

BR 8816976  
INIS-BR--1038

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

**ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA DE AÇOS INOXIDÁVEIS  
PELA TÉCNICA PONTO A PONTO**

**ARNALDO BONA**

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

**ORIENTADOR: DR. ANTONIO ROBERTO LORDELLO**

669.14.018.8  
86973

**SÃO PAULO  
1986**

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

**ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA DE AÇOS INOXIDÁVEIS  
PELA TÉCNICA PONTO A PONTO**

**ARNALDO BONA**

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

**ORIENTADOR: DR. ANTONIO ROBERTO LODELLO**

**SÃO PAULO  
1986**



## **FICHA CATALOGRÁFICA**

**Preparada pela Divisão de Documentação e Informação Científica do  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares**

**ARNALDO BONA**

**ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA DE AÇOS INOXIDÁVEIS PELA TÉCNICA PONTO A PONTO  
São Paulo - 1986**

**Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo - Instituto de  
Pesquisas Energéticas e Nucleares**

**Área de Concentração: Reatores Nucleares de Potência e Tecnologia  
do Combustível**

**Orientador: Dr. Antonio Roberto Lordello**

**Unitermos: 1. Análise de Aço Inox; 2. Espectroquímica; 3. Espectrografia  
de Emissão Óptica**

**IPEN/CNEN/SP - ME-MEC**

## DEDICADO

### À MINHA MÃE LUCILA

*Pela sua fibra e a sua fê num ser humano mais evoluído.*

### A MEU ORIENTADOR E GRANDE AMIGO LORDELLO

*Pelo seu espírito profissional exemplar e pelo seu excelente lado humano.*

### À MEU IRMÃO ALBERTO

*O engenheiro de alimentos, o amigo das horas difíceis e grande incentivador de boas obras.*

"Todos os seus estados e condições, realizações e necessidades podem ser de finidas por uma máquina, engenhos, instrumentos, aparelhos, laboratórios e fichários da terra, entretanto, não se esqueça você de que o serviço ao próximo é a única medida que fornece exata notícia do seu merecimento espiritual".

ANDRÉ LUIZ

Dedicado também a todos aqueles que marcaram presença nesse meu trabalho, mas por força da Natureza Humana, já não mais compartilham da minha amizade, mas ainda são dignas do meu respeito.

A luz do conhecimento que já atingiste, pode ser estendida a sombra dos outros.

ALBINO TEIXEIRA

## AGRADECIMENTOS A TODAS AS PESSOAS QUE FORMAM ESTAS UNIDADES

### IPEN/CNEN/SP

*Que pelo seu potencial, aliado a uma das mais nobres forças da natureza, tem tudo para contribuir para um melhor amanhã, do nosso povo.*

### FAPESP

*Instituição que se prima pela alta eficiência e certeza de suas metas, tendo como ponto de honra a pesquisa.*

### USP

*Gigantesca infra estrutura voltada ao saber. O meu reconhecimento em particular ao COSEAS, pelo seu apoio.*

### IQUSP

*Pelo seu excelente corpo docente, em especial aos professores na Inorgânica e da Analítica.*

### IHD

*Uma biblioteca que se molda ao estilo e necessidade do leitor.*

### IEO

*Pelos inúmeros serviços prestados.*

## AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

**AO DR. CLÁUDIO RODRIGUES**

*Superintendente do IPEN pela oportunidade a mim dada.*

**AO PROF. DR. RUI RIBEIRO FRANCO**

*Assessor da Superintendência pelo conselho a mim dado quando da escolha do orientador.*

**AO DR. LAÉRCIO ANTONIO VINHAS**

*Presidente da CPG, do qual quando da minha representação dos alunos nesse órgão, obtive valiosos conhecimentos.*

**AO DR. ALCIDIO ABRÃO**

*Diretor da Área M, pelas concessões dadas.*

**AO DR. SPERO PENHA MORATO**

*Chefe do ME, pelo seu constante apoio no desenvolvimento do trabalho.*

**AO DR. ANTONIO ROBERTO LORDELLO**

*Chefe do MEC, pela sua orientação e liderança do Grupo Analítico.*

**AO MESTRE EM QUÍMICA LUIZ CARLOS DE PAULA REINO**

*Chefe do Laboratório de Espectrografia de Emissão e partícula: amigo.*

**AO PROF. MÁRIO TOLENTINO**

*Do D.Q. da UFSCar, orientador dos tempos da graduação, cujos ensinamentos conduziram-me ao mundo científico.*

**AO PROF. DR. JOAQUIM DE SYLOS CINTRA FILHO**

*Do DEMA da UFSCar, incentivador ao estudo da Tecnologia Nuclear.*

**AO VALENTIM BENEDITO LAZARINE**

*Gerente do Laboratório Químico da Eletrometal Aços Finos S.A.*

## **AGRADECIMENTOS AOS AMIGOS**

### **AO FÍSICO E MÉDICO**

*Sérgio Miguel Stelko.*

### **AOS MESTRES**

*Susy Frey Sabato; Tânia Grigoletto; Vera Lúcia Ribeiro Salvador; Ivone Hulako Sato.*

### **AO TÉCNICO QUÍMICO**

*Sérgio Carvalho Moura.*

*Ao Claudinei Pracidelli.*

### **ÀS SECRETÁRIAS DA C.P.G.**

*Ida de Fina Gonzales; Mitico Kagioka; Maria Janir Godoy Vaz.*

### **ÀS SECRETÁRIAS DO ME**

*Suely da Cunha Santos; Margareth Moura Ferreira.*

## ABREVIATURAS USADAS NA DISSERTAÇÃO

**IPEN/CNEN/SP:**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR**

**M:**

**Diretoria de Materiais Nucleares**

**ME:**

**Departamento de Processos Especiais**

**MEC:**

**Divisão de Caracterização de Materiais Nucleares**

**IHD:**

**Divisão de Informação e Documentação Científica (biblioteca)**

**TFR:**

**Divisão de Radioquímica**

**IEO:**

**Divisão de Oficinas**

**CPG:**

**Comissão de Pós-Graduação**

**USP:**

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**IQUSP:**

**Instituto de Química da Universidade de São Paulo**

**COSEAS:**

**Coordenadoria da Saúde e Assistência Social**

**FAPESP:**

**FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DE SÃO PAULO**

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR SP**

**UFSCAR:**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

**DEMa:**

**Departamento de Engenharia de Materiais - Grupo de Engenharia Nuclear**

**D.Q.:**

**Departamento de Química**

**IPT:**

**INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO**

**ICP:**

**INDUCTIVELY COUPLED PLASMA**

**SRM:**

**STANDARD REFERENCE MATERIALS**

**μF ..... Micro Faraday**

**μH ..... Micro Henry**

**nm ..... Nanometro**

**mm ..... Milímetro**

**cm ..... Centímetro**

**mg ..... Miligrama**

**mL ..... Mililitro**

**s ..... Segundo**

**C/PI ..... Com padrão interno**

**S/PI ..... Sem padrão interno**

**e ..... Erro relativo**

**$\bar{X}$  ..... Teor médio**

**V.N. ..... Valor nominal**

**s ..... Desvio padrão**

**Y ..... Desvio padrão relativo**

**NBS:**

**NATIONAL BUREAU OF STANDARDS**

**AISI:**

**AMERICAN IRON AND STEEL INSTITUTE**

# ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA DE AÇOS INOXIDÁVEIS PELA TÉCNICA PONTO A PONTO

ARNALDO BONA

## RESUMO

Utilizando a espectrografia de emissão óptica e uma fonte de centelha de alta tensão estabeleceu-se um método para a determinação dos teores dos elementos Ni, Cr, Mn, Si, Mo, Nb, Cu, Co e V em amostras de aço inox. Empregou-se a técnica conhecida como "ponto a ponto".

As condições experimentais foram definidas por meio de uma série de ensaios preliminares. Nesses experimentos otimizou-se cada parâmetro visando um compromisso entre a maior sensibilidade de detecção e o máximo de precisão da medida. Foram ensaiados a capacitância e a indutância do circuito de alta tensão, os espaçamentos entre os eletrodos analíticos e os eletrodos auxiliares e os tempos de pré-exposição e de exposição. Estudou-se, também, o formato da extremidade dos contra eletrodos, o tipo de polimento do eletrodo de aço inox e a variação do diâmetro desses eletrodos. Incluiu-se, ainda, um ensaio sobre o esgotamento da força química do líquido revelador.

Nos experimentos de calibração ensaiou-se o uso de contra eletrodos de grafita, cobre, alumínio e ferro. Aplicou-se o princípio do padrão interno associando-o ao contra eletrodo usado. No caso da grafita, empregou-se o ferro como padrão interno. Os resultados foram interpretados principalmente em função dos erros relativos decorrentes de cada experimento.

Para os experimentos ligados aos sistemas de calibração e de curvas analíticas empregaram-se materiais de referência certificados (*National Bureau of Standards-NBS*). Utilizaram-se também, amostras de aço inox da Eletrometal e certificadas pelo próprio fabricante.

Os melhores resultados foram obtidos com o contra eletrodo de grafita convencional e o uso do padrão interno ferro. A inexatidão do método proposto situa-se na faixa de 2% a 15% e a imprecisão de 1% a 9%, aproximadamente, com exclusão do elemento silício, no caso da inexatidão.

Analisaram-se cinco amostras de aço inox pelas técnicas de espectrografia de emissão, espectrometria de emissão com fonte de plasma, fluorescência de raios-X e análise por ativação neutrônica. Discutiram-se as vantagens e desvantagens entre essas técnicas.

# SPECTROGRAPHIC ANALYSIS OF STAINLESS STEEL BY THE POINT TO POINT TECHNIQUES

ARNALDO BONA

## ABSTRACT

A method for the determination of the elements Ni, Cr, Mn, Si, Mo, Nb, Cu, Co and V in stainless steel by emission spectrographic analysis using high voltage spark source is presented. The "point-to-point" technique is employed.

The experimental parameters were optimized taking into account a compromise between the detection sensitivity and the precision of the measurement. The parameters investigated were the high voltage capacitance, the inductance, the analytical and auxiliary gaps, the period of pre burn spark and the time of exposure. The edge shape of the counter electrodes and the type of polishing and diameter variation of the stainless steel electrodes were evaluated in preliminary assays. In addition the degradation of the chemical power of the developer was also investigated.

Counter electrodes of graphite, copper, aluminium and iron were employed and the counter electrode itself was used as an internal standard. In the case of graphite counter electrodes the iron lines were employed as internal standard. The relative errors were the criteria for evaluation of these experiments.

The National Bureau of Standards - Certified reference stainless steel standards and the Eletrometal Aços Finos S.A. samples (*certified by the supplier*) were employed for drawing in the calibration systems and analytical curves.

The best results were obtained using the conventional graphite counter electrodes. The inaccuracy and the imprecision of the proposed method varied from 2 % to 15 % and from 1 % to 9 % respectively.

This present technique was compared to others instrumental techniques such as inductively coupled plasma, X-ray fluorescence and neutron activation analysis. The advantages and disadvantages for each case were discussed.

# ÍNDICE

PÁGINA

<b>CAPÍTULO I- INTRODUÇÃO</b> .....	<b>01</b>
1. AÇOS INOXIDÁVEIS .....	01
2. EMPREGO DO AÇO NA INDÚSTRIA NUCLEAR .....	02
3. MÉTODOS DE ANÁLISES PARA AÇO INOXIDÁVEL .....	04
4. MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO .....	06
5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	10
6. OBJETIVO .....	12
<b>CAPÍTULO II- TÓPICOS TEÓRICOS SOBRE A ANÁLISE ESPECTROQUÍMICA</b> .....	<b>13</b>
1. GENERALIDADES .....	13
2. OS MEIOS DE EXCITAÇÃO .....	14
2.1. Fundamentos e Mecanismo Geral de Excitação .....	14
2.2. Excitação pela Chama .....	15
2.3. Excitação com o Arco Elétrico .....	15
2.4. Excitação com a Centelha de Alta Tensão .....	16
3. O PROCESSO FOTOGRÁFICO .....	18
3.1. A Base da Fotografia .....	19
3.2. Curvas de Calibração .....	20
4. ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA QUANTITATIVA .....	21
4.1. Curva Analítica ou Curva de Trabalho .....	21
5. FATORES QUE DETERMINAM A PRECISÃO E A EXATIDÃO .....	21
5.1. Efeito de Matriz - Composição da Amostra .....	22
5.2. Tamanho e Formato do Eletrodo .....	22
5.3. Excitação .....	23
5.4. Superfície do Eletrodo Metálico .....	23
5.5. Defeito no Sistema Óptico .....	23
5.6. Padrão Interno .....	24
6. ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA SEMI-QUANTITATIVA .....	25

<b>CAPÍTULO III- PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	26
<b>1. EQUIPAMENTOS E MATERIAIS UTILIZADOS</b> .....	26
1.1. Equipamentos e Acessórios .....	26
1.2. Material Fotográfico .....	27
1.3. Contra Eletrodos .....	27
1.4. Materiais de Referência .....	28
1.5. Amostras .....	28
1.6. Reagentes Químicos .....	28
<b>2. RESUMO DO PLANO DE TRABALHO</b> .....	29
. Técnica Espectrográfica Usada .....	29
. Otimização dos Parâmetros Experimentais .....	29
. Calibração dos Sistemas Analíticos .....	29
. Inexatidão e Imprecisão do Método .....	29
. Comparação da Técnica Espectrográfica com Outras Técnicas Instru mentais .....	29
<b>3. OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS E ENSAIOS PRELIMINARES</b> .....	30
3. 1. Espaçamento dos Eletrodos Analíticos e dos Eletrodos Auxiliares (GAP) .....	30
3. 2. Capacitância e Indutância da Fonte de Alta Tensão .....	31
3. 3. Tempos de Pré-Exposição e de Exposição - Placa Móvel .....	31
3. 4. Formato da Extremidade dos Contra Eletrodos de Grafita .....	32
3. 5. Materiais Usados como Contra Eletrodo - Padrão Interno .....	33
3. 6. Diâmetro dos Eletrodos de Aço Inox .....	34
3. 7. Pureza dos Contra Eletrodos de Grafita .....	34
3. 8. Preparação da Extremidade do Eletrodo de Aço Inox .....	34
3. 9. Máscara que Limita a Altura da Rede de Difração .....	35
3.10. Esgotamento da Força Química do Líquido Revelador D-19 Kodak .	36
3.11. Parâmetros não Estudados .....	36
<b>4. CURVAS ANALÍTICAS - INEXATIDÃO E IMPRECISÃO DAS MEDIDAS</b> .....	37
4. 1. Calibração dos Sistemas Analíticos Estudados .....	37
. Observações Gerais .....	37
4. 2. Sistemas de Calibração com Aço Inox NBS e os Padrões Internos Cobre, Estanho, Alumínio e Ferro .....	38
4.2.1. Variação da Intensidade Relativa do Padrão Interno Fer ro .....	39
4. 3. Viabilidade de Uso de Padrões Secundários .....	39
4. 4. Sistema de Calibração com Padrões Secundários .....	40

	PÁGINA
4.5. Imprecisão das Medidas .....	40
5. COMPARAÇÃO DA TÉCNICA ESPECTROGRÁFICA COM OUTRAS TÉCNICAS INSTRUMENTAIS NA ANÁLISE DO AÇO INOX .....	40
6. CLASSIFICAÇÃO RÁPIDA DE AÇOS - ANÁLISE SEMI QUANTITATIVA .....	41
 CAPÍTULO IV- RESULTADOS, DISCUSSÃO E CONCLUSÕES .....	 42
1. ENSAIOS PRELIMINARES E OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS ...	42
1.1. Espaçamento dos Eletrodos e Parâmetros da Fonte de Alta Tensão	42
1.2. Tempos de Prê-Exposição e de Exposição - Placa Móvel .....	44
1.3. Formato da Extremidade dos Contra Eletrodos de Grafita .....	44
1.4. Materiais Usados como Contra Eletrodo - Padrão Interno .....	46
1.5. Diâmetro dos Eletrodos de Aço Inox .....	47
1.6. Pureza dos Contra Eletrodos de Grafita .....	48
1.7. Preparação da Extremidade do Eletrodo de Aço Inox .....	52
1.8. Esgotamento da Força Química do Líquido Revelador D-19 Kodak.	55
1.9. Observações Finais dos Estudos Preliminares .....	57
2. INEXATIDÃO E IMPRECISÃO DAS MEDIDAS .....	59
2.1. Sistemas de Calibração com Aços Inox NBS e os Padrões Internos Cobre, Alumínio e Ferro .....	59
2.2. Viabilidade do Uso de Padrões Secundários .....	67
2.3. Sistema de Calibração com Padrões Secundários .....	70
2.4. Imprecisão das Medidas .....	72
3. COMPARAÇÃO DA TÉCNICA ESPECTROGRÁFICA COM OUTRAS TÉCNICAS INSTRUMENTAIS NA ANÁLISE DO AÇO INOX .....	72
4. ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA .....	77
5. TRABALHOS FUTUROS .....	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	78/80

#### TABELAS - TÍTULOS SIMPLIFICADOS

01. Reações Nucleares - Ação dos Neutrons no Aço Inox .....	03
02. Material de Referência Certificado - Aço Inox NBS (composição),...	08
03. Aço Inox - Eletrometal Aços Finos S.A. (composição) .....	09
04. Espaçamento dos Eletrodos Analíticos e dos Eletrodos Auxiliares ..	42
05. Capacitância e Indutância do Circuito de Alta Tensão .....	43
06. Extremidade do Contra Eletrodo de Grafita .....	45

	PÁGINA
07. Polimento da Extremidade do Eletrodo de Aço Inox .....	53
08. Excitações Intercaladas com Polimento e Excitações Consecutivas sem Polimento do Eletrodo de Aço Inox .....	54
09. Esgotamento da Força Química da Solução Reveladora .....	56
10. Condições Experimentais do Método Proposto .....	58
11. Contra Eletrodos: Grafita, Ferro, Cobre, Alumínio - Inexatidão das Medidas .....	61
12. Contra Eletrodo de Grafita e Contra Eletrodo de Ferro - Intensidade do Espectro do Padrão Interno .....	68
13. Inexatidão das Medidas - Aço Inox NBS (padrão primário) e Amostras Eletrometal - Excitação na Mesma Placa e em Placa Fotográfica Distinta.	69
14. Inexatidão das Medidas - Aço Inox Eletrometal (padrão secundário) - Amostras Eletrometal .....	71
15. Imprecisão das Medidas - Aço Inox 304 e 316 (Eletrometal) .....	73
16. Comparação das Técnicas Instrumentais - Inexatidão das Medidas .....	76

#### FIGURAS - TÍTULO SIMPLIFICADO

01. Registro Fotográfico - Espectrograma .....	14
02. Circuito de Alta Tensão (centelha) .....	16
03. Trens de Onda - Descarga do Capacitor .....	17
04. Fonte de Alta Tensão - Eletrodos Auxiliares .....	18
05. Curvas de Volatilização - Tempos de Prê-Exposição e de Exposição ...	32
06. Histogramas - Variação da Intensidade Relativa em Função do Diâmetro da Amostra de Aço Inox (padrão interno ferro) .....	49
07. (a e b) Histogramas - Variação da Intensidade Relativa (elementos) em Função do Diâmetro do Eletrodo de Aço Inox, com e sem Uso do Padrão Interno .....	50
08. Histograma - Variação do Teor dos Elementos em Função do Diâmetro do Eletrodo de Aço Inox com Uso do Padrão Interno .....	51
09. Osciloscópio Acoplado à Fonte de Alta Tensão - Número de Descargas Elétricas por Meio Ciclo .....	31
10. Curva Analítica - Cobalto .....	62
11. Curva Analítica - Vanádio .....	62
12. Curva Analítica - Níquel .....	62
13. Curva Analítica - Manganês .....	63
14. Curva Analítica - Silício .....	63
15. Curva Analítica - Cromo .....	64
16. Curva Analítica - Níobio .....	64
17. Curva Analítica - Molibdênio .....	65
18. Curva Analítica - Cobre .....	65

## INTRODUÇÃO

## 1. AÇOS INOXIDÁVEIS

Uma grande fonte de prejuízos nas indústrias são os danos causados pela corrosão.

A corrosão pode ser considerada como um ataque gradual e contínuo do metal por parte do meio circunvizinho, que pode ser a atmosfera ou compostos químicos.

Segundo Chiaverini<sup>3</sup> a perda de material metálico por ação da corrosão é motivo de estudos tanto para aperfeiçoar ou desenvolver novos métodos de proteção como aperfeiçoar ou criar novas ligas que apresentem o característico de resistência à corrosão.

Os aços inox são aços de alta liga onde uma quantidade de cromo superior a 12% é adicionada ao aço comum tornando-os mais resistentes a corrosão.

