

BR8922370
INIS-BR--1770

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO PARA A DETERMINAÇÃO DE SAMÁRIO, EURÓPIO, TÉRPIO, DISPRÓSIO
E ÍTRIO EM MATRIZ DE ÓXIDO DE GADOLÍNIO POR ESPECTROFOTOMETRIA
DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM FORNO DE GRAFITA**

ANTONIO CARLOS FÁVERO CAIRES

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Tecnologia Nuclear.

Orientadora: Dra. Laura Tognoli Atalla

SÃO PAULO
1985

*A Deus e aos meus pais, aos
quais nunca poderei ser o
suficientemente grato.*

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de São Paulo, na pessoa de seu Superintendente Durvaldo Gonçalves pela oportunidade de realização deste trabalho.

À Dra. Laura Tognoli Atalla, particular agradecimento pela orientação, dedicação e sugestões oportunas durante todo o transcorrer deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Alcídio Abrão pelos esclarecimentos prestados sempre que solicitado e pelos valiosos conhecimentos transmitidos.

A todos aqueles que de uma forma ou de outra colaboraram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

	Página
RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii

CAPITULO I

INTRODUÇÃO.....	1
1.1. O GADOLÍNIO E SUA IMPORTÂNCIA NA TECNOLOGIA NUCLEAR.....	3

CAPITULO II

CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS SOBRE A ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA.....	13
II.1. ASPECTOS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS DO PRO CESSO DE ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA.....	17
II.1.1. CONSIDERAÇÕES BASEADAS NA TERMODINÂ MICA.....	17
II.1.2. CONSIDERAÇÕES BASEADAS NA CINÉTICA..	21
II.1.2.1. APLICAÇÕES ANALÍTICAS.....	26

	Página
II.2. INTERFERÊNCIAS.....	33
II.2.1. INTERFERÊNCIAS ESPECTRAIS.....	34
II.2.2. INTERFERÊNCIAS NA FASE CONDENSADA...	37
II.2.3. INTERFERÊNCIAS NA FASE DE VAPOR.....	41

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

III.1. EQUIPAMENTOS.....	43
III.2. REAGENTES.....	43
III.3. MATERIAIS.....	43
III.4. PREPARO DAS SOLUÇÕES.....	45
III.5. CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO FORNO DE GRAFITA.	45
III.6. PARÂMETROS INSTRUMENTAIS PARA A DETERMINAÇÃO DE SAMÁRIO; EURÓPIO, TERBIO, DISPRÓSIO E ÍTRIO EM ÓXIDO DE GADOLÍNIO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM FORNO DE GRAFITA.....	46
III.7. ESTUDO DO COMPORTAMENTO DOS LANTANÍDIOS Puros.....	54
III.8. ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE CADA LANTANÍDIO NA MATRIZ DE GADOLÍNIO.....	57
III.9. ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE CADA LANTANÍDIO EM MISTURAS COMPLEXAS DE TERRAS RARAS.....	65

	Página
III.10. COMPROVAÇÃO DA VALIDADE DO MÉTODO DA ADIÇÃO DE PADRÃO.....	83

CAPITULO IV

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES.....	98
APENDICE I - EQUAÇÕES MATEMÁTICAS UTILIZADAS NESSE TRABALHO.....	103
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	105

ESTUDO PARA A DETERMINAÇÃO DE SAMÁRIO, EURÓPIO, TÉRPIO, DISPRÓ-
SIO E ÍTRIO EM MATRIZ DE ÓXIDO DE GADOLÍNIO POR ESPECTROFOTOME-
TRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM FORNO DE GRAFITA.

Antonio Carlos Fãvero Caires

RESUMO

Apresenta-se, neste trabalho, um método para a determinação de samário, európio, térpio, disprósio e ítrio em matriz de óxido de gadolínio por espectrofotometria de ab sorção atômica em forno de grafita.

Para cada elemento foram determinadas as me lhores condições de calcinação e de atomização, bem como sele cionaram-se as melhores linhas de ressonância.

Além dos estudos para os lantanídeos mencio nados feitos isoladamente, considerou-se também o comportamen to tanto das misturas binárias constituídas de cada um desses elementos com o gadolínio como das misturas complexas de to dos eles com o gadolínio. Para os elementos puros foram alcan çados limites de determinação entre 1,3 e 9,6 ng levando em consideração um erro de 20% nas análises realizadas e os limi tes de detecção ficaram entre 0,51 e 7,5 ng, admitindo-se co mo positiva qualquer resposta superior a duas vezes o desvio padrão.

STUDY FOR THE DETERMINATION OF SAMARIUM, EUROPIUM, TERBIUM,
DYSPROSIUM AND YTTRIUM IN GADOLINIUM OXIDE MATRIX BY MEANS
OF ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY USING A GRAPHITE FUR
NACE.

Antonio Carlos Fãvero Caires

ABSTRACT

A study for determination of samarium, eu
ropium, terbium, dysprosium and yttrium in a gadoliniumoxi
de matrix by atomic absorption spectrophotometry using a
graphite furnace is presented.

The best charring and atomization condi
tions were established for each element, the most conve
nient ressonance lines being selected as well.

The study was carried out for the mentio
ned lanthanides both when pure and when in binary mixtures
with gadolinium, besides those where all of them were toge
ther with gadolinium.

The determination limits for pure lantha
nides were found to be between 1.3 and 9.6 ng assuming a
20% relative standard deviation as acceptable. The detec
tion limits were in the range 0.51 and 7.5 ng.

Comprovou-se a pequena interferência do gadolínio nas determinações individuais dos elementos estudados; o mesmo comportamento não foi verificado em misturas complexas onde se observou um desvio da linearidade das curvas de absorbãncia em função da massa do elemento.

Mostra-se a possibilidade de usar a técnica da adição de padrão numa faixa de massas de 3,5 a 50 ng, dependendo do elemento.

Os limites alcançados neste trabalho podem ser melhorados se for aumentada a massa de gadolínio usada nas análises, sem esquecer, no entanto, que existe um compromisso entre a massa utilizada e a durabilidade tanto do forno quanto dos tubos de grafita.

Assuming as positive any answer higher than twofold the standard deviation.

Only a little interference of gadolinium in the lanthanides determinations was observed. However, when complex mixtures were analysed, the linearity between absorbance and the lanthanide mass was strongly hindered.

Depending on the element to be determined it is possible to make use of the technique of standard addition for masses between 3.5 to 50 ng.

The determination and detection limits obtained in the present work may be improved by increasing the sample mass. There is, however, a compromise between the mass of gadolinium used and the graphite furnace and tubes durability.

I. INTRODUÇÃO

Os elementos de número atômico 57 a 71 constituem o grupo das terras raras ou lantanídeos, termo proposto por Marsh⁽²³⁾ em 1947 para designar esses elementos. O ítrio (número atômico 39) e o escândio (número atômico 21), embora não sejam classificados como lantanídeos, são muitas vezes estudados com esse grupo, por causa da grande semelhança de suas propriedades químicas e também por ocorrerem geralmente juntos na natureza.

A industrialização das terras raras teve seu início com o lampião a gás introduzido por Von Welbach; na fabricação das camisas desses lampiões, usa-se óxido de tório com 1% de óxido de cério⁽⁴²⁾. O desenvolvimento dessa indústria exigiu a extração do tório da monazita que, embora seja a maior fonte de tório, é realmente um minério de terras raras com cerca de 60% desses elementos como óxidos e, no máximo, 10% de ThO_2 ⁽⁴²⁾. Com o aproveitamento do tório, originou-se como subproduto um concentrado de terras raras sem nenhum valor industrial, na época. A medida que as propriedades dos lantanídeos foram se tornando conhecidas, os compostos passaram a ser usados na confecção de esmaltes coloridos, na coloração de pigmentos para vidros, na indústria cerâmica, no aumento do poder lu

minoso de chamas, na confecção de pedras para isqueiros, etc. Nos últimos 20 anos, as propriedades químicas, magnéticas, ópticas e nucleares dos lantanídeos permitiram aplicações mais específicas que vão desde a preparação de ligas especiais, fabricação de ímãs permanentes e de pigmentos fosforescentes para televisão a cores à sua utilização nos " lasers ", na indústria médica, espacial e atômica⁽⁴²⁾ mostrando que suas aplicações em todos os ramos da indústria são realmente sem limites.

De acordo com Anderson⁽³⁾, as aplicações dos lantanídeos na tecnologia nuclear podem ser classificadas nos seguintes grupos :

1. como absorvedores de nêutrons em barras de controle de reatores nucleares, como veneno queimável em combustíveis, como supressores de fluxo e em blindagens.
2. como carregadores de hidrogênio para serem usados como moderadores de nêutrons em reatores térmicos ou epitérmicos, refrigerados a gás ou com sódio fundido. Neste caso, os lantanídeos são usados na forma de hidretos e necessitam de um revestimento de proteção.
3. como diluentes em combustíveis que utilizam óxidos.
4. como constituintes de ligas metálicas usadas em materiais estruturais com a finalidade de melhorar as propriedades

mecânicas, a estabilidade metalúrgica e aumentar a resistência térmica e estrutural dessas ligas.

5. como coprecipitantes de produtos de fissão, classificados como venenosos (por exemplo, o ^{149}Sm), em sistemas de combustíveis constituídos de fluoretos fundidos.

I.1. O GADOLÍNIO E SUA IMPORTÂNCIA NA TECNOLOGIA NUCLEAR

O gadolínio é constituído de 7 isótopos estáveis entre os quais o ^{155}Gd cuja abundância é de 14,73% e secção de choque de aproximadamente 60.000 barns para os nêutrons térmicos e o ^{157}Gd com fração isotópica de 15,68% e secção de choque de 240.000 barns⁽⁴⁾. Em virtude dessas secções de choque extremamente elevadas, o gadolínio é utilizado para controlar o excesso de reatividade do núcleo, aumentando assim o período de operação do reator e a sua segurança. Ao mesmo tempo, contribui para uma melhora na distribuição da potência gerada. É utilizado ainda, durante o reprocessamento do combustível, para evitar o risco de criticalidade em equipamentos onde a geometria de segurança é desfavorável do ponto de vista técnico⁽¹⁾.

Com a finalidade de se obter um óxido de gadolínio de elevada pureza, desenvolveu-se, no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CNEN/SP, uma unidade de se

paração dos elementos das terras raras por combinação das técnicas de precipitação fracionada^(42, 26) e troca iônica⁽⁴²⁾, usando o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) como complexante.

A matéria prima é um concentrado de cloretos de terras raras rico em gadolínio. A composição desse concentrado, fornecido pela NUCLEMON S.A., é mostrada na Tabela 1.1.

Paralelamente, tornou-se necessário verificar a pureza do gadolínio nas diversas frações eluídas da coluna cromatográfica. O desenvolvimento do método analítico para a determinação do grau de pureza do óxido de gadolínio obtido constitui o objetivo do presente trabalho.

A determinação de lantanídeos como impurezas em elementos desse grupo é muito difícil por métodos analíticos clássicos por causa da grande semelhança de suas propriedades químicas. Existem muitas técnicas instrumentais para essa finalidade mas todas elas apresentam limitações e se aplicam a um número limitado desses elementos. Dentre as várias técnicas instrumentais utilizadas, citam-se: a espectrofotometria de absorção molecular, a espectrometria de massa, a análise por ativação, a espectrofotometria de absorção atômica, a espectrofluorimetria, a espectrofotometria de emissão atômica com plasma induzido e a espectrometria de fluorescência de raios-X.

A análise por ativação dos lantanídeos, quando o constituinte principal da matriz é um elemento desse grupo, só é possível se for feita uma separação química

TABELA I.1. COMPOSIÇÃO DO CONCENTRADO DE GADOLÍNIO
FORNECIDO PELA NUCLEMON S.A.

ELEMENTO	%	ELEMENTO	%
Gd	51,45	Dy	4,00
Ce	0,10	Ho	0,40
Nd	5,20	Er	0,30
Pr	0,83	Tm	0,02
Sm	28,00	Yb	0,05
La	0,15	Y	6,00
Eu	1,50	Lu	não determinado
Tb	2,00		

depois da irradiação da amostra. Esta técnica foi usada por Atalla⁽⁵⁾ para a determinação de lantanídeos como impurezas em óxido de ítrio. A análise só foi possível após a separação dos elementos por meio de uma coluna de troca iônica. No caso do gadolínio como matriz, além da complexidade da análise, pode ocorrer uma diminuição do fluxo de nêutrons, no interior da amostra, provocada pela secção de choque global alta. Como consequência, a ativação das impurezas é menor do que a esperada.

A espectrometria de fluorescência de raios-X é uma técnica rápida, precisa e não apresenta dificuldades no preparo de amostras⁽⁸⁾. Segundo Fassel⁽¹³⁾, os espectros obtidos são simples e regulares mas a sensibilidade do método é baixa; os espectros fluorescentes são muito fracos e a excitação de fluorescência ocorre abaixo de 2.500 Å. Kalcue⁽¹⁹⁾ analisou os 14 elementos lantanídicos, utilizando estrôncio como padrão interno; obteve linearidade nas curvas de calibração até uma concentração de 85 g/L. Os limites de detecção achados estão numa faixa de 0,3 a 1,7 mg/mL.

A espectrofotometria de absorção molecular é uma técnica que se aplica na determinação de alguns elementos das terras raras pela medida das bandas de absorção de suas soluções aquosas⁽³⁵⁾. A limitação do método consiste no fato de que nem todos os elementos apresentam bandas com intensidades suficientes que permitam medidas com boa precisão. Além disso, poucas terras raras possuem bandas de absor

ção livre de interferências dos demais elementos do grupo, sendo que o problema se agrava para os lantanídeos pesados⁽²⁰⁾. Banks e Klingman⁽⁷⁾ fizeram determinações de lantanídeos em misturas desses elementos, em meio perclorato, e concluíram entre outras coisas que é impossível determinar gadolínio na presença de cério pois a absorvidade molar deste é duas ordens de magnitude maior que a do gadolínio. Observaram também que é preciso eliminar a interferência do cério nas determinações de samário, que não é possível a determinação de térbio devido à sua absorvidade molar muito baixa e que o ítrio não possui nenhuma banda de absorção entre 200 e 1000 nm.

A espectrometria de massa, segundo Schnetzler e colaboradores⁽³³⁾, fornece resultados analíticos com grande exatidão. Isto pode ser observado no trabalho de Ramakumar e colaboradores⁽³¹⁾ que determinaram alguns lantanídeos em óxido de urânio; infelizmente, os resultados não são de interpretação simples e rotineira, tornando o método demorado sem levar em conta que a instrumentação é de custo bastante elevado.

A espectrofluorimetria, segundo Cazzotti e Abrão⁽³⁹⁾, é uma técnica sensível para a determinação de alguns lantanídeos. Esses autores verificaram, porém, que a detecção simultânea de duas ou mais terras raras com boa sensibilidade é difícil, requer reagentes específicos e controle rigoroso das condições experimentais. Essa técnica, aplicada em amostras sólidas, permite a determinação de algumas terras raras em níveis tão baixos como 0,001 µg TR/g da matriz. De

acordo com Kuada⁽²⁰⁾, a preparação da amostra não é simples e exige a utilização de um ativador de fluorescência para a formação de centros fluorescentes. Miller e Senkfor⁽²⁵⁾ determinaram Tb (III), Eu (III) e Dy (III) espectrofluorimetricamente em soluções aquosas diluídas onde estes lantanídeos estavam complexados com ácido dipinólico; alcançaram um limite de detecção de 0,1 µg/L para esses íons.

Entre os métodos mais utilizados para a determinação dos lantanídeos estão a espectrofotometria de absorção atômica e a espectrofotometria de emissão com plasma induzido. A Tabela I.2. apresenta uma comparação feita por Falk e colaboradores⁽¹²⁾ entre as potencialidades da espectrofotometria de emissão com plasma e da espectrofotometria de absorção atômica em forno de grafita.

A técnica de espectrofotometria de emissão com plasma induzido (ICP-AES) permite a determinação rápida de lantanídeos. Recentemente, ela vem sendo aplicada juntamente com a cromatografia líquida a alta pressão (HPLC) com excelentes resultados, como se pode observar no trabalho de Yoshida e Haraguchi⁽⁴¹⁾, onde são analisados 14 lantanídeos e o ítrio. Esses autores obtiveram limites de detecção entre 0,001 e 0,3 µg/mL para amostras de 100 µL. A principal vantagem da aplicação conjunta das técnicas HPLC e ICP-AES é a determinação dos lantanídeos, livre de interferências. Ainda segundo Yoshida e Haraguchi⁽⁴¹⁾, os limites de detecção, quando se usa só a técnica

TABELA I.2. COMPARAÇÃO DAS POTENCIALIDADES ANALÍTICAS DA ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM FORNO DE GRAFITA (GFAAS) E A ESPECTROFOTOMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA COM PLASMA INDUZIDO (ICP-AES).

PARÂMETRO	GFAAS	ICP-AES
limite de detecção (pg)	= 1	= 1000
quantidade de amostra (μ l)	1 - 50	100 - 1000
nº de elementos por amostra	1 - 2	\geq 40
nº de elementos determináveis	64	100
Padronização interna	geralmente impossível	possível

ca ICP-AES, são cerca de 10 vezes menores ou seja entre 0,0001 e 0,03 $\mu\text{g/mL}$ e são suficientes 100 μL de solução de amostra.

Uma das principais desvantagens de se utilizar a técnica de ICP-AES é o grande volume de argônio gasto na operação.

A técnica de espectrofotometria de absorção atômica pode ser realizada por atomização da amostra em chama e pela atomização eletrotérmica. Segundo Fuller⁽¹⁵⁾, a atomização eletrotérmica apresenta inúmeras vantagens em relação à chama. As principais são as seguintes :

A. AUMENTO DE SENSIBILIDADE

O aumento teórico da sensibilidade de que deveria ser obtido com atomizadores eletrotérmicos pode ser calculado. Supondo, no caso da chama, que a taxa de aspiração é de 6 mL min^{-1} , que apenas 10% da amostra alcançam a chama e que o tempo de residência dos átomos na zona analítica é de 10^{-4}s , o volume de amostra, em qualquer tempo, na zona analítica seria 10^{-6} mL .

Supondo que a atomização eletrotérmica seja tão eficiente quanto aquela obtida na chama e que a amostra seja totalmente vaporizada antes de haver uma perda significativa de átomos no atomizador, o aumento da sensibilidade para uma amostra de 100 μL seria $100 \times 10^{-3}/10^{-6} = 100.000$ vezes.

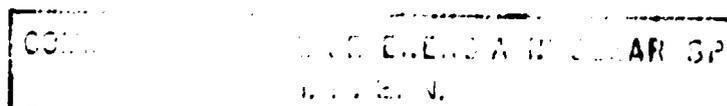
Na prática verifica-se que, apesar de haver um grande aumento de sensibilidade (até 10^3 vezes), o limite teórico está longe de ser alcançado. Pode-se tirar duas conclusões: ou o processo de atomização eletrotérmica é consideravelmente menos eficiente que a atomização na chama ou a produção de átomos é lenta em relação à velocidade de remoção. Há portanto grandes possibilidades de melhora na técnica de atomização eletrotérmica, tanto por modificações na configuração dos fornos quanto na parte elétrica e eletrônica.

