

APLICAÇÃO DA ABSORÇÃO ATÔMICA EM ANÁLISE MOLECULAR
(ESPECTROFOTOMETRIA) (1)

Sebastião Vitor Baliza (2)

Luiz Edmundo Bastos Soledade (3)

R E S U M O

O aparelho de absorção atômica vem sendo considerado por todos que se dedicam aos problemas de análise química como um dos mais importantes ora em uso nesse campo.

Entre as suas diversas aplicações destaca-se a análise direta e indireta de metais usando chama, forno de grafite, gerador de vapor frio, etc.

Além dessas aplicações conhecidas, os autores desenvolveram no Centro de Pesquisas da CSN um método, em fase de obtenção de patente, para uso desse equipamento no campo da análise molecular, substituindo assim um aparelho sofisticado para esta finalidade. (autores).

-
- (1) Trabalho a ser apresentado no XXXVI Congresso Anual da ABM - Recife
 - (2) Pesquisador Assistente do Centro de Pesquisas da CSN, Técnico Químico, Sócio da ABM
 - (3) Consultor Tecnológico do Centro de Pesquisas da CSN, Engenheiro Químico, M.Sc., Sócio da ABM.

1.0

INTRODUÇÃO

O aparelho para análise por espectrofotometria de absorção atômica vem sendo considerado por todos os que se dedicam aos problemas de análises químicas como um dos processos mais importantes ora em uso neste campo, dada a sua versatilidade e larga aplicação.

Quanto à sua versatilidade podemos citar: análise direta de metais desde a ordem de ppb até concentrações macro, nos mais variados materiais; análise indireta de anions e mesmo alguns metais em que a determinação direta não é bastante sensível. Com o uso de acessórios tipo forno de grafite, cadinho de Delves, célula de vapor frio e gerador de hidretos é possível a determinação direta de outros metais, na ordem de ppb.

A técnica de análise molecular através de espectrofotometria é também bastante conhecida e é largamente usada, há pelo menos 50 anos. Há, em relação a esse campo uma série grande de processos normalizados para metais, anions e compostos orgânicos, cobrindo uma faixa ampla de concentrações - desde a ordem de ppb a macro concentrações.

O processo de absorção molecular convencional é análogo ao do espectrofotômetro de absorção atômica (1). No espectrofotômetro de absorção atômica temos uma fonte de referência da intensidade de um dado comprimento de onda luminosa produzida por um tubo catódico oco. No espectrofotômetro molecular a fonte de referência de intensidade de um dado comprimento de onda luminosa é fornecida por uma fonte luminosa de tungstênio, hidrogênio ou deutério. No espectrofotômetro de absorção atômica temos um meio absorvente que é, de fato, a chama. No espectrofotômetro de absorção molecular o meio absorvente tem a forma de uma cubeta contendo um líquido. Em ambos os aparelhos temos um monocromador, um dispositivo foto-emissor de um sistema qualquer de leitura. A diferença está em que no espectrofotômetro de absorção molecular temos a absorção da luz devida a moléculas absorventes, enquanto que na absorção atômica temos átomos absorventes.

Essas analogias despertaram o interesse científico do Centro de Pesquisas da CSN que decidiu confirmar a possibilidade de aplicação de um equipamento existente de absorção atômica para análise molecular. Os resultados obtidos foram bastante animadores, conforme será mostrado posteriormente.

2.0 CONSIDERAÇÕES GERAIS

2.1 TEORIA

Quase tudo o que se pode dizer a respeito da absorção atômica pode ser dito a respeito da absorção molecular. Isto é particularmente verdade no tocante à relação matemática entre absorção e concentração. É importante assinalar que, em ambos os tipos de espectrofotômetros, o grau de sensibilidade é função não só da concentração do meio absorvente, como também da extensão percorrida pela luz a ser absorvida. Como resultado, a sensibilidade na absorção atômica pode ser aumentada, alongando-se o percurso da luz através da chama. A figura 1 mostra a analogia entre os dois tipos de análise espectrofotométrica.

A relação matemática entre concentração e absorção já é bastante conhecida e recebe o nome de lei de Beer-Lambert (2). Na figura 2, pode-se observar que um feixe de luz de intensidade I_0 é atenuado para uma intensidade menor I , pelo fato de ter atravessado um caminho ótico de extensão L , formado por um fluido (chama, solução gasosa ou solução líquida) de concentração C da substância absorvente (molécula ou átomo).

A relação matemática que se aplica tanto na absorção atômica como na absorção molecular é:

$$\log \frac{I_0}{I} = a \times C \times L$$

O termo $\log I_0/I$ é conhecido como absorbância (A), ou densidade ótica. A constante a é chamada de absorvidade.