Segundo Silva e Mei<sup>23</sup>, não existe nenhum material completamente inoxidável e por isso é importante a seleção correta do material para aplicações em meios corrosivos e a altas temperaturas. Em determinados meios corrosivos o aço ao carbono comum, por exemplo, pode apresentar resultados muito superiores a um aço inoxidável selecionado inadequadamente.

A resistência à corrosão de ligas a base de ferro-cromo está associada ao fenômeno de passivação, isto é, a formação de uma camada de óxidos mistos (ferro, cromo e outros elementos de liga) e a dissolução dessa camada no meio corrosivo.

Segundo Salzano<sup>29</sup>, dependendo da proporção cromo-carbono tem-se estruturas ferríticas ou martensíticas nos aços inox.

Quando ao aço-cromo adiciona-se níquel (favorece uma estrutura austenítica na temperatura ambiente), tem-se o aço inox austenítico.

O aço inox austenítico, segundo Chiaverini<sup>3</sup>, apresenta simultaneamente cromo e níquel, o cromo variando de 16 a 26% e o níquel de 6 a 22% em peso.

Existem aços austeníticos onde parte do teor de níquel é substituído por manganês ou nitrogênio (elementos estabilizadores de austenita) por questão de custo.

Segundo Scheer<sup>20</sup>, devido a alta homogeneidade da estrutura austenítica e ao alto teor de cromo, os aços-cromo-níquel austeníticos apresentam uma resistência à corrosão melhor do que a maioria dos aços-cromo, além de boa

tenacidade na conformação a frio e de soldabilidade. Essas características tornam esse tipo de aço ideal para o emprego em estruturas industriais.

Cada elemento de liga exerce uma determinada função no aço conferindo-lhe as propriedades físicas e químicas. Essas funções e propriedades são ligadas mais diretamente à engenharia mas a caracterização da composição dos aços é de competência do químico analítico.

## 2. EMPREGO DO AÇO NA INDÚSTRIA NUCLEAR

Na indústria nuclear a aplicação do aço inox, além de seguir as normas tradicionais para o seu uso, deve levar em conta padrões rígidos de homogeneidade do material e ausência de determinadas impurezas. O elemento cobalto, por exemplo, deve estar ausente no aço inox para fins nucleares.

Segundo Salzano<sup>19</sup>, o aço inox utilizado nas estruturas dos reatores nucleares sofre a ação de irradiação por neutrons. Os chamados neutrons rápidos causam danos pois chocam com os átomos do material deslocando-os (*defeito pontual*), enquanto que os neutrons térmicos causam o efeito característico da transmutação de impurezas e que podem, realmente, mudar as propriedades desses materiais. A principal preocupação com os aços de alta liga utilizados em reatores nucleares, sujeitos à absorção de neutrons térmicos e rápidos, é a existência de reações produtoras de gases que podem levar ao inchaço ou a uma grande distorção em materiais dúcteis ou, ainda, a pontos de concentração de tensões que irão provocar fragilização e fratura. Um exemplo é a transmutação de traços de boro formando o lítio e o hélio. O hélio junta-se no contorno dos grãos enfraquecendo o material. Esses fatos evidenciam a importância da especificação estrita desses materiais e a necessidade de um controle analítico rigoroso.

Ainda, segundo Salzano<sup>19</sup>, esse autor realizou um estudo tendo irradiado no reator IEA-R1 um quilograma de aço inox-304 sob um fluxo de  $10^{12}$  neutrons  $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  (*longa exposição*); os resultados obtidos estão na Tabela 1.

Como pode ser visto na Tabela 1, após algumas horas o manganês exposto à irradiação citada não constituirá um problema pois a sua atividade total de cresce rapidamente, enquanto as do cromo, níquel e ferro desaparecem em um ano.

A atividade restante é devida ao cobalto e ao tântalo. Em aços estabilizados com nióbio surge a atividade do tântalo pois o ferro-nióbio usado na fabricação do aço contém quantidades significativas de tântalo. Vale notar que quando se usa o minério brasileiro esse problema não ocorre pois ele não contém tântalo.

**TABELA 1. ATIVIDADE TOTAL PARA CADA ELEMENTO DO AÇO INOX-304, QUANDO SE EXPOE UM QUILOGRAMA DESSE MATERIAL A UM FLUXO DE  $10^{21}$  NEUTRONS.CM<sup>-2</sup>. S<sup>-1</sup> (LONGA EXPOSIÇÃO).**

ELEMENTO	QUANTIDADE NO AÇO INOX (%)	ATIVIDADE (mCi)	MEIA VIDA
Fe	72	100	45,1 dias
Mn	2	7.800	2,58 horas
Cr	18	4.500	27,8 dias
Co	1	990	5,25 anos
Ta	1	438	111 dias
Ni	8	23.490	72 dias

Como pode ser visto na Tabela 01, após algumas horas o manganês exposto à irradiação citada não constituirá um problema pois a sua atividade to tal decresce rapidamente, enquanto as do cromo, níquel e ferro desaparecem em um ano.

A atividade restante é devida ao cobalto e ao tântalo. Em aços estabilizados com nióbio surge a atividade do tântalo pois o ferro-nióbio usado na fabricação do aço contém quantidades significativas de tântalo. Vale notar que quando se usa o minério brasileiro esse problema não ocorre pois ele não contém tântalo.

Existe uma maneira de se observar a ocorrência de corrosão do revestimento de aço inox em um reator tipo piscina. Toda a água do reator é bombeada para colunas trocadoras de íons, para evitar que os íons em solução sofram a ação dos neutros energéticos. Ao se regenerar as colunas trocadoras de íons faz-se a análise química dos íons por elas retidos, que são podem ser originários do revestimento metálico do reator.

O aço inox a ser usado na indústria nuclear deve apresentar uma série de requisitos:

*Baixa secção de choque de absorção de neutrons térmicos pelos seus componentes;*

*Quantidade de impureza deve ser mínima;*

*Alta qualidade do material;*

*Fator de segurança ampliado.*

Em um reator termonuclear é de importância fundamental a constância e homogeneidade do fluxo de neutrons. Quando um elemento químico participante da liga de aço inox, mesmo como impureza, é submetido a um fluxo de neutrons pode absorver esses neutrons e, com isso, a economia desse fluxo é afetada.

Muitas reações nucleares indesejáveis podem acontecer no reator envolvendo os elementos do aço inox, como as citadas na Tabela 1. Em suma, essas reações podem alterar as propriedades das ligas como nos casos de transmutações ou aumentar a radiação de fundo do ambiente pela emissão de radiação gama.

Exige-se um aço inox de alta qualidade porque se faz necessária uma longa durabilidade do material. As manutenções são de custos elevados e implicam em operações complexas quando da substituição das partes danificadas.

Em se tratando de projetos nucleares, a segurança deve ser maior que qualquer outro fator. Inclusive o aspecto econômico muitas vezes não é tão significativo como o fator segurança.

O aço inox não é usado apenas no reator nuclear propriamente dito mas o seu emprego se estende por todo o ciclo do combustível nas fases de prospecção, mineração, beneficiamento do minério, purificação, conversão, enriquecimento e reprocessamento do combustível gasto. De modo geral, o aço inox é aplicado em tubulações, braçadeiras, bombas, válvulas, envólucros do elemento combustível e seus suportes, tubos de drenagem, tanques de expansão, armadilhas frias, armadilhas de vapor, trocadores de calor e ferramentas diversas.

O vaso de contenção que envolve o reator e o sistema primário de refrigeração é uma esfera de aço comum e internamente é soldado por explosão um revestimento de aço inox.

### 3. MÉTODOS DE ANÁLISES PARA AÇO INOXIDÁVEL

O Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) de São Paulo, acumula uma larga experiência em análises de ligas. Moro<sup>16</sup> descreve uma série de métodos precisos usados correntemente na análise de aços e que podem ser resumidos do seguinte modo, segundo o elemento a ser determinado:

CARBONO ..... combustão direta (infra vermelho)

NITROGÊNIO ..... fusão sob gás inerte

SILÍCIO ..... gravimetria (desidratação com ácido perclórico)

#### Métodos Alternativos

- . espectrofotometria de absorção atômica;
- . espectrofotometria (azul de molibdênio).

**FÓSFORO** ..... volumetria (NaOH/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)  
espectrofotometria (azul de molibdênio)

**ENXOFRE** ..... combustão direta

Métodos Alternativos

- . combustão/volumetria H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NaOH;
- . combustão/volumetria iodeto/iodato.

**CROMO** ..... volumetria (Fe-II amoniacal/permanganato)

Métodos Alternativos

- . espectrofotometria de absorção atômica;
- . titulação potenciométrica (sulfato de ferro-II amoniacal);
- . espectrofotometria (ácido perclórico);
- . volumetria (persulfato, ferro-II amoniacal, dicromato).

**MANGANÊS** ..... volumetria (persulfato-arsenito) - cromo elemento interfere

Métodos Alternativos

- . espectrofotometria (persulfato);
- . espectrofotometria (periodato);
- . espectrofotometria de absorção atômica.

**COBALTO** ..... espectrofotometria de absorção atômica

**NIQUEL** ..... gravimetria (dimetilgloxima)

Métodos Alternativos

- . espectrofotometria de absorção atômica;
- . espectrofotometria (dimetilgloxima);
- . volumetria (precipitação com dimetilgloxima e complexação com EDIA).

**COBRE** ..... espectrofotometria de absorção atômica

Métodos Alternativos

- . espectrofotometria (ditioamida);
- . espectrofotometria (dietiltiocarbamato).

**MOLIBDÊNIO** ..... espectrofotometria (tiocianato - cloreto de estanho-II)

Métodos Alternativos

- . gravimetria (α benzoínoxíma);
- . espectrofotometria de absorção atômica.

Segundo Michaelis<sup>13</sup>, os métodos espectrográficos são amplamente usados para o controle da composição na produção de metais e ligas e para a análise do produto acabado. A principal razão da aplicabilidade desses métodos é a rapidez de obtenção dos resultados.

A espectrografia de emissão possibilita a determinação dos seguintes elementos em análise de aço inox: B, Si, V, Ti, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb,

Mo, Sn, Ta, W e Pb.

Para a análise de aços, com o auxílio de métodos instrumentais, também são aplicados a absorção atômica, a espectrofotometria, a espectrometria de emissão com plasma (ICP) e a fluorescência de raios-X.

A absorção atômica e a espectrografia óptica são técnicas que melhor se aplicam ao estudo de elementos traços e menores constituintes. A fluorescência de raios-X é ideal para determinações de maiores e menores constituintes. A espectrometria com fonte de plasma permite determinações multi elementares com alta precisão. Estas técnicas, por vezes são complementares mas podem também ser competitivas. A escolha da técnica a ser usada para uma análise depende de vários fatores como: limite de detecção, exatidão, precisão, preparação das amostras, rapidez de resultados etc.

#### 4. MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO

A análise espectrográfica quantitativa é uma técnica essencialmente comparativa, por isso depende de calibração por meio de padrões ou materiais de referência.

O National Bureau of Standards (NBS) com a cooperação de grupos industriais prepara, testa e certifica uma grande variedade de materiais para fins de calibração.

Michaelis<sup>13</sup> comenta alguns aspectos da preparação de amostras de referência pelo NBS. Os lingotes de ferro e aço de baixa liga foram certificados inicialmente para dezessete elementos incluindo, inclusive, alguns elementos ao nível de traços. O NBS estuda procedimentos de fundição, moldagem, usinagem e qualquer outro ensaio que se fizer necessário a fim de se obter produtos finais altamente homogêneos, com uma composição cobrindo uma faixa adequada e conveniente de teores dos elementos participantes da liga. O ferro e os aços de baixa liga mencionados foram preparados por fusão em um forno de indução capacitado para uma tonelada, removendo o excesso de gases e adicionando os elementos componentes da liga conforme os estudos preliminares sobre recuperação. Alguns lantanídeos também foram adicionados com o intuito de facilitar o controle da homogeneidade do material. O autor exerceu um controle na composição da liga durante cada aquecimento. Portanto, a cada fundição e moldagem manteve-se um controle de temperatura e tempo ótimo, incluindo uma análise completa do material, antes do aquecimento seguinte, para averiguar a porcentagem de recuperação dos elementos. O material final apresenta-se na forma de barras cilíndricas, que, anteriormente, mostraram ser de alta homogeneidade. Cada lingote foi forjado na forma de um tarugo, cujas extremidades

foram cortadas e descartadas. Segundo estudos anteriores, o lingote com as extremidades aparadas, teve a parte central, correspondente a um quarto do comprimento do lingote, cortada e descartada. Os dois tarugos restantes foram laminados a quente até atingir a forma de uma barra cilíndrica. Posteriormente, em uma laminação de perfil, elas tiveram o acabamento final. As análises de homogeneidade foram feitas no lingote original e no produto final, por meio de análises químicas e espectroquímicas. Os resultados encontrados satisfatórios para os elementos certificados.

As amostras de aço de referência do NBS apresentam as seguintes formas e dimensões: barras cilíndricas com 5,6 mm de diâmetro por 10,2 cm de comprimento, usadas em análises espectroquímicas, para aplicação na técnica "ponto a ponto", discos de 3,2 cm de diâmetro por 1,9 cm de espessura que são usados em fluorescência de raios-X e na análise espectrográfica quando da aplicação da técnica "ponto a plano". Alguns tipos de aço são fornecidos apenas na forma de pequenos cavacos para as técnicas que requerem a solubilização das amostras.

Com respeito aos aços inox o NBS prepara e certifica dois grupos de materiais de referência, a saber:

#### Grupo I:

- Inclui um conjunto de três amostras de aço inox do tipo Cr-18-Ni-8, na forma de barras cilíndricas. São certificados doze elementos entre maiores constituintes e elementos traços. Os valores não certificados mas com teores aproximados são fornecidos para os elementos silício, tungstênio, zinco, zircônio, tântalo e ferro.

#### Grupo II:

- Inclui um conjunto de seis amostras originalmente na forma de barras cilíndricas e de discos. O nióbio foi incluído entre os elementos certificados. Os valores não certificados mas com teores aproximados são fornecidos para os elementos titânio, tântalo, tungstênio, vanádio e estanho.

A Tabela 2 apresenta as composições das amostras de referência de aço inox certificadas pelo NBS. Essa tabela inclui somente os elementos que foram alvo de estudo do presente trabalho.

A indústria ELETROMETAL - Aços Finos S.A., em colaboração com o Laboratório de Espectrografia do IPEN/CNEN/SP, forneceu uma série de amostras de aço inox, na forma de barras cilíndricas, analisadas e certificadas em laboratórios próprios. Essas amostras foram utilizadas como padrões secundários por se

**TABELA 02. MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO - AÇOS INOX DO NBS. COMPOSIÇÃO NOMINAL FORNECIDA PELO FABRICANTE. APRESENTAÇÃO: BARRAS COM 6 MM DE DIÂMETRO.**

REFERÊNCIA NBS NÚMERO	COMPOSIÇÃO NOMINAL (%)									
	Ni	Cr	Mn	Mo	Si	Nb	Cu	Co	V	
442	9,9	16,1	2,88*	0,12	-	0,03	0,11	0,13	0,032	
443	9,4	18,5	3,38	0,12	-	0,05	0,14	0,12	0,064	
444	10,1*	20,5	4,62	0,23	-	0,20*	0,24*	0,22	0,12	
445	0,28	13,31*	0,77	0,92	0,52	0,11	0,065	-	-	
446	9,11	18,35	0,53	0,43*	1,19*	0,60	0,19	-	-	
447	13,26	23,72	0,43	0,059	0,37	0,03	0,19	-	-	
448	0,52	9,05	2,13	0,33	1,25	0,49	0,16	-	-	
449	6,62	5,48	1,63	0,15	0,68	0,31	0,21	-	-	
450	24,8	2,99	-	-	0,12	0,05	0,36	-	-	

(\*) Valores usados apenas no cálculo da inexatidão (erro relativo).

TABELA 03. AÇOS INOX PREPARADOS POR ELETROMETAL AÇOS FINOS S.A. - COMPOSIÇÃO NOMINAL CERTIFICADA EM LABORATÓRIOS PRÓPRIOS E FORNECIDA PELO PRÓPRIO FABRICANTE.

REFERÊNCIA NBS NÚMERO	COMPOSIÇÃO NOMINAL (%)									
	Ni	Cr	Mn	Mo	Si	Nb	Cu	Co	V	
302 B	8,27	17,82	1,91	0,20	2,43	< 0,01	0,22	0,11	0,03	
302 HQ	9,66	17,23	1,79	0,06	0,30	< 0,01	2,90	0,07	0,04	
303	9,39	17,01	1,66	0,38	0,36	< 0,01	0,22	0,13	0,03	
304	8,10	18,10	1,67	0,48	0,43	< 0,01	0,28	0,37	0,04	
308	10,05	20,00	1,46	0,04	0,28	< 0,01	0,02	0,04	0,03	
309 W	12,80*	23,35	1,65*	0,21	0,40	0,03	0,11	0,03	0,03*	
310	21,00	24,00	1,76	0,27*	0,54	0,02	0,37	0,10	0,04	
316	10,30	16,30	1,74	2,00	0,40	0,01	0,28*	0,14*	0,02	
317	13,50	18,45*	1,76	3,36	0,34*	0,02	0,15	0,06	0,03	
457 L	11,00	17,45	1,78	2,03	0,73	0,05	0,13	0,09	0,04	
347 W	10,35	18,80	1,84	0,06	0,42	1,00	0,05	0,04	0,03	

(\*): Valores usados apenas no cálculo da inexatidão (erro relativo).

tratar de ligas de alta qualidade, estando mais disponíveis que as amostras NBS. A composição de cada um desses aços pode ser vista na Tabela 3, na qual somente constam os elementos usados neste trabalho. As barras cilíndricas originais foram usinadas em um torno mecânico do Departamento de Processos Especiais no IPEN, tendo como produto final barras de seis milímetros de diâmetro por dez centímetros de comprimento.

## 5. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Inúmeros são os trabalhos que apresentam a Espectrografia de Emissão Óptica como uma técnica aplicada à determinação de maiores e menores constituintes das ligas de ferro. Os elementos traços também fazem parte dessas determinações.

A Espectrografia de Emissão Óptica permite estabelecer metodologias variadas em face da sua própria versatilidade como técnica analítica. Em geral, as técnicas espectrográficas se diversificam em função do modo como as amostras se apresentam. As ligas e amostras metálicas costumam estar na forma de tarugos ou barras cilíndricas, placas, cavacos ou limalhas. No caso de barras cilíndricas e placas, as amostras metálicas podem atuar como eletrodos e resultar, respectivamente, nas técnicas "ponto a ponto" e "ponto a plano"; a excitação se faz por centelha de alta tensão. Quando as amostras se apresentam como cavacos ou limalhas, procede-se à dissolução do material e análise direta da solução resultante ou evaporação dessa solução e análise do resíduo obtido. Existem diversas técnicas espectrográficas para a análise de soluções. As mais usuais são a do eletrodo poroso, do eletrodo a vácuo e do disco rotatório; a excitação se faz por centelha de alta tensão. Para a análise de pós e resíduos dispõem-se também de diversas técnicas. Em geral, o pó não condutor é misturado à grafita em pó ou algum outro tampão espectroquímico; a massa resultante é depositada na cratera de um eletrodo de grafita. Existem dezenas de tipos e variações desses eletrodos mas, em geral, a excitação se faz por um arco de corrente contínua.

Alguns trabalhos são relatados a seguir mostrando as tendências analíticas para a caracterização de aços com a utilização da espectrografia de emissão óptica.

Pagliassotti<sup>17</sup> realizou um trabalho utilizando a técnica do eletrodo rotatório com fonte de excitação por centelha e a amostra na forma de solução. Dentre as diversas técnicas espectrográficas que utilizam solução (eletrodo a vácuo, eletrodo poroso etc.), a técnica do eletrodo rotatório resultou ser eficiente na determinação de Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Si e V. O método mostrou ser simples, rápido, exato e preciso. O coeficiente de variação foi de 2,0%.

aproximadamente, com exceção do silício que apresentou um valor próximo de 4%.

Hullings<sup>9</sup> apresenta um método espectrográfico usando como fonte de excitação a centelha e a técnica ponto a plano, para a análise de rotina de aços carbono, aços de baixa liga e aços inox. Os resultados mostram um alto grau de exatidão do método. O autor propôs trabalhar com as mesmas condições de excitação e comprimentos de onda idênticos para a análise desses três tipos de aços. Foi possível construir uma única curva analítica por elemento comum aos três tipos de aço, com exceção do cromo no aço inox com curva própria.