B. TRATAMENTO " IN-SITU "

São vantagens importantes: a volatilização seletiva, a modificação da matriz e a possibilidade de analisar líquidos viscosos. O tratamento da amostra " in situ ", no entanto deve ser encarado mais como uma necessidade do que como uma vantagem, em vista da impossibilidade do atomizador acomodar altas concentrações da matriz durante a atomização. No entanto, a possibilidade de se aplicar a calibração pelo método da adição de padrão " in-situ " é uma vantagem real.

C. AMOSTRAS PEQUENAS

Quando apenas pequenas quantidades de amostras são disponíveis, o método é muito vantajoso. Por outro lado, a disponibilidade de amostras pequenas pode ser uma



causa de erro, se a amostra é heterogênea.

Os atomizadores eletrotérmicos ainda têm outras vantagens : embora caros, eles são mais baratos quanto à operação do que os sistemas de chama, são mais seguros e podem ser usados para materiais radioativos em condições fechadas.

No caso dos lantanídeos, a alta sensibilidade da técnica e o grande número de linhas espectrais que esses elementos apresentam permitem uma pré-seleção de linhas de ressonância ótimas para a análise. Além disso, o poder de resolução dos monocromadores utilizados permite uma diminuição das interferências espectrais.

Grobenski⁽¹⁶⁾ analisou 14 lantanídeos pela técnica da espectrofotometria de absorção atômica em forno de grafita utilizando grafita pirolítica e conseguiu limites de detecção entre 3×10^{-8} g e 5×10^{-12} g para o gadolínio e itérbio respectivamente; mostrou ainda as vantagens da utilização de tubos com cobertura pirolítica quando esta técnica é usada.

No presente trabalho, adotou-se a espectrofotometria de absorção atômica em forno de grafita para o controle analítico das frações de gadolínio em vista da disponibilidade do equipamento no Departamento de Engenharia Química do IPEN-CNEN/SP e das vantagens apresentadas por esta técnica de análise.

II. CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS SOBRE A ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA.

A absorção de energia pelos átomos de um elemento na forma gasosa no estado fundamental é a base da Espectrofotometria de Absorção Atômica. Quando a radiação de um comprimento de onda apropriado passa através de um vapor contendo átomos de um elemento M no estado fundamental, parte da radiação é absorvida pela excitação desses átomos; o fenômeno é expresso pela seguinte equação :



onde :

h é a constante de Planck
 ν é a frequência da radiação
 M^* é o estado excitado de M

A intensidade da radiação no comprimento de onda correspondente à energia $h\nu$ decresce. Se a concentração de M no vapor aumenta, a absorção da energia radiante será maior. Como cada espécie de átomos só pode existir em alguns estados excitados específicos, as energias do fóton necessárias para cada espécie atômica são bem definidas e portanto a absorção de luz ocorre para comprimentos de onda bem determinados. Somente os fótons nos comprimentos de onda correspondentes aos estados de excitação específicos serão absorvidos em cada caso^(11, 32).

Inicialmente a técnica da Espectrofotometria de Absorção Atômica foi desenvolvida para atomização na chama; com o tempo, foram introduzidos os atomizadores eletrotérmicos com as vantagens já descritas no Capítulo I.

De acordo com Fuller⁽¹⁵⁾, os atomizadores eletrotérmicos foram desenvolvidos a partir de 1959, mas sua origem está relatada num trabalho realizado por A.S. King, que projetou um forno de grafita aquecido por um arco elétrico, no período de 1905 a 1908. King procurava obter um espectro de emissão produzido apenas por efeito de calor para evitar os efeitos de condução elétrica que ocorrem num arco e as reações químicas desconhecidas que ocorrem no vapor atômico produzido pela chama. Mais tarde aperfeiçoou seu projeto, passando a usar fornos aquecidos por resistência elétrica, mas apenas em 1959 o forno eletrotérmico começou a ser usado para medidas analíticas quantitativas, com as primeiras publicações de L'Vov. O forno de grafita usado por L'Vov era recoberto com uma folha de tântalo para evitar a perda de vapor atômico por difusão através do carbono poroso.

O aquecimento da amostra por meio de um arco, no entanto, se mostrou ineficiente. Por este motivo, em 1967 L'Vov introduziu o aquecimento pelo efeito Joule tanto para o eletrodo da amostra como para o forno, além de diminuir as dimensões do forno. Outra inovação foi o uso de grafita pirolítica para evitar a difusão do vapor, em substituição à folha de

tântalo ou tungstênio. Apesar de oferecerem as melhores sensibilidades absolutas conseguidas, Fuller⁽²⁵⁾ observa que os aparelhos de L'Vov não foram aceitos para trabalhos fora da U.R.S.S.

O forno de Massmann, introduzido em 1967, apresentou um grande avanço no desenvolvimento de atomizadores eletrotérmicos, usados em laboratórios de rotina com aparelhos comerciais.

Vários outros modelos estão descritos na literatura, destacando-se o de Woodriff^(39,40) semelhante ao de L'Vov, introduzido em 1967. Em 1969, West e Williams⁽³⁸⁾ publicaram um trabalho onde apresentam um filamento de carbono como atomizador para absorção e fluorescência atômicas. O desenvolvimento de atomizadores de filamentos continuou em 1969 com os de platina e tungstênio, apresentados por Bratzel e colaboradores⁽⁹⁾.

Os modelos básicos de fornos de grafita sofreram muitas modificações até os modelos atuais e certamente novos refinamentos serão sugeridos. Um problema inerente aos atomizadores eletrotérmicos é a ineficiência do processo de atomização pois a vaporização da amostra ocorre sem a completa atomização. Portanto, um avanço real na tecnologia dos fornos de grafita deverá reconsiderar o processo de atomização.

Uma lista completa dos atomizadores eletrotérmicos disponíveis no mercado é dada no "Annual Reports on Analytical Atomic Spectroscopy", publicado pela "Chemical Society".

No presente trabalho, utilizou-se o atomizador de forno de grafita, modelo HGA-400 da PERKIN-ELMER. Baseia-se essencialmente no modelo de Massmann com pequenas modificações quanto às dimensões do tubo de grafita, ao fluxo de gás inerte dentro do tubo e ao volume máximo de amostra líquida (100 μ L).

II.1. ASPECTOS CINÉTICOS E TERMODINÂMICOS DO PROCESSO DE ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA.

De acordo com Fuller⁽¹⁵⁾, a teoria da atomização eletrotérmica é mais simples do que a da atomização na chama, por causa da complexidade das reações que ocorrem na chama. No entanto, os cálculos baseados em considerações termodinâmicas nem sempre concordam com os resultados experimentais. Para explicar as discrepâncias têm sido propostas várias teorias que envolvem aspectos cinéticos das reações. Ainda não se chegou, porém, a uma conclusão satisfatória porque os processos que ocorrem na atomização eletrotérmica não são totalmente conhecidos.

II.1.1. CONSIDERAÇÕES BASEADAS NA TERMODINÂMICA.

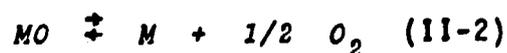
Normalmente, supõe-se que os sais metálicos obtidos no atomizador, após a secagem da solução, são relativamente instáveis e se transformam nos óxidos respectivos antes que ocorra uma atomização significativa. As possíveis reações que ocorrem no processo são sumarizadas abaixo :

A - EVAPORAÇÃO DO ÓXIDO METÁLICO ANTES DA ATOMIZAÇÃO

Alguns óxidos metálicos possuem altas pressões de vapor nas temperaturas em que aparecem os primeiros átomos. Supondo que esse vapor obedeça à lei dos gases ideais, pode-se calcular a pressão exercida, por exemplo, por 1 mg de um óxido metálico de peso molecular 100, completamente vaporizado em um volume de 0,1 mL à temperatura T (K); esta pressão é $6 \times 10^{-6} \times T$ mm Hg. Se a pressão de vapor do óxido metálico for maior do que este valor que é a temperatura mínima de atomização, há perda significativa do óxido metálico por evaporação antes da atomização. Quando haletos metálicos voláteis estão presentes, este problema é muito sério.

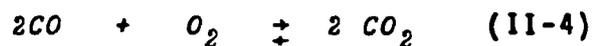
B - DISSOCIAÇÃO TÉRMICA DO ÓXIDO METÁLICO

A reação é dada por :



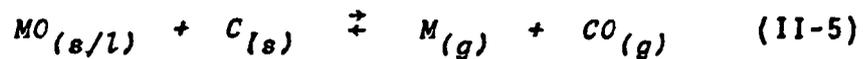
Os valores da variação da energia livre, ΔG , podem ser obtidos em tabelas termodinâmicas.

Para atomizadores de carbono, duas outras reações podem ser levadas em consideração :



C - REDUÇÃO DO ÓXIDO METÁLICO

O processo de redução por carbono pode ser descrito por :



onde,

s, *l* e *g* indicam respectivamente os estados sólido, líquido e gasoso.

Usando-se os valores da variação da energia livre para reagentes e produtos, num certo intervalo de temperaturas, é possível calcular a temperatura em que ΔG^0 é negativa e a reação torna-se termodinamicamente possível.

D - FORMAÇÃO DE CARBETOS

Também é possível calcular a energia livre de formação de carbetos estáveis que se formam de acordo com a seguinte reação :



Pelo cálculo, o óxido metálico de certos elementos se decom_upõe para formar um certo carbeto estável a temperaturas abaixo daquela na qual ocorre redução pelo carbono. Esta temperatura é frequentemente menor do que aquela em que a atomização é observada, ocorrendo então a formação de carbeto.

E - APLICAÇÕES ANALITICAS

É possível prever muitos efeitos de interferência, devidos à formação de compostos estáveis ou instáveis, pela aplicação de dados termodinâmicos. No entanto, pouco trabalho tem sido feito neste sentido.

Há cinco parâmetros termodinâmicos importantes :

1. H_{MO} ; calor de vaporização do óxido metálico.
2. E_{MO} ; energia de dissociação do óxido metálico.
3. H_M ; calor de vaporização do metal livre.
4. E_{MC} ; energia de dissociação do carbeto metálico.
5. E_{CO} ; energia de dissociação do monóxido de carbono.

Diversas situações podem ser previstas :

1. Se $H_{MO} < E_{MO}$ e E_{MC} , a vaporização do óxido metálico ocorrerá antes de qualquer outra reação.

2. Se E_{MO} e $E_{MC} < H_M$, a redução do óxido metálico ou do carbetto ocorrerá rapidamente na temperatura de atomização e a velocidade de atomização dependerá de H_M .
3. Se $H_M < E_{MO} < E_{MC}$, a velocidade de atomização dependerá de E_{MC} .
4. Se $H_M < E_{MC} < E_{MO}$, a velocidade de atomização dependerá de E_{MO} .

II.1.2. CONSIDERAÇÕES BASEADAS NA CINÉTICA

Os modelos cinéticos propostos até agora podem ser divididos em dois grupos.

- (a) - Atomização sob temperatura crescente, modelo proposto por L'Vov⁽²¹⁾.
- (b) - Atomização sob condições isotérmicas, modelo proposto por Fuller⁽¹⁴⁾.

Nenhum dos dois modelos estudados é inteiramente satisfatório. O primeiro se aproxima da situação que ocorre nos atomizadores de tubos e filamentos e para elementos facilmente atomizados em altas temperaturas nos fornos

e o segundo se aproxima da situação existente em atomizadores de forno, particularmente para elementos difíceis de serem atomizados a baixas temperaturas.

A - ATOMIZAÇÃO SOB TEMPERATURA CRESCENTE

A literatura descreve pelo menos três modelos: o de L'Vov, mais antigo, o de Torsi e Tessari^(36,37) e o de Johnson e colaboradores⁽¹⁸⁾. Apenas o modelo de L'Vov será resumido aqui.

L'Vov propôs a seguinte equação :

$$\frac{dN}{dt} = n_1(t) - n_2(t) \quad (\text{II-7})$$

onde :

$\frac{dN}{dt}$ é a taxa de variação do número de átomos presentes em estado gasoso no atomizador;

$n_1(t)$ é o número de átomos que entra no sistema;

$n_2(t)$ é o número de átomos que sai do sistema.

Para um aumento constante da temperatura de atomização :

$$n_1(t) = At \quad (\text{II-8})$$

onde,

A é uma constante

Integrando a expressão (II-8), tem-se :

$$\int_{t=0}^{t=\tau_1} n_1(t) dt = \int_{t=0}^{t=\tau_1} At dt = \frac{n_1(t)\tau_1^2}{2t} = N(0) \quad (\text{II-9})$$

onde τ_1 é o tempo necessário para transferir o número total de átomos, $N(0)$, para o sistema.

De (II-9), chega-se à expressão :

$$n_1(t) = \frac{2N(0)t}{\tau_1^2} \quad (\text{II-10})$$

Supondo que os átomos sejam removidos do sistema por difusão de vapor, tem-se :

$$n_2(t) = \frac{N}{\tau_2} \quad (\text{II-11})$$

onde τ_2 é o tempo de residência médio dos átomos no sistema.

Logo, tem-se que :

$$\frac{dN}{dt} = \frac{2N(0)t}{\tau_1^2} - \frac{N}{\tau_2} \quad (\text{II-12})$$

A equação pode ser integrada para duas situações :

(1) - Para $t \leq T_1$

$$N = 2N(0) \tau_2^2 \left[(t/\tau_2) - 1 + \exp(-t/\tau_2) \right] / \tau_1^2 \quad (11-13)$$

(2) - Para $t \geq T_2$

$$N = 2N(0) \tau_2^2 \left\{ \left[(T_1/\tau_2) - 1 + \exp(-T_1/\tau_2) \right] \exp(T_1 - t)/\tau_2 \right\} / \tau_1^2 \quad (11-14)$$

As equações (11-13) e (11-14) juntas descrevem o número de átomos N , no sistema, num tempo t .

L'Vov deduziu que o tempo de residência dos átomos na célula por ele proposta é :

$$\tau_2 = \frac{l^2}{8D}$$

onde l é o comprimento da célula e D o coeficiente de difusão. A equação acima não considera a difusão pelas paredes da célula que, dependendo do material, pode ser maior do que pelas aberturas.

B - ATOMIZAÇÃO SOB CONDIÇÕES ISOTÉRMICAS

Partindo da equação (II-7) e admitindo condições isotérmicas para o forno, tem-se :

$$n_1 (t) = K_1 \left[N(0) - N(t) \right] \quad (\text{II-15})$$

onde :

$N (t)$ é a quantidade atomizada até o tempo t e K_1 é a constante de velocidade para o processo de atomização.

$N (t)$ pode ser calculado pela seguinte expressão :

$$N (t) = N (0) \left[1 - \exp (-K_1 t) \right] \quad (\text{II-17})$$

Logo :

$$n_1 (t) = K_1 N (0) \exp (-K_1 t) \quad (\text{II-18})$$

A taxa de perda de átomos no forno depende do processo de difusão e da velocidade do gás que passa pelo forno ;

logo :

$$n_2 (t) = K_2 N \quad (\text{II-19})$$

onde K_2 é a constante de velocidade para a remoção de átomos do forno.

Por substituição obtêm-se :

$$\frac{dN}{dt} = K_1 N(0) \exp (-K_1 t) - K_2 N \quad (II-20)$$

Integrando a expressão (II-20), obtêm-se :

$$N = \left[K_1 / (K_2 - K_1) \right] N(0) \left[\exp (-K_1 t) - \exp (-K_2 t) \right] \quad (II-21)$$

II.1.2.1. APLICAÇÕES ANALÍTICAS

As considerações cinéticas fornecem informações analíticas úteis, tais como :

1. CALIBRAÇÃO POR ALTURA DE PICO OU INTEGRAÇÃO DO SINAL

Pela teoria de Fuller⁽¹⁴⁾, para altas temperaturas, isto é, $K_1 \gg K_2$, não há diferença entre os dois sinais, enquanto que, para baixas temperaturas quando $K_1 \ll K_2$, o sinal do pico tende para zero. Portanto o sinal integrado é preferível em medidas a baixas temperaturas ou a baixas velocidades de atomização.

A equação (II-21) pode ser diferenciada para se obter :

$$N_{\text{pico}} = N(0) \left(K_2 / K_1 \right)^{K_2} / (K_1 - K_2) \quad (\text{II-22})$$

2. FLUXO DE GÁS INTERROMPIDO

Os fornos de grafita podem ser operados sob condições de fluxo interrompido durante o estágio da atomização para se obter um aumento de sensibilidade para muitos elementos. A situação ideal seria aquela em que o fluxo interrompido levasse a $K_2 = 0$.

O aumento máximo de sinal é dado por :

$$\frac{N(0)}{N_{\text{pico}}} = \left(K_2 / K_1 \right)^{-K_2} / (K_1 - K_2) \quad (\text{II-23})$$

Esta situação não é atingida porque K_2 é sempre diferente de zero.

3. ESTUDOS DE INTERFERÊNCIAS

Ainda com base na teoria de Fuller tem-se que a absorbância é dada por :

$$N = p N(0) \left[\frac{K_1}{K_2} - K_1 \right] \left[\exp(-K_1 t) - \exp(-K_2 t) \right] \quad (II-23)$$

onde o fator p é uma função da força do oscilador para cada elemento e da eficiência com a qual os átomos são produzidos.

Portanto há 3 fatores a serem considerados : K_1 , K_2 e p .

O parâmetro K_1 depende da taxa de formação de átomos no atomizador e seu valor pode mudar pela influência de causas físicas e químicas, a saber :

CAUSAS FÍSICAS - A retenção do elemento na presença da matriz pode ser ocasionada por : (I) Variação do contato entre o sal metálico e a grafita, com possibilidade de uma variação na taxa de redução do sal metálico; (II) Variação na taxa de evaporação do metal livre.

CAUSAS QUÍMICAS - (I) Formação de compostos mais ou menos estáveis antes da atomização devido à presença de outras espécies. (II) Velocidade de redução ou de decomposição variável para diferentes compostos.

Na Figura II.1., mostra-se a variação da absor**u** bância com o tempo para diversos valores de K_1 e valores fixos dos outros parâmetros.

O parâmetro K_2 depende da taxa de remoção dos átomos metálicos do atomizador e, portanto, das seguintes condi**ç**ões :

- I) - Variação do fluxo de gás inerte através do atomizador.

- II) - Variação da taxa de difusão dos átomos através das pare des da grafita, causada pela degradação do forno ou pela forma ção de uma cobertura de grafita pirolítica no forno.

A Figura II.2. mostra as variações da absor**u** bância com o tempo para diferentes valores de K_2 , mantendo as ou tras condições fixas.