2.2 DESCRIÇÃO SUMÁRIA DO METODO

As analogias entre espectrofotometria de absorção molecular e absorção atômica animaram a que se utilizasse um equipamento e existente de absorção atômica para análise de concentrações de várias substâncias usualmente analisadas por absorção molecular. Com esse fito se utilizou o equipamento de absorção atômica modelo... 1900, da PYE UNICAM, embora se admita que os resultados obtidos teriam sido os mesmos caso se dispusesse de qualquer outro equipamento similar.

Para realização da medida da concentração molecular em um equipamento de absorção atômica, é necessário o conhecimento do pico ou banda de absorção máxima da molécula. Como geralmente os processos de absorção molecular já foram divulgados, esse dado é sabido.

O único que resta então é selecionar uma ou mais lâmpadas de catodo oco que emitam um feixe luminoso em um comprimento de onda próximo do pico ou banda de absorção molecular máxima.

Nas análises efetuadas, a solução colorida foi transferida para uma cubeta de 10mm de espessura. A cubeta foi encaixada a um suporte conforme figura 3. O suporte é adaptado a um queimador, de forma que o feixe de luz emitido pela lâmpada de catodo oco atravesse a solução contida na cubeta, sendo recebido do outro lado pelo sistema eletrônico onde é feita a medida de absorbância, ou se o aparelho permitir, a medida em concentração.

Deve-se frisar que este método, especialmente para laboratórios pequenos e de poucos recursos, é interessante, uma vez que permite que um só equipamento - absorção atômica - realize análises que normalmente requereriam o investimento da compra de 2 aparelhos - absorção atômica e absorção molecular.

Como exemplo pode-se citar a análise de nióbio pelo método do tiocianato. O pico característico da molécula é de 383nm. Foi utilizado, para a sua análise a lâmpada de catodo oco de vanádio, emitindo a um comprimento de onda de 385nm, obtendo-se bons resultados, conforme será mostrado a seguir.

2.2 APLICABILIDADE DO MÉTODO

Conforme já foi exposto, o método poderá ser aplicado para a análise molecular de qualquer composto, desde que se disponha de uma lâmpada que emita no comprimento de onda de absorção máxima do composto a ser analisado.

O Centro de Pesquisas da CSN vem utilizando este método há mais de dois anos, tendo neste período efetuado, entre outros, os seguintes tipos de análise:

- Tântalo em aço
- Nióbio em aço
- Boro em aço
- Fósforo em aço
- Titânio em aço
- Alumínio em aço
- Zircônio e Cromo em aço
- Ferro em refratários em escória
- Titânio em refratários em escória
- Fenol em águas industriais
- Cianetos em águas industriais

Os resultados têm apresentado boa repetibilidade, comparado com absorção molecular convencional, como será visto a seguir.

2.3 REPETIBILIDADE DO MÉTODO

Tendo em vista que o nióbio é um dos elementos mais difíceis de serem analisados por absorção atômica, além de precisar ser determinado com frequência e precisão em aços, ele foi escolhido como o elemento cuja análise seria utilizada para teste da reprodutibilidade do método proposto.

Para tanto, a exemplo do trabalho do British Standards Institution (3), foi preparada uma solução padrão de Nióbio através da adição de quantidades conhecida de nióbio em amostras de ferro metálico. A seguir, para cada nível de adição de nióbio foram

efetuadas uma série de determinações. Os valores obtidos se encontram na tabela I, podendo-se observar a boa reprodutibilidade do método, comparável ao do trabalho da BS já citado.

Em relação à precisão do método, observe-se a excelente linearidade obtida nas curvas de calibração traçadas para uma série de elementos, tais como Nb, Ta, Zr, P, B e Cr. As figuras 4, 5, 6, 7, 8 e 9 ilustram a excelente linearidade encontrada, tendo coeficiente de correlação (r^2) sido calculado entre 0,9957 e 0,9996.

3.0 CONCLUSÕES

- 1 - Há uma grande analogia entre a absorção atômica e a absorção molecular. Em ambos os processos, um feixe luminoso incide sobre a amostra e a medida da concentração é baseada na absorção de luz pela amostra testada.
- 2 - A analogia citada estimulou o Centro de Pesquisas da CSN a confirmar a possibilidade de aplicação de um equipamento existente de absorção atômica para análise molecular. Para tanto se utilizou uma ou mais lâmpadas de catodo oco que emitam um feixe luminoso em um comprimento de onda próximo do pico ou banda de absorção molecular máxima.
- 3 - O método pode ser aplicado a uma série enorme de determinações em vários materiais. Entre os trabalhos já executados pode-se citar as determinações de Ta, Nb, B, P, Zr, Ti, Al e Cr em aço; Fe e Ti em refratários e escórias e as de fenol e cianetos em águas industriais.
- 4 - A repetibilidade do método foi verificada para a análise de nióbio, obtendo-se valores comparáveis aos processos existentes.
- 5 - A precisão do método foi confirmada pela excelente linearidade obtida ($r^2 = 0,9957$) em análises de elementos como Nb,

Ta, Zr, P, B e Cr.