Waggoner<sup>26</sup> relata os resultados de seu trabalho para a análise de aços pelas técnicas do eletrodo poroso e do disco rotatório com excitação por centelha. A calibração foi feita a partir de uma solução padrão sintetizada. O cobalto é empregado como padrão interno. A exatidão das medidas para o Fe, Ni, Cr, Mn e Mo está na ordem de 2 a 3% para ambas as técnicas. Para as variações dos teores de Ni, Cr e Fe no aço inox os efeitos interelementares são desprezíveis.

Fry<sup>5</sup> descreve um método espectroquímico usando a centelha como fonte de excitação e a técnica ponto a plano. Analisa aços de baixa liga que apresentam amostras em vários tamanhos, extremidades e com estória metalúrgica diferente. Introduce um jato de ar entre os eletrodos quando ocorre o efeito de variação de matriz, levando a um aumento da exatidão das medidas.

Weisberger<sup>29</sup> e colaboradores relatam um método universal para a análise de aço usando arco de corrente alternada, com determinação de Si, Mn, Ni, Cr, Co, Mo, Ti, Nb, V, Al, Cu, Ag, Pb e Sn. Amostras de qualquer tamanho e formato podem ser analisadas por esse procedimento pois elas são dissolvidas inicialmente. A solução é evaporada, o resíduo obtido é homogeneizado com grafita e a mistura é transferida para eletrodos de grafita com cratera de 2,5 mm de profundidade e 5 mm de diâmetro. O coeficiente de variação das medidas situam-se entre 4 e 20%.

Sabato<sup>18</sup> apresenta um estudo comparativo das técnicas do eletrodo poroso e do eletrodo à vácuo aplicadas à análise de aços inoxidáveis. A autora preparou as soluções de referência a partir de óxidos e metais dos elementos considerados. Os elementos ferro e cobalto foram usados como padrão interno. Em simulações de situações extremas, como altos teores de cromo e níquel e o teor do ferro em redor de 50%, o padrão interno cobalto leva vantagem em relação ao ferro. O cobalto é adicionado e a sua concentração é constante em qualquer amostra analisada, o mesmo não ocorrendo com o ferro. Os coeficientes de variação situam-se na faixa de 3-11%, aproximadamente. Com a técnica do eletrodo à vácuo e padrão interno cobalto, os erros relativos estão no intervalo de 0 a 30%, aproximadamente, para as cinco amostras de referência analisadas.

Todavia, a maior parte dos erros relativos calculados não ultrapassam a faixa de 10-15%.

Scribner<sup>22</sup> descreve os procedimentos de preparação, teste e certificação de diversos aços, alumínio e estanho para uso como materiais de referência tanto em análises químicas como espectrográficas.

A preparação e teste desses padrões foram feitos com extremo cuidado para assegurar uma uniformidade nas propriedades químicas e físicas, nas direções longitudinais e radiais.

Walters<sup>27</sup> apresenta uma retrospectiva sobre os maiores desenvolvimentos ocorridos até 1970 sobre a física e a química da descarga por centelha em pressão atmosférica, incluindo trabalhos nas áreas de equipamentos, formação do canal da descarga, fenômenos de propagação da amostra, produção de estados excitados etc. Esse mesmo autor<sup>28</sup>, em trabalho mais recente, discute as integrações no tempo e espaço da emissão por centelha.

Gordon<sup>b</sup> apresenta um método espectrográfico para determinações de Nb, Mo, Ta, Co, Ti e Mn em aço inox. A amostra é dissolvida, seca, misturada com grafita em pó e transferida para eletrodos de grafita. A excitação se faz com um arco de corrente alternada. As amostras de referência foram sintetizadas a partir dos metais puros e o padrão interno escolhido foi o ferro. A exatidão e a precisão situam-se em torno de 10%.

Flickinger<sup>b</sup> descreve um método de análise espectroquímica de aços na forma de solução. Utiliza um sistema de eletrodos precursor do eletrodo à vácuo. A excitação se faz por uma centelha de alta tensão, medindo os elementos Mo, Si, Al, Cu, Ni, Mn, Cr e Pb em um espectrômetro de leitura direta. A precisão do método é da ordem de 5%.

Pelo levantamento bibliográfico realizado constatou-se que existe uma diversificação de técnicas e procedimentos para a análise de aços por métodos de emissão óptica. A descarga por centelha de alta tensão em eletrodos cilíndricos e, principalmente, em amostras com face plana são técnicas muito utilizadas e que resultam em medidas mais precisas e exatas.

## 6. OBJETIVO

A meta principal deste trabalho é a otimização de um procedimento para a análise espectrográfica de aços inoxidáveis empregando-se a técnica conhecida como "ponto a ponto" com excitação por uma centelha de alta tensão.

O método proposto, englobando a determinações dos elementos Ni, Cr, Mn, Si, Mo, Nb, Cu, Co e V, deverá constituir uma técnica analítica no IPEI, ao lado da fluorescência de raios-X, para a caracterização de aços inoxidáveis em geral.

## TÓPICOS TEÓRICOS SOBRE A ANÁLISE ESPECTROQUÍMICA

## 1. GENERALIDADES

O setor nuclear exige uma alta tecnologia relacionada com os combustíveis nucleares, bem como com os materiais estruturais e de revestimento. Com isso, as técnicas e os métodos de análise química tiveram que sofrer um desenvolvimento para atender às especificações desses materiais. A tecnologia nuclear veio abrir novos espaços no campo da química analítica.

Lourenço<sup>10</sup> define a análise espectroquímica como sendo um processo de análise no qual se usam medidas de comprimento de onda e de intensidades das linhas de emissão da amostra que foi convenientemente excitada.

As linhas são observadas ou registradas em instrumentos ópticos apropriados para determinações qualitativas, semi-quantitativas e quantitativas.

A sensibilidade de detecção depende do elemento analisado, da natureza da amostra, do equipamento usado e do método desenvolvido. A ordem de grandeza, de uma maneira geral, está próxima de décimos de microgramas. Essa sensibilidade pode ser melhorada, dependendo dos fatores anteriormente citados. Por outro lado, para elementos de espectro muito complexo, como os lantanídeos e actinídeos, a sensibilidade é bem inferior à citada.

Quando as linhas espectrais emitidas são registradas em uma placa ou filme fotográfico, tem-se a espectrografia de emissão, onde um exemplo pode ser visto na figura 1.

A espectrografia de emissão, como técnica analítica, reúne uma série de vantagens: boa sensibilidade, rapidez, simplicidade de operação, determinação simultânea de um conjunto de elementos químicos e registro permanente dos espectros. Assim, as placas fotográficas podem ser colecionadas, permitindo verificações posteriores.

O espectrógrafo é um instrumento dotado de um dispositivo que dispersa a radiação emitida pela amostra excitada. Esse dispositivo pode ser um prisma óptico ou uma rede de difração. A radiação dispersa é registrada fotograficamente. O espectro pode ser, então, definido como um arranjo ordenado da radiação eletromagnética de acordo com o comprimento de onda ou a frequência.

A dispersão obtida por meio de um retículo de difração é linear. Esse fato simplifica a medida e a identificação dos comprimentos de onda corres

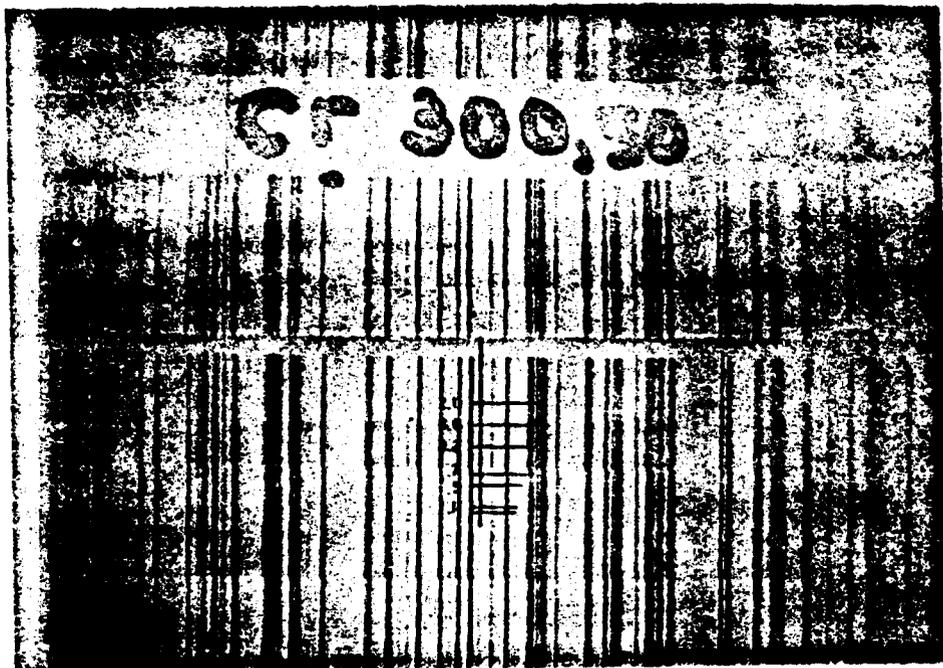


FIGURA 01. Espectrograma registrado a partir da excitação de uma amostra de aço inox por uma centelha de alta tensão. A raia espectral assinada com um ponto correspondendo ao cromo é feita sobre a placa fotográfica com tinta nanquim. A fotografia foi feita da imagem obtida no microfotômetro.

pendente aos elementos químicos.

\* *Literatura Complementar: Lourenço<sup>10</sup>; Török<sup>25</sup>; Harvey<sup>8</sup>; Grove<sup>7</sup>; Schrenk<sup>21</sup>; Ahrens<sup>1</sup>.*

## 2. OS MEIOS DE EXCITAÇÃO

### 2.1. Fundamentos e Mecanismo Geral de Excitação

Uma parte muito importante da espectroscopia, responsável pela produção do espectro propriamente dita, é a fonte de excitação. Átomos, íons e moléculas se comportam de maneira desigual e a emissão de radiação depende da intensidade de excitação e da forma que determinada partícula foi excitada. Logo, a fonte de excitação deve ter características constantes, propiciar a reprodutibilidade da análise e ser versátil para atender a um maior número possível de análises.

Um átomo, molécula ou íon para emitir radiação deve absorver energia e, com isso, excitar-se, ou seja, seus elétrons devem atingir um estado mais alto de energia. Quando retorna ao estado fundamental essa energia adicional é emitida, sendo característica particular de cada átomo, molécula ou íon.

A energia que o átomo absorve pode ser fornecida por meio de aquecimento ou campo eletromagnético. Dentro desses campos eletromagnéticos ou zonas de aquecimento, as partículas que podem ser átomos, íons, moléculas ou elétrons,

são aceleradas e sofrem colisões. Nessas colisões, ocorre a absorção de energia e, conseqüentemente, a excitação da partícula.

O choque inelástico, ou seja, aquele que toda energia cinética é transformada em outra forma de energia, seria ideal para o estudo espectrográfico. Na realidade tal choque produz uma transformação parcial.

As colisões podem ser de primeira e segunda espécie.

#### Colisão de Primeira Espécie:

- A energia cinética da partícula é transformada em energia eletrônica total ou parcial.

#### Colisão de Segunda Espécie:

- A energia de excitação de uma partícula é perdida no choque. A energia de excitação perdida pode ser transformada em eletrônica ou cinética.

Os métodos de espectroscopia de emissão se baseiam, de modo geral, nos fenômenos devido às colisões, porém existe um outro tipo de excitação que é o de absorção de energia radiante.

Na excitação por absorção de energia radiante a partícula absorve a radiação e o "quantum" de energia absorvida é a diferença entre o nível de estado de menor excitação para o nível de maior excitação; o elétron passa de um nível para outro e quando ele volta a partícula emite um "quantum" de energia radiante com o mesmo comprimento de onda que o absorvido.

Na análise espectrográfica a substância primeiramente é volatilizada e depois excitada.

## 2.2. Excitação pela Chama

A temperatura é relativamente baixa, cerca de 3000 K nos casos máximos.

Somente elementos com baixo potencial de ionização, como os alcalinos e alcalinos terrosos, podem ser analisados por tal método. O aparelho usado é o fotômetro de chama.

## 2.3. Excitação com o Arco Elétrico

Usa-se corrente contínua entre os eletrodos de grafita com intensidade de até 30 ampères e 230 volts.. Nas regiões de maior temperatura pode-se obter de 4.000 a 6.000 K.

## 2.4. Excitação com a Centelha de Alta Tensão

A diferença essencial da centelha para o arco elétrico consiste no modo como a substância entra na região do plasma. No arco o fenômeno é essencialmente térmico e a substância é volatilizada devido a um aumento de temperatura sendo, então, excitada. Na centelha a substância entra no plasma devido ao bombardeio dos eletrodos por um feixe de elétrons. Na centelha existe uma elevadíssima diferença de potencial entre os eletrodos. Os elétrons dos eletrodos são "arrancados" a frio e acelerados pelo campo elétrico. Esses elétrons bombardeiam a substância a ser analisada. Ao se chocarem com essa substância deslocam outros elétrons causando o aparecimento de íons positivos que são acelerados pelo campo elétrico alternado existente; dessa forma criam-se condições para que uma corrente flua e se forme o plasma, onde as partículas são excitadas.

O potencial necessário para iniciar a descarga na fonte de centelha é dependente dos seguintes fatores: pressão atmosférica, potencial de ionização do gás existente entre os eletrodos, forma dos eletrodos e distância entre eles.

A figura 2 mostra um esquema do circuito de centelha de alta tensão:

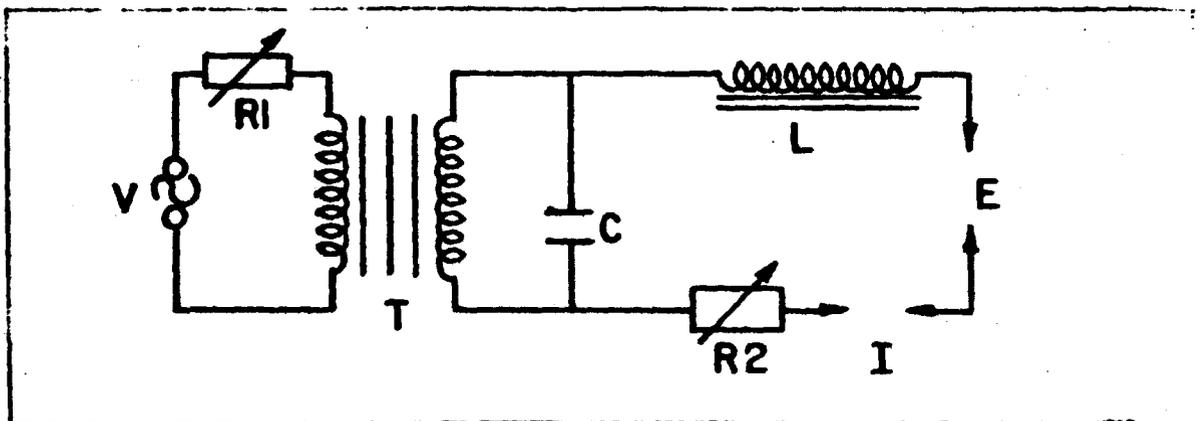


FIGURA 2. Esquema de um circuito básico para a produção de centelha de alta tensão.

Toda vez que ocorre a descarga com a formação da centelha, ela é oscilante e amortecida, isto é, análoga ao movimento de uma mola sob a ação de um peso.

O capacitor está em paralelo com o secundário do transformador T que fornece elevada tensão. O capacitor carrega suas placas até que atinja o potencial elétrico suficiente para romper a coluna de gás entre os eletrodos. Ocorre então a descarga do capacitor com o aparecimento da centelha. A bobina L controla a intensidade do fluxo de descarga. Esse controle é dinâmico pois quando uma corrente flue por um condutor há criação de um campo magnético que, por sua vez, dá origem a uma força contra eletromotriz que tende a

evitar a passagem de corrente. No princípio da descarga a corrente que flue pela bobina é elevada. No entanto, a medida que ela cria o campo magnético vai sendo reduzida. O resistor  $R_2$ , variável, limita a corrente inicial que flue pela bobina evitando assim danos ao circuito.

Apresenta-se na figura 3 uma ilustração de um trem amortecido mostrando como ocorre a descarga de um capacitor.

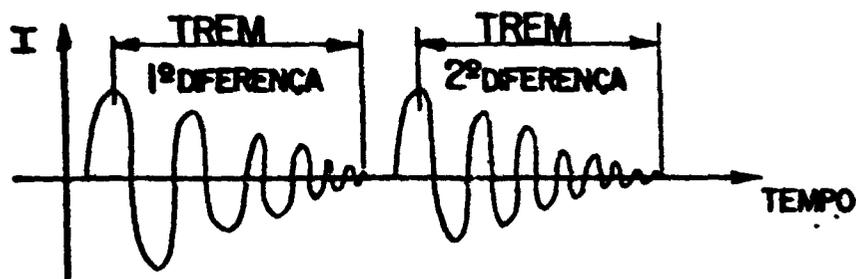


FIGURA 3. Descarga de um capacitor na forma de trens de onda - simbologia :  
I= intensidade de corrente.

No início, como se nota na figura a corrente é elevada e a temperatura pode atingir valores de até 40.000 K. Isso é para o primeiro pulso, pois a medida que as descargas ocorrem essa temperatura declina. No primeiro pulso temos energia suficiente para excitar íons quase com a mesma intensidade de átomos neutros. Nos pulsos seguintes a temperatura e a corrente diminuem e, com isso, diminuem também as intensidades das raias emitidas pelos íons devidamente excitados, podendo a fonte de centelha se degenerar em uma fonte de corrente alternada normal.

Para evitar que a centelha se degenera em arco de corrente alternada, é necessário que se introduza um interruptor que permita ao capacitor somente se descarregar quando estiver com a sua carga máxima, ou seja, durante a descarga dos primeiros pulsos do trem.

Na fonte de excitação utilizada neste trabalho existem eletrodos auxiliares fixos que causam uma queda de tensão maior do que se houvesse apenas a separação dos eletrodos analíticos.

O eletrodo auxiliar é submetido a um jato de ar que garante a eliminação de óxidos produzidos na descarga anterior e com isso tem-se somente ar entre os eletrodos.

Existe também uma luz ultra violeta que produz a ionização do ar entre os eletrodos auxiliares. Essa ionização é constante e residual, o que proporciona uma voltagem fixa entre esses eletrodos. A luz ultra violeta também exerce a função de evitar a oxidação desses eletrodos que são de tungstênio.

A seguir, apresenta-se a figura 4 que mostra o sistema de eletrodos

auxiliares do equipamento utilizado neste trabalho.

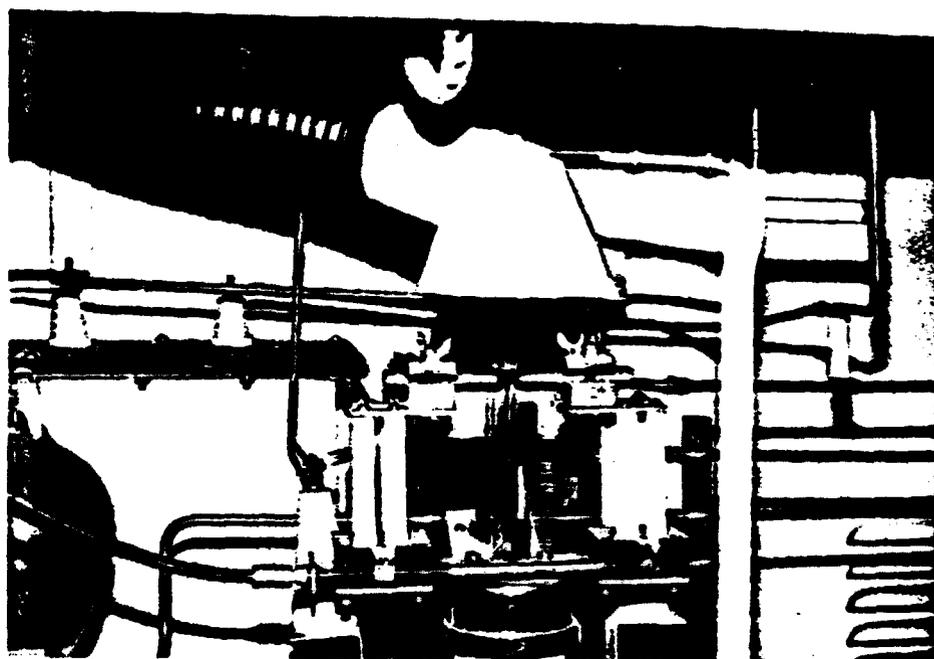


FIGURA 4. Parte da fonte de alta tensão com detalhes para os eletrodos auxiliares de tungstênio, a lâmpada ultravioleta e o exaustor.