O parâmetro p representa a fração atomizada do analito, independentemente das espécies em que se encontra no vapor, (óxidos, cloretos, organometálicos, etc..). Esse parâ**u** metro reflete, portanto, qualquer mudança na eficiência da atomi**z**ação.

A Figura II.3. mostra a dependência da absor**u** bância em função do tempo para diversos valores de p com as ou tras condições mantidas fixas.

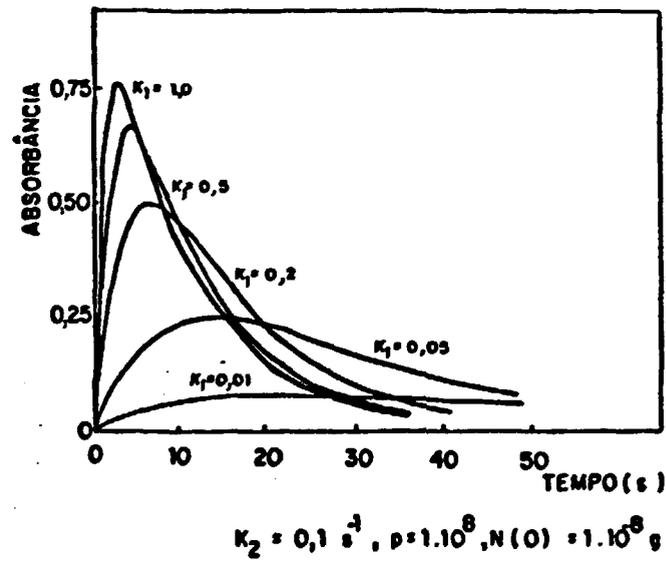


FIGURA II. 1. EFEITO DO VALOR DE k_1 NA VARIÇÃO DA ABSORBÂNCIA EM FUNÇÃO DO TEMPO.

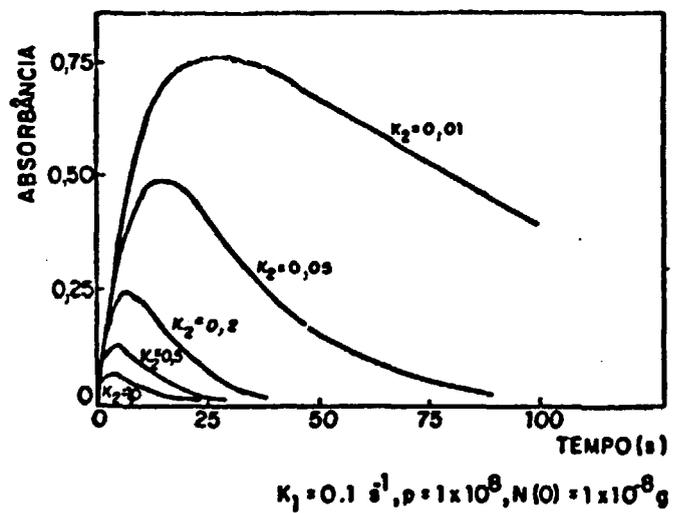


FIGURA II.2. EFEITO DO VALOR DE k_2 NA VARIACÃO DA ABSORBÂNCIA EM FUNÇÃO DO TEMPO.

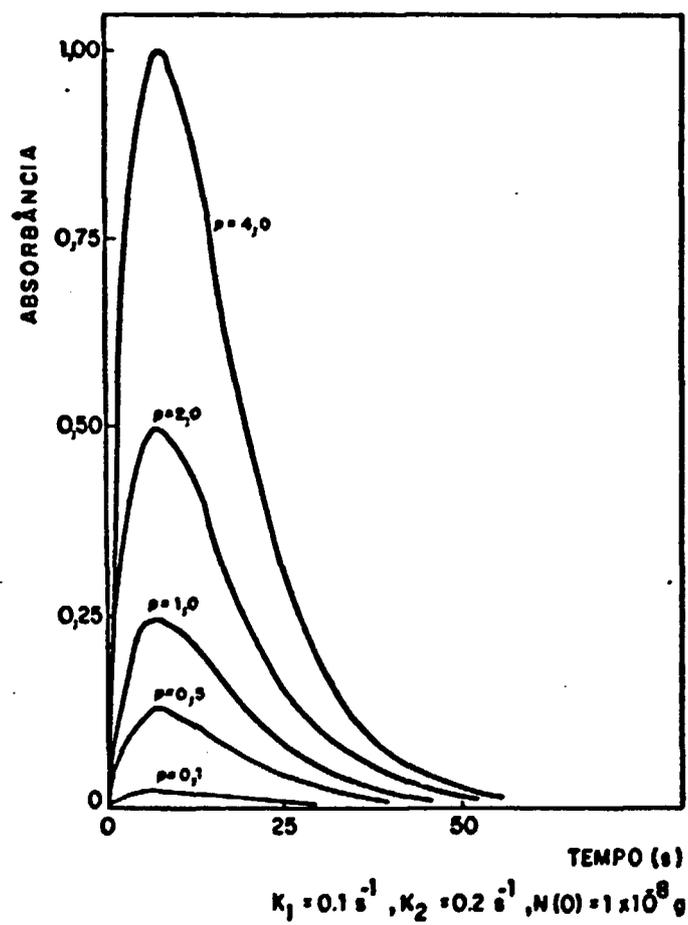


FIGURA 11.3. EFEITO DO VALOR DE p NA VARIAÇÃO DA ABSORBÂNCIA EM FUNÇÃO DO TEMPO.

A absorvância integrada \bar{e} dada por:

$$N_{t=0}^{t=\infty} = p N(0) / K_2$$

vendo-se, portanto, que o sinal integrado da absorvância independe de K_1 , mas \bar{e} linearmente proporcional a p e inversamente proporcional a K_2 . Isto deixa evidente que a técnica de integração s \bar{o} \bar{e} v \bar{a} lida quando p e K_2 s \bar{a} o constantes.

II.2. INTERFERÊNCIAS

De acordo com Matousek⁽²⁴⁾, as interferências s \bar{a} o mais pronunciadas nos atomizadores eletrot \bar{e} r \bar{m} icos do que na chama porque a concentra \bar{c} o de \bar{a} tomos nos primeiros \bar{e} muito maior; como resultado tem-se uma sensibilidade maior, mas tamb \bar{e} m uma concentra \bar{c} o muito maior de esp \bar{e} cies interferentes. Esta situa \bar{c} o se reflete principalmente nas interfer \bar{e} ncias espectrais. Al \bar{e} m disso, o grau de interfer \bar{e} ncia depende do tipo de forno usado. H \bar{a} evid \bar{e} ncia de aus \bar{e} ncia ou redu \bar{c} o de interfer \bar{e} ncia, quando se usam fornos de temperatura constante, como os usados nos primeiros trabalhos de L'Vov ou de Woodriff, ou mesmo nos fornos convencionais com plataforma de grafita.

V \bar{a} rias classifica \bar{c} o \bar{e} s de interfer \bar{e} ncias s \bar{a} o encontradas na literatura. A seguinte classifica \bar{c} o \bar{e} m consisten

te com a terminologia da "International Union of Pure and Applied Chemistry" (IUPAC) foi feita por Matousek⁽²⁴⁾ que admite três tipos de interferências :

1. INTERFERÊNCIAS ESPECTRAIS - São causadas por absorção molecular e espalhamento da radiação.
2. INTERFERÊNCIAS NA FASE CONDENSADA - São causadas por perdas na volatilização, volatilização incompleta e variações na taxa de suprimento do analito.
3. INTERFERÊNCIAS NA FASE DE VAPOR - São causadas por deslocamento no equilíbrio de dissociação, no equilíbrio de ionização e por variações na taxa de remoção do analito.

II.2.1. INTERFERÊNCIAS ESPECTRAIS

Segundo Matousek⁽²⁴⁾, as principais causas de interferências espectrais são a absorção molecular por halogenetos alcalinos e o espalhamento da radiação pela névoa formada nas regiões mais frias do tubo de grafita. A interferência por absorção molecular pode ser provocada por espectros eletrônicos de banda, além da fotodissociação de halogenetos.

Alguns estudos têm mostrado que o espalhamento pelas partículas é menos problemático do que o efeito da absorção molecular, exceto para atomizadores de filamento, dada a liberação da amostra no fluxo frio de gás inerte neste tipo de atomizador.

Uma maneira de evitar a interferência espectral é a correção do sinal de fundo. Os sistemas que utilizam uma segunda fonte contínua são adequados para corrigir sinais de fundo verdadeiramente contínuos e não muito altos, em medidas na chama.

Nos atomizadores eletrotérmicos, além dos sinais serem normalmente mais altos, sua natureza transiente constitui uma dificuldade para a correção quando se utilizam fontes contínuas, levando frequentemente a erros provocados por sub ou super compensação. Os métodos baseados nos corretores Zeeman são promissores. Em particular, os sistemas que utilizam campos magnéticos modulados têm possibilitado correções de até duas unidades de absorbância.

Os procedimentos clássicos de separação também podem ser utilizados para evitar interferências espectrais. A extração por solvente, a troca iônica e a coprecipitação são as técnicas utilizadas com maior frequência. Além de serem demoradas, estas técnicas apresentam o risco da contaminação e requerem uma quantidade de amostra relativamente grande.

A volatilização seletiva é normalmente utilizada nos atomizadores eletrotérmicos convencionais. A etapa da calcinação é empregada para este propósito, mas o sucesso da separação depende da volatilização do analito e da composição da matriz. Deve ser determinada a temperatura ótima de calcinação para cada matriz. Apesar das dificuldades, a volatilização seletiva é útil para remover grandes quantidades de constituintes orgânicos em amostras biológicas, embora as cinzas também possam ocasionar problemas. Nos fornos de temperatura constante, a etapa da calcinação deve ser realizada antes de colocar a amostra no forno.

Quando as temperaturas de volatilização do interferente e do analito são próximas, um tratamento químico poderá resolver o problema e esse tratamento poderá ser usado em combinação ou não com a etapa de calcinação.

A eletrodeposição pode ser usada como meio de separação e de pré-concentração do elemento de interesse. Alguns problemas que apareceram no início da utilização desta técnica foram resolvidos pela aplicação de potencial controlado e pela deposição com corrente constante diretamente na superfície dos fornos de grafita. Fios de metal de alto ponto de fusão vem sendo usados como eletrodos e atomizadores, mais frequentemente. Tem sido usada também, como solução alternativa, o aquecimento do eletrodo dentro do forno de grafita.

Outra maneira de reduzir a interferência causada por absorção molecular é usar temperaturas de atomização altas.

11.2.2. INTERFERÊNCIAS NA FASE CONDENSADA

Estas interferências são bem mais complicadas do que as espectrais e o pouco conhecimento que se tem a esse respeito permite apenas uma discussão elementar.

A formação de átomos no forno de grafita foi atribuída, inicialmente, à redução do óxido do metal pela grafita. Alguns autores, baseados na termodinâmica, determinaram teoricamente a temperatura inicial de atomização de 27 elementos, obtendo valores concordantes com os resultados experimentais. Devido às super-estimativas feitas nesses cálculos e ao fato de a temperatura inicial de atomização observada experimentalmente depender da concentração do analito, a concordância entre a teoria e a prática tem sido questionada. Na verdade, o papel do carbono como redutor deve ser menor do que lhe tem sido atribuído até o momento.

Sturgeon e outros, segundo Matousek⁽²⁴⁾, propõem 4 mecanismos para a formação de átomos em fornos de grafita:

1. redução do óxido sólido pela superfície da grafita.
2. decomposição térmica do óxido sólido.
3. dissociação do óxido gasoso.
4. dissociação do vapor de halogeneto.

Verificou-se um aumento de sensibilidade e a necessidade de temperaturas de atomização menores em fornos recobertos com folha de tântalo, para metais que formam carbeto ou outros compostos de baixa volatilidade com a grafita. Para os elementos que não formam compostos com o carbono, o uso de tubos de grafita com cobertura pirolítica não apresentou diferença de comportamento em relação aos fornos recobertos com folha de tântalo. Essas são evidências experimentais que comprovam a interferência causada pela formação de carbeto em fornos de grafita.

A taxa de suprimento de átomos no forno pode ser aproximada pela equação :

$$-\frac{dN_w}{dt} = N_w B e^{-E_a/RT_w} \quad (\text{II-25})$$

onde :

N_w é o número de átomos do analito na superfície da grafita;

B é o fator de frequência;

E_a é a energia de ativação e

T_w é a temperatura da parede.

Qualquer alteração de B e E_a implica na alteração do sinal observado.

As causas das perdas na calcinação têm sido estudadas por vários autores⁽²⁴⁾. Verificaram por exemplo, que pode ocorrer redução a metal pelo carbono e subseqüente perda por volatilização. A formação de halogenetos voláteis também foi observada. Quando a temperatura de atomização é bem maior do que a de volatilização do óxido, também podem ocorrer perdas. Há indicações de que um aquecimento mais lento pode favorecer a formação de compostos voláteis, contribuindo para a perda do analito.

Algumas das técnicas usadas para prevenir perdas na calcinação, como o tratamento químico para diminuir a volatilidade, já foram discutidas no item II.2.1. O ácido nítrico tem sido muito utilizado para esta finalidade.

A liberação incompleta do analito pode ser provocada pela formação de carbeto estáveis ou de compostos lamelares de metais alcalinos ou alcalino-terroso com a grafita. Quanto maior o átomo do metal alcalino, mais provável será a formação desses compostos, sendo que sua estabilidade aumenta com o número de átomos de carbono ligados ao do metal. A formação de compostos lamelares provocaria uma liberação incompleta apenas em atomizadores sem revestimento de grafita pirrolítica e com capacidade de temperatura de atomização limitada.

A liberação incompleta também pode ser ocasionada por oclusão do analito em matriz de baixa volatilidade. Se a matriz pode ser volatilizada totalmente durante o ciclo, a oclusão assim como a formação de compostos lamelares mu

darã apenas a forma e a posição do pico de absorbância.

Para reduzir ou eliminar a formação de carbeto refratários, deve-se diminuir a reatividade da superfície da grafita por recobrimento com grafita pirolítica ou com um metal de alto ponto de fusão ou mesmo substituindo o tubo de grafita por um metal.

Também as variações na taxa de liberação do analito podem provocar interferências. As constantes da equação (II-25) parecem ser diferentes para átomos de um mesmo elemento, ligados a diferentes posições da grafita. Além disso, essas constantes dependem da porosidade da grafita e da difusão dos átomos do interior para a superfície. Consequentemente as constantes e, portanto, a taxa de liberação dos átomos dependem do desgaste do forno e das condições de operação.

O efeito de qualquer outro componente, nas propriedades da superfície e no mecanismo de atomização, complica ainda mais a situação. Se o mecanismo é alterado, B e E_a podem ser afetados.

Uma maneira de evitar as interferências causadas pela perda de átomos é o uso de fornos de temperatura constante com integração do pico de absorbância. Também pode ser utilizado um tratamento químico que transforme o analito contido nos padrões e nas amostras num mesmo composto. As variações provocadas pelo aumento de porosidade podem ser evitadas pelo uso de superfícies metálicas.

II.2.3. INTERFERÊNCIAS NA FASE DE VAPOR

Os cálculos baseados na termodinâmica indicam que o vapor dentro do tubo encontra-se em equilíbrio térmico.

Entre os compostos que se formam no forno, os monohalogenetos gasosos são os mais citados. Os compostos de enxofre também foram detectados. Quando o nitrogênio é utilizado como gás inerte protetor, podem-se formar monocianetos do analito. Não parece ser possível a formação de monóxidos por causa da ausência de oxigênio.

Tal como nas interferências espectrais, a maior causa de interferência na fase de vapor é a formação de monohalogenetos gasosos. As técnicas para controlar essas interferências são, portanto, as mesmas nos dois casos e já foram discutidas. O efeito favorável de usar a fase de vapor em temperaturas mais altas, no grau de dissociação dos compostos do analito, é óbvia. Algumas modificações nos equipamentos, tais como a introdução da plataforma de grafita por L'Vov⁽²²⁾, ajudam a reduzir essas interferências.

A ionização dos átomos que se formam por atomização eletrotérmica não constitui um problema tão sério como no caso da chama, porque a alta densidade dos elétrons termoiônicos gerados na superfície incandescente do forno de grafita contribui para a supressão da ionização. Além disso, alguns autores⁽²⁴⁾ sugeriram que uma densidade significativa de elétrons pode ser gerada nos fornos pela emissão termoiônica da superfície incandescente.

As variações, na taxa de remoção do analito, podem ser provocadas pelos seguintes fatores:

1. expulsão física.
2. difusão e convecção através das aberturas.
3. difusão através da parede de grafita.
4. difusão para as extremidades mais frias seguida de condensação.
5. perdas pela reação com a grafita ou pela recombinação com espécies da fase gasosa.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. EQUIPAMENTOS

Utilizou-se um espectrofotômetro de feixe duplo, modelo 5.000 da PERKIN-ELMER e um forno de grafita modelo HGA-400, também da PERKIN-ELMER, acoplado ao espectrofotômetro. O forno opera numa tensão máxima de 10V e é capaz de trabalhar em energias de até 5,6 kw quando são utilizadas temperaturas de isoterma superiores a 2800°C. Está equipado com um programador de temperaturas que permite operar em até 6 etapas de aquecimento, sendo que é possível programá-lo com rampa de tempo igual a zero em qualquer etapa. O forno utiliza ainda um fluxo de gás inerte em seu interior⁽³⁰⁾.

III.2. REAGENTES

- Óxidos de lantanídeos e ítrio, com pureza variando de 99,9% a 99,99% da JOHNSON MATHEY CHEMICALS LIMITED.
- Argônio com pureza 99,995% (SB) da WHITE MARTINS.
- Ácido Clorídrico 37% grau P.A. da CARLO ERBA.
- Água desionizada e destilada.

III.3. MATERIAIS

Além dos materiais usados comumente nos laboratórios analíticos, utilizaram-se também os seguintes materiais :

- Tubos de grafita com cobertura pirolítica da PERKIN-ELMER.
- Lâmpadas de catodo ôco da JARRELL-ASH.
- Micropipetas com ponteiros descartáveis, EPPENDORF de 10, 50 e 100 μ L.

III.4. PREPARO DAS SOLUÇÕES

Inicialmente os óxidos dos lantanídeos em estudo foram submetidos a um tratamento térmico em mufla, a 300°C durante uma hora, para eliminar a umidade e o gás carbônico absorvidos.

Dissolveram-se 100 miligramas de cada óxido na menor quantidade de ácido clorídrico concentrado possível. As dissoluções foram feitas por aquecimento em chapa elétrica e as soluções foram levadas à secura. O resíduo foi dissolvido e levado a um volume de 100 mililitros com uma solução de HCl 0,1N.

Para a dissolução do óxido de tório (Tb_4O_7) usou-se uma mistura de ácido clorídrico concentrado e água oxigenada 30 volumes na proporção 1:1.