4.0 BIBLIOGRAFIA

- (1) G.J. Neville; Teoria e Prática de Espectrometria por Absorção Atômica.
- (2) W.J. Price; A Course in Ultraviolet and Visible Absorption Spectrophotometry
- (3) Determination of Niobium in Methods for the Sampling and Analysis of Iron; Steel and Others Ferrous Metals; BS Handbook no. 19; British Standard Institution.

A B S T R A C T

The apparatus of atomic absorption has been considered by all the experts in chemical analysis as one of the most important equipments in actual utilization in such field.

Among its several applications one should emphasize direct and indirect metals analyses using flame, graphite furnace, cold vapor generator,...

Besides such known applications, the authors have developed at the R & D Center of CSN a patent pendent method for the utilization of such equipment for molecular analysis, in substitution of a sophisticated and specific apparatus.

(author)

TABELA I - PRECISÃO E REPRODUTIBILIDADE DO MÉTODO PROPOSTO.

Determinação de Nióbio em aço através da absorção molecular do tiocianato de Nióbio.

CONCENTRAÇÃO DE NIÓBIO NO AÇO EM %	LEITURA EM ABSORBÂNCIA	ABSORBÂNCIA MÉDIA	DESVIO PADRÃO x 100	
			ABSORBÂNCIA	MÉDIA
0,01	0,048-0,047-0,049- 0,052-0,052-0,042- 0,048-0,047	0,048	6,6%	
0,025	0,145-0,140-0,139- 0,147-0,146-0,120	0,139	7,24%	
0,040	0,209-0,232-0,209- 0,220-0,215-0,214- 0,215	0,216	3,66%	
0,050	0,250-0,248-0,271- 0,276-0,280-0,270	0,266	5,09%	
0,060	0,311-0,309-0,310- 0,312-0,307-0,306- 0,339-0,336-0,330	0,318	4,17	
0,080	0,403-0,433-0,434- 0,400-0,398-0,394- 0,410	0,410	4,05%	
0,100	0,559-0,558-0,458- 0,459-0,484-0,525	0,507	9,19%	

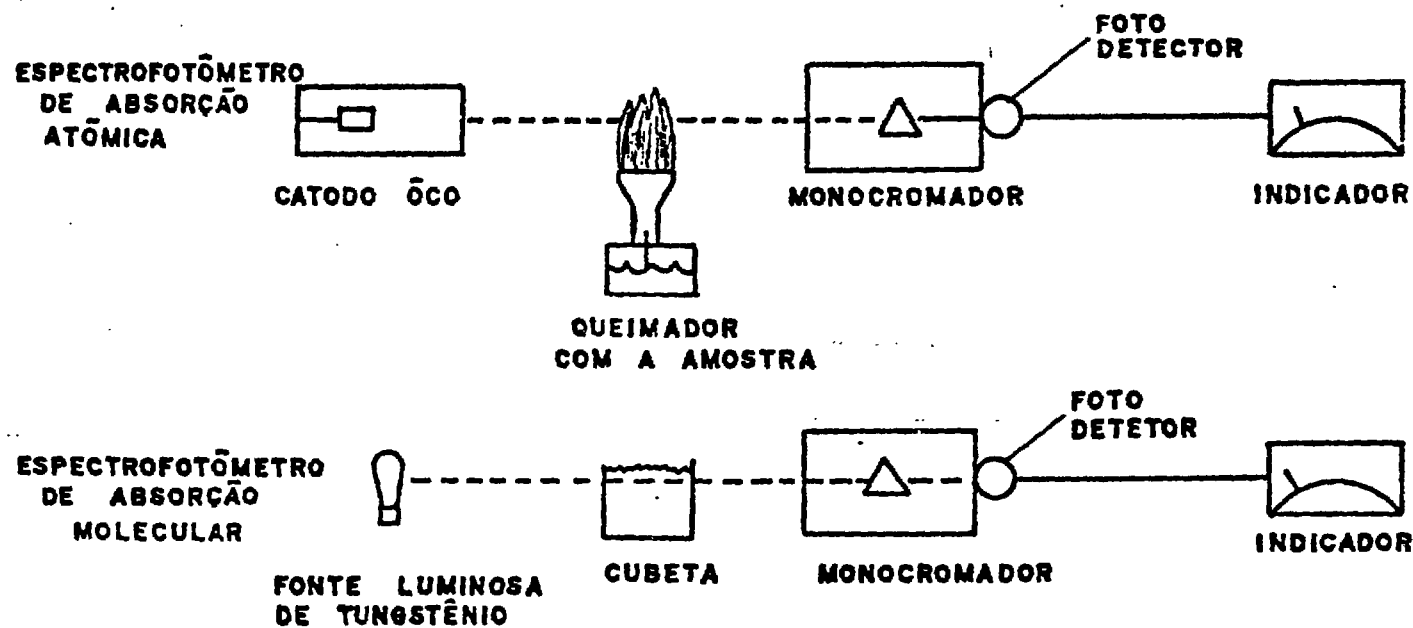


FIG. 1 - ANÁLOGIA ENTRE ABSORÇÃO ATÔMICA E MOLECULAR.