A centelha é uma técnica estável de excitação e, quando controlada, exibe grande reprodutibilidade. Essa característica permite realizar análises com alta precisão de resultados.

Devido ao alto nível de excitação ela chega a ser boa para a análise de elementos traços, embora o arco de corrente contínua seja a fonte mais indicada nesses casos.

A centelha de alta tensão é geralmente empregada para constituintes secundários de ligas metálicas (elementos com teores de 0,01 a 1%). Pode-se, todavia, chegar a teores da ordem de 20%. Exemplos de aplicação da centelha: análise de ferro fundido, aços, ligas de alumínio e, em geral, nos casos onde os teores dos elementos superem 0,05%.

\* *Literatura Complementar: Lourenço<sup>10</sup>; Mika<sup>14</sup>; Grove<sup>7</sup>; Ahrens<sup>1</sup>; Manual de Espectrografia<sup>24</sup>; Walter<sup>27, 28</sup>.*

### 3. O PROCESSO FOTOGRÁFICO

O registro fotográfico do espectro é uma etapa fundamental na análise espectroquímica.

As principais vantagens desse registro fotográfico são:

- . A ação da radiação sobre a emulsão fotográfica é cumulativa. Com isso, é possível registrar radiações fracas, aumentando-se o tempo de exposição;
- . Obtém-se um registro permanente do espectro, que pode ser examinado posteriormente;
- . Permite o registro de uma variada gama de comprimentos de onda com excelente resolução;
- . O espectrograma, como é chamado o registro fotográfico do espectro, pode fazer parte de uma coleção e servir como referência principalmente em análises qualitativas e semiquantitativas que se fazem por interpolação visual.

### 3.1. A Base da Fotografia

O processo fotográfico baseia-se na sensibilidade dos sais de prata halogenados à ação das radiações.

Os haletos insolúveis são precipitados na obscuridade em presença de um colóide (gelatina, albumina), formando uma suspensão que é conhecida como emulsão. Essa emulsão é espalhada finamente e uniformemente sobre um suporte (papel, vidro ou filme), sendo muito sensível, depois de seca, à ação das radiações. Na câmara fotográfica produz-se uma imagem latente, a qual torna-se visível quando a emulsão, ainda na obscuridade, é tratada com a solução reveladora. Essa solução reduz a prata do haleto em prata metálica. Onde existia um microcristal do haleto, que sofreu ação da radiação, agora possui um grânulo de prata metálica, de cor negra. A imagem formada é escura onde a radiação foi mais intensa. É a imagem negativa, onde os pontos claros do objeto aparecem escuros e os escuros se apresentam claros.

No processo fotográfico três fases são importantes:

#### Revelação:

- . Onde ocorre a redução dos haletos de prata a prata metálica.

#### Paralização:

- . Onde a reação anterior é bruscamente interrompida.

#### Fixação:

- . Onde os excessos de sais de prata não reduzidos são eliminados.

### 3.2. Curvas de Calibração

A radiação detectada pela placa fotográfica não representa a radiação emitida pela amostra excitada e sim uma resposta dos sais halogenados de prata frente a essa radiação, causando um certo enegrecimento na placa fotográfica.

A intensidade de radiação emitida pelo átomo excitado é proporcional ao número desses átomos na amostra e o grau de enegrecimento da placa fotográfica também mantém uma certa relação de proporcionalidade com essa intensidade de radiação.

Cada placa fotográfica, dependendo de uma série de fatores, responderá de modo diferente a uma radiação específica e em condições determinadas. Por isso, torna-se necessário estabelecer uma relação intensidade emitida/grau de enegrecimento. Para isso, constroem-se as curvas de calibração da emulsão fotográfica.

Entre os diversos métodos para se fazer essa calibração existe o do setor rotatório escalonado. O princípio é submeter a emulsão a uma série de exposições crescentes da radiação emitida por um determinado elemento devidamente excitado, em geral o ferro, guardando bem as relações entre essas exposições. O setor rotatório nada mais é que um disco metálico recortado em passos ou degraus que delimitam arcos cujos comprimentos mantêm consecutivamente uma relação constante. O setor rotatório utilizado possui a relação  $I_0/I = 2$ , onde  $I_0$  é a radiação incidente e  $I$  a radiação transmitida.

O setor é alinhado frente à fenda do espectrógrafo, bem próximo a ela ajustando-se as alturas da fenda e do setor, de modo que a fenda abranja todos os passos do setor. O setor gira com aproximadamente 500 rotações por minuto. O espectro registrado por meio desse setor apresenta as linhas em uma sucessão de segmentos de intensidades decrescentes, em relação igual a dois.

No microfotômetro são lidas as transmitâncias.

Na curva de calibração representa-se em ordenada a resposta fotográfica que pode ser a transmitância, densidade de enegrecimento ou função Seidel e, em abcissa, os logaritmos das intensidades, obedecendo à relação conhecida do setor rotatório. Portanto, a curva de calibração é usada para converter os valores da resposta fotográfica em intensidades relativas.

A expressão da transformada de Seidel é  $\frac{100}{T} - 1$ , onde  $T$  é o valor da transmitância. Essa transformada tem grande utilidade quando se trabalha com baixas concentrações, pois ela permite um aumento da linearidade na parte correspondente ao pé da curva.

#### 4. ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA QUANTITATIVA

A análise espectrográfica quantitativa baseia-se em um princípio empírico de que a intensidade da radiação emitida por um elemento quando convenientemente excitado, é proporcional à concentração desse elemento na amostra.

$$I = KC^m \quad \text{ou na forma logarítmica}$$

$$\text{Log } I = \text{log } K + m \text{ log } C$$

onde:

- K ..... constante de proporcionalidade
- I ..... intensidade da radiação detectada
- C ..... concentração do elemento na amostra
- m ..... fator de correção

##### 4.1. Curva Analítica ou Curva de Trabalho

As curvas analíticas relacionam a intensidade relativa da raia espectral correspondente a um determinado elemento químico e a sua concentração.

As amostras de referência ou padrões com composição bem determinada, são excitados e os espectros registrados fotograficamente. A partir da densitometria da raia analítica correspondente a um determinado elemento e das transformações necessárias, colocam-se, em um papel log-log, os valores de intensidade relativa em ordenada e as concentrações ou teores correspondentes em abcissa. A curva obtida se chama analítica ou de trabalho. A concentração do mesmo elemento, em uma amostra de natureza idêntica aos padrões, é obtida por interpolação da intensidade relativa correspondente na curva analítica determinada anteriormente.

Segundo a equação citada, que rege o princípio da análise espectroquímica de emissão, a curva analítica deve ser uma reta. Todavia, ocorrem desvios da declividade unitária e da linearidade em decorrência de efeitos do fundo espectral, teores residuais nas amostras de referência, auto absorção e saturação da emulsão fotográfica.

#### 5. FATORES QUE DETERMINAM A PRECISÃO E A EXATIDÃO

Em uma análise espectrográfica quantitativa alguns fatores podem influenciar a precisão e a exatidão nas análises espectrográficas, os quais são descritos a seguir:

### 5.1. Efeito de Matriz - Composição da Amostra

As intensidades das raias de um elemento podem modificar-se pela presença de outros elementos na amostra. Por isso as amostras de referência devem ter composições semelhantes à amostra analisada.

Ahrens<sup>2</sup> enumera a volatilização, a temperatura do arco, a presença de não metais e as colisões de segunda ordem como fatores que podem alterar os valores dos resultados. Isso ocorre porque a variação na composição da matriz normalmente modifica as características de volatilização de um elemento. Embora uma mudança na composição da amostra possa alterar significativamente a intensidade espectral em um dado intervalo de tempo, a intensidade total emitida não varia muito desde que a amostra seja submetida a um processo de combustão total. Também, a variação na composição da matriz altera a composição do gás presente no arco e, conseqüentemente, o seu potencial de ionização; esse, por sua vez, influencia a temperatura do arco. A mudança de composição da amostra pode alterar a cinética das partículas e essas podem perder parte de suas energias por meio de colisões de segunda ordem. Não metais não exercem qualquer influência sobre a energia do arco. Porém, alguns não metais como o oxigênio e alguns haletos formam com os metais, no arco, complexos moleculares relativamente estáveis e, em conseqüência, verifica-se uma diminuição do número de átomos de metal disponível para a emissão das linhas.

Deve-se ressaltar que todas essas observações são válidas para o arco de corrente contínua. Na excitação por centelha de alta tensão, onde níveis energéticos mais altos são alcançados, tais fenômenos podem não ocorrer na mesma proporção. De qualquer forma, o efeito de matriz ligado à excitação por centelha é menos conhecido.

Um outro fator referente a composição da amostra, diz respeito à sua homogeneidade. O aço inoxidável, pelas suas características de fabricação, não pode ser considerado um material homogêneo. Em conseqüência, uma análise química, principalmente por espectrografia de emissão com excitação por centelha empregando-se a amostra de aço na forma sólida, pode estar resultando em medidas sujeitas a um erro analítico maior.

### 5.2. Tamanho e Formato do Eletrodo

Para eletrodos com formato de fios finos ou lâminas, o uso da centelha provoca um aquecimento intenso, porque o calor dissipado é pequeno. Para eletrodos volumosos o calor dissipado é grande. O super aquecimento modifica a volatilização da amostra.

### 5.3. Excitação

Na excitação elétrica a corrente, a voltagem, a capacitância e a indutância podem ser controladas. Fora do controle fica a coluna do arco ou da centelha. Formam-se correntes de convecção nessa coluna, fazendo com que a descarga se desloque erráticamente.

Essa ocorrência é mais frequente quando a fonte de excitação é um arco de corrente contínua.

### 5.4. Superfície do Eletrodo Metálico

Modificações produzidas pela centelha na superfície de um eletrodo metálico, principalmente oxidação, deposição do material do contra eletrodo e variação da composição na superfície do eletrodo após um certo tempo de excitação, acabam por modificar a entrada dos elementos na zona de descarga, e consequentemente, a intensidade espectral. Portanto, as amostras ainda não submetidas à descarga elétrica ou, mesmo, as que já foram excitadas devem ser submetidas a um polimento conveniente ou desbaste antes da excitação pela centelha.

Excluindo-se o período inicial de excitação, em que ocorre uma maior instabilidade de entrada dos elementos na região de descarga, obtém-se um aumento da precisão das medidas.

### 5.5. Defeito no Sistema Óptico

Por vezes o sistema óptico não discrimina duas raias e pode dar falsos resultados.

O espalhamento de luz dentro do aparelho pode ser fonte de erro. O espalhamento no espectrograma, aparece como um véu às vezes fraco mas não uniforme, o que pode dificultar a leitura no microfotômetro.

O controle da umidade relativa do ar do laboratório também deve ser levado em consideração. A umidade relativa ideal deveria estar em torno de zero por cento, com uma absorção da radiação nula. Normalmente, no laboratório, mantém-se constante a umidade relativa em torno de 50%, o que estabelece uma condição uniforme para todas as análises.

A temperatura também não deverá ultrapassar a marca dos 22°C pois uma pequena dilatação na estrutura metálica do espectrógrafo resulta em uma desfocalização do sistema óptico.

## 5.6. Padrão Interno

Segundo Ahrens<sup>1</sup>, mantendo-se constantes os parâmetros inerentes a um determinado método espectrográfico existem ainda vários fatores difíceis de controlar que produzem alterações nas intensidades das raias do espectro. Esses fatores podem afetar a precisão e a exatidão do método. Os mais importantes são: a temperatura e a altura do arco, flutuações da projeção do arco sobre a fenda, pequenas variações no tempo de exposição, falta de uniformidade na técnica de revelação das placas fotográficas e pequenas perdas de amostra durante a excitação.

O princípio do padrão interno, introduzido por Gerlach em 1925 e citado por Ahrens<sup>1</sup>, se baseia em um elemento adicionado à amostra, em concentrações conhecidas, cujas linhas espectrais servem como referência. Na construção das curvas de trabalho a intensidade da linha do elemento analisado é dividida pela intensidade da linha do padrão interno. As variações que ocorrem nas condições estipuladas modificam proporcionalmente ambas as linhas, mas a relação entre as intensidades permanece constante, dependendo apenas da concentração do elemento a ser analisado.

Portanto, existem condições técnicas para contornar uma série de fontes de erros. Ainda assim, elas não são suficientes, às vezes, para controlar todas as irregularidades da intensidade do espectro.

De maneira geral, o uso do padrão interno constitui um processo eficaz para melhorar a exatidão e a precisão das análises quantitativas. O padrão interno é um elemento presente na mesma concentração na amostra e nas amostras de referência utilizadas na construção das curvas analíticas. Ahrens<sup>1</sup> e Lourenço<sup>10</sup> descrevem as condições para que um padrão interno seja satisfatório.

- . O padrão interno deve ocorrer em todas as amostras e amostras de referência na mesma concentração ou teor.
- . Deve ter características físicas e químicas semelhantes às do elemento a determinar, de modo a volatilizar-se ao mesmo tempo e com a mesma velocidade durante o tempo de excitação.
- . Deve possuir uma raia de emissão com a mesma energia de excitação que a raia do elemento, para que ambas sejam alteradas identicamente por qualquer modificação da temperatura da fonte.
- . O padrão interno deve ter a mesma energia de ionização que o elemento a ser analisado, de modo que ambos sejam alterados igualmente pelas modificações de concentrações eletrônicas ou temperatura de descarga.

do plasma ou ambas.

- . As raias do padrão interno e as raias dos elementos a dosar devem estar próximas entre si, para que se possa usar a mesma curva de calibração.
- . As raias do padrão interno e as raias dos elementos a dosar devem ter intensidades semelhantes.
- . O padrão interno deve possuir um espectro bastante simples para que não haja interferência de raias.

## 6. ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA SEMI-QUANTITATIVA

Esse método baseia-se na interpolação visual da intensidade do espectro (resposta fotográfica) correspondente à amostra em placas padrões usadas para análise quantitativa.

Uma análise semiquantitativa é muitas vezes de grande valia, pois ela permite estabelecer a ordem de grandeza dos teores dos elementos na amostra.

Na análise semiquantitativa o erro cometido pode ser de até 50% ou mais.

# CAPÍTULO III

## PARTE EXPERIMENTAL

### 1. EQUIPAMENTOS E MATERIAIS UTILIZADOS

#### 1.1. Equipamentos e Acessórios

##### . Espectrôgrafo de Emissão

Fabricação .....	Jarrell-Ash Co.
Modelo .....	Mark-IV
Montagem .....	Ebert de 3,4 m
Retículo de Difração .....	600 linhas por milímetro
Dispersão Linear Recíproca .....	0,247 nm/mm (na segunda ordem do espectro)

##### . Fonte de Excitação

Fabricação .....	Jarrell-Ash Co.
Modelo .....	Standard Varisource 19-300

##### . Microfotômetro

Fabricação .....	Jarrell-Ash Co.
Modelo .....	Digital Comparador - 21 000

##### . Fotoprocessador

Fabricação .....	Jarrell-Ash Co.
Modelo .....	34.300 com controle termostático de temperatura

##### . Apontador de Eletrodos de Grafita

Fabricação .....	Jarrell-Ash Co.
------------------	-----------------

##### . Filtro Óptico

Fabricação .....	Jarrell-Ash Co.
Modelo .....	16-830 (sete escalões de transmissão: 100,0; 62,3; 42,1; 27,7; 18,1; 11,9 e 7,5%)

• Torno Mecânico

Fabricação ..... EMCO-UNIMAT - Máquina ferramenta universal (miniatura)

• Politriz

Fabricação ..... Prazis

Modelo ..... APL-4

• Balança Analítica

Fabricação ..... Mettler

Modelo ..... H20T

• Setor Logarítmico

Fabricação ..... Jarrell-Ash Co. (sete degraus de transmitância; relação de intensidades  $I_0/I = 2$ )

• Calculadora Programável

Fabricação ..... Hewlett-Packard

Modelo ..... HP-25

1.2. Material Fotográfico

• Placa Fotográfica

Tipo ..... Kodak Spectrum Analysis nº 1 (SA-1)

Dimensões ..... 10 cm de largura por 25 cm de comprimento

Sensibilidade e Região Espectral ..... 250 a 440 nm

• Reagentes Fotográficos

Revelador (D-19); banho paralizador e fixador

Fabricação ..... Eastman Kodak

1.3. Contra Eletrodos

• Grafita

Fabricação ..... Union Carbide Co.

Tipos: ACKSP-L 3309  
AGKS -L 4309

Dimensões: 6,2 mm de diâmetro  
30,5 cm de comprimento.

OBS: cada barra foi dividida  
em três partes iguais.

. Cobre

Fabricação ..... Desconhecida  
Tipo ..... Eletrolítico (comercial)  
Dimensões ..... 6 mm de diâmetro; 5 cm de comprimento

. Alumínio, Estanho e Ferro

Fabricação ..... Johnson Matthey Chemical Ltd.  
Tipo ..... Pureza espectrográfica  
Dimensões ..... 6 mm de diâmetro; 10 cm de comprimento

1.4. Materiais de Referência

. Material de Referência

Certificado NBS ..... Aço inox - referência número  
442, 443, 444, 445, 446, 447,  
448, 449 e 450  
Aço Inox Eletrometal ..... 302 HQ, 302 HQ, 303, 304, 308,  
309 W, 310, 316, 317, 347 W e  
457 L

1.5. Amostras

Aço Inox 304

Aço de Baixa Liga ..... NBS - referência número 461;

Lingote de Ferro ..... NBS - referência número 465;  
466

1.6. Reagentes Químicos

. Ácido Nítrico, Ácido Clorídrico

Fabricação ..... Merck S.A.

Tipo ..... Para análise

• Ácido Perclórico 70% em Peso

Fabricação ..... Carlo Erba

Tipo ..... Para análise

2. RESUMO DO PLANO DE TRABALHO

Técnica Espectrográfica Usada

- Para a análise espectroquímica do aço inox optou-se pela técnica chamada "ponto a ponto" com excitação por centelha de alta tensão.

Otimização dos Parâmetros Experimentais

- O estabelecimento de um método espectrográfico envolve a otimização de uma série de parâmetros ligados, principalmente, ao equipamento e eletrodos utilizados. Os resultados implicam, necessariamente, em um compromisso entre a sensibilidade de detecção e uma boa precisão e exatidão nas medidas dos teores dos elementos determinados.

Calibração dos Sistemas Analíticos

- Uma vez estabelecidos os parâmetros experimentais excitam-se os materiais de referência, as amostras de aço inox e traçam-se as curvas analíticas de cada elemento.

Inexatidão e Imprecisão do Método

- Calculam-se os erros relativos e os desvios padrões relativos das medidas analíticas.

Comparação da Técnica Espectrográfica com Outras Técnicas Instrumentais

- Para fins de avaliação e comparação entre diversas técnicas instrumentais, algumas amostras de referência são preparadas e encaminhadas para a análise pelas técnicas de espectrometria de emissão com plasma, fluorescência de raios-X e análise por ativação neutrônica.

### 3. OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS E ENSAIOS PRELIMINARES

Foram estudados diversos fatores que direta ou indiretamente podem modificar a sensibilidade, a exatidão e a precisão dos resultados analíticos.

As condições experimentais iniciais utilizadas nos ensaios preliminares foram as seguintes:

Espaçamento dos eletrodos analíticos ..	4 mm
Espaçamento dos eletrodos auxiliares ..	2 mm
Capacitância .....	0,0025 $\mu$ F
Indutância .....	40 $\mu$ F
Tempo de pré-exposição .....	60 s
Tempo de exposição .....	60 s
Contra eletrodo .....	grafita com ponta plana

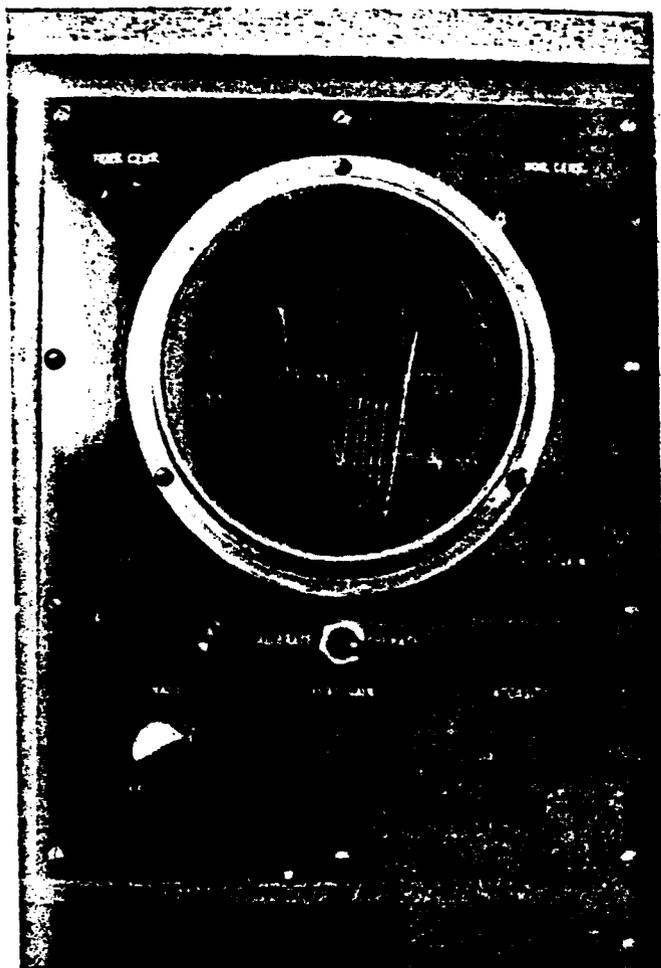
Essas condições foram modificadas ou não após os ensaios específicos com esses parâmetros.