Obtiveram-se assim as soluções estoque que foram armazenadas em frascos de polietileno. A partir destas soluções foram preparadas outras de menor concentração por diluições convenientes e também as soluções de gadolínio com porcentagens variáveis dos elementos em estudo.

III.5. CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO FORNO DE GRAFITA.

O forno utilizado permite programar 6 etapas de temperaturas das quais utilizaram-se 5 para as seguintes operações: secagem, pré-calcinação, calcinação, atomização e limpeza do tubo.

O fluxo de argônio utilizado em todas as etapas foi de 50 mililitros por minuto, exceto na etapa de atomização onde o fluxo foi interrompido para provocar um aumento de sensibilidade na medida⁽¹⁵⁾.

A etapa de secagem foi realizada a 120°C durante 30 segundos.

Para estabelecer as melhores condições para as etapas de calcinação e atomização, fizeram-se experimentos nos quais se fixou a temperatura de uma etapa e variou-se a temperatura da outra. Para o estudo da temperatura ótima de atomização, fixou-se a temperatura de calcinação em 1200°C durante 30 segundos e variou-se a temperatura de atomização. Uma vez estabelecida a temperatura ótima de atomiza

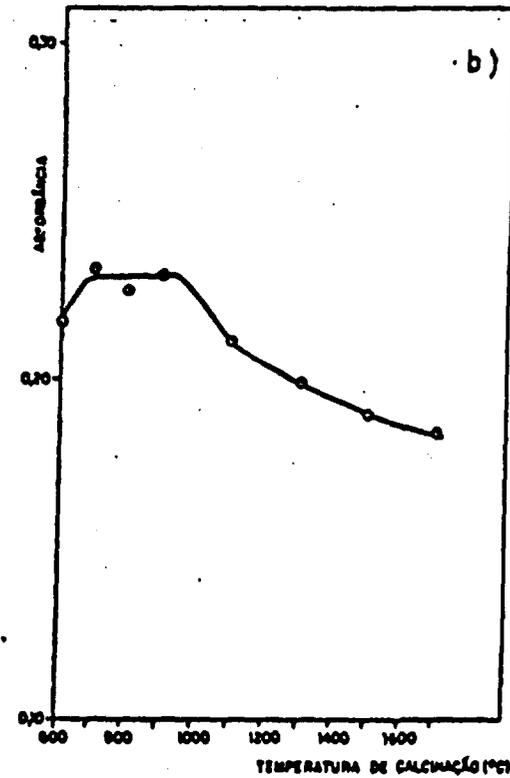
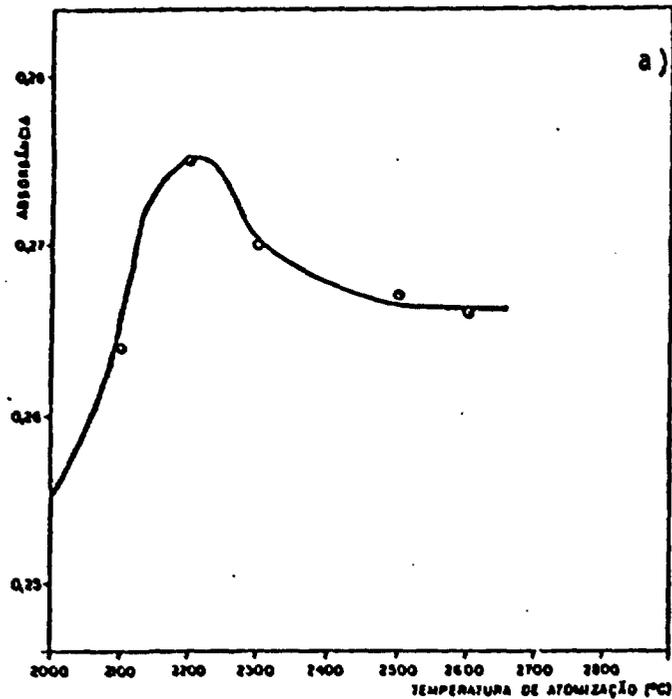
ção, fixou-se esta temperatura para determinar a temperatura ótima de calcinação. Este estudo foi feito para todos os elementos de interesse para o presente trabalho.

Para cada ponto experimental, foram realizadas 5 medidas, foi calculada a média da absorbância, \bar{A} , e seu desvio padrão ($S_{\bar{A}}$)

Observou-se que, nas condições consideradas ótimas para a operação do forno, o desvio padrão relativo ($100 S_{\bar{A}} / \bar{A}$) foi sempre inferior a 2%. As Figuras III-1 a III-5 visualizam a otimização de operação do forno para cada um dos elementos. Nas Tabelas III-1 e III-2 encontram-se as condições operacionais do forno de grafita, consideradas ótimas.

III.6. PARÂMETROS INSTRUMENTAIS PARA A DETERMINAÇÃO DE SAMÁRIO, EURÓPIO, TÉRBIO, DISPRÓSIO E ÍTRIO EM ÓXIDO DE GADOLÍNIO POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM FORNO DE GRAFITA.

Escolheram-se os comprimentos de onda de maior sensibilidade de cada elemento, uma vez comprovada a não interferência com os demais elementos. Esses valores são dados por Mossotti e Fassel⁽²⁸⁾. Para o térbio não foi possível a utilização da linha de ressonância mais intensa em 432,7 nm,



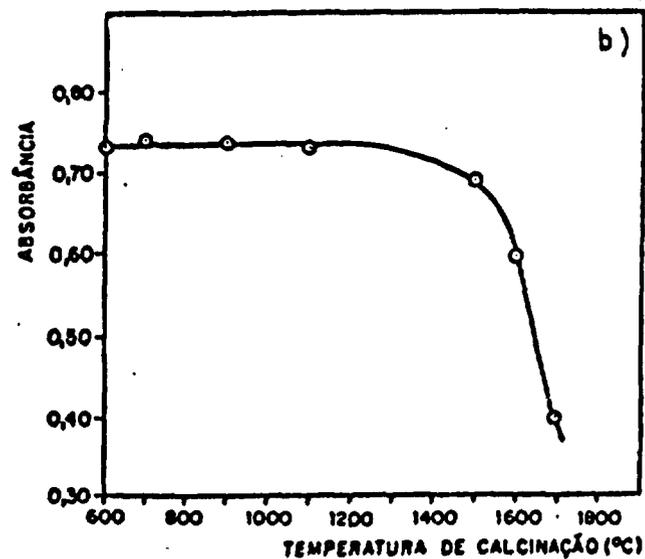
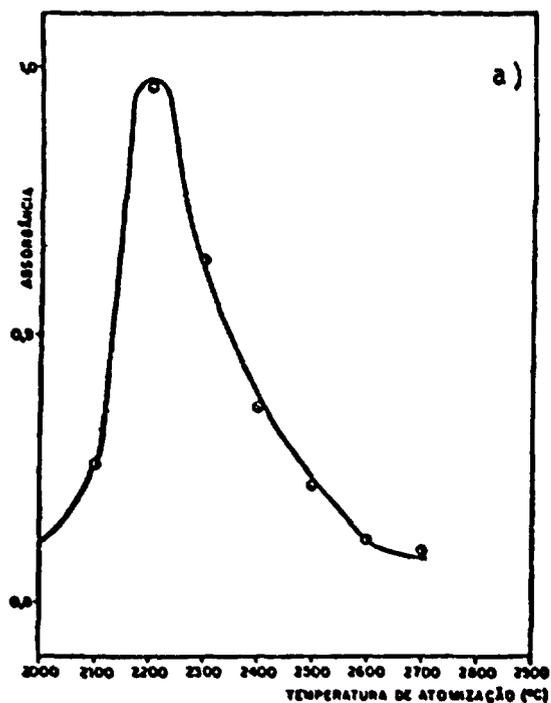
CONDIÇÕES :

Comprimento de Onda = 472,8 nm
 abertura da fenda = 0,4 nm
 corrente da lâmpada = 15 mA
 temperatura de calcinação = 1200°C

Comprimento de onda = 429,7 nm
 abertura da fenda = 0,2 nm
 corrente da lâmpada = 15 mA
 temperatura de atomização = 2200°C

FIGURA III.1. VARIAÇÃO DA ABSORBÂNCIA DO SAMÁRIO COM:

- (a) - temperatura de atomização
- (b) - temperatura de calcinação



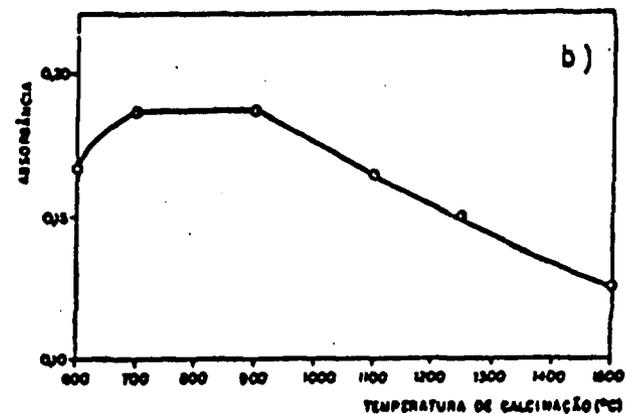
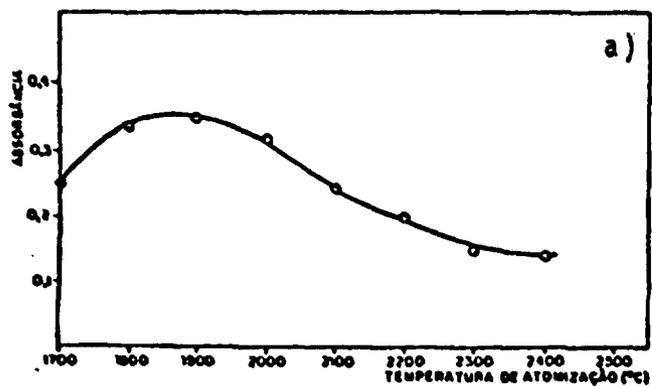
CONDIÇÕES :

comprimento de onda = 459,4 nm
 abertura da fenda = 0,4 nm
 corrente da lâmpada = 8 mA
 temperatura de calcinação = 1200°C

comprimento de onda = 459,4 nm
 abertura da fenda = 0,4 nm
 corrente da lâmpada = 8 mA
 temperatura de atomização = 2200°C

FIGURA III.2. VARIAÇÃO DA ABSORBÂNCIA DO EURÓPIO COM :

- (a) temperatura de atomização
- (b) temperatura de calcinação

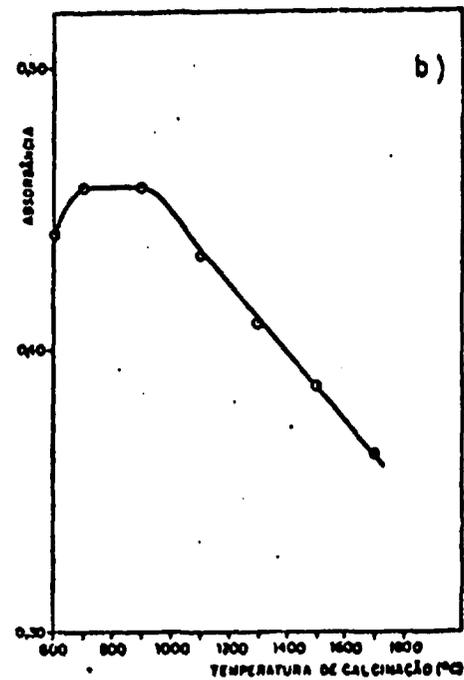
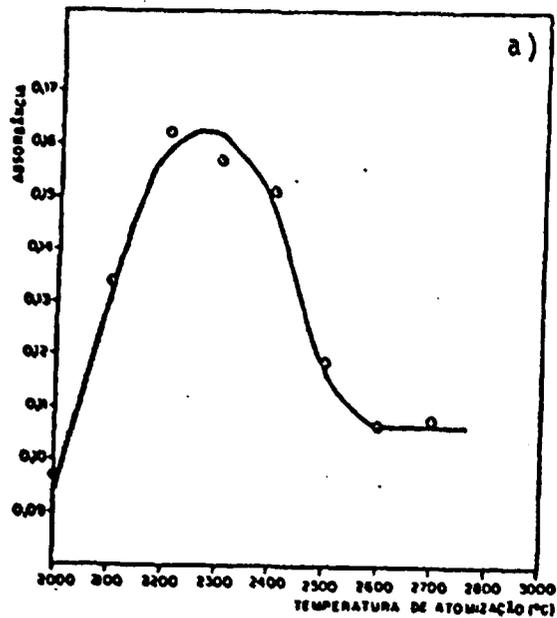


CONDIÇÕES : comprimento de onda = 432,7 nm
 abertura da fenda = 0,2 nm
 corrente da lâmpada = 8 mA
 temperatura de calcinação = 1200°C

comprimento de onda = 432,7 nm
 abertura da fenda = 0,2 nm
 corrente da lâmpada = 8 mA
 temperatura de atomização = 1900°C

FIGURA III.3. VARIÇÃO DA ABSORBÂNCIA DO TÉRBIO COM :

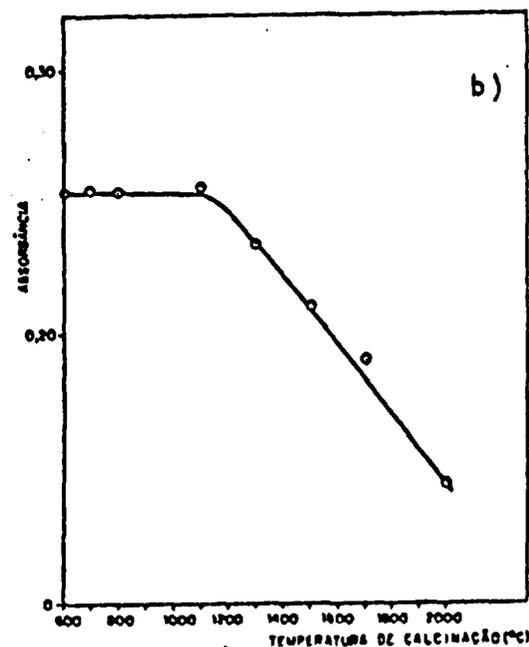
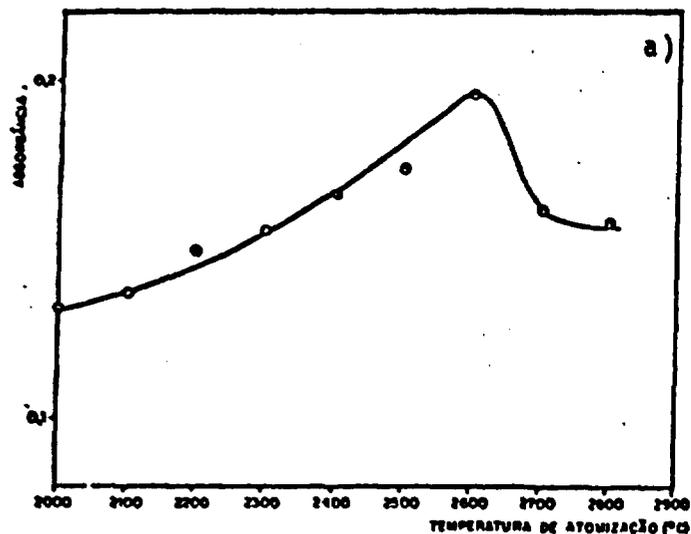
- (a) - temperatura de atomização
- (b) - temperatura de calcinação



CONDIÇÕES : Comprimento de onda = 421,2 nm
 abertura da fenda = 0,2 nm
 corrente da lâmpada = 15 mA
 temperatura de calcinação = 1200°C

Comprimento de onda = 421,2 nm
 abertura da fenda = 0,2 nm
 corrente da lâmpada = 15 mA
 temperatura de atomização = 2250°C

FIGURA III.4. VARIAÇÃO DA ABSORBÂNCIA DO DISPRÓSIO COM :
 (a) temperatura de atomização
 (b) temperatura de calcinação



CONDIÇÕES : Comprimento de onda = 410,2 nm
 abertura da fenda = 0,2 nm
 corrente da lâmpada = 10 mA
 temperatura de calcinação = 1200°C

Comprimento de onda = 410,2 nm
 abertura da fenda = 0,2 nm
 corrente da lâmpada = 10 mA
 temperatura de atomização = 2600°C

FIGURA III.5. VARIAÇÃO DA ABSORBÂNCIA DO ÍTRIO COM :
 (a) temperatura de atomização
 (b) temperatura de calcinação

TABELA III.1. CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO FORNO DE GRAFITA HGA-400.

OPERAÇÃO DO CICLO ANALÍTICO	TEMPERATURA (°C)	TEMPO DE AQUECIMENTO (s)	TEMPO DE ISOTERMA (s)
Secagem	120	10	30
Pré-calcfnação	500	10	10
Calcinação	(*)	5	30
Atomização	(*)	0	3
Limpeza	2700	3	5

(*) variável de acordo com a Tabela III.2.

TABELA III.2. TEMPERATURAS DE CALCINAÇÃO E ATOMIZAÇÃO PARA OS ELEMENTOS EM ESTUDO.

ELEMENTO	T. CALCINAÇÃO (°C)	T. ATOMIZAÇÃO (°C)
Sm	900	2200
Eu	1200	2200
Tb	900	1900
Dy	900	2250
Y	1100	2600

pois verificou-se grande interferência do espectro de gadolínio neste comprimento de onda, o que está em concordância com os dados dos autores citados⁽²⁸⁾.

Os comprimentos de onda e as aberturas das fendas utilizadas na determinação dos lantanídeos, bem como a intensidade de corrente aplicada nas lâmpadas de cátodo utilizadas (Tabela III.3.), mostraram ser os parâmetros instrumentais mais convenientes, sem que houvesse interferência espectral significativa.

III.7. ESTUDO DO COMPORTAMENTO DOS LANTANÍDEOS PUROS.

Depois de definidos os parâmetros instrumentais e as condições de operação do forno de grafita, foram construídas as curvas de absorvância em função da massa de cada elemento puro. Foram preparadas soluções com concentrações convenientes dos vários elementos e foram usadas micropipetas de 10, 50 e 100 μ L para a obtenção dos pontos experimentais. Realizaram-se 5 medidas para cada ponto. Calculou-se o fator de correlação linear, r ,⁽⁶⁾ para confirmar a linearidade dos pontos obtidos. Aplicou-se o método dos mínimos quadrados para obter as equações das retas que relacionam a absorvância com a massa e que melhor se adaptam aos resultados experimentais.

TABELA III.3. PARÂMETROS INSTRUMENTAIS UTILIZADOS NO ESPECTRO FOTÔMETRO PARA A DETERMINAÇÃO DE Sm, Eu, Tb, Dy E Y EM Gd_2O_3 .