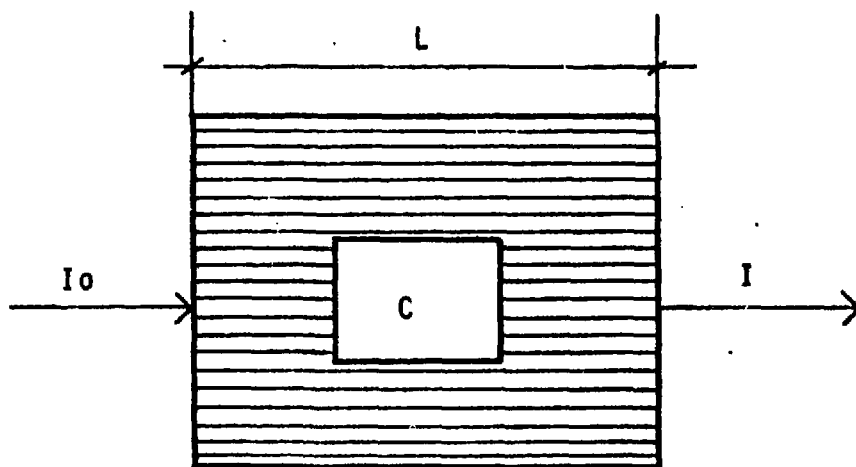
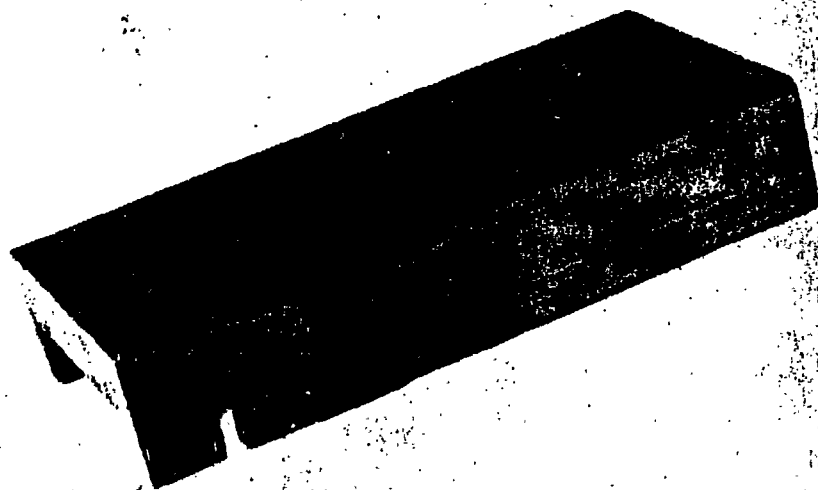


FIG. 2 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO ILUSTRANDO A LEI DE ABSORÇÃO DE RADIAÇÃO.

$$\log \frac{I_0}{I} = a.c.L$$

FIG. 3 -



Suporte de baquelite, para cubeta de 10mm.

0,60

Fig. 4 - Nióbio pelo tiocinato, condições: lâmpada de cátodo vco de vanádio, comprimento de onda 385mm