#### 3.1. Espaçamento dos Eletrodos Analíticos e dos Eletrodos Auxiliares (GAP)

O espectrôgrafo utilizado permite variar o espaçamento entre os eletrodos analíticos e entre os auxiliares. Os eletrodos auxiliares de tungstênio são regulados com a fonte de alta tensão desligada e mantidos fixos durante a etapa de excitação. Os eletrodos analíticos são movimentados durante essa etapa, sendo aproximados para compensar o desgaste das suas extremidades e, assim, manter fixa a distância entre os mesmos.

O número de descargas elétricas por meio ciclo é um indicador proporcional da reprodutibilidade do sistema de alta tensão em funcionamento. Uma variação no espaçamento entre os eletrodos, mantidos fixos os outros parâmetros, modifica o número de descargas elétricas indicado no osciloscópio (Figura 09). O objetivo do ensaio foi a obtenção de espectros que apresentassem um bom compromisso entre as sensibilidades de detecção, o fundo espectral e um número maior de descargas por meio ciclo para os elementos químicos considerados (maior o número de descargas, maior a precisão).

Usou-se como eletrodo uma barra de aço inox 304 de 6mm de diâmetro e como contra eletrodo uma barra de grafita AGKS-L 4309, com ponta plana. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 04.



**FIGURA 09.** Osciloscópio acoplado à fonte de alta tensão e que indica o número de descargas elétricas por meio ciclo.

### **3.2. Capacitância e Indutância da Fonte de Alta Tensão**

A fonte utilizada permite ajustar três valores de indutância e quatro valores de capacitância, que foram combinados para realizar o ensaio. Durante cada excitação registrou-se o número de descargas elétricas por meio ciclo.

Usou-se uma barra de aço inox 304 como eletrodo e uma barra de grafita como contra eletrodo, de modo idêntico ao ensaio anterior.

Mediu-se a intensidade relativa dos espectros referentes aos elementos estudados. A finalidade foi obter a máxima sensibilidade e o maior número de descargas por meio ciclo. Os resultados estão indicados na Tabela 05.

### **3.3. Tempos de Pré-Exposição e de Exposição - Placa Móvel**

Os tempos de pré-exposição e de exposição podem ser obtidos a partir

de um ensaio pela técnica da placa móvel.

Duas barras de aço inox NBS-444 e 446 foram excitadas individualmente e, durante esse processo, movimentou-se a placa fotográfica de 5 em 5 segundos, registrando-se os espectros em um intervalo de zero a 120 segundos. Como contra eletrodo usou-se uma barra de grafita com ponta plana.

Por intermédio dessa técnica (placa móvel) construíram-se as curvas de entrada dos elementos no plasma, as quais estão representadas na Figura 05.

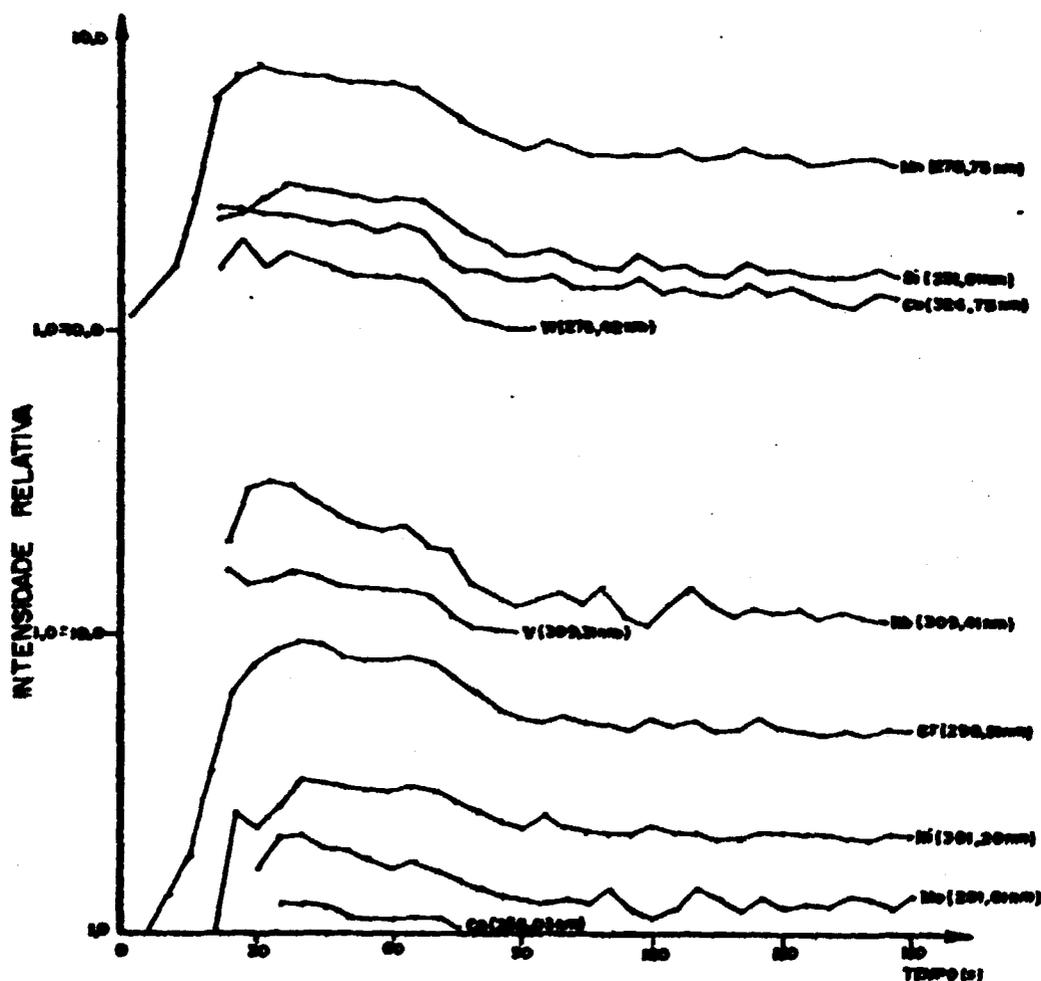


FIGURA 05. Curvas de volatilização dos elementos do aço inox NBS-SRM-444 e 446, contra eletrodo de grafita ponta plana. Condições experimentais segundo a Tabela 10.

### 3.4. Formato da Extremidade dos Contra Eletrodos de Grafita

O objetivo do ensaio foi o de estabelecer o tipo de ponta do contra eletrodo de grafita que pudesse resultar em medidas mais precisas dos espectros dos elementos determinados. Usou-se, em um segundo plano, verificar as

diferenças de sensibilidade de detecção dos vários elementos estudados.

Empregaram-se barras de grafita de grau AGKS medindo 6mm de diâmetro de 30 cm de comprimento. Os contra eletrodos de extremidade plana foram cortados em um torno, em pedaços de 10 cm de comprimento, aproximadamente. Os contra eletrodos, com extremidades convexas,  $60^{\circ}$  e  $120^{\circ}$ , foram afilados em um equipamento usado especificamente para essa finalidade (*apontador de eletrodos*).

Todos os tipos de contra eletrodos de grafita foram reaproveitados / diversas vezes, procedendo-se a um desbaste conveniente das extremidades após cada excitação.

Excitaram-se dezesseis barras de aço inox 304 para cada um dos quatro tipos de extremidade do contra eletrodo de grafita empregados: plana, convexa,  $60^{\circ}$  e  $120^{\circ}$ .

Para cada elemento e para cada tipo de extremidade do contra eletrodo de grafita calcularam-se a média aritmética dos dezesseis valores de intensidade relativa, o desvio padrão e o desvio padrão relativo, como pode ser visto na Tabela 06.

O mesmo ensaio foi repetido alguns dias após com a finalidade de investigar um possível caráter aleatório dos desvios padrões relativos.

### 3.5. Materiais Usados Como Contra Eletrodo - Padrão Interno

Devido a uma série de vantagens muito conhecidas a grafita em barra é usualmente empregada como contra eletrodo em trabalhos espectrográficos. Esse fato não inviabiliza o emprego de outros materiais condutores, preferencialmente os metais de espectro simples e que podem ser obtidos com facilidade em estado puro.

Em associação à idéia de se utilizar outros materiais como contra eletrodo, na expectativa de se introduzir alguma vantagem no método espectrográfico, estudou-se a viabilidade de uso desses materiais como padrão interno.

No caso de metais e ligas o padrão interno é normalmente, o constituinte principal da amostra quando o seu teor varia pouco ou praticamente não varia.

O ferro, presente no próprio aço, foi um dos elementos escolhidos para padrão interno. Nesse caso, empregou-se uma barra de grafita de extremidade plana como contra eletrodo. Os outros materiais, usados concomitantemente como contra eletrodo e padrão interno, foram o cobre, o estanho, o alumínio e o próprio ferro, todos na forma de barra cilíndrica com seis milímetros de diâmetro e extremidade plana.

Esses ensaios prévios visaram uma interpretação qualitativa dos espectros e do fundo espectral obtidos com os diversos contra eletrodos e a identificação de raias a serem usadas como padrão interno.

Como eletrodo usou-se o aço inox 304, de modo idêntico aos casos anteriores.

### 3.6. Diâmetro dos Eletrodos de Aço Inox

O objetivo deste ensaio foi verificar a tolerância de variação do diâmetro do eletrodo de aço inox submetido a uma análise espectrográfica pela técnica em estudo.

Oito eletrodos de aço inox 304 com diâmetro variando unitariamente de dois a nove milímetros foram excitados, cada um, em triplicata. Todos esses eletrodos foram preparados a partir de um mesmo tarugo de aço inox 304. A média aritmética dos valores da intensidade da raia espectral referente a cada elemento em função dos referidos diâmetros foram colocados em histogramas. A Figura 06 mostra os histogramas correspondentes às diversas intensidades de raias de ferro usadas como padrão interno. A Figura 07, apresenta os histogramas referentes às intensidades de raias dos elementos estudados, com e sem padrão interno.

Nesse ensaio empregou-se contra eletrodo de grafita com ponta de  $120^\circ$ .

### 3.7. Pureza dos Contra Eletrodos de Grafita

Realizou-se uma análise espectrográfica comparativa entre as barras de grafita AGKSP-L 3809 (alta pureza) e a do tipo AGKS-L 4309 (grau técnico). Como fontes de excitação utilizaram-se o arco de corrente contínua e a centelha de alta tensão.

O ensaio teve a finalidade de verificar se as impurezas residuais contidas na grafita AGKS-L 4309 (grau técnico), poderiam introduzir limitações na análise do aço inox.

A perspectiva de emprego da grafita grau técnico AGKS-L 4309 é muito mais interessante que o uso de um material de alta pureza (AGKSP) devido à diferença de preço entre esses dois tipos de grafita.

### 3.8. Preparação da Extremidade do Eletrodo de Aço Inox

A finalidade destes ensaios foi a de avaliar a necessidade de se

preparar ou não a extremidade do eletrodo de aço inox, antes de cada excitação, em operações consecutivas com esse mesmo eletrodo e como fazê-lo.

É coerente supor que nessas excitações consecutivas, com a mesma barra de aço inox, ocorram alterações na composição superficial e em camadas de frações de milímetros, principalmente para os elementos presentes em teores mais baixos.

Inicialmente o desbaste da ponta do eletrodo foi feito em um torno mecânico. Posteriormente, simplificou-se essa operação empregando-se uma politriz no próprio laboratório.

A politriz é um equipamento que consiste de um disco que sustenta uma lixa do tipo d'água. O disco gira por meio de um motor elétrico. O atrito da barra de aço inox com a lixa em rotação leva ao polimento da extremidade desse eletrodo. O resfriamento se faz por um fluxo contínuo de um filete de água sobre a lixa.

Realizaram-se alguns ensaios com lixas de diversas granulometrias [Carborundun-100; Norton-180; 3M-220 e 3M-220/400]. O objetivo foi relacionar o tipo de acabamento produzido na extremidade do eletrodo pelo uso das diferentes lixas com a ocorrência de alguma variação na intensidade dos espectros. Os resultados estão apresentados na Tabela 07. Nesses experimentos empregou-se um eletrodo de aço inox-304 e contra eletrodo de grafita AGKS com ponta de  $120^{\circ}$ . As excitações foram realizadas em triplicata para cada tipo de lixa e polimento.

Na série seguinte de ensaios procedeu-se a quatro excitações intercaladas com desbaste, utilizando-se a lixa 220 e, depois, quatro excitações consecutivas sem o desbaste. Nesses ensaios empregou-se o aço inox NBS-444 e grafita AGKS com ponta de  $120^{\circ}$ , cujos resultados permitiram a construção da Tabela 08.

### 3.9. Máscara que Limita a Altura da Rede de Difração

Nos trabalhos do laboratório de espectrografia do IPEN têm-se utilizado uma máscara sobre a rede de difração com três centímetros de abertura que limita apenas a altura da rede e não o seu comprimento. Dessa forma, obtém-se uma melhor resolução quando se emprega uma fenda de abertura inferior a  $20 \mu$ , principalmente para as amostras que resultam em espectros complexos.

No caso do aço inox, foram realizados alguns espectros comparativos com e sem a máscara sobre a rede de difração.

### 3.10. Esgotamento da Força Química do Líquido Revelador D-19 Kodak

O revelador fotográfico diminui em eficiência com a revelação de um certo número de placas fotográficas.

Realizou-se um estudo de quantas placas fotográficas do tipo SA - 1 Kodak, o líquido revelador D-19 Kodak seria capaz de processá-las, sem modificar a exatidão dos resultados analíticos.

Usou-se como fonte de excitação a centelha de alta tensão. Empregou-se uma barra de aço inox 304 e contra eletrodo de grafita com ponta de  $120^\circ$ .

Registraram-se os espectros correspondentes a três excitações consecutivas, intercaladas com o devido desgaste da ponta do eletrodo, segundo mostra a Tabela 09. Para simular a maior área de aproveitamento possível que se pode obter quando se faz diversas análises com o mesmo conjunto de placas, o restante dessas placas foi completado com registros de espectros obtidos por meio de arco de corrente contínua, usando-se eletrodos de ferro e contra eletrodos de grafita ponta plana.

Essa operação foi repetida mais nove vezes, consumindo - se um total de vinte placas fotográficas (*utilizaram-se simultaneamente um conjunto de duas placas fotográficas no chassi*).

Uma solução reveladora nova foi mantida em um tanque de aço inox do fotoprocessador com capacidade para dois litros. Todas as placas, em pares, foram reveladas em um período de oito horas. A solução usada não foi submetida, portanto, a um processo lento de oxidação por uso prolongado durante dias ou semanas.

### 3.11. Parâmetros não Estudados

Alguns fatores não foram estudados pois já fazem parte da rotina do laboratório de espectrografia e são compatíveis com a análise proposta. São os seguintes:

- . Auto Transformador da Fonte de Alta Tensão:  
80% da sua potência
- . Fenda no Microfotômetro:  
7 mm de altura; 5  $\mu$  de largura
- . Condições da Sala de Espectrografia:  
Temperatura: 18-21 $^\circ$ C; Umidade relativa do ar: 50-55%

. **Calibração do Lote de Placas Fotográficas:**

**SA-1 Kodak - Lote BIC 1B 2B**

**4. CURVAS ANALÍTICAS - INEXATIDÃO E IMPRECISÃO DAS MEDIDAS**

**4.1. Calibração dos Sistemas Analíticos Estudados - Observações Gerais**

As curvas analíticas ou de trabalho relacionam a intensidade relativa de uma linha espectral referente a determinado elemento presente na amostra e o teor ou concentração desse elemento.

Nos diversos experimentos de calibração empregaram-se dois tipos de amostras de referência de aços inox:

. Amostras de referência certificadas do NBS.

. Amostras da Eletrometal Aços Finos S.A., com certificado de análise emitido pela própria empresa.

As amostras da NBS são padrões primários e de alta confiabilidade. As amostras da Eletrometal foram usadas como padrões secundários.

Tanto para os aços inox da série NBS como para os da série Eletrometal, os elementos químicos considerados foram os seguintes: níquel, cromo, manganês, molibdênio, silício, nióbio, cobre, cobalto e vanádio.

Procedeu-se à excitação dos referidos aços conforme as condições experimentais otimizadas nos estudos preliminares e que estão resumidas na Tabela 10.

Nos diversos experimentos de calibração, construíram-se as curvas analíticas com e sem padrão interno.

Medem-se no microfotômetro as transmitâncias das raías espectrais / correspondentes aos elementos determinados e seus padrões interno. Esses valores de transmitância são modificados para a função Seidel e, depois, transformados em intensidades relativas por intermédio da curva de calibração da placa fotográfica.

A curva analítica propriamente dita é feita em papel log-log relacionando-se os valores de intensidade relativa ou a razão de intensidades, quando do uso de um padrão interno com os teores correspondentes do elemento considerado na amostra.

Foram realizados diversos grupos de experimentos e todos eles resultaram em sistemas de calibração com as curvas analíticas correspondentes. Calculou-se sempre o erro relativo como medida da inexatidão, de forma

permitir uma interpretação objetiva e comparativa entre os diversos sistemas estudados. Em todos os casos em que as curvas analíticas foram efetivamente construídas foi possível introduzir também um fator subjetivo de interpretação; observaram-se principalmente a linearidade, a inclinação e a distribuição dos pontos estabelecendo essa linearidade.

#### 4.2. Sistemas de Calibração com Aços Inox NBS e os Padrões Internos Cobre Estanho, Alumínio e Ferro

O objetivo desses experimentos foi estabelecer diversos sistemas de calibração empregando-se as amostras de referência certificadas do NBS e contra eletrodos de materiais diversos atuando como padrão interno. Os materiais usados foram: grafita, cobre, estanho, alumínio e ferro. No caso da grafita o padrão interno adotado foi o ferro contido na própria amostra analisada.

Os contra eletrodos são de pureza espectrográfica, exceto para o cobre que é eletrolítico e com pureza comercial. Apresentam um diâmetro de aproximadamente seis milímetros com a extremidade plana, salvo para a grafita que possui ponta de  $120^\circ$ .

Cada barra de aço inox foi excitada em triplicata, observando-se no osciloscópio e no amperímetro o número de descargas elétricas por meio ciclo e a amperagem, respectivamente, durante essa operação. Um mesmo número de descargas por meio ciclo é uma das indicações de que o sistema elétrico se mantém estável e reproduzível.

Cada padrão interno foi estudado separadamente, registrando - se em triplicata, toda a série NBS na mesma placa fotográfica (*na realidade, duas placas no chassi*). Para outro padrão interno repetiu-se o mesmo procedimento. No caso do ferro ocorreram duas séries de experimentos: contra eletrodo de grafita e contra eletrodo de ferro.

Em todos os sistemas de calibração excluíram-se algumas medidas que participariam na formação da curva analítica. Essas medidas são provenientes de três amostras do NBS, dependendo do elemento considerado. Por interpolação dessas medidas nas curvas analíticas, conhecendo-se os valores nominais estabelecidos pelo fabricante, foi possível calcular o erro relativo por meio da expressão:

$$\text{erro relativo} = \frac{\text{teor médio encontrado} - \text{teor nominal}}{\text{teor nominal}} \cdot 100$$

Desse modo foram obtidas quatro famílias de curvas analíticas, de

acordo com o contra eletrodo usado.

Os erros relativos para todos esses sistemas de calibração podem ser vistos na Tabela 12.

No caso do contra eletrodo de grafita com padrão interno ferro, foram traçadas as curvas analíticas, como podem ser vistas nas Figuras 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 e 18.

**4.2.1. Variação da Intensidade Relativa do Padrão Interno Ferro**

Este ensaio teve como objetivo verificar a variação do teor do elemento ferro, atuando como padrão interno, sem que os resultados analíticos sejam invalidados.