ELEMENTO	COMPRIMENTO DE ONDA (nm)	INTENSIDADE DE CORRENTE (mA)	LARGURA DA FENDA (nm)
Sm	429,7	15	0,2
Eu	459,4	8	0,4
Tb	433,8	15	0,02
Dy	421,2	15	0,2
Y	410,2	10	0,2

Os resultados obtidos e as equações das retas são apresentadas nas Figuras III.6 a III.10.

Calcularam-se os limites de determinação a partir das equações das retas obtidas e da seguinte equação de duzida por Nalimov⁽²⁹⁾:

$$\frac{(y' - a)}{b} \pm 5 \frac{s_0}{b} \left| \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(y' - \bar{y})^2}{b^2 (\sum x^2 - n\bar{x}^2)}} \right| \quad (\text{III.1})$$

onde,

y' é a absorbância obtida para o lantanídio no limite de determinação;

\bar{x} - valor médio das massas usadas.

\bar{y} - valor médio das absorbâncias.

s_0 - desvio padrão da regressão.

n - número de pontos experimentais.

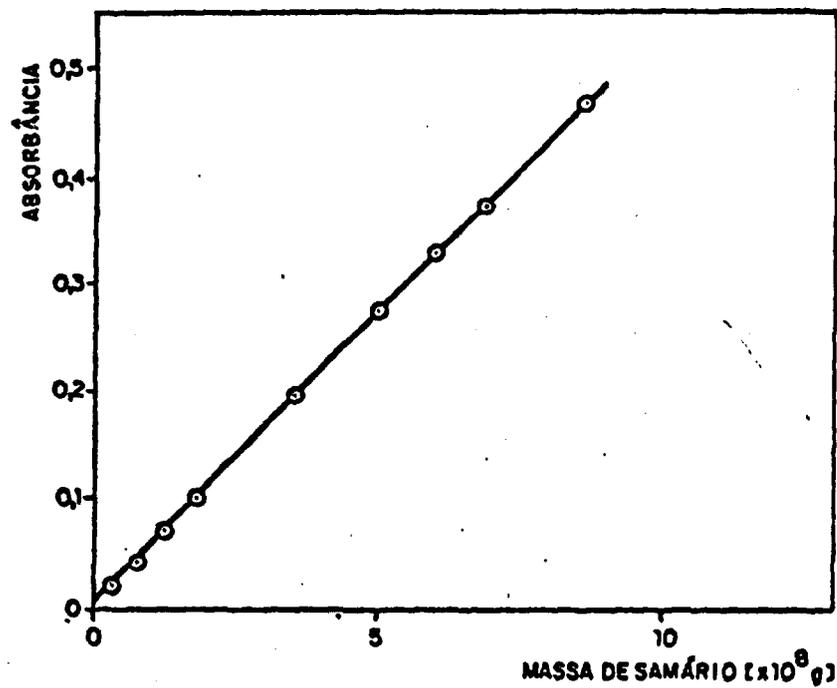
a é o coeficiente linear da reta; e
 b é o coeficiente angular da reta.

Os limites de determinação foram admitidos como sendo os valores correspondentes a 5 vezes o desvio padrão, ou seja, admitiu-se uma imprecisão de 20% para as análises efetuadas, quando se usa a curva de calibração. Os resultados são apresentados na Tabela III.4.

Os limites de detecção foram calculados por meio das equações das retas e da equação III.1., onde se substituiu o fator 5 por 2, ou seja, admitiu-se como positiva qualquer resposta superior a 2 vezes o desvio padrão. Os valores achados para os limites de detecção encontram-se na Tabela III.5.

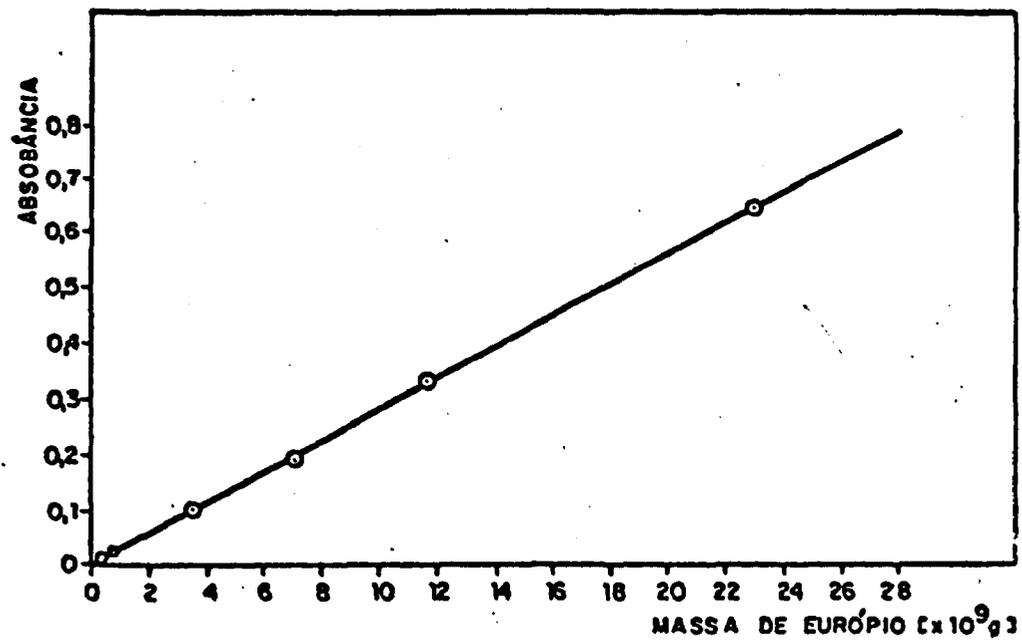
III.8. ESTUDO DO COMPORTAMENTO DOS LANTANÍDIOS NA MATRIZ DE GADOLÍNIO.

Realizaram-se os mesmos experimentos para cada elemento na presença de gadolínio. Foram preparadas diversas soluções com porcentagens variáveis do elemento em estudo em relação ao gadolínio. Procedeu-se de maneira tal que a massa de gadolínio injetada no forno fosse sempre igual a 10 μ g. Os resultados obtidos são mostrados nas Figuras III.11 a III.15.



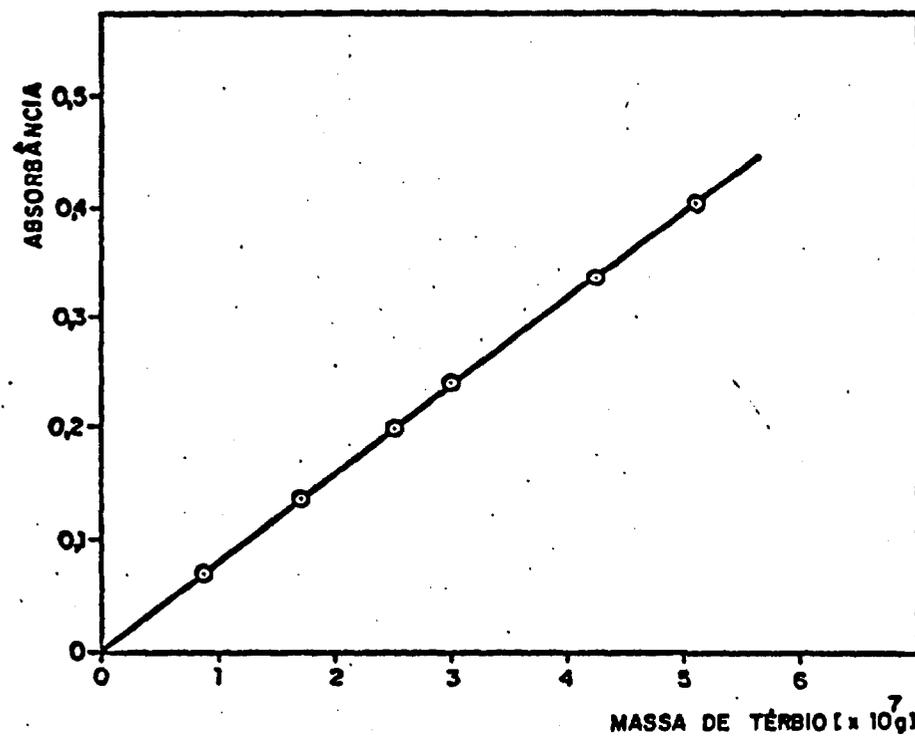
equação da reta : $y = 6,83 \times 10^{-3} + 5,43 \times 10^6 x$
coeficiente de correlação linear : $r = 0,998$

FIGURA III.6. VALORES DA ABSORBÂNCIA EM FUNÇÃO DA MASSA DE SAMÁRIO PURO



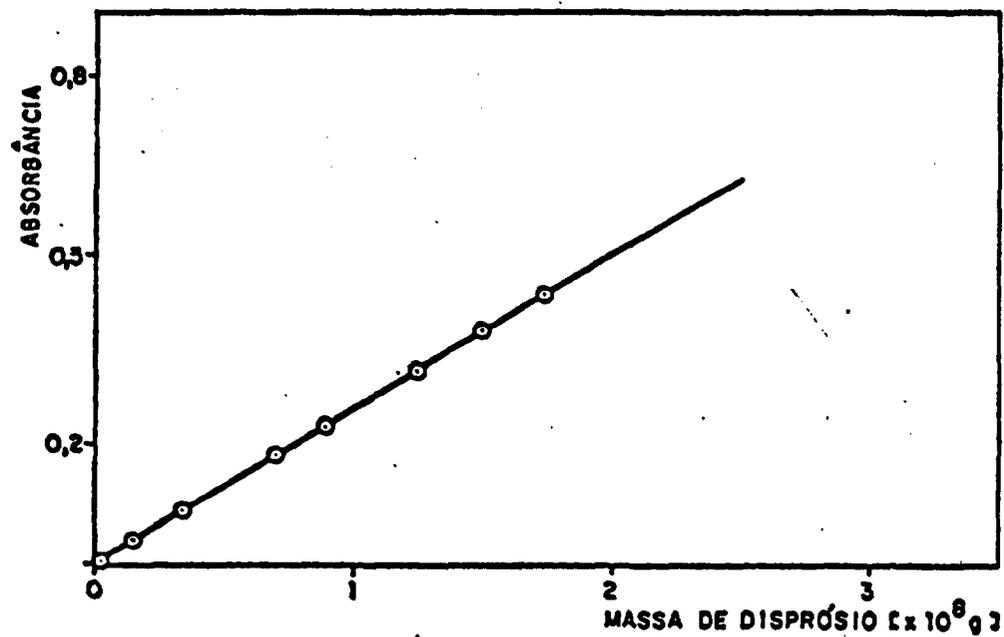
equação da reta : $y = 6,08 \times 10^{-3} + 2,79 \times 10^7 x$
coeficiente de correlação linear : $r = 0,999$

FIGURA III.7. VALORES DA ABSORBÂNCIA EM FUNÇÃO DA MASSA DE EURÓPIO PURO



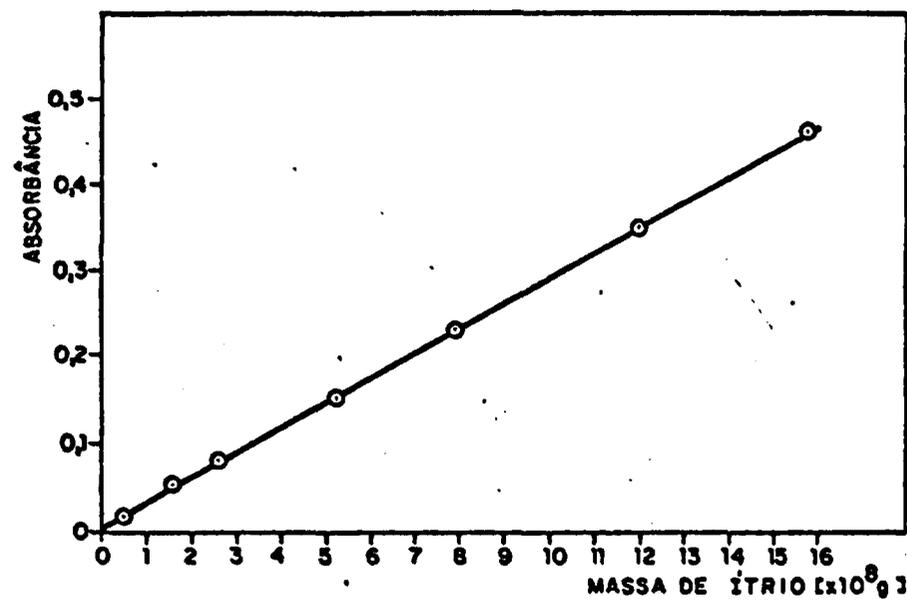
equação da reta : $y = 4,99 \times 10^{-3} + 7,81 \times 10^5 x$
coeficiente de correlação linear : $r = 0,999$

FIGURA III.8. VALORES DA ABSORBÂNCIA EM FUNÇÃO DA MASSA DE TÉRBIO PURO



equação da reta : $y = 7,68 \times 10^{-3} + 2,46 \times 10^7 x$
coeficiente de correção linear : $r = 0,999$

FIGURA III.9. VALORES DA ABSORBÂNCIA EM FUNÇÃO DA MASSA DE DISPRÓSIO PURO



equação da reta : $y = 2,10 \times 10^{-2} + 2,895 \times 10^{-6} x$

coeficiente de correlação linear : $r = 0,999$

FIGURA III.10. VALORES DA ABSORBÂNCIA EM FUNÇÃO DA MASSA DE ÍTRIO PURO

TABELA III.4. LIMITES DE DETERMINAÇÃO DOS LANTANÍDIOS ESTUDADOS.

ELEMENTO	LIMITE DE DETERMINAÇÃO (g x 10 ⁹)	ABSORBÂNCIA
Sm	9,6	0,059
Eu	1,3	0,042
Tb	1,8	0,019
Dy	2,0	0,057
Y	6,1	0,037

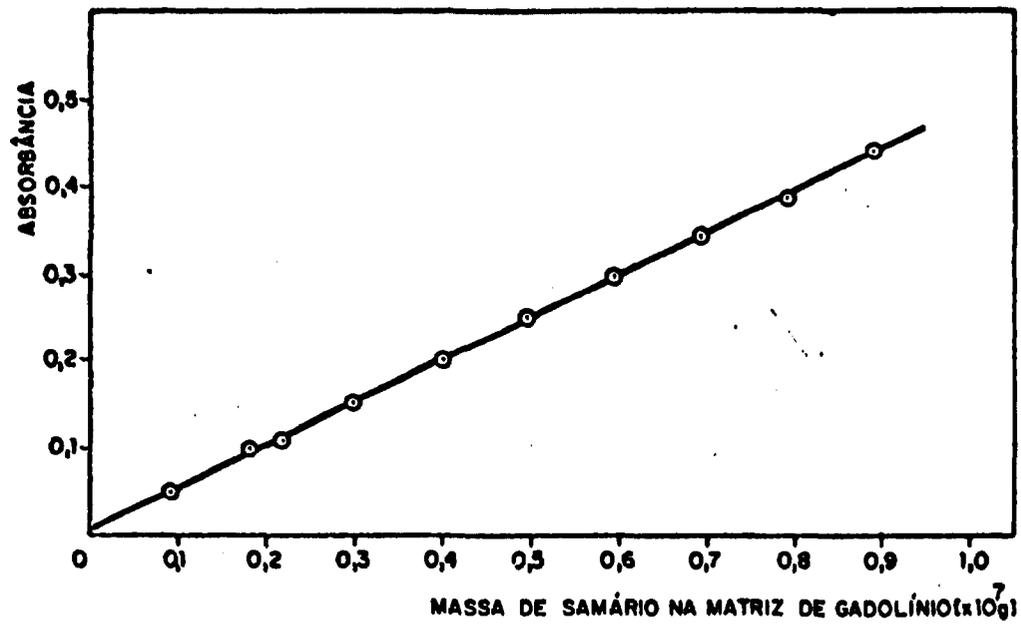
TABELA III.5. LIMITES DE DETECÇÃO DOS LANTANÍDIOS ESTUDADOS.

ELEMENTO	LIMITE DE DETECÇÃO (g x 10 ⁹)	ABSORBÂNCIA
Sm	3,9	0,028
Eu	0,51	0,020
Tb	7,5	0,011
Dy	0,37	0,017
Y	2,5	0,028

Calcularam-se também os limites de determinação e de detecção dos lantanídeos, na presença do gadolínio, por meio da equação (III-1), conforme foi feito para os lantanídeos puros. Os resultados encontram-se nas Tabelas III-6 e III-7.

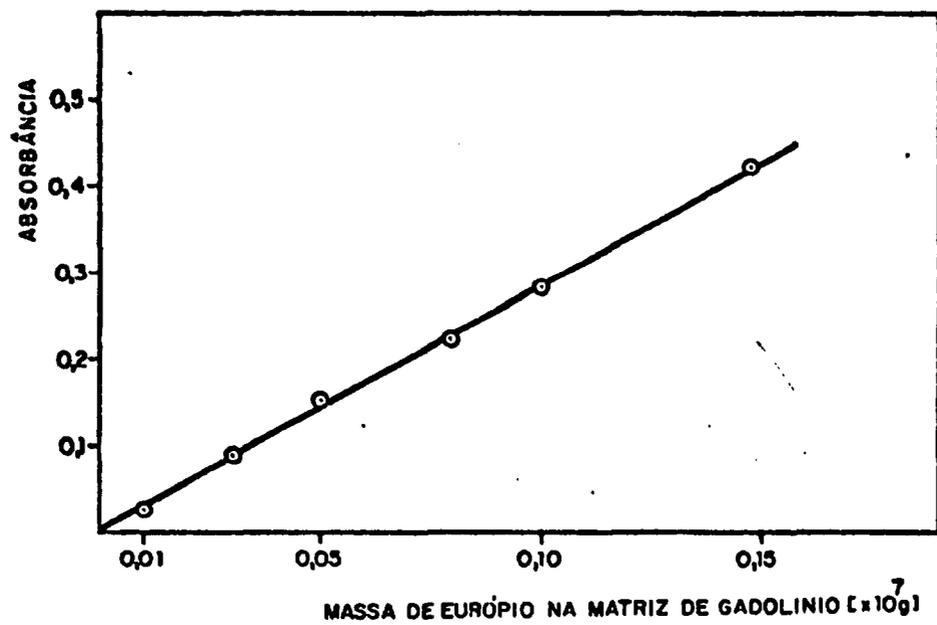
III.9. ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE CADA LANTANÍDIO EM MISTURAS COMPLEXAS DE TERRAS RARAS.