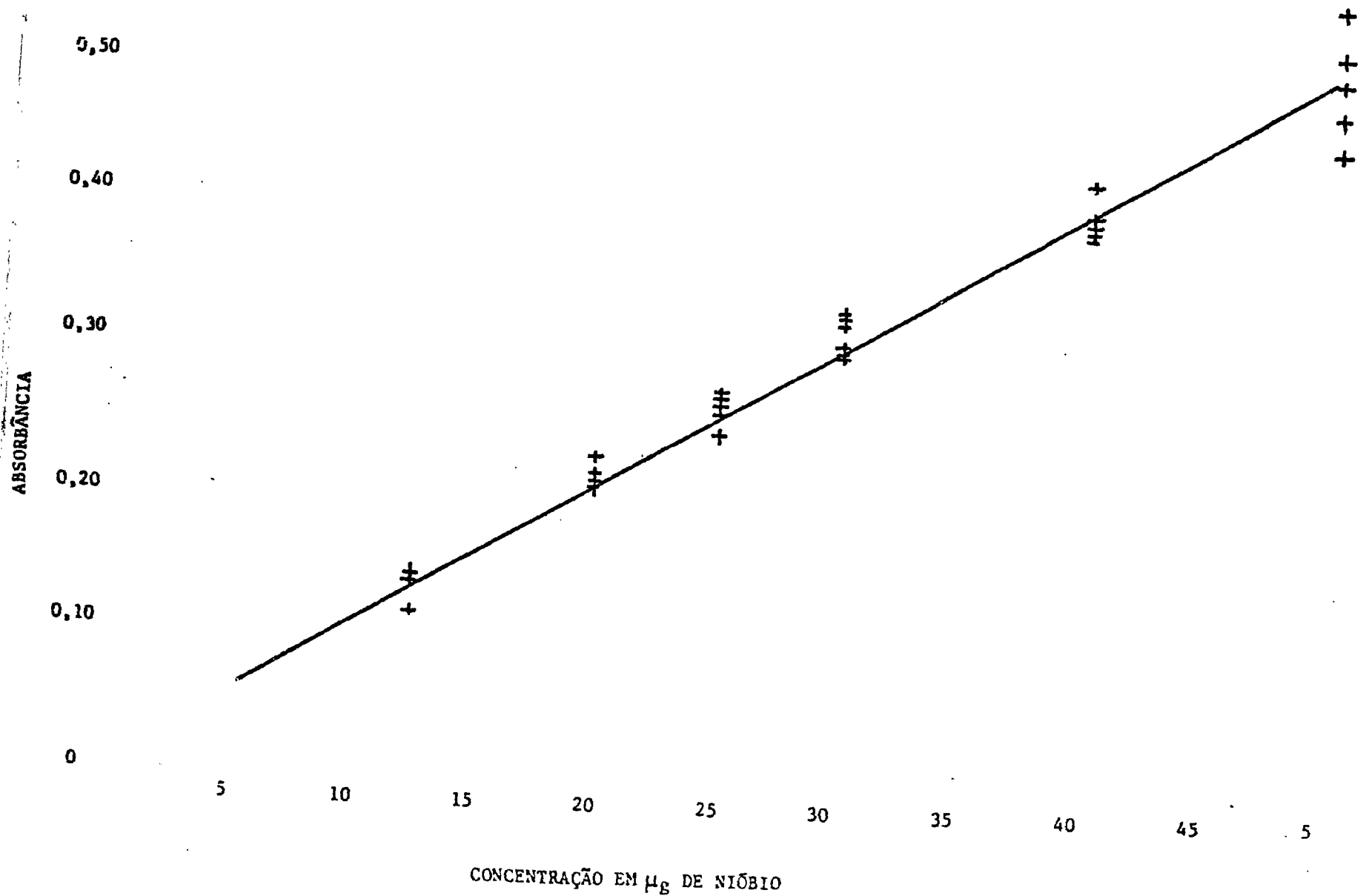


Fig. 5 - Tântalo pelo verde Malaguita condições: lâmpada de catodo oco de Potássio lítio ou sódio comprimento de onda 635 nm