A partir da excitação em triplicata das nove barras do material de referência aço inox NBS e contra eletrodo de grafita com ponta de 120°C, obtiveram-se os valores de intensidade relativa média do padrão interno ferro. Seguiu-se o mesmo procedimento, utilizando como contra eletrodo o ferro espectrograficamente puro. Esses valores podem ser vistos na Tabela 13.

**4.3. Viabilidade de Uso de Padrões Secundários**

Nestes ensaios procurou-se estabelecer a viabilidade do uso de padrões secundários e, também, a necessidade ou não do registro dos espectros referentes a padrões e amostras em uma mesma placa fotográfica.

Na construção das curvas analíticas usaram-se os aços inox NBS como padrões primários. Para os ensaios com os padrões secundários empregaram-se amostras de aço inox Eletrometal. Em uma mesma placa registraram-se, em duplicata, os espectros de cada amostra de padrão primário (Aço Inox NBS) e, em triplicata, as amostras de padrão secundário (Aço Inox Eletrometal).

Para a avaliação dos padrões secundários, calcularam-se os erros relativos a partir dos padrões primários do NBS, de modo idêntico aos experimentos descritos no item anterior.

A avaliação dos experimentos foi feita pela comparação dos erros relativos (Tabela 13).

Todos os valores de intensidade relativa interpolados nas curvas analíticas estabelecidas nestes experimentos foram ainda interpolados nas curvas analíticas estabelecidas nos experimentos descritos no item anterior (4.2.).

Os resultados estão indicados na Tabela 13.

#### 4.4. Sistema de Calibração com Padrões Secundários

O aço inox NBS tomado como padrão primário é um material importado, de custo relativamente alto e de difícil aquisição. Para suplantar esses inconvenientes procurou-se utilizar no sistema de calibração padrões secundários mais acessíveis. Isso foi feito a partir de amostras certificadas de aço inox Eletrometal.

As barras de aço inox Eletrometal, em número de onze, foram excitadas em duplicata, usando-se como contra eletrodo a grafita com ponta de  $120^{\circ}\text{C}$ .

Para o cálculo dos erros relativos excluíram-se algumas medidas durante a construção das curvas analíticas, de modo idêntico ao procedimento empregado com os aços NBS. As medidas decorrentes dessas amostras foram interpoladas nas curvas analíticas. Os erros relativos (Tabela 14) foram calculados a partir dos valores médios encontrados e os valores nominais certificados pela própria Eletrometal.

#### 4.5. Imprecisão das Medidas

Com a finalidade de se determinar a imprecisão do método estudado realizaram-se as medidas com os aços inox 304 e 316 da Eletrometal e contra eletrodo de grafita com extremidade de  $120^{\circ}\text{C}$ .

Foram feitas dezesseis excitações de cada amostra, polindo-se a extremidade da barra de aço inox antes da excitação seguinte.

Para cada elemento e para cada um dos dois tipos de aço inox, os dezesseis valores de intensidade relativa foram interpolados na curva analítica correspondente.

Calcularam-se o teor médio, o desvio padrão e o desvio padrão relativo. Os resultados estão apresentados na Tabela 15.

#### 5. COMPARAÇÃO DA TÉCNICA ESPECTROGRÁFICA COM OUTRAS TÉCNICAS INSTRUMENTAIS NA ANÁLISE DO AÇO INOX

Com a finalidade de avaliar comparativamente diversas técnicas analíticas usadas para a caracterização de aço inox, submetem-se diversas amostras certificadas do NBS às técnicas instrumentais seguintes:

- . Espectrografia de emissão óptica;
- . Espectrometria de emissão com fonte de plasma;
- . Fluorescência de raios-X;
- . Análise por ativação neutrônica.

Cada uma dessas técnicas apresenta vantagens e limitações, podendo ser complementares ou mesmo concorrentes, de acordo com os propósitos analíticos a serem atingidos.

A fluorescência de raios-X e ativação neutrônica podem utilizar o material tanto na forma sólida como em solução. A espectrometria de emissão com fonte de plasma só utiliza o material em solução. Quando em solução o material exibe uma maior homogeneidade. Toda vez que a técnica permitiu, inclusive por problemas de limite de detecção, usou-se a amostra na forma dissolvida.

As aparas provindas das barras de aço inox-NBS (SRM 442, 443, 444, 445 e 446) foram obtidas em torno mecânico. Foram lavadas com acetona, secas, pesadas e, depois, solubilizadas segundo o procedimento descrito no apêndice I. As soluções foram enviadas para os respectivos laboratórios com uma concentração de 1 mg/mL em frascos de polietileno.

Os erros relativos apresentados pelas técnicas em comparação estão na Tabela 16.

## 6. CLASSIFICAÇÃO RÁPIDA DE AÇOS - ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA

Com a finalidade de classificar rapidamente o tipo de aço submetido à análise, preparou-se uma placa fotográfica de referência com espectros registrados a partir das seguintes amostras do NBS:

Aço inox .....	442 e 444
Aço de baixa liga .....	CRM 461 e 464
Lingote de ferro .....	CRM 465 e 466

A identificação de uma amostra desconhecida é feita por interpolação visual. O cromo e o níquel, por exemplo, diferenciam um aço inox de um aço de baixa liga.

Na excitação utilizou-se contra eletrodo de grafita com ponta de 120° e as condições experimentais foram as mesmas da análise quantitativa expressas na Tabela 10.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS, DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

#### 1. ENSAIOS PRELIMINARES E OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS

##### 1.1. Espaçamento dos Eletrodos e Parâmetros da Fonte de Alta Tensão

Examinando-se a variação do número de descargas por meio ciclo, tanto em função do espaçamento dos eletrodos analíticos e auxiliares (Tabela 04) como em decorrência da capacitância e indutância do circuito de alta tensão (Tabela 05), podemos fazer as seguintes observações:

- Uma diminuição da capacitância resultou em um número maior de descargas elétricas por meio ciclo durante a excitação da amostra. A variação da indutância não implicou na modificação do número dessas descargas.
- De modo semelhante à diminuição da capacitância, um decréscimo do espaçamento dos eletrodos auxiliares mostra uma tendência a aumentar o número de descargas por meio ciclo.

**TABELA 04. DETERMINAÇÃO DO ESPAÇAMENTO DOS ELETRODOS ANALÍTICOS E AUXILIARES EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE DESCARGAS POR MEIO CICLO E DA INTENSIDADE DAS LINHAS ESPECTRAIS.**

ESPAÇAMENTO DOS ELETRODOS ANALÍTICOS (nm)	ESPAÇAMENTO DOS ELETRODOS AUXILIARES (mm)	INTENSIDADE RELATIVA				NÚMERO DE DESCARGAS POR MEIO CICLO
		ELEMENTOS/COMP. ONDA (nm)				
		cromo 287,79	níquel 301,20	manganês 270,17	silício 298,16	
5	6	5,5	2,4	5,6	1,8	5
4	5	19,0	6,4	23,7	5,3	5
3	4	24,7	12,3	31,1	6,9	7
2	3	13,0	8,1	11,0	4,1	11
4	6	19,0	7,3	21,4	5,8	5
3	6	19,5	9,4	31,3	6,0	5
2	6	14,4	6,2	14,7	4,1	5
3	5	22,5	8,8	27,6	6,4	6
2	5	16,0	7,7	15,9	4,7	5
2	4	16,4	8,6	15,8	5,1	7

**TABELA 05. ESTABELECIMENTO DOS PARÂMETROS CAPACITÂNCIA E INDUTÂNCIA DA FONTE DE ALTA TENSÃO EM FUNÇÃO DA INTENSIDADE ESPECTRAL E DO NÚMERO DE DESCARGAS POR MEIO CICLO.**

INDUTÂNCIA (L) μH	CAPACITÂNCIA (C) μF	INTENSIDADE RELATIVA				NÚMERO DE DESCARGAS POR MEIO CICLO
		ELEMENTOS/COMP. ONDA (nm)				
		287,79	301,20	manganês 270,17	silício 398,16	
Residual	0,0025	24,5	5,7	39,5	5,9	7
	0,0050	13,5	4,7	19,5	3,8	4
	0,0075	10,4	3,9	14,4	3,0	3
	0,0100	2,92	1,9	3,1	1,4	2
40	0,0025	32,0	13,5	39,5	9,5	7
	0,0050	11,7	4,4	13,2	3,3	4
	0,0075	7,2	2,2	8,4	2,1	3
	0,0100	2,1	0,9	2,2	0,9	2
310	0,0025	6,0	6,4	4,1	3,3	7
	0,0050	9,7	8,2	7,5	5,2	4
	0,0075	9,7	6,7	7,4	4,9	3
	0,0100	0,7	-	-	-	2

As Tabelas 04 e 05 apresentam, ainda, as intensidades relativas das raias referentes aos elementos cromo, níquel, manganês e silício pois esses experimentos visaram também a otimização das condições experimentais para a obtenção de uma sensibilidade máxima de detecção. Para a medida dos elementos citados não seria necessário trabalhar em condições de alta sensibilidade. Essas condições chegam, até, a constituir uma desvantagem devido a obtenção de um espectro muito intenso, rico em linhas e associado a um fundo espectral elevado. Todavia, para a determinação dos elementos vanádio, cobalto, nióbio, cobre e molibdênio, presentes nas amostras de aço inox em teores mais baixos é importante que se obtenha uma boa sensibilidade de detecção.

Analisando-se os dados das tabelas 04 e 05, juntamente com uma interpretação visual e subjetiva dos espectrogramas referentes a esses experimentos, foi possível concluir que um bom compromisso entre a sensibilidade e o maior número de descargas elétricas por meio ciclo pode ser obtido com uma indutância de 40 μH, uma capacitância de 0,0025 μF, um espaçamento dos eletrodos auxiliares de 5mm e um espaçamento dos eletrodos analíticos de 3mm. Nessas condições, o fundo espectral se apresentou um pouco intenso. A escolha desses valores para tais parâmetros não invalidam outras alternativas

experimentais desde que se definam os objetivos a serem atingidos.

Nos ensaios realizados foram medidos apenas quatro elementos químicos na expectativa de que a tendência de comportamento desses componentes seja representativa de outros elementos do aço inox.

### 1.2. Tempos de Prê-Exposição e de Exposição - Placa Móvel

Ao iniciar a descarga elétrica de alta tensão os elementos químicos componentes do aço inox não emitem seus espectros característicos de modo uniforme e simultâneo. Durante o tempo de pré-exposição a radiação que está sendo emitida não é registrada na placa fotográfica e com isso evita-se um aumento desnecessário do fundo espectral e um período instável de entrada dos elementos na região do plasma.

A fim de atingir sensibilidade para a determinação de qualquer elemento presente em teores mais baixos é necessário que o tempo de exposição cubra o período todo de entrada desse elemento na região do plasma. Analisando-se as curvas de volatilização apresentadas na Figura 05, observa-se que os elementos W, V e Co praticamente não aparecem antes de 25-30 segundos de excitação. Por outro lado, aos noventa segundos de excitação esses elementos já se volatilizaram quase por completo.

Outros elementos como o Si, o Cu, o Nb e o Mo também iniciam a emissão principal de radiação por volta de 25-30 segundos.

Já os elementos Mn, Cr e Ni apresentam uma radiação mais intensa desde os primeiros segundos de excitação mas é a partir do trigésimo segundo, aproximadamente, que a emissão é mais constante.

Esses resultados levaram ao estabelecimento de um tempo de pré-exposição de trinta segundos e de um tempo de exposição de cinquenta segundos, que abrangem satisfatoriamente os elementos em estudo.

Um tempo de exposição inferior a cinquenta segundos seria viável para a determinação de elementos como Mn, Cr e Ni, inclusive com a vantagem de se obter espectros com intensidades e fundo espectral mais baixos.

### 1.3. Formato da Extremidade dos Contra Eletrodos de Grafita

A Tabela 06 mostra a viabilidade de uso de quatro tipos de extremidades de contra eletrodos de grafita. Analisando-se os resultados apresentados podemos concluir que todas as extremidades são viáveis com um desvio padrão relativo para as medidas na faixa de 3,0 a 10,0%. Os maiores erros foram obtidos com a extremidade afilada em ângulo de 60°, variando de 9,2 a 10,9%

TABELA 06. PRECISÃO DO MÉTODO EM FUNÇÃO DO TIPO DE EXTREMIDADE DO CONTRA ELETRODO DE GRAFITA. AS DUAS MEDIDAS INDICADAS DA INTENSIDADE RELATIVA REPRESENTAM EXPERIMENTOS INDEPENDENTES, REALIZADOS COM UMA DIFERENÇA DE ALGUNS DIAS NAS MESMAS CONDIÇÕES. OS VALORES EXPRESSAM A MÉDIA ARITMÉTICA DE 16 EXCITAÇÕES DA AMOSTRA DE AÇO INOX - 304 Mn- $\lambda$ =270,75 nm; Si- $\lambda$ = 288,16 nm; Ni- $\lambda$ = 306,46 nm; Cr- $\lambda$ = 310,34 nm.

ELEMENTO	INTENSIDADE RELATIVA	DESVIO PADRÃO	DESVIO PADRÃO RELATIVO (%)	ELEMENTO	INTENSIDADE RELATIVA	DESVIO PADRÃO	DESVIO PADRÃO RELATIVO (%)
GRAFITA PONTA PLANA				GRAFITA PONTA CONVEXA			
Manganês	5,0	±	0,5	Manganês	5,8	±	0,4
	5,1	±	0,2		5,7	±	0,3
Silício	8,8	±	0,8	Silício	10,8	±	0,7
	8,5	±	0,3		9,4	±	0,5
Níquel	4,8	±	0,2	Níquel	5,0	±	0,4
	4,6	±	0,3		4,7	±	0,3
Cromo	4,9	±	0,4	Cromo	6,2	±	0,4
	4,9	±	0,2		5,7	±	0,3
GRAFITA PONTA 60°				GRAFITA PONTA 120°			
Manganês	5,5	±	0,6	Manganês	5,9	±	0,4
	4,7	±	0,5		5,7	±	0,3
Silício	9,5	±	0,9	Silício	10,3	±	0,4
	7,9	±	0,7		9,8	±	0,5
Níquel	4,9	±	0,5	Níquel	4,9	±	0,3
	4,5	±	0,4		5,0	±	0,2
Cromo	5,9	±	0,6	Cromo	6,2	±	0,3
	4,9	±	0,5		6,1	±	0,3

entre os elementos considerados. Os menores desvios foram conseguidos com a grafita afilada em ponta de  $120^{\circ}$  embora os resultados obtidos com os outros tipos de ponta não sejam substancialmente inferiores.

Quanto aos experimentos realizados em ocasiões diferentes, sob condições idênticas, os desvios padrões relativos não são exatamente os mesmos para as mesmas medidas porém têm-se a mesma ordem de grandeza em muitos casos. De modo idêntico, os melhores resultados foram conseguidos com a grafita afilada em ponta de  $120^{\circ}$ .

Quanto às diferenças de intensidade de uma mesma raia espectral entre os experimentos realizados com os quatro tipos de ponta de contra-eletrodos de grafita, constata-se que essas variações são muito pequenas e pouco significativas. Note-se que não foi usado o princípio do padrão interno nestes experimentos.

#### 1.4. Materiais Usados como Contra Eletrodo - Padrão Interno

Quando empregou-se a grafita como contra eletrodo o padrão interno foi o ferro, já presente na amostra. Na série aço inox-NBS os teores de ferro variam em uma faixa de 62,1 a 86,5%. Para efeito de emprego do elemento ferro como padrão interno, considerou-se tal variação insignificante, ou seja, a intensidade dos espectros de ferro mantêm-se praticamente constante para as diversas amostras de aço inox-NBS e, mesmo, para as amostras de aço inox em geral. Na prática ocorrem flutuações dessa intensidade mas assume-se que tais variações sejam devidas ao próprio erro experimental e não provenientes da mudança do teor de ferro. A Tabela 12 comprova esses fatos e será discutida com mais detalhes no item 2.1.

O cobre, o alumínio, o estanho e o ferro foram ensaiados como contra eletrodos pois estavam disponíveis no laboratório de espectrografia de emissão, já no formato de barras cilíndricas. No caso do cobre, em particular, o material é de natureza eletrolítica comercial mas apresenta uma alta pureza. Todos esses elementos resultam em espectros simples com exceção do ferro. O estanho atinge o seu estado de fusão durante a excitação motivo pelo qual não pode ser utilizado como contra eletrodo. Com relação aos resultados obtidos com os demais contra eletrodos metálicos (Fe, Al e Cu), apresentam-se as seguintes observações:

- As extremidades não precisam ser desbastadas a cada excitação.
- Produzem menos fundo espectral que a grafita. Esse fato se traduz em uma melhor relação linha/fundo que pode ser conveniente para a determinação de elementos a nível de traços.

- Devido à simplicidade de seus espectros os elementos cobre e alumínio apresentaram poucas opções de linhas que poderiam ser usadas como padrão interno.

### 1.5. Diâmetro dos Eletrodos de Aço Inox

No primeiro grupo de histogramas (Figura 06) está o conjunto de linhas espectrais referentes ao ferro, que foi tomado como padrão interno. De acordo com os resultados apresentados na figura 05, pode-se fazer as seguintes observações:

- Os eletrodos com diâmetros de 5, 6 e 7mm resultaram, de um modo geral, em espectros de ferro com intensidades quase equivalentes.
- Para os eletrodos com 4, 3 e 2mm as intensidades decrescem nessa mesma ordem.
- Para os eletrodos com 8 e 9mm as intensidades também decrescem nessa mesma ordem.

Assim, em uma primeira aproximação, supõem-se que os eletrodos de aço inox, submetidos à análise espectrográfica, suportam alguma flexibilidade na dimensão de seus diâmetros sem introduzir um fator adicional de erro.

A Figura 07 apresenta dois grupos de histogramas, a e b, posicionados em uma coluna à esquerda e em uma outra à direita, respectivamente. No grupo a encontram-se os histogramas obtidos a partir das intensidades relativas dos espectros dos diversos elementos estudados. No grupo b, essas mesmas intensidades foram relacionadas com as intensidades das raías correspondentes ao padrão interno (ferro).

Pelos histogramas apresentados na coluna a os resultados são semelhantes aos obtidos com o espectro do ferro. De um modo geral, as intensidades maiores são obtidas com eletrodos de 5, 6 e 7mm de diâmetro.

O molibdênio e o cobre apresentaram um decréscimo acentuado na intensidade espectral para o eletrodo com 5mm de diâmetro. Esse fato pode ser explicado, razoavelmente, pela não homogeneidade desses elementos na amostra de aço empregada no ensaio.

Na coluna b, observa-se a correção introduzida pelo uso do padrão interno ferro. Os melhores resultados foram conseguidos com os elementos cromo e níquel; eletrodos com diâmetros de 2 a 9mm resultam em espectros com intensidades quase equivalentes. Os elementos molibdênio e cobre foram corrigidos adequadamente com exceção do eletrodo de 5mm (discutido na parágrafo

anterior) e 2 mm de diâmetro. Os elementos cobalto e silício apresentaram / também alguma discrepância com os eletrodos de diâmetro 2 e 5 mm. Já para o elemento manganês, constatou-se que os eletrodos com diâmetros 2, 3,4 e 5 mm resultaram em intensidades equivalentes; os eletrodos com 6, 7, 8 e 9 mm de diâmetro também produziram intensidades equivalentes mas de maior valor. Algumas pequenas variações, que persistem após a correção pelo padrão interno, são devidas ao próprio erro experimental e não podem ser atribuídas às variações dos diâmetros dos eletrodos.

A Figura 08 é uma correspondência à coluna b da Figura 07 onde os valores de intensidade são substituídos pelos teores medidos. Na realidade, a Figura 08 só foi construída posteriormente após a preparação das curvas analíticas (item 2.1.), que permitiram a conversão de intensidade relativa em teor; por facilidade de interpretação de resultados ela foi deslocada para junto das Figuras 06 e 07. Esses histogramas confirmam os resultados anteriores.

Como conclusão geral, recomenda-se que os eletrodos de aço inox possuam diâmetros da ordem de 6 ou 7 mm pois com essas dimensões um número maior de elementos pode ser determinado com um mínimo de variação.

Outra observação geral, que pode complementar a conclusão anterior, é que não há necessidade de um rigor maior no diâmetro dos eletrodos de aço inox. Portanto, a partir do uso do padrão interno, não importa se o eletrodo possui, por exemplo; 5,8 ou 6,5 mm de diâmetro.

No caso de se excluir o uso do padrão interno, recomenda-se um maior cuidado na observância do uso de eletrodos com diâmetros semelhantes.