Prepararam-se soluções contendo gadolínio com 1% (m/m) dos demais lantanídeos em questão, exceto o elemento a ser analisado. O lantanídeo de interesse foi adicionado em quantidades crescentes que variaram de elemento para elemento, dependendo da intensidade da absorbância da linha de ressonância usada na análise. A massa de gadolínio injetada foi sempre igual a 10 μg . Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras III.16 a III.20 e Tabelas III.8 a III.12. Nas tabelas, apresenta-se o valor médio da absorbância (\bar{A}), obtido em cinco determinações e o respectivo desvio padrão. ($S_{\bar{A}}$)



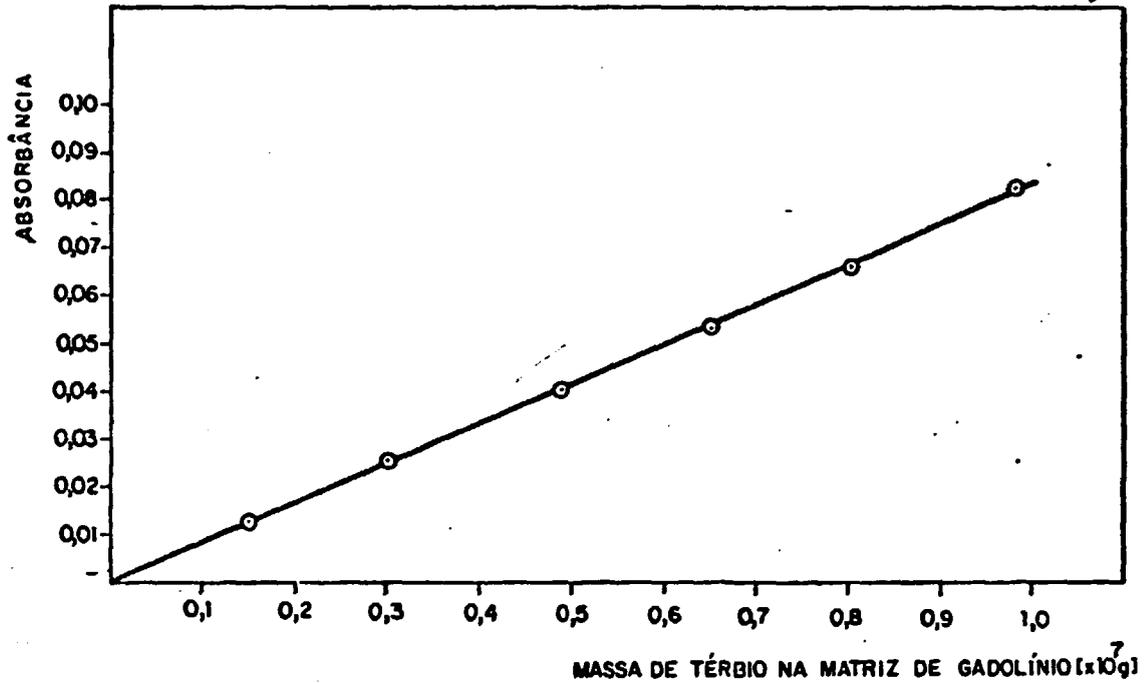
equação da reta : $y = 3,19 \times 10^{-3} + 4,9 \times 10^6 x$
 coeficiente de correlação linear : $r = 0,999$

FIGURA III.11. VALORES DA ABSORBÂNCIA EM FUNÇÃO DA MASSA DE SAMÁRIO NA MATRIZ DE GADOLÍNIO.



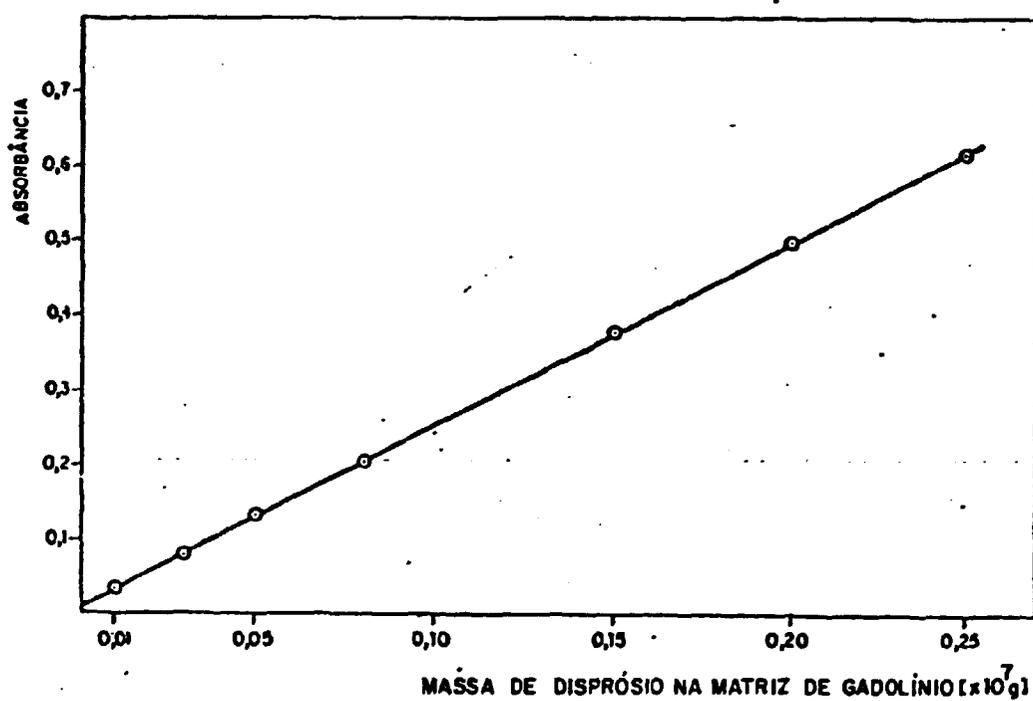
equação da reta : $y = 3,80 \times 10^{-3} + 2,81 \times 10^3 x$
 coeficiente da correlação linear : $r = 0,999$

FIGURA III.12. VALORES DA ABSORBÂNCIA EM FUNÇÃO DA MASSA DE EURÓPIO NA MATRIZ DE GADOLÍNIO.



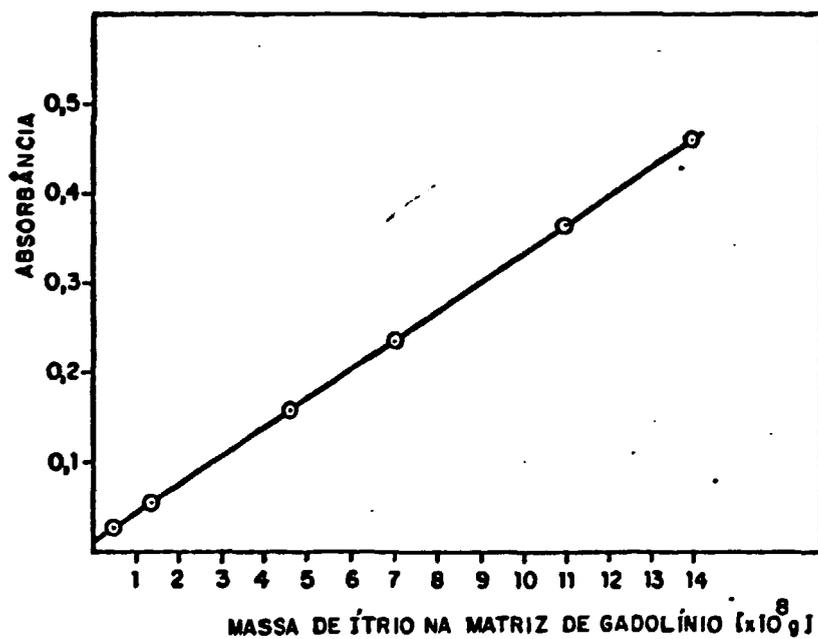
equação da reta : $y = 7,01 \times 10^{-6} + 8,3 \times 10^5 x$
coeficiente de correlação linear : $r = 0,999$

FIGURA III.13. VALORES DA ABSORBÂNCIA EM FUNÇÃO DA MASSA DE TÉRBIO NA MATRIZ DE GADOLÍNIO.



equação da reta: $y = 8,05 \times 10^{-3} + 2,45 \times 10^7 x$
coeficiente de correlação linear : $r = 0,999$

FIGURA III.14. VALORES DA ABSORBÂNCIA EM FUNÇÃO DA MASSA DE DISPRÓSIO NA MATRIZ DE GADOLÍNIO.



equação da reta : $y = 9,95 \times 10^{-3} + 0,032 \times 10^8 x$
coeficiente de correlação linear: $r = 0,999$

FIGURA III.15. VALORES DA ABSORBÂNCIA EM FUNÇÃO DA MASSA DE ÍTRIO PRESENTE NA MATRIZ DE GADOLÍNIO.

TABELA III.6. LIMITES DE DETERMINAÇÃO DOS LANTANÍDIOS ESTUDADOS, NA PRESENÇA DE GADOLÍNIO.

ELEMENTO	LIMITE DE DETERMINAÇÃO (g x 10 ⁸)	LIMITE DE DETERMINAÇÃO EM RELAÇÃO AO Gd (*) (%)
Sm	1,1	0,11
Eu	0,25	0,02
Tb	1,5	0,15
Dy	0,12	0,01
Y	0,52	0,05

(*) massa de gadolínio = 10 µg

TABELA III.7. LIMITES DE DETECÇÃO DOS LANTANÍDIOS ESTUDADOS,
NA PRESENÇA DE GADOLÍNIO.

ELEMENTO	LIMITE DE DETECÇÃO (g x 10 ⁹)	LIMITE DE DETECÇÃO EM RELAÇÃO AO Gd (*) (%)
Sm	4,6	0,05
Eu	0,85	0,008
Tb	6,1	0,06
Dy	0,48	0,005
Y	2,1	0,02

(*) massa do gadolínio = 10 µg.

TABELA III.8. VALORES DA ABSORBÂNCIA EM FUNÇÃO DA MASSA DE SAMÁRIO PRESENTE EM 10 μ g DE Gd COM 1% DE CADA UM DOS DEMAIS LANTANÍDIOS EM ESTUDO.

Sm (g x 10 ⁸)	\bar{A}	$S_{\bar{A}}$
0,43	0,025	0,001
2,15	0,110	0,003
2,58	0,130	0,002
4,30	0,220	0,005
4,73	0,245	0,004

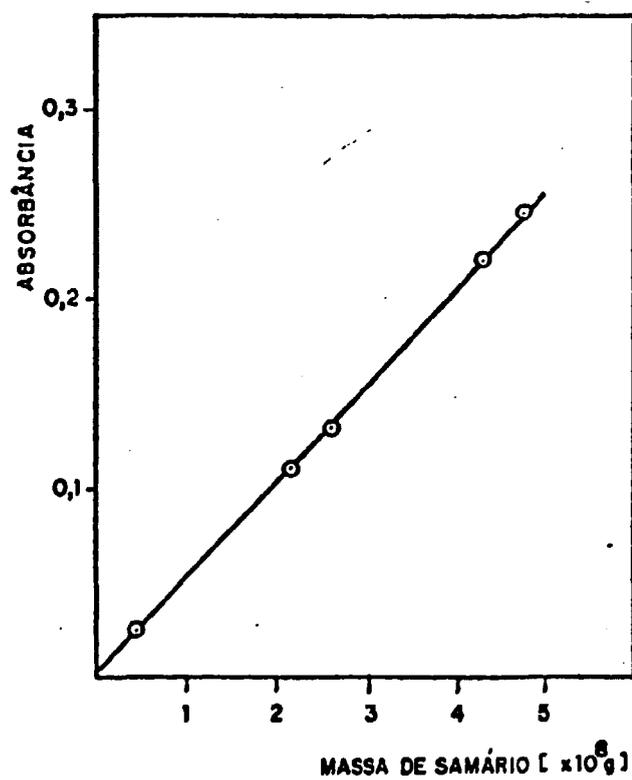


FIGURA III.16. VALORES DA ABSORBÂNCIA EM FUNÇÃO DA MASSA DE SAMÁRIO NA MATRIZ DE 10 μ g DE GADOLÍNIO COM 1% DOS DEMAIS LANTANÍDIOS EM ESTUDO.

TABELA III.9. VALORES DA ABSORBÂNCIA EM FUNÇÃO DA MASSA DE EURÓPIO PRESENTE EM $10_{\mu}g$ DE Gd COM 1% DE CADA UM DOS DEMAIS LANTANÍDIOS EM ESTUDO.

Eu (g x 10^9)	\bar{A}	$S_{\bar{A}}$
0,43	0,025	0,003
2,16	0,080	0,005
3,70	0,140	0,004
5,00	0,200	0,005
5,50	0,230	0,004
6,40	0,300	0,005
7,50	0,350	0,004
8,64	0,450	0,005

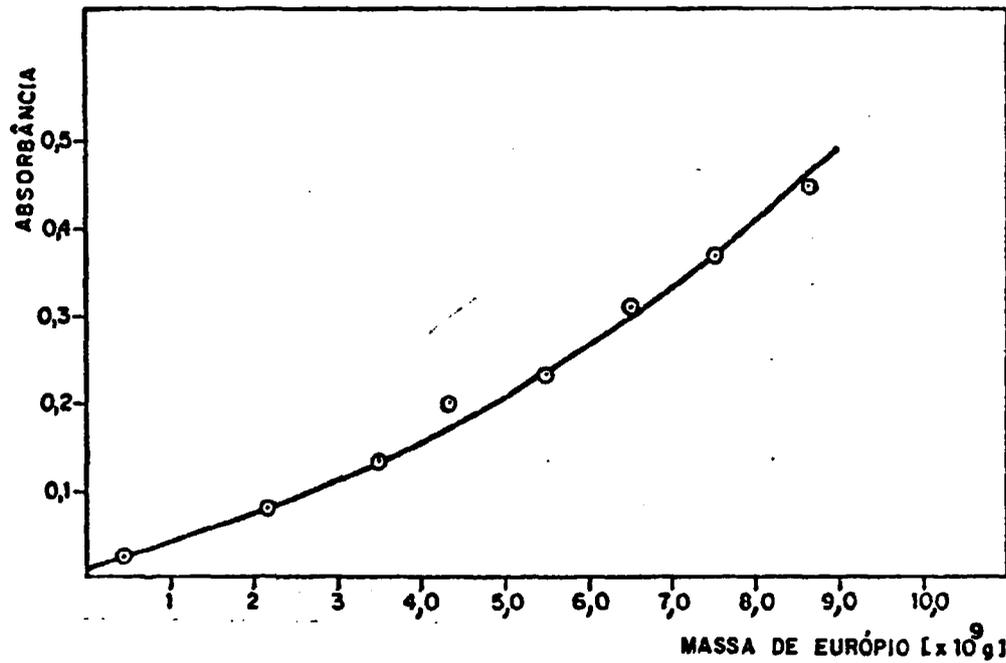


FIGURA III.17. VALORES DA ABSORBÂNCIA EM FUNÇÃO DA MASSA DE EURÓPIO NA MATRIZ DE 10 μ g DE GADOLÍNIO COM 1% DOS DEMAIS LANTANÍDIOS EM ESTUDO.

TABELA III.10. VALORES DA ABSORBÂNCIA EM FUNÇÃO DA MASSA DE TÊRBIO PRESENTE EM 10 μ g DE Gd COM 1% DE CADA UM DOS DEMAIS LANTANÍDIOS EM ES TUDO.

Tb (g x 10 ⁷)	\bar{A}	$S\bar{A}$
0,10	0,008	0,001
0,29	0,024	0,003
0,48	0,040	0,002
0,75	0,065	0,005
0,98	0,092	0,005

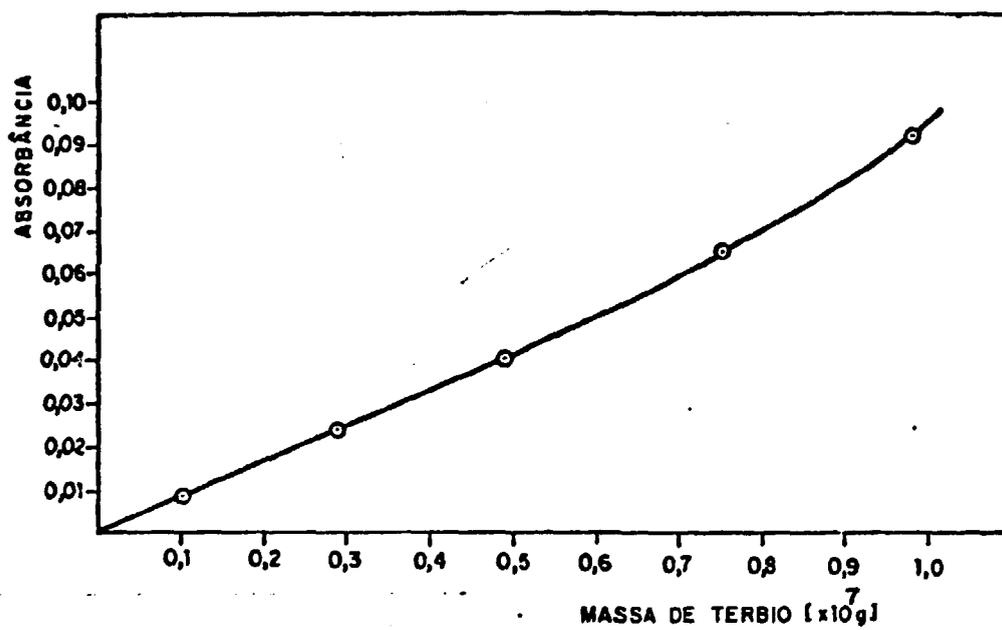


FIGURA III.18. VALORES DA ABSORBÂNCIA EM FUNÇÃO DA MASSA DE TÈRBIO NA MATRIZ DE 10 μ g DE GADOLÍNIO COM 1% DOS DEMAIS LANTANÍDIOS EM ESTUDO.

TABELA III.11. VALORES DA ABSORBÂNCIA EM FUNÇÃO DA MASSA DE DISPRÓSIO PRESENTE EM 10 μ g DE Gd COM 1% DE CADA UM DOS DEMAIS LANTANÍDIOS EM ESTUDO.