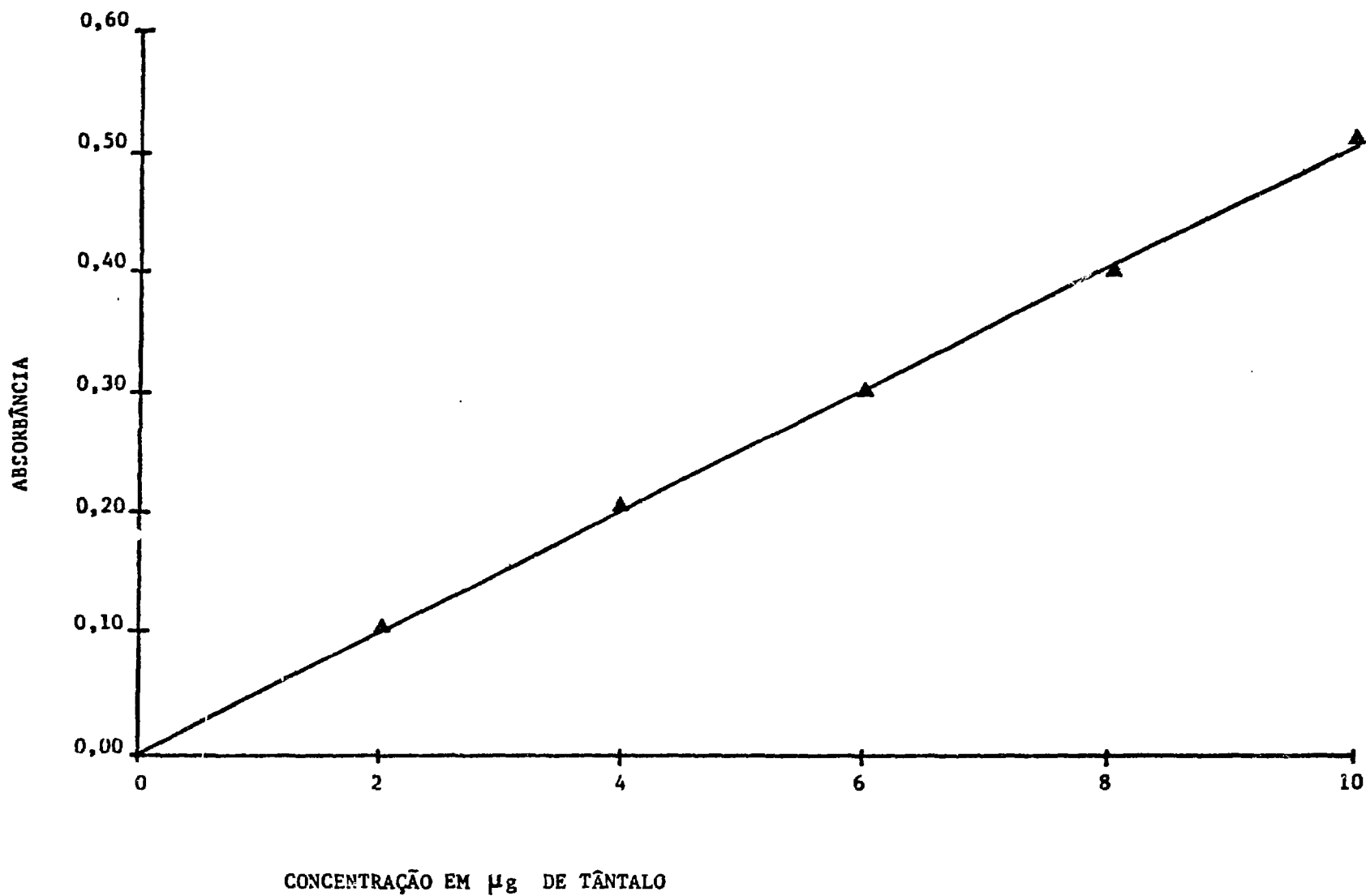


Fig. 6 - Zircônio - com Arsenazo III condições: lâmpada de catodo oco de lítio, potássio ou tungstênio comprimento de onda = 667,4 nm.