#### 1.6. Pureza dos Contra Eletrodos de Grafita

A análise qualitativa das grafitas graus AGKSP e AGKS, por excitação com arco de corrente contínua, resultou na detecção dos elementos Fe, Al, Mg e Si em ambos os tipos de grafita. A grafita AGKSP, todavia, é muito pura e os teores detectados daqueles elementos são inferiores aos encontrados na grafita AGKS.

A mesma análise qualitativa, obtida por excitação com centelha de alta tensão, detectou apenas os elementos Fe e Si em ambos os tipos de grafita. O elemento ferro é o maior constituinte das amostras de aço e a pequena quantidade detectada na grafita, principalmente na do tipo AGKS, não introduz qualquer modificação na intensidade do espectro daquele elemento. Esse fato é importante quando o ferro é usado como padrão interno.

Para o silício o fenômeno é semelhante embora o seu teor nos aços inox

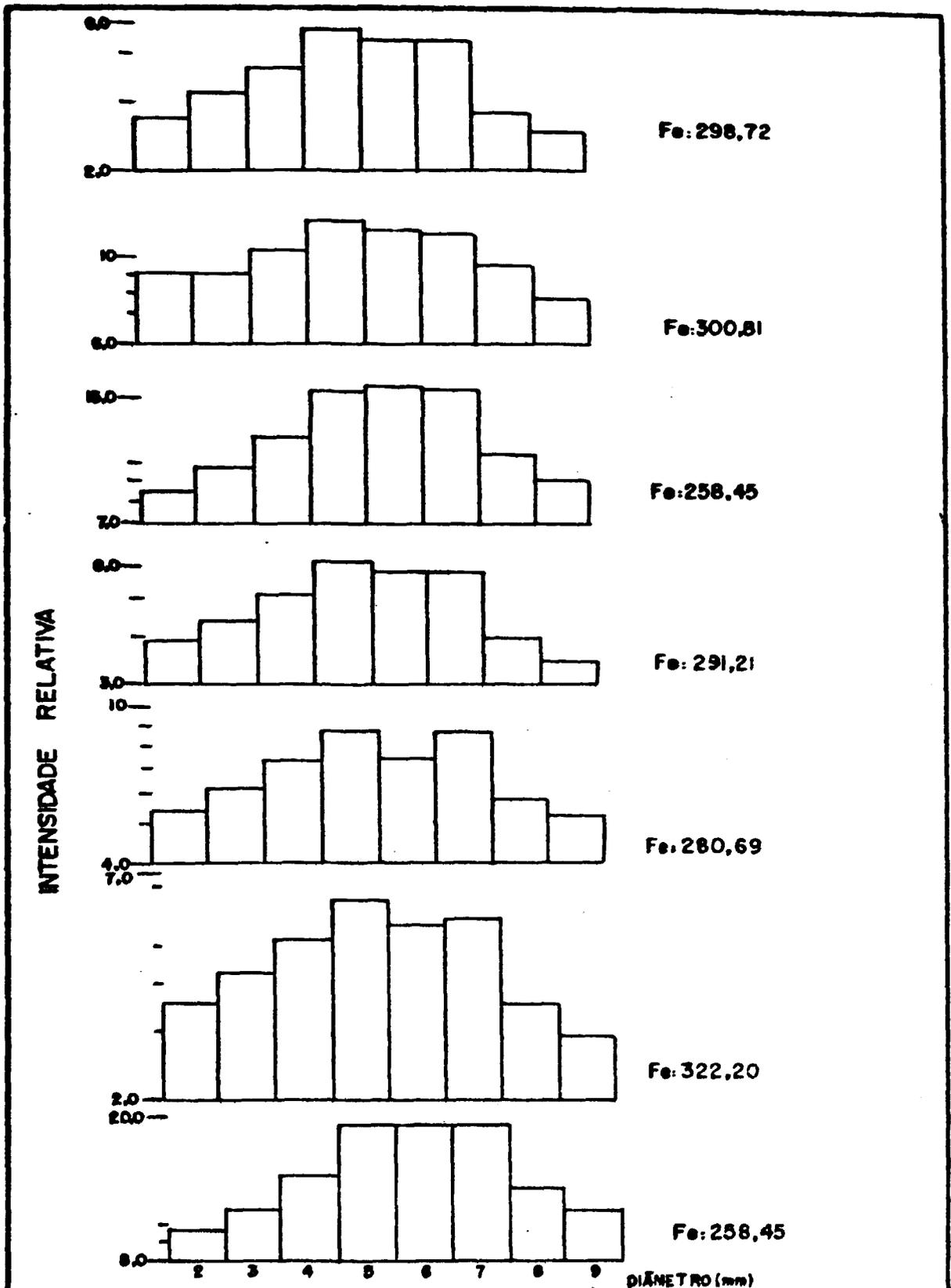


FIGURA 06. Histogramas mostrando as variações das intensidades relativas das linhas espectrais do ferro (padrão interno) em função da variação do diâmetro do eletrodo de aço inox 304; Contra eletrodo de grafita com ponta de  $120^\circ$ .

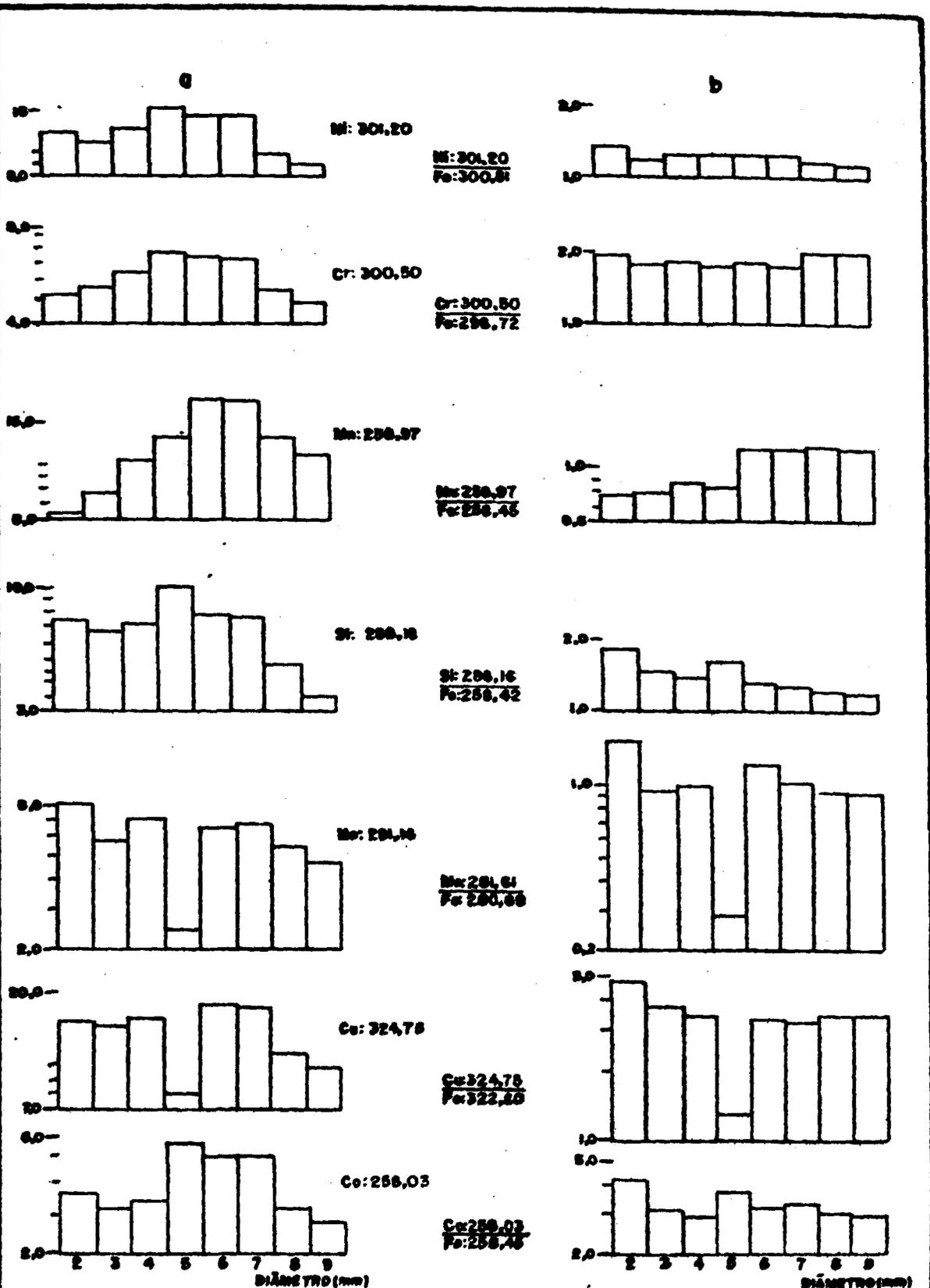


FIGURA 07. Histogramas mostrando as variações das intensidades relativas das linhas espectrais dos elementos do aço inox-304 em função da variação do diâmetro dos eletrodos; contra eletrodo de grafita com ponta de 120°.

Figura 07.a) histograma construído sem o uso do padrão interno.  
Figura 07.b) histograma construído com o uso do padrão interno (Fe).

OBS: Em ordenada representam-se os valores de intensidade relativa.

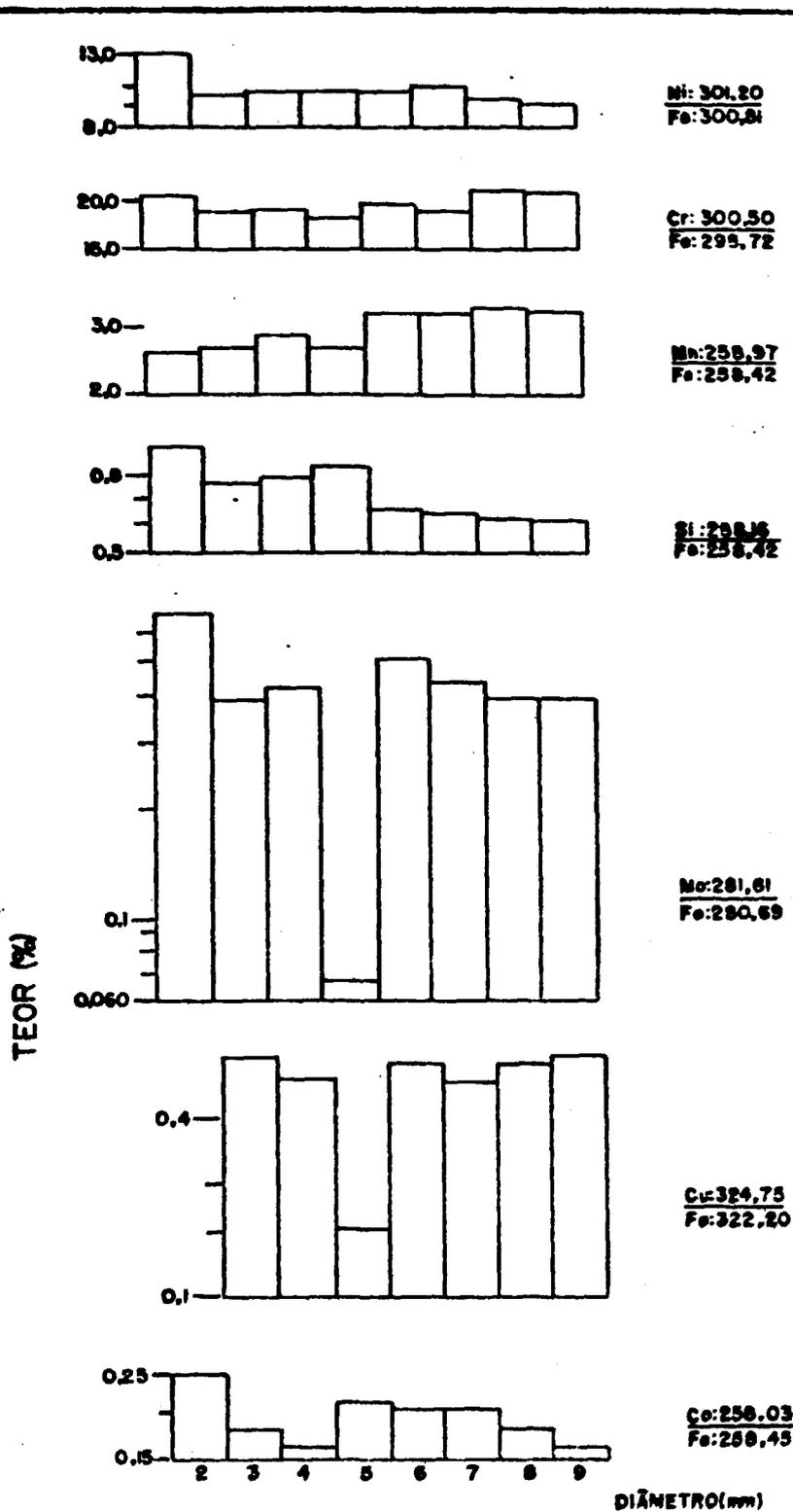


FIGURA 08. Histogramas mostrando as variações dos teores dos elementos componentes do aço inox 304 em função da variação do diâmetro dos eletrodos; contra eletrodo de grafita ponta de  $120^{\circ}$ .

seja bem menor que o do ferro.

Optou-se pelo uso da grafita AGKS pois concluiu-se que os teores residuais dos elementos Fe e Si são pequenos e não interferem na análise de aço inox. Ainda que o teor de silício na grafita fosse o responsável por um desvio da linearidade na parte inferior da curva analítica, seria possível introduzir, dentro de certos limites, a correção desse teor residual. A opção pelo grau AGKS resulta, também, em vantagens econômicas uma vez que a grafita AGKSP é aproximadamente sete vezes mais cara.

### 1.7. Preparação da Extremidade do Eletrodo de Aço Inox

Fêz-se uma análise espectrográfica qualitativa preliminar das lixas usadas no polimento dos eletrodos. Os componentes das lixas como o alumínio, o silício e o ferro não interferem nos resultados pois esses abrasivos vão sendo facilmente retirados com a água corrente durante o polimento. Qualquer contaminação introduzida pelo ferro presente nas lixas será desprezível frente ao seu teor elevado nas amostras de aço inox. O alumínio não é analisado pelo método proposto. Resta o silício que poderá, eventualmente, introduzir alguma contaminação. É de se esperar, todavia, que a introdução de um teor residual de silício, devido ao uso da lixa d'água, seja pequena, possivelmente a nível de traços.

Os resultados dos ensaios para determinar se o tipo de acabamento produzido na extremidade do eletrodo de aço inox pelo uso de diferentes lixas modifica a intensidade dos espectros, podem ser vistos na Tabela 07.

Conclui-se que não houve variação significativa dessas intensidades para os quatro tipos de granulação das lixas usadas. A granulação 220, todavia, torna a operação de polimento rápida e simples. Apresenta, também, uma maior durabilidade, proporcionando um número maior de vezes de uso frente aos outros tipos.

Em sequência, a Tabela 08 apresenta os resultados de outro estudo de preparação da superfície da extremidade do eletrodo de aço inox. Como se observa, foram consideradas quatro excitações intercaladas com polimento e, paralelamente, outras quatro excitações consecutivas sem que se procedesse a tal polimento. Os resultados são apresentados na forma de intensidade espectral, englobando diversos elementos em estudo. Para efeito de controle e avaliação da eficiência do padrão interno, os resultados são apresentados com e sem o seu emprego.

Observando-se os valores de intensidade relativa, nos casos em que se procede ao polimento intercalado, constata-se uma variação muito pequena e

TABELA 07. INTENSIDADE RELATIVA MÉDIA DE ESPECTROS REGISTRADOS, EM TRIPLICATA, A PARTIR DE UMA BARRA DE AÇO INOX 304 DE 6 mm DE DIÂMETRO SUBMETIDA ANTES DE CADA EXCITAÇÃO A DIFERENTES POLIMENTOS DE SUA EXTREMIDADE PLANA. UNIDADE DE GRANILHAÇÃO DA LIXA: MESH. SIMBOLOGIA: C/PI - COM PADRÃO INTERNO; S/PI - SEM PADRÃO INTERNO.

ELEMENTO	L I X A S							
	CARBORUNDUM 100		NORTON 180		3M 220		3M 220/400	
PADRÃO INTERNO (nm)	INTENSIDADE RELATIVA MÉDIA							
	C/PI	S/PI	C/PI	S/PI	C/PI	S/PI	C/PI	S/PI
Ni 301,20 Fe 300,81	1,36 ± 0,04	24,4 ± 0,8	1,42 ± 0,01	25,23 ± 0,75	1,37 ± 0,06	24,77 ± 1,35	1,44 ± 0,05	22,20 ± 1,47
Cr 300,50 Fe 298,72	2,01 ± 0,03	12,2 ± 0,20	1,97 ± 0,04	12,33 ± 0,50	1,97 ± 0,0	12,47 ± 0,23	1,92 ± 0,04	10,97 ± 0,51
Mn 258,97 Fe 258,45	1,21 ± 0,05	32,53 ± 0,15	1,21 ± 0,06	32,65 ± 0,12	1,18 ± 0,01	32,55 ± 0,18	1,21 ± 0,06	28,27 ± 1,22
Si 251,61 Fe 252,42	1,52 ± 0,03	12,9 ± 0,25	1,53 ± 0,11	13,4 ± 0,77	1,40 ± 0,07	12,2 ± 0,64	1,37 ± 0,11	10,8 ± 0,85
Cu 324,75 Fe 322,20	2,82 ± 0,55	28,27 ± 6,14	3,19 ± 0,15	34,13 ± 1,85	3,39 ± 0,20	36,63 ± 2,48	1,38 ± 0,06	13,27 ± 0,61

TABELA 08. AVALIAÇÃO DAS INTENSIDADES ESPECTRAIS DECORRENTES DA EXCITAÇÃO DE UM MESMO ELETRODO DE AÇO INOX NBS-SRM 444 SUBMETIDO A EXCITAÇÕES CONSECUTIVAS SEM INTERCALAR UMA PREPARAÇÃO DA SUPERFÍCIE DA SUA EXTREMIDADE PLANA E, PARALELAMENTE, A EXCITAÇÕES PRECEDIDAS, CADA UMA DELAS, DE UM POLIMENTO COM LIXA D'AGUA 3M-220, CONTRA ELETRODO DE GRAFITA DE 120°.

ELEMENTOS PADRÃO INTERNO (nm)	EXCITAÇÕES INTERCALADAS COM POLIMENTO				EXCITAÇÕES CONSECUTIVAS SEM POLIMENTO			
	1ª	2ª	3ª	4ª	1ª	2ª	3ª	4ª
Ni:301,20 Fe:300,81	1,41	1,41	1,42	1,44	1,34	1,30	1,29	1,26
Ni:301,20	15,4	16,3	15,0	15,4	15,4	11,6	10,6	9,80
Cr:300,50 Fe:298,72	0,42	0,41	0,41	0,43	0,42	0,64	0,78	0,85
Cr:300,50	1,88	1,87	1,85	1,88	1,93	2,00	2,00	2,10
Mn:258,97 Fe:258,45	1,68	1,68	1,70	1,69	1,63	1,55	1,48	1,60
Mn:258,97	27,9	27,8	26,0	26,0	25,9	18,4	15,1	15,7
Mo:281,61 Fe:280,69	0,68	0,70	0,64	0,63	0,79	0,82	0,96	0,82
Mo:281,61	5,43	5,86	5,22	5,27	6,64	5,58	5,34	4,46
Si:288,16 Fe:252,42	1,75	1,67	1,68	1,74	1,76	1,66	1,61	1,68
Si:288,16	9,87	9,79	9,52	9,72	10,1	6,76	5,78	5,86
Cu:324,75 Fe:322,20	2,30	2,37	2,35	2,27	2,25	2,47	2,50	2,43
Cu:324,75	13,8	14,7	14,1	13,6	13,8	9,80	8,27	7,70
Co:258,03 Fe:258,45	0,41	0,43	0,42	0,42	0,42	0,39	0,39	0,12
Co:258,03	6,86	7,05	6,46	6,45	6,61	4,63	3,93	3,53

CONTINUA

ENERGIA

aleatória para cada elemento, inserida no próprio erro experimental. Os resultados se reproduzem muito bem, inclusive sem o emprego do padrão interno.

Porém, analisando-se os valores de intensidade espectral que dizem respeito às excitações consecutivas, verifica-se, de um modo geral, uma diminuição gradativa da intensidade do espectro no sentido da primeira para a quarta excitação. Essa variação foi maior ou menor, dependendo do elemento em questão. O cromo comportou-se como exceção, mantendo quase a mesma intensidade espectral após quatro excitações do mesmo eletrodo sem tratamento de sua superfície.

