÖK, T.; MIKA, J.; GEGUS, E. Emission spectrochemical analysis. Budapest, Akadémiai Kiadó, 1978.
  25. TRIPTON JR., C.R. Reactor Handbook. Vol. 1 Materials. New York, N.Y., Interscience, 1960.
  26. ZAIDEL, A.N.; KALITTEVSKII, N.I.; LIPIS, L.V.; CHAIKA M.P. Emission spectrum analysis of atomic materials. [S.1], [s.e.d.], 1963. (AEC-tr-5745 (Vol.1)).