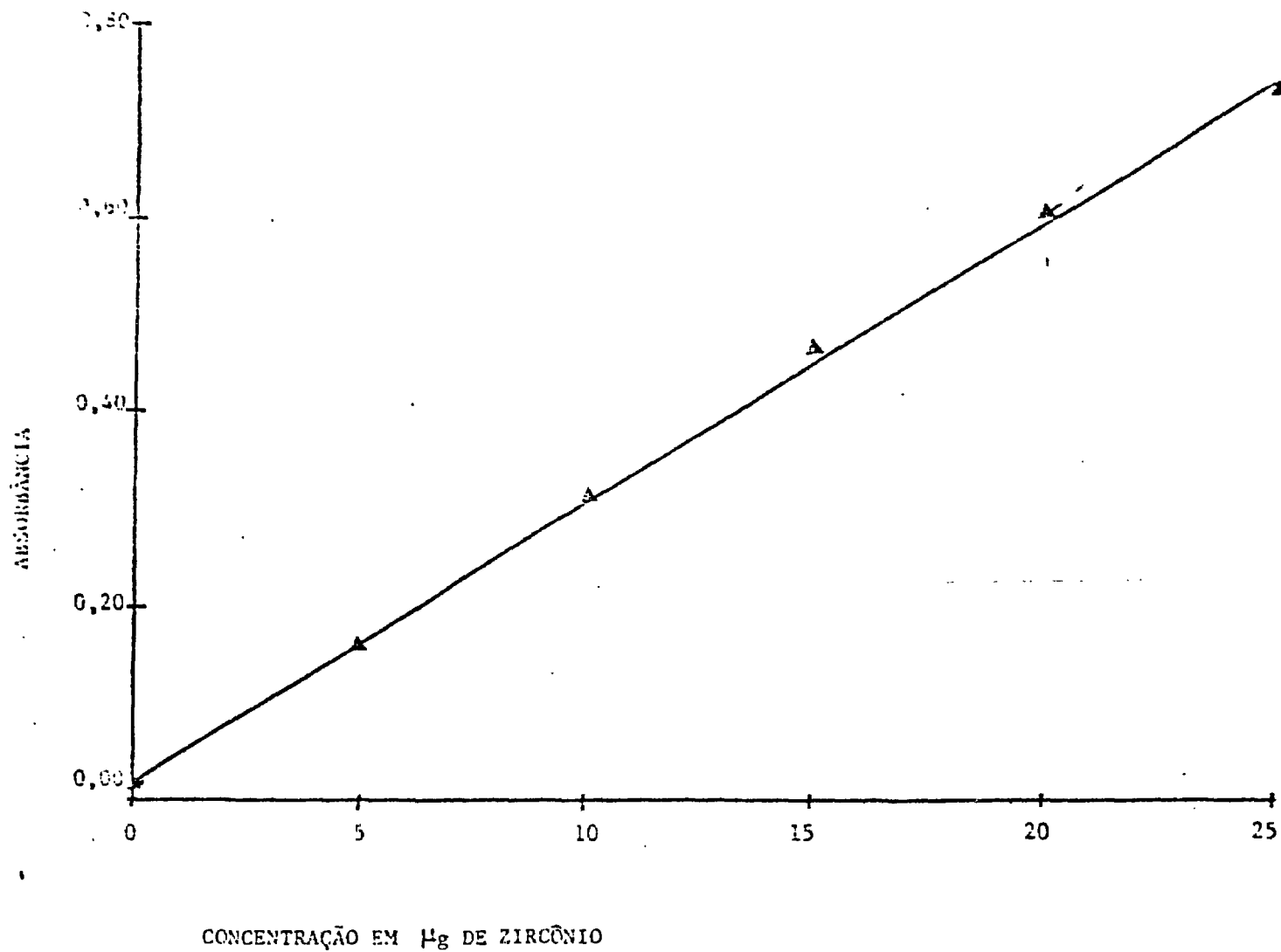


Fig. 7 - Fosfôro pelo azul de Molibdenio, condições: lâmpada de catodo oco de potássio, comprimento de onda = 702,8 mm

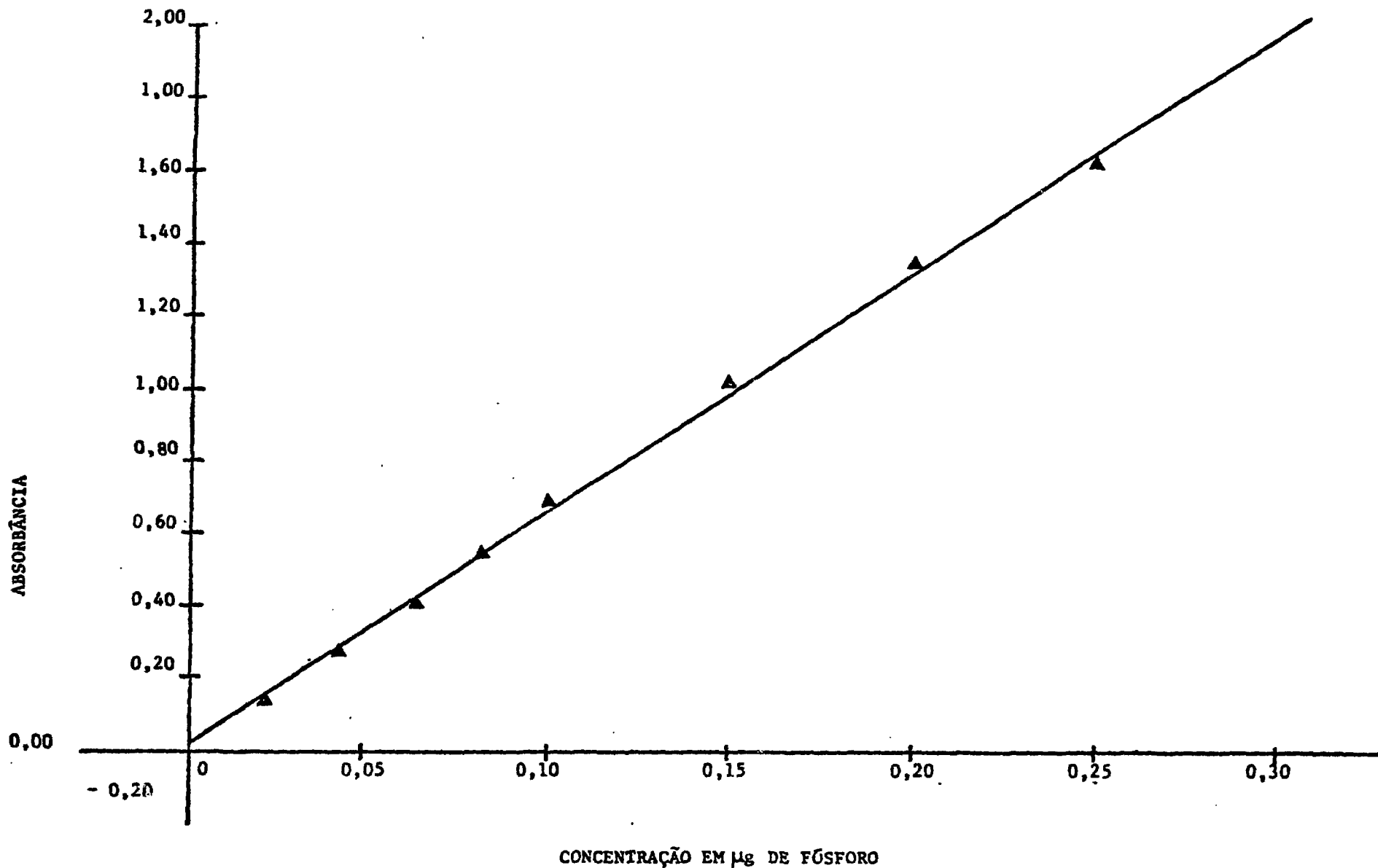


Fig. 8 - Boro pelo azul de metileno, condições: lâmpada de catodo oco de potássio ou lítio, comprimento de onda = 659 mm