Dy (g x 10 ⁷)	\bar{A}	S \bar{A}
0,005	0,025	0,001
0,020	0,074	0,002
0,030	0,095	0,002
0,050	0,150	0,005
0,055	0,200	0,006
0,060	0,250	0,006

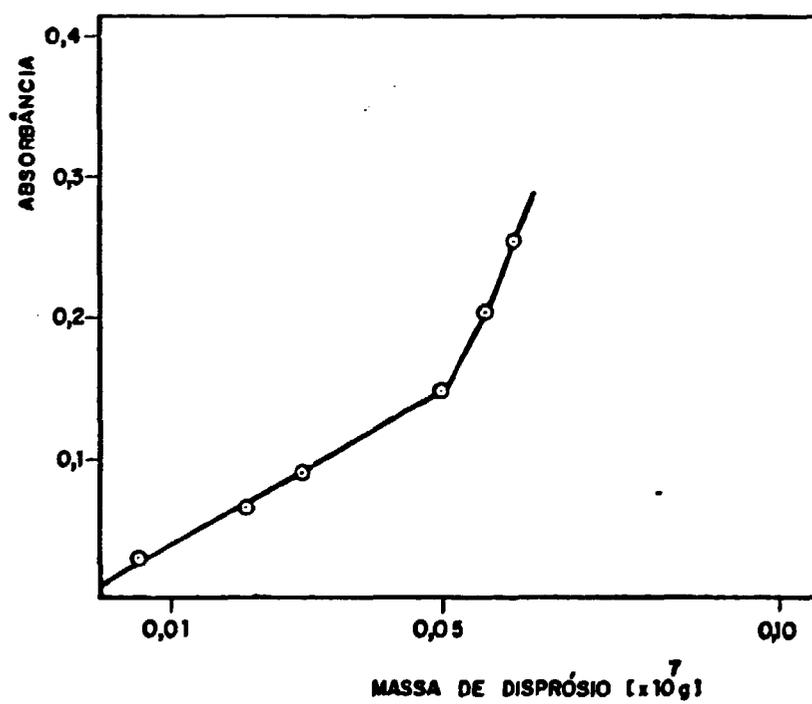


FIGURA III.19. VALORES DA ABSORBÂNCIA EM FUNÇÃO DA MASSA DE DISPRÓSIO NA MATRIZ DE $10 \mu\text{g}$ DE GADOLÍNIO COM 1% DOS DEMAIS LANTANÍDIOS EM ESTUDO.

TABELA III.12. VALORES DA ABSORBÂNCIA EM FUNÇÃO DA MASSA DE ÍTRIO PRESENTE EM $10_{\mu}g$ DE Gd COM 1% EM CADA UM DOS DEMAIS LANTANÍDIOS EM ESTUDO.

Y (g x 10^8)	\bar{A}	$S_{\bar{A}}$
0,50	0,026	0,002
1,00	0,040	0,003
2,00	0,092	0,004
3,00	0,126	0,004
4,00	0,200	0,003
5,00	0,325	0,005

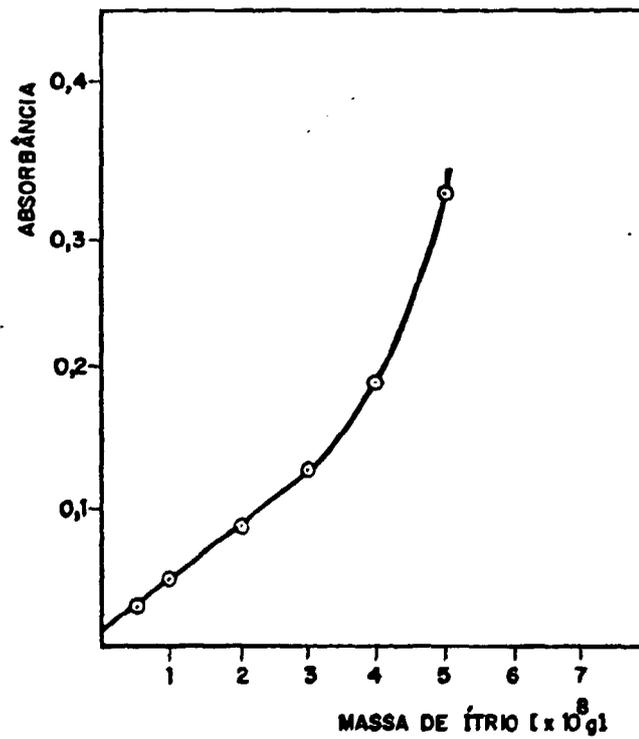


FIGURA III.20. VALORES DA ABSORBÂNCIA EM FUNÇÃO DA MASSA DE ÍTRIO NA MATRIZ DE 10 μ g DE GADOLÍNIO COM 1% DOS DEMAIS LANTANÍDIOES EM ESTUDO.

Observando as Figuras III.16 a III.20, nota-se que, com exceção do samário, os demais lantanídeos apresentam um desvio na linearidade da absorbância em função da massa do elemento analisado. Este comportamento não permite usar as curvas de calibração para as análises, porque não se conhece, a priori, a composição das amostras. Nota-se, porém, que existe uma faixa de linearidade coincidente com aquela obtida com os lantanídeos puros o que sugere a possibilidade da utilização da técnica da adição de padrão para as análises. Os limites de linearidade são apresentados na Tabela III.13 e pode-se afirmar que são válidas para as condições descritas, ou seja, para um máximo de 1% de cada elemento (m/m) em relação ao gadolínio.

III.10. COMPROVAÇÃO DA VALIDADE DO MÉTODO DA ADIÇÃO DE PADRÃO.

A validade do método foi verificada por meio de uma solução de gadolínio à qual se adicionou uma pequena massa do elemento a ser analisado e 1% de cada um dos quatro outros lantanídeos, em relação à massa de gadolínio existente na solução. A massa m adicionada era tal que a absorbância esperada devia ser bem menor do que o máximo indicado na Tabela III-13 para permitir a adição de quantidades crescentes do elemento que se queria analisar.

TABELA III.13. LIMITES MÁXIMOS OBSERVADOS PARA A LINEARIDADE ENTRE A MASSA E ABSORBÂNCIA, QUANDO O GADOLÍNIO CONTÉM 1% DOS OUTROS 4 LANTANÍDIOS.

ELEMENTO	MASSA (g x 10 ⁸)	TEOR NO GADOLÍNIO (%)	ABSORBÂNCIA
Sm	5,0	0,5	0,250
Eu	0,35	0,035	0,135
Tb	5,0	0,05	0,040
Dy	0,50	0,005	0,135
Y	3,0	0,3.	0,135

O procedimento adotado neste tipo de análises foi injetar 100 μL da solução preparada (10 μg de Gd) e fazer a leitura da absorvância. Depois da limpeza do tubo, injetaram-se novamente 100 μL da mesma solução, fez-se a operação de secagem e injetou-se uma solução contendo uma quantidade conhecida do elemento a ser analisado. Em seguida, realizou-se o ciclo completo e fez-se novamente a leitura da absorvância. Esta técnica de adição foi repetida para ter pelo menos 4 pontos experimentais além daquele obtido com a amostra sem adição.

Os resultados encontram-se nas Tabelas III-14 a III-18. Calculou-se a equação da reta que melhor se adapta aos pontos experimentais apresentados em cada uma dessas Tabelas. As Figuras III.21 até III.25 mostram as retas obtidas em cada caso. No caso do samário (Tabela III-14), achou-se a equação $y = 0,099 + 5,46 \times 10^6 x$ onde y é a absorvância e x é a massa de samário adicionado. O valor de x dado por :

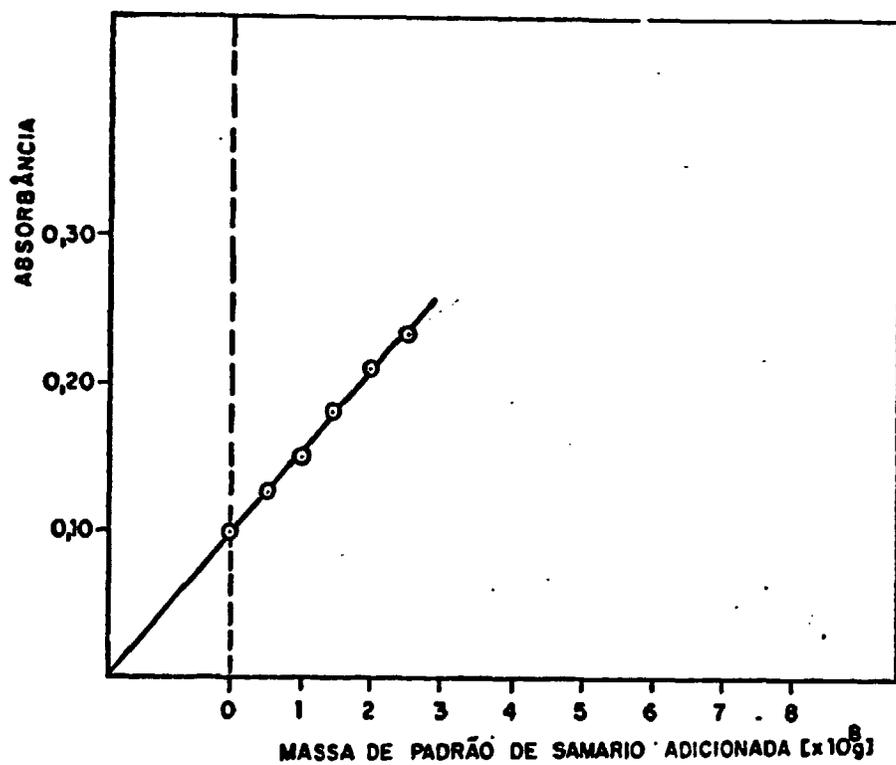
$$x = \frac{y - a}{b}$$

é a massa m procurada quando $y = 0$, desprezando-se o sinal negativo por não ter significado físico. O valor da massa procurada e seu respectivo erro é dada pela expressão :

$$m \pm S_m = \frac{a \pm S_a}{b \pm S_b}$$

TABELA III.14. PONTOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NA DETERMINAÇÃO DO SAMÁRIO PELA TÉCNICA DA ADIÇÃO DE PADRÃO.

S_m ADICIONADO (g x 10 ⁸)	\bar{A}	$S_{\bar{A}}$
-	0,101	0,003
0,5	0,125	0,003
1,0	0,150	0,004
1,5	0,181	0,004
2,0	0,210	0,005
2,5	0,235	0,005



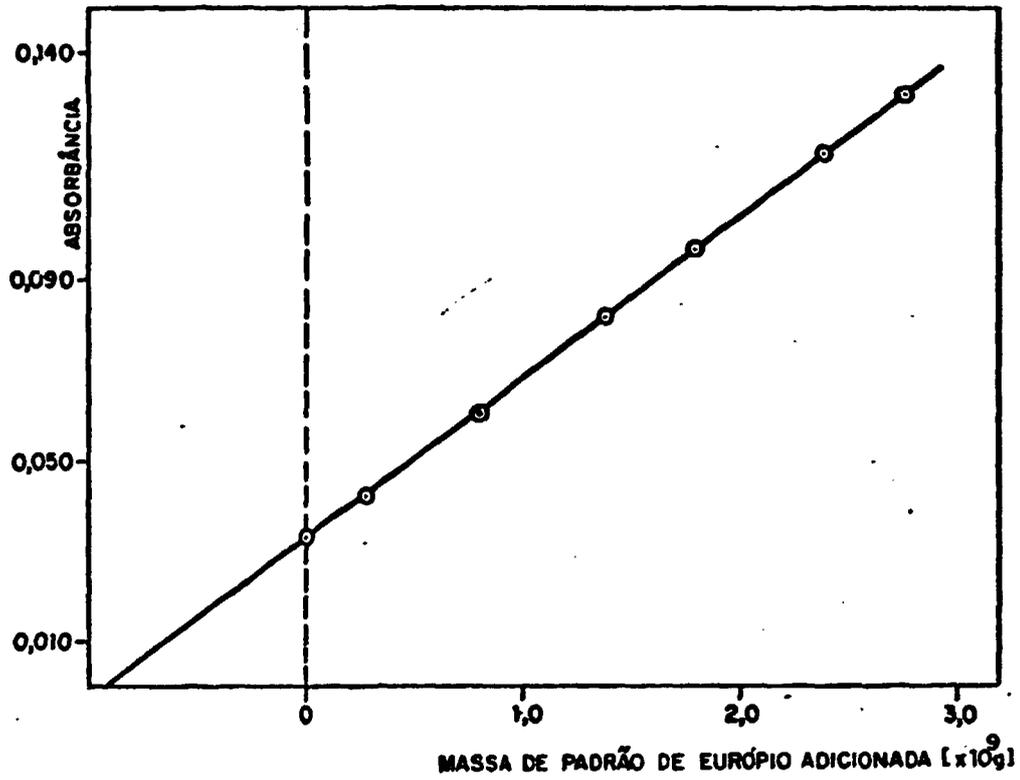
equação da reta: $y = 0,099 + 5,46 \times 10^6 x$

coeficiente da correlação linear : $r = 0,999$

FIGURA III.21. DETERMINAÇÃO DE SAMÁRIO PELA TÉCNICA DA ADIÇÃO DE PADRÃO.

TABELA III.15. PONTOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NA DETERMINAÇÃO DO EURÓPIO PELA TÉCNICA DA ADIÇÃO DE PADRÃO.

Eu ADICIONADO (g x 10 ⁹)	\bar{A}	$S_{\bar{A}}$
-	0,040	0,002
0,28	0,042	0,002
0,80	0,061	0,005
1,38	0,082	0,005
1,80	0,091	0,004
2,40	0,113	0,004
2,76	0,130	0,005



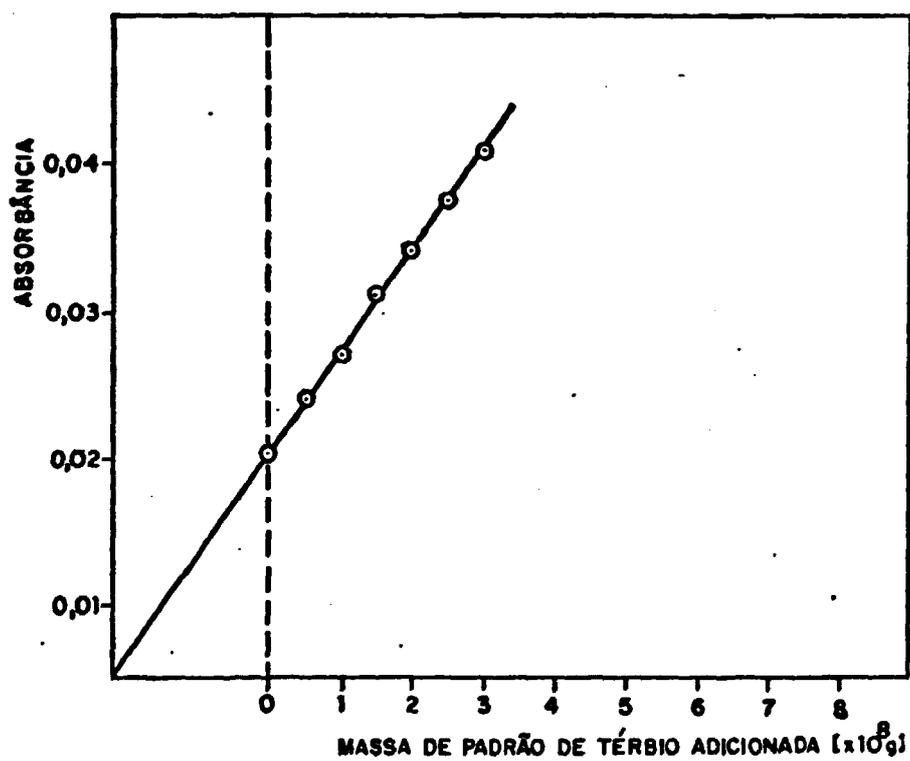
equação da reta : $y = 0,036 + 3,28 \times 10^7 x$

coeficiente de correlação linear : $r = 0,996$

FIGURA III.22. DETERMINAÇÃO DE EURÓPIO PELA TÉCNICA DA ADIÇÃO DE PADRÃO.

TABELA III.16. PONTOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NA DETERMINAÇÃO DO TÈRBIO PELA TÈCNICA DA ADIÇÃO DE PADRÃO.

Tb ADICIONADO (g x 10 ⁸)	\bar{A}	$S_{\bar{A}}$
-	0,021	0,001
0,5	0,024	0,001
1,0	0,027	0,001
1,5	0,031	0,002
2,0	0,034	0,002
2,5	0,037	0,003
3,0	0,041	0,001



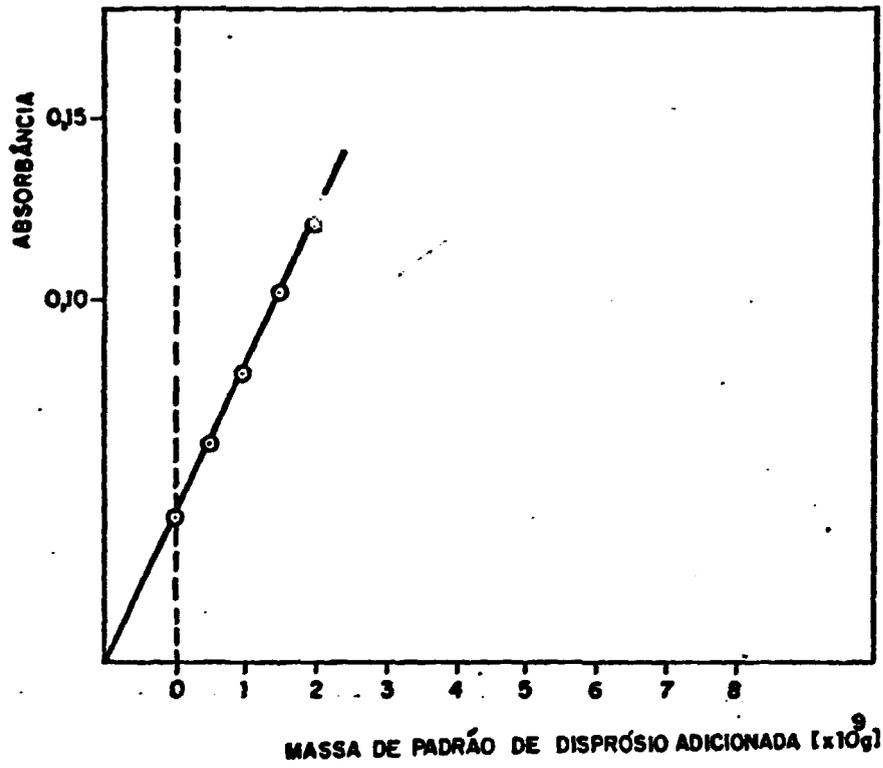
equação da reta : $y = 0,021 + 6,64 \times 10^5 x$

coeficiente de correlação linear : $r = 0,999$

FIGURA III.23. DETERMINAÇÃO DE TÉRBIO PELA TÉCNICA DA ADIÇÃO DE PADRÃO.

TABELA III.17. PONTOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NA DETERMINAÇÃO DE DISPRÓSIO PELA TÉCNICA DA ADIÇÃO DE PADRÃO.

Dy ADICIONADO (g x 10 ⁹)	\bar{A}	$S_{\bar{A}}$
-	0,041	0,002
0,5	0,060	0,002
1,0	0,080	0,003
1,5	0,102	0,003
2,0	0,120	0,003



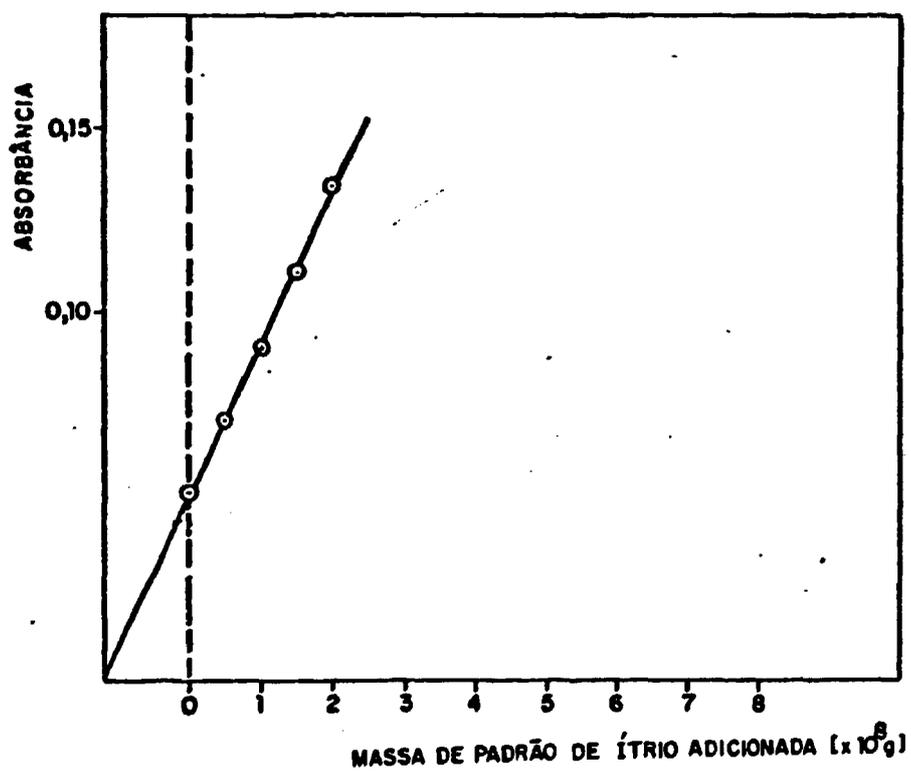
equação da reta : $y = 0,041 + 4,00 \times 10^7 x$

coeficiente de correlação linear : $r = 0,999$

**FIGURA III.24. DETERMINAÇÃO DE DISPRÓSIO PELA
TÉCNICA DE ADIÇÃO DE PADRÃO.**

TABELA III.18. PONTOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NA DETERMINAÇÃO DE ÍTRIO PELA TÉCNICA DA ADIÇÃO DE PADRÃO.

Y ADICIONADO (g x 10 ⁸)	\bar{A}	$S_{\bar{A}}$
-	0,052	0,003
0,5	0,070	0,004
1,0	0,091	0,004
1,5	0,110	0,003
2,0	0,134	0,005



equação da reta: $y = 0,051 + 4,08 \times 10^6 x$

Coefficiente de correlação linear: $r = 0,998$

FIGURA III.25. DETERMINAÇÃO DE ÍTRIO PELA TÉCNICA DA ADIÇÃO DE PADRÃO.

Os erros S_a e S_b foram calculados por meio das equações indicadas por Nalimov⁽²⁹⁾. Os valores das massas adicionadas e os resultados obtidos encontram-se na Tabela III.19.

Verificou-se também a possibilidade de serem usados os intervalos lineares das curvas de calibração (Figuras III.16 a III.20) para análises rotineiras.

Com esta finalidade, verificou-se nessas curvas qual a massa que corresponde à absorvância observada para as amostras sem adição de padrão. Os resultados obtidos também se encontram na Tabela III.19.

TABELA III.19. ANÁLISES DE MISTURAS SINTÉTICAS.

ELEMENTO	COLOCADO (g x 10 ⁸)	A C H A D O	
		POR ADIÇÃO DE PADRÃO (g x 10 ⁸)	PELA CURVA DE CA LIBRAÇÃO (g x 10 ⁸)
Sm	2,0	1,8 ± 0,1	2,0
Eu	0,10	0,109 ± 0,008	0,095
Tb	2,5	3,1 ± 0,4	2,5
Dy	0,10	0,101 ± 0,003	0,09
Y	1,0	1,24 ± 0,04	1,1

IV. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

De acordo com a recomendação de Grobanski⁽¹⁶⁾, utilizaram-se, nas análises, soluções de cloretos de terras raras, preparadas por dissolução dos óxidos em ácido clorídrico para evitar efeitos de memória que podem ser causados pelo uso de ácidos oxidantes fortes.

Deu-se preferência à utilização de tubos de grafita com cobertura pirolítica, pois estes, além de favorecerem a sensibilidade das análises, são mais duráveis quando submetidos a altas temperaturas, fornecem resultados mais precisos e causam menor efeito de memória^(16, 34).

As alturas dos picos foram utilizadas como parâmetros de leitura em todos os experimentos, pois o trabalho foi desenvolvido com atomizações a altas temperaturas, sob condições isotérmicas. Nesses casos, conforme foi descrito no Capítulo II, as alturas dos picos são mais aconselháveis do que a integração do sinal.

Algumas vezes, quando a etapa de limpeza do forno não foi suficiente para trazer o sinal de absorbância residual a zero, aplicou-se um novo ciclo de queima ou acionou-se a chave manual de temperatura para que a etapa de limpeza se realizasse novamente. Essa medida faz com que o forno se desgaste menos do que quando são usados programas de limpeza em temperaturas maiores e por tempos mais prolongados.

O ítrio apresentou um grande efeito de memória, mostrando ser um elemento de difícil determinação por espectrofotometria de absorção atômica em forno de grafita. Cada queima de material que contém ítrio exige várias repetições do ciclo para limpeza do forno de grafita, mesmo quando as massas de ítrio são pequenas, tornando o método anti-econômico pelo desgaste causado ao forno e pela demora das análises.

Este comportamento deve-se, provavelmente, à formação de carbeto refratários, conforme foi discutido no Capítulo II.

O fluxo de argônio foi interrompido na etapa de atomização para aumentar a sensibilidade da medida; conforme foi descrito no Capítulo II, a interrupção do fluxo de argônio nessa etapa provoca uma diminuição da constante K_2 . Nas demais etapas o fluxo foi mantido em 50 mL/min.

Adotou-se como norma, neste trabalho, o uso de massa de 10 microgramas de amostra de gadolínio para as análises; com isso, evitou-se o grande número de queimas que seriam necessárias para o ciclo de limpeza do forno. Esta medida foi tomada para aumentar o tempo de vida do forno bem como a durabilidade dos tubos de grafita que se desgastam e começam a provocar uma falta de reprodutibilidade nos resultados depois de 50 a 60 queimas, nas condições descritas.

É muito importante observar também que as temperaturas de calcinação e atomização variam de um elemento

para outro, de acordo com a Tabela III.2. Para temperaturas de atomização maiores que as tabeladas, observa-se um decréscimo da absorvância, provocada pela volatilização e ionização dos átomos. Esta característica foi observada também por Montaser e Mehrabzadeh⁽²⁷⁾ ao analisar os lantanídeos por espectrofotometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica. Além de ser importante do ponto de vista de se obter uma absorvância máxima, o fato de as temperaturas de calcinação e atomização serem diferentes para os vários elementos possibilita diminuir a interferência que pode ocorrer entre as linhas de ressonância.

Dos cinco elementos estudados, o único que apresentou problemas de interferência na linha de ressonância máxima foi o térbio. A linha escolhida para as análises do térbio, em 433,8 nm, também pode sofrer interferência do samário que apresenta uma linha em 434,0 nm; essa interferência torna necessário o uso de uma fenda estreita, prejudicando a sensibilidade analítica.

As Figuras III.6 a III.10 mostram que há uma boa linearidade entre a absorvância e a massa do lantanídeo, no caso dos elementos puros. A linearidade também é observada em misturas binárias com gadolínio (Figuras III.11 a III.15).

Estabeleceram-se os limites de determinação dos elementos puros e na presença de gadolínio, estipu

lando-se como sendo admissível um erro de 20%, devido à imprecisão, nas análises efetuadas. Esses limites podem ser diminuídos se forem admitidas faixas de erros maiores.

Estabeleceram-se também os limites de detecção dos 5 elementos estudados, considerando positivo qualquer sinal que seja maior do que duas vezes o desvio padrão. Pelos resultados apresentados nas Tabelas III.5 (elementos puros) e Tabela III.7. (elementos misturados com gadolínio), pode-se afirmar que a técnica da espectrofotometria de absorção atômica é indicada principalmente para as determinações de európio e disprósio, pois são os elementos que mostraram ser mais sensíveis.

Deve-se observar que os limites de determinação e de detecção estabelecidos são válidos quando, nas análises, são usadas as curvas de calibração.

Embora tenha sido observada linearidade entre a massa e a absorbância para os elementos puros e mesmo em gadolínio, essa linearidade não se observa em matrizes complexas, de acordo com as Figuras III.16 a III.20. Este comportamento sugere que o gadolínio não interfere na análise, mas a mistura de lantanídeos causa um aumento da absorbância. A impossibilidade da utilização das curvas de calibração para as análises já havia sido observada por Ishizuka e Sunahara⁽¹⁷⁾.

Por meio da técnica da adição de padrão, tomando como base as absorbâncias máximas apresentadas na Tabela III.13, foi possível realizar as análises. No caso de uma

amostra de gadolínio cuja composição seja desconhecida, deve-se observar a linearidade dos resultados com a adição de padrão.

É importante ressaltar que os limites de de terminação em relação ao gadolínio, apresentados na Tab la III.6, podem ser diminuídos se necessário, aumentando a ma sa da amostra. Deve-se observar, porém, que haverá uma d iminui ção do tempo de vida do tubo de grafita, principalmente no caso de alguns elementos para os quais a limpeza do forno é mais d if ícil.

Finalizando, pode-se afirmar que a técnica da adição de padrão mostrou ser satisfatória para a d etermi na ção de samário, európio, tório, disprósio e ítrio no óxido de gadolínio que está sendo purificado na usina piloto do De parta mento de Engenharia Química do IPEN-CNEN/SP.

No caso de análises de gadolínio de pureza nuclear, 99,99% de acordo com a American Society for Testing and Materials (ASTM)^(2), torna-se necessário aumentar a massa da amostra injetada no forno e, neste caso, é preciso lembrar o compromisso existente entre a massa usada na análise e o tempo de vida do forno.

Além disso, seria preciso verificar o com portamento dos lantanídeos estudados, quando a sua proporção em relação à matriz de gadolínio é bem menor.

APÊNDICE I

Equações matemáticas utilizadas neste traba

lho.

1. Coeficiente linear da reta

$$a = \frac{\sum x^2 \sum y - \sum x \sum xy}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

2. Coeficiente angular da reta

$$b = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

3. Desvio padrão

$$S = \sqrt{\frac{\sum (\bar{x} - x_i)^2}{n - 1}}$$

4. Desvio padrão de a

$$S_a^2 = \frac{S_o^2 \sum x^2}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

5. Desvio padrão de b

$$S_b^2 = \frac{n S_o^2}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

6. Desvio padrão da regressão

$$S_o^2 = \frac{\Sigma y^2 - \bar{y} \Sigma y - b (\Sigma xy - \bar{x} \Sigma y)}{n - 2}$$

7. Coeficiente de correlação linear

$$r = \frac{n \Sigma xy - \Sigma x \cdot \Sigma y}{\sqrt{[n \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2] [n \Sigma y^2 - (\Sigma y)^2]}}$$

8. Limite de Determinação

$$\frac{y' - a}{b} = s \cdot \frac{S_o}{b} \left| \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(y' - \bar{y})^2}{b^2 (\Sigma x^2 - n \bar{x}^2)}} \right|$$

9. Cálculo do erro nas adições de padrão

$$m \pm Sm = \frac{a \pm sa}{b \pm sb}$$

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRÃO, A. Pesquisa e aplicação de terras raras no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). In: VICENTINI, G. & ZINNER, L.B. Coord. Química de terras raras; anais do VI simpósio anual da ACIESP. São Paulo ACIESP, 1982, p.99. (Publ. ACIESP-36-1).
2. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Analysis of sintered gadolinium oxide-uranium dioxide pellets 1983. (ASTM-C 968). In: 1983 ANNUAL book of ASTM standards. v12 Nuclear, solar and geothermal energy. p.644.
3. ANDERSON, W.K. Nuclear applications of yttrium and the lanthanons. In: SPEDDING, F.H. & DAANE, A.H. The rare earths. New York, Wiley, 1961. p.522-69.
4. ANDERSON, W.K. & THEILACKER, J.S. Neutron absorber materials for reactor control. Washington, D.C. USAEC, 1962. p.15-538.
5. ATALLA, L.T. Aplicação conjunta de análise por ativação e diluição isotópica e determinação de elementos de terras raras em óxido de ítrio. São Paulo, 1977. (Tese de Doutorado, Instituto de Energia Atômica, 1977). (IEA-DT-012).

6. ATALLA, L.T. Interpretação quantitativa de resultados experimentais. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, maio 1978. (IEA-Inf-60).
7. BANKS, C.V. & KLINGMAN, D.W. Spectrophotometric determination of rare earth mixtures. Anal. chim. Acta., 15:356-63, 1956.
8. BERTIN, E.P. Principles and practice of x-ray spectrometric analysis. New York Plenum, 1970.
9. BRATZEL, M.P.; DAGNALL, R.M.; WINEFORDNER, J.D. A new, simple atom reservoir for atomic fluorescence spectroscopy. Anal. Chim. Acta. 48:197-203, 1969.
10. CAZZOTTI, R.F. & ABRAO, A. Spectrofluorimetric determination of rare earths in uranium after separation and concentration of total lanthanides on alumina column. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1973. (IEA-Pub-295).
11. CHRISTIAN, G.D. & FELDMAN, F.J. Atomic absorption spectroscopy. Applications in agriculture, biology and medicine. New York, Wiley, 1970. p.3-32.

12. FALK, H.; HOFFMANN, E.; LÜDKE CH. A comparison of furnace atomic nonthermal excitation spectrometry (FANES) with other atomic spectroscopy techniques. Spectrochim. Acta B. 39(2/3):283-94, 1984.
13. FASSEL, V.A. Analytical spectroscopy of the rare-earth elements. In: SPEDDING, F.H. & DANE, A.H. The rare earths. New York, Wiley, 1961. p.594-613.
14. FULLER, C.W. A kinetic theory of atomization for non-flame atomic absorption spectrometry with a graphite furnace. The kinetics and mechanism of atomization for copper. Analyst. 99:739-44, 1974.
15. FULLER, C.W. Electrothermal atomization for atomic absorption spectrometry. London, The Chemical Society, 1977. p.1-64.
16. GROBENSKI, Z. Application of furnace AAS for the determination of the lanthanoids and the study of related phenomena. Fresenius Z. Anal. Chem., 289:337-45, 1978.
17. ISHIZUKA, T. & SUNAHARA, H. Determination of terbium and dysprosium by atomic absorption spectrometry. Anal. Chim. Acta., 66:347-8, 1973.

18. JOHSON, D.J.; SHARP, B.L.; WEST, T.S.; DAGNALL, R.M. Some observations on the vaporization and atomization of samples with carbon filament atomizer. Anal. Chem., 47:1234-40, 1975.
19. KALCUE, N. The determination of lanthanum and lanthanide elements by means of x-ray fluorescence analysis. Vienna, IAEA, 1982. (INIS-mf-8855).
20. KUADA, T.A. Determinação dos elementos das terras raras por espectrometria de fluorescência de raios-X. São Paulo, 1984. (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares). p.6-8.
21. L'VOV, B.V. Atomic absorption spectrochemical analysis. London, Adam Hilger, 1970.
22. L'VOV, B.V. Electrothermal atomization the way toward absolute methods of atomic absorption analysis. Spectrochim. Acta. 33B:171-4, 1978.
23. MARSH, J.K. The separation of the lanthanons. Q. Rev. Chem. Soc., 1:126-43, 1947.
24. MATOUSEK, J.P. Interferences in electrothermal atomic absorption spectrometry, their elimination and control. Prog. Analyt. At. Spectrosc., 4:247-310, 1981.

25. MILLER, T.L. & SENKFOR, S.I. Spectrofluorimetric determination of calcium and lanthanide elements in dilute solution. Anal. Chem., 54:2022-5, 1982.
26. MOELLER, T. The chemistry of lanthanides. New York, Reinhold, 1963.
27. MONTASER, A. & MEHRABZADEH, A.A. Determination of Ca, Er, Eu, Gd, In, K, Na, Mo and W by atomic absorption spectrometry with electrothermal graphite furnace braid atomizer. Anal. Chim. Acta, 111:297-300, 1979.
28. MOSSOTTI, V.G. & FASSEL, V.A. The atomic spectra of the lanthanide elements. Spectrochim. Acta., 20: 1117-27, 1964.
29. NALIMOV, V.V. The application of mathematical statistics to chemical analysis. London, Pergamon, 1963.
30. PERKIN-ELMER, HGA-400 graphite furnace. s.d. (catálogo comercial).

31. RAMAKUMAR, K.L.; DATTA, B.P.; KAVIMANDAN, V.D.; AGGARWAL, S.K.; SHAH, P.M.; RAMAN, V.A.; SANT, V.L.; RAMASUBRAMANIAN, P.A.; JAIN, H.C. Relative sensitivity factors for the determination of rare earth elements in uranium oxide by spark source mass spectrometry. Fresenius Z. Anal. Chem., 318:12-14, 1984.
32. ROBINSON, J.W. Atomic absorption spectroscopy. New York, Marcel Dekker, 1966. p.1-11.
33. SCHNETZLER, C.; THOMAS, H.H.; PHILPOTTS, J.A. Determination of rare earth elements in rocks and minerals by mass spectrometric stable isotope dilution technique. Anal. Chem., 39(10):1888-90, 1967.
34. SNEDDON, J. & FUAVAO, V.A. Determination of ytterbium by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry. At. Spectrosc., 3(2):51-3, 1982.
35. STEWART, D.C. & KATO, D. Analysis of rare earth mixtures by a recording spectrophotometer. Anal. Chem., 30: 164-72, 1958.
36. TESSARI, G. & TORSI, G. Time-resolved distribution of atoms in flameless spectrometry: experimental. Anal. Chem., 47:842-8, 1975.

38. WEST, T.S. & WILLIAMS, X.K. Atomic absorption and fluorescence spectroscopy with a carbon filament reservoir. Anal. Chem., 45:27-41, 1969.
39. WOODRIFF, R. & RAMELOW, G. Atomic absorption spectroscopy with a high temperature furnace. Spectrochim. Acta. 23B:665-71, 1968.
40. WOODRIFF, R.; STONE, R.W.; HELD, A.M. Electrothermal atomization for atomic absorption analysis. Appl. Spectroscopy. 22:408-11, 1968.
41. YOSHIDA, K. & HARAGUCHI, H. Determination of rare earth elements by liquid chromatography, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Anal. Chem., 56:2580-5, 1980.
42. ZINNER, L.B. Produção e aplicação das terras raras - um campo pouco explorado no Brasil. In: VICENTINI, G. & ZINNER, L.B. Coord. Química das terras raras: análise VI simpósio anual da ACIESP. São Paulo, ACIESP, 1982, p.110-39. (Publ. ACIESP. 36-1).