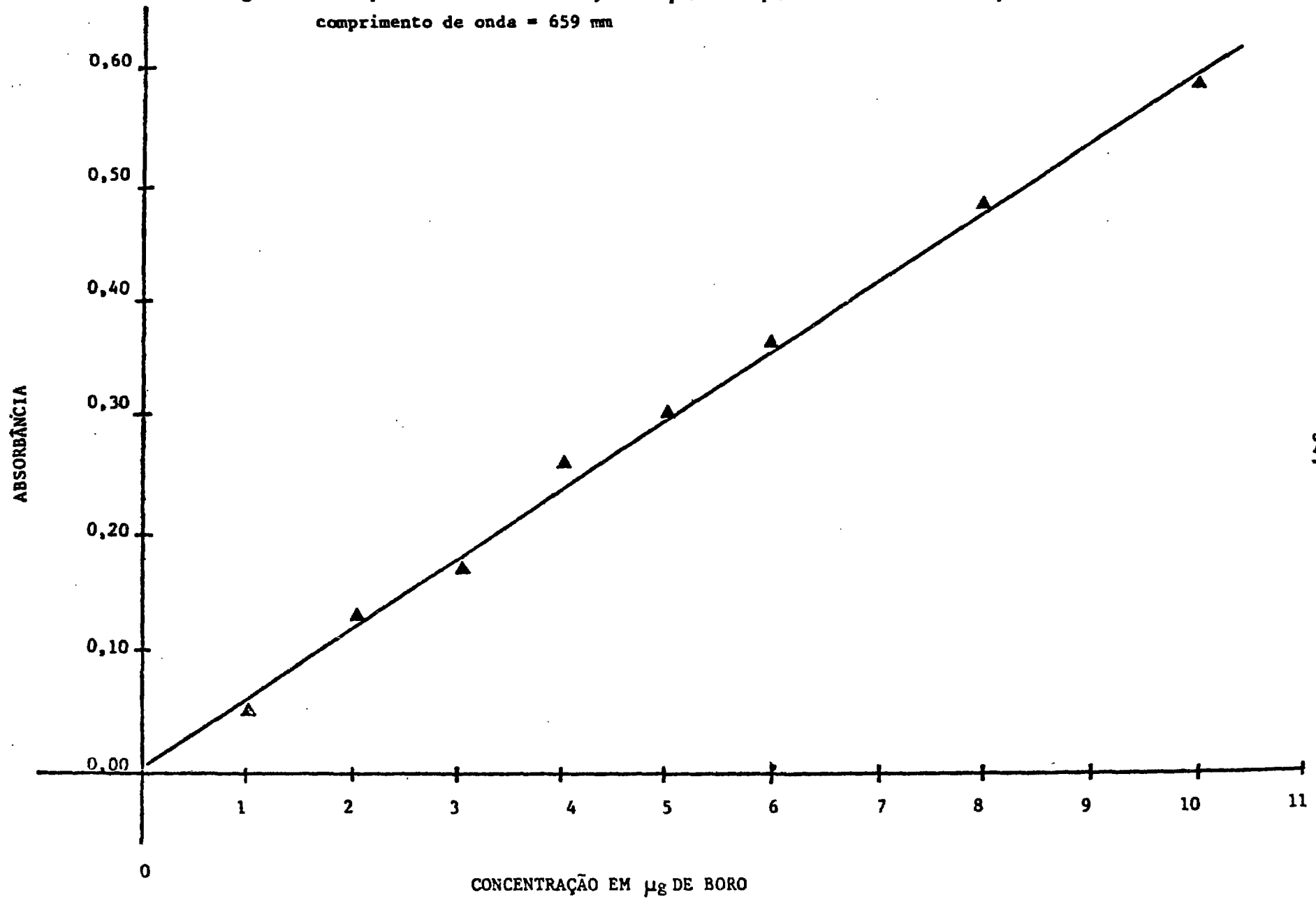
- 0,20

0,05

0,10

CONCENTRAÇÃO EM μg DE FÓSFORO

Fig. 8 - Boro pelo azul de metileno, condições: lâmpada de cátodo oco de potássio ou lítio
comprimento de onda = 659 nm



-Fig. 9 - Cromo pelo difenil carbazida condições: lâmpada de catodo oco de sódio
comprimento de onda 539,5 nm