Em alguns casos o padrão interno introduziu alguma correção mas os resultados não chegam a ser melhores que os obtidos com os eletrodos submetidos ao polimento, ainda que sem o uso de padrão interno.

Como conclusão final recomenda-se que o eletrodo de aço inox deve ser sempre submetido a um polimento ou desbaste adequado de sua extremidade antes de ser levado ao procedimento de excitação.

#### 1.8. Esgotamento da Força Química do Líquido Revelador D-19 Kodak

A solução reveladora sofre reações de oxidação pelo uso, diminuindo a capacidade de reduzir a prata da imagem latente na emulsão fotográfica.

Vale ressaltar que os ensaios com as vinte placas fotográficas foram realizados em um mesmo dia e a partir de uma solução reveladora recém preparada. Na realidade, o revelador D-19 Kodak é adquirido na forma de pó e a dissolução se faz em água com a temperatura controlada, não devendo ultrapassar 52°C. Alguns laboratórios de espectrografia preparam seu próprio revelador D-19. Quando a solução é usada durante vários dias, deve-se tomar o cuidado de conservá-la em frasco fechados de cor ambar preenchido até o gargalo para evitar a oxidação pelo ar que poderia ficar encerrado nesse recipiente.

O ensaio realizado com a solução reveladora D-19 Kodak demonstrou não haver perda da força química dessa solução após o processamento de dez pares de placas espectrográficas do tipo SA-1 Kodak de 10 por 25 cm.

Essa conclusão pode ser deduzida dos resultados apresentados na Tabela 09.

Comparando-se as intensidades espectrais para os vários elementos, sem a utilização do padrão interno, constata-se que a variação das medidas não é significativa e tampouco sistemática. Esse tipo de variação está inserido no próprio erro experimental. As placas 15/16 apresentaram espectros menos intensos que a média das outras placas. As placas 17/18 subsequentes, todavia, já apresentaram valores inseridos na média; a diminuição da intensidade dos

TABELA 09. INTENSIDADES RELATIVAS MÉDIAS DE ESPECTROS IDÊNTICOS, REGISTRADOS EM TRIPLICATA, EM PLACAS FOTOGRÁFICAS CONSECUTIVAS, QUANDO DO EMPREGO DA MESMA SOLUÇÃO REVELADORA, SEM TROCA OU REPOSIÇÃO. PLACA FOTOGRÁFICA SA-1 KODAK; REVELADOR D-19 KODAK 2%. AMOSTRA AÇO INOX 304. PERÍODO DO ENSAIO: 8 HORAS. SIMBOLOGIA: C/P1 - COM PADRÃO INTERNO; S/P1 - SEM PADRÃO INTERNO.

ELEMENTO PADRÃO INTERNO	PLACA FOTOGRÁFICA																			
	01/02		03/04		05/06		07/08		09/10		11/12		13/14		15/16		17/18		19/20	
	INTENSIDADE RELATIVA MÉDIA																			
	C/P1	S/P1	C/P1	S/P1	C/P1	S/P1	C/P1	S/P1	C/P1	S/P1	C/P1	S/P1	C/P1	S/P1	C/P1	S/P1	C/P1	S/P1	C/P1	S/P1
Ni: 301,20 Fe: 300,81	1,37 ± 0,01	14,73 ± 0,85	1,27 ± 0,03	16,13 ± 0,75	1,33 ± 0,03	18,00 ± 9,50	1,25 ± 0,03	17,00 ± 1,41	1,34 ± 0,03	19,20 ± 1,21	1,29 ± 0,05	20,20 ± 1,18	1,23 ± 0,02	15,13 ± 0,23	1,13 ± 0,08	7,60 ± 1,52	1,32 ± 0,03	19,67 ± 1,07	1,20 ± 0,01	14,95 ± 1,91
Cr: 300,50 Fe: 298,72	1,66 ± 0,01	6,78 ± 0,42	1,70 ± 0,01	8,42 ± 0,37	1,62 ± 0,02	8,64 ± 0,27	1,70 ± 0,04	8,67 ± 0,47	1,66 ± 0,02	9,37 ± 0,29	1,68 ± 0,03	10,30 ± 0,40	1,72 ± 0,04	8,20 ± 0,96	4,11 ± 0,47	7,56 ± 1,47	1,63 ± 0,02	9,53 ± 0,21	1,76 ± 0,11	7,60 ± 1,24
Mn: 258,97 Fe: 258,45	1,09 ± 0,04	14,89 ± 0,82	1,17 ± 0,05	17,85 ± 1,74	1,10 ± 0,04	20,49 ± 1,52	1,15 ± 0,02	21,23 ± 2,84	1,11 ± 0,01	22,33 ± 1,43	1,13 ± 0,03	25,26 ± 2,30	1,15 ± 0,03	19,17 ± 2,09	1,21 ± 0,06	8,41 ± 2,26	1,14 ± 0,04	21,62 ± 1,16	1,08 ± 0,04	17,10 ± 3,56
Mo: 281,61 Fe: 280,69	1,04 ± 0,02	8,28 ± 0,71	1,03 ± 0,06	9,67 ± 0,12	1,12 ± 0,01	11,40 ± 0,20	1,04 ± 0,02	10,43 ± 0,02	1,14 ± 0,02	12,43 ± 0,59	1,00 ± 0,01	12,30 ± 1,25	1,03 ± 0,02	9,58 ± 1,41	0,94 ± 0,01	3,75 ± 1,00	1,07 ± 0,02	11,87 ± 0,50	1,06 ± 0,02	9,05 ± 1,63
Si: 289,16 Fe: 291,21	1,30 ± 0,03	6,96 ± 0,51	1,27 ± 0,63	8,25 ± 0,49	1,29 ± 0,04	8,66 ± 0,39	1,28 ± 0,02	8,50 ± 0,67	1,34 ± 0,01	9,73 ± 0,31	1,24 ± 0,14	9,75 ± 0,77	1,24 ± 0,03	7,86 ± 0,99	1,72 ± 0,02	4,69 ± 1,15	1,30 ± 0,01	9,86 ± 0,27	1,19 ± 0,01	6,83 ± 1,10
Cu: 324,75 Fe: 322,30	1,35 ± 0,03	7,27 ± 0,67	3,11 ± 0,06	20,20 ± 1,18	1,41 ± 0,02	10,27 ± 0,06	3,14 ± 0,02	22,50 ± 1,41	1,96 ± 1,04	15,53 ± 7,96	3,27 ± 0,05	28,67 ± 1,15	3,32 ± 0,08	22,50 ± 3,22	2,85 ± 2,06	5,65 ± 2,62	1,37 ± 0,02	11,10 ± 0,46	3,44 ± 0,26	20,25 ± 3,18
Co: 258,03 Fe: 258,45	0,36 ± 0,04	4,88 ± 0,47	0,37 ± 0,01	5,63 ± 0,38	0,34 ± 0,00	6,33 ± 0,28	0,33 ± 0,01	5,97 ± 0,59	0,34 ± 0,02	7,07 ± 0,46	0,32 ± 0,01	7,17 ± 0,54	0,33 ± 0,02	5,60 ± 1,03	0,24 ± 0,04	1,72 ± 0,67	0,34 ± 0,03	6,71 ± 0,17	0,32 ± 0,0	5,17 ± 1,24

espectros nas placas 15/16 não pode ser atribuída, pois, à perda de atividade da solução reveladora. A apresentação de resultados paralelos como uso de padrão interno teve a finalidade de comprovar a eficácia desse padrão interno, qualquer que seja a variação experimental ocorrida.

Em análises quantitativas, portanto, pode-se utilizar a solução reveladora D-19 Kodak para revelar pelo menos vinte placas fotográficas do tipo SA-1, desde que sejam tomadas todas as precauções para a sua preservação. Para análises espectrográficas qualitativas, todavia, essa solução pode ser empregada mais vezes.

### 1.9. Observações Finais dos Estudos Preliminares

Os estudos realizados permitiram a otimização de um método espectrográfico para a análise de aço inox. Estabeleceram-se valores para os seguintes parâmetros: a indutância e a capacitância do circuito de alta tensão, os espaçamentos dos eletrodos analíticos e dos eletrodos auxiliares, os tempos de pré-exposição, o formato da extremidade do contra eletrodo de grafita, o polimento da extremidade do eletrodo de aço inox e seu diâmetro. Os resultados de cada ensaio foram interpretados em função da intensidade espectral e da precisão das medidas ou, mesmo, do número de descargas por meio ciclo.

As condições experimentais, estabelecidas como resultados dos ensaios preliminares, estão descritas na Tabela 10.

Em centelha predominam as raias iônicas (II) e, conseqüentemente, a escolha das linhas para a análise deveriam recair nessa espécie de raia. Todavia, elas resultaram muito intensas para fins de análise espectrográfica. A maior parte das raias selecionadas é da espécie atômica (I). Nem sempre foi possível cumprir que o par de raias elemento/padrão interno fosse de mesma espécie. Por esse motivo, em alguns casos, empregou-se a raia iônica para o elemento e raia atômica para o padrão interno.

Quando da utilização do cobre e do alumínio como contra eletrodos, houve a necessidade, para alguns elementos, de se estabelecer o uso de raias diferentes das usadas com o contra eletrodo de grafita. O uso do contra eletrodo de alumínio, por exemplo, melhorou a sensibilidade de detecção para vários elementos. Por outro lado, introduziu espectros de banda e suas interferências.

Acoplado à fonte de excitação existe um amperímetro que fornece a intensidade de corrente durante o centelhamento. Observou-se que o número de descargas elétricas por meio ciclo não é uma medida completamente segura da reprodutibilidade de funcionamento da fonte de alta tensão. É possível que

## ESPECTRÓGRAFO E FONTE DE ALTA TENSÃO

POSIÇÃO DA REDE DE DIFRAÇÃO .....	9:71 - para cobrir a região de comprimento de onda de <u>240</u> a <u>330</u> nm na segunda ordem do espectro.
FENDA .....	10 $\mu$
ELETRODOS .....	barras cilíndricas de aço inox com 6mm de diâmetro. Extremidade plana polida.
CONTRA ELETRODO .....	grafita AGKS-L 4309 da Union Carbide com 6,14 mm de diâmetro, 10 cm de comprimento e ponta de 120°.
ESPAÇAMENTO ENTRE OS ELETRODOS ANALÍTICOS .....	3,0 mm
ESPAÇAMENTO ENTRE OS ELETRODOS AUXILIARES .....	5,0 mm
FILTRO ÓPTICO .....	42,1% de transmitância
CAPACITÂNCIA .....	0,0025 $\mu$ F
INDUTÂNCIA .....	40 $\mu$ H
AUTO-TRANSFORMADOR .....	80% de potência
PRÉ-EXPOSIÇÃO .....	30 s
EXPOSIÇÃO .....	50 s

## SISTEMA DE DETECÇÃO - PLACAS FOTOGRÁFICAS - PROCESSAMENTO

EMULSÃO .....	2 placas SA-1, Kodak
REVELADOR .....	D-19 Kodak - temperatura: 18°C - tempo: 3 minutos
PARALIZADOR .....	banho paralizador Kodak - tempo: 10 segundos aproximadamente.
FIXADOR .....	fixador Kodak - tempo: 5 minutos

## MICROFOTÔMETRO

FENDA .....	7mm de altura - 0,5 $\mu$ de largura
-------------	--------------------------------------

## CONDIÇÕES AMBIENTAIS DO LABORATÓRIO DE ESPECTROGRAFIA DE EMISSÃO

TEMPERATURA .....	19 a 22°C
UMIDADE RELATIVA DO AR .....	50 - 60%

ocorra alguma variação na intensidade de corrente elétrica, que pode ser constatada pelo amperímetro, sem que haja uma mudança no número de descargas elétricas por meio ciclo indicado no osciloscópio. Quando se aplicam os parâmetros da fonte estabelecidos nos ensaios preliminares, a intensidade inicial de corrente está na ordem de seis amperes em uma análise de aço inox. Esse valor decresce alguns décimos de ampere mas se estabiliza antes de completar o período de pré-exposição. Durante o período de exposição a corrente se mantém estável.

Por ocasião da avaria de uma bobina de radiofrequência da fonte de excitação, verificou-se que a amperagem diminuía até 5,2 ampères de maneira esporádica. Em consequência, nas vezes em que a corrente variava observava-se uma variação maior nas intensidades das raias nas diversas excitações de uma mesma amostra, com prejuízo da precisão e exatidão das medidas. É interessante observar que, embora ocorresse essa variação de corrente, o número de descargas por meio ciclo indicado no osciloscópio permanecia constante. Esse fato constitui um alerta para que não se considere o número de descargas por meio ciclo como um indicador absoluto da reprodutibilidade do sistema elétrico da fonte de excitação. Após o conserto da bobina de radiofrequência as medidas de intensidade espectral voltaram a apresentar a mesma reprodutibilidade original.

## 2. INEXATIDÃO E IMPRECISÃO DAS MEDIDAS

### 2.1. Sistemas de Calibração com Aços Inox NBS e os Padrões Internos Cobre, Alumínio e Ferro

Conforme procedimentos descritos no capítulo anterior, item 4.2., construíram-se quatro famílias de curvas analíticas, considerando-se a natureza química dos contra eletrodos.

Em cada uma das curvas mediu-se a inexatidão (*erro relativo*), sempre com auxílio de uma amostra de referência certificada aço inox-NBS, não utilizada na própria calibração.

Observando-se a Tabela 11 constata-se que para o contra eletrodo de grafita com padrão interno ferro os erros relativos situam-se numa faixa de 10-15%, o que é compatível com a técnica espectrográfica de um modo geral. O silício, todavia, apresentou um erro relativo de 48%; como opção, essa medida pode ser considerada semiquantitativa, quando se toleram erros da ordem de 50%.

Para o mesmo contra eletrodo de grafita, a exclusão do padrão interno conduz a erros muito elevados; o níquel e o nióbio, por exemplo, apresentaram erros relativos de 75%.

Com o contra eletrodo de ferro os resultados foram bons para alguns elementos mas o níquel e o nióbio chegaram a erros não tolerados, ainda que com o emprego de padrão interno. Portanto, a expectativa criada pelo uso de um contra eletrodo de ferro, para ajudar a compensar a variação do teor desse elemento entre diferentes tipos de aço inox, acabou não gerando resultados promissores.

Uma alternativa para a determinação semiquantitativa de silício seria o uso do alumínio como contra eletrodo; o erro relativo é compatível, ainda que sem o emprego de padrão interno. Outros dois elementos que resultaram em erros relativos pequenos com esse contra eletrodo foram o cromo e o manganês, ambos corrigidos pelo padrão interno alumínio.

Em termos de erro relativo, o contra eletrodo de cobre foi o pior dos materiais ensaiados.

Os contra eletrodos de cobre e alumínio introduziram, todavia, alguns resultados positivos que não se refletem na Tabela 11. Houve uma melhoria na sensibilidade de detecção aliada a um fundo espectral menos intenso. Contudo, os erros relativos são, de um modo geral, maiores que os obtidos com a grafita como contra eletrodo.

A idéia de se introduzir um contra eletrodo de um metal puro para atuar como padrão interno não culminou com os resultados esperados. Há de se lembrar que o teor de ferro não é constante nas diferentes amostras de aço inox. Portanto, seria coerente admitir a hipótese de que a correção introduzida pelo padrão interno ferro e contra eletrodo de grafita fosse inferior às correções proporcionadas pelo uso do cobre ou do alumínio. Por outro lado, o cobre ou o alumínio usados como contra eletrodo não fazem parte integrante da amostra de aço inox. Nesse caso, estariam atuando como um "padrão externo" mas que, devido ao caráter alternado da corrente, proporcionariam igualmente ou, mesmo, com algumas vantagens, as correções necessárias para aumentar a precisão e exatidão das medidas. Na realidade, isso não ocorreu e a Tabela 11 comprova o fato.

Nesse grupo de experimentos, os resultados estão apresentados numericamente em tabela e não refletem o formato das curvas analíticas obtidas em todos os quatro sistemas de calibração estudados (contra eletrodos de grafita, ferro, cobre e alumínio). Sendo assim a distribuição e alinhamento dos pontos, a linearidade e inclinação de cada curva analítica resultante não podem ser avaliados pela Tabela 11.

A título de ilustração, as figuras 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17 e 18 mostram as curvas analíticas obtidas com o contra eletrodo de grafita e padrão interno ferro. Comparativamente aos outros sistemas essas foram as melhores curvas obtidas. A representação do intervalo de variação das medidas

TABELA 11. INEXATIDÃO DAS MEDIDAS DA ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA DE AÇO INOX OBTIDAS COM O EMPREGO DE QUATRO CONTRA ELETRODOS DIFERENTES (GRAFITA, FERRO, COBRE E ALUMÍNIO), COM O USO OU NÃO DO PADRÃO INTERNO CORRESPONDENTE. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS CONFORME TABELA 10. OS VALORES MÉDIOS ENCONTRADOS REPRESENTAM A MÉDIA ARITMÉTICA SIMPLES DE TRÊS RESULTADOS INDEPENDENTES.

MATERIAL DE REFERENCIA CERTIFICADO NBS		TEOR MÉDIO - INEXATIDÃO DAS MEDIDAS									
ELEMENTO	VALOR NOMINAL (%)	CONTRA ELETRODO GRAFITA		CONTRA ELETRODO FERRO		ELEMENTO	CONTRA ELETRODO COBRE		ELEMENTO	CONTRA ELETRODO ALUMÍNIO	
		VALOR ENCONTRADO (%)	ERRO RELATIVO (%)	VALOR ENCONTRADO (%)	ERRO RELATIVO (%)		VALOR ENCONTRADO (%)	ERRO RELATIVO (%)		VALOR ENCONTRADO (%)	ERRO RELATIVO (%)
Ni: 301,20 Fe: 300,81	10,1 (SRM 444)	11,7	15,5	14,0	38,6	Ni: 301,20 Cu: 282,43	7,40	26,7	-	-	-
Ni: 301,20		17,7	74,9	14,2	40,6	Ni: 301,20	8,47	16,1	-	-	-
Cr: 300,50 Fe: 298,72	13,31 (SRM 445)	13,0	2,30	13,0	2,3	Cr: 293,08 Cu: 282,43	10,3	22,6	Cr: 300,50 Al: 266,03	13,8	3,7
Cr: 300,50		9,47	28,8	13,2	0,8	Cr: 293,08	10,5	21,1	Cr: 300,50	15,5	16,5
Mn: 258,97 Fe: 258,45	2,88 (SRM 442)	3,17	10,0	3,0	4,2	Mn: 258,97 Cu: 282,43	3,53	22,6	Mn: 258,97 Al: 266,03	2,80	2,8
Mn: 258,97		2,60	9,7	3,0	4,2	Mn: 258,97	3,23	12,2	Mn: 258,97	2,60	9,7
Mo: 281,61 Fe: 280,69	0,43 (SRM 446)	0,48	12,4	0,43	0,0	Mo: 277,54 Cu: 282,43	0,19	56,0	Mo: 277,54 Al: 266,03	0,25	41,9
Mo: 281,61		0,27	37,2	0,41	4,7	Mo: 277,54	0,24	44,2	Mo: 277,54	0,21	51,2
Si: 251,61 Fe: 250,42	1,19 (SRM 446)	1,77	48,0	1,13	5,0	Si: 251,61 Cu: 282,43	0,85	28,6	Si: 251,61 Al: 266,03	1,27	6,7
Si: 251,61		0,54	55,0	1,30	9,2	Si: 251,61	1,10	7,6	Si: 251,61	1,07	10,1
Nb: 309,41 Fe: 307,15	0,30 (SRM 444)	0,21	13,3	0,36	80,0	Nb: 313,07 Cu: 282,43	0,24	20,0	Nb: 313,07 Al: 266,03	-	-
Nb: 309,41		0,35	75,0	0,51	155,0	Nb: 313,07	0,29	45,0	Nb: 313,07	-	-
Cu: 324,75 Fe: 322,20	0,34 (SRM 444)	0,27	12,5	0,28	16,7	-	-	-	-	-	-
Cu: 324,75		0,34	41,6	0,35	45,8	-	-	-	-	-	-

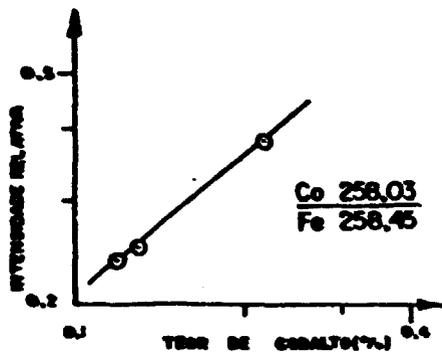


FIGURA 10. Curva analítica - cobalto - material de referência certificado - aço inox NBS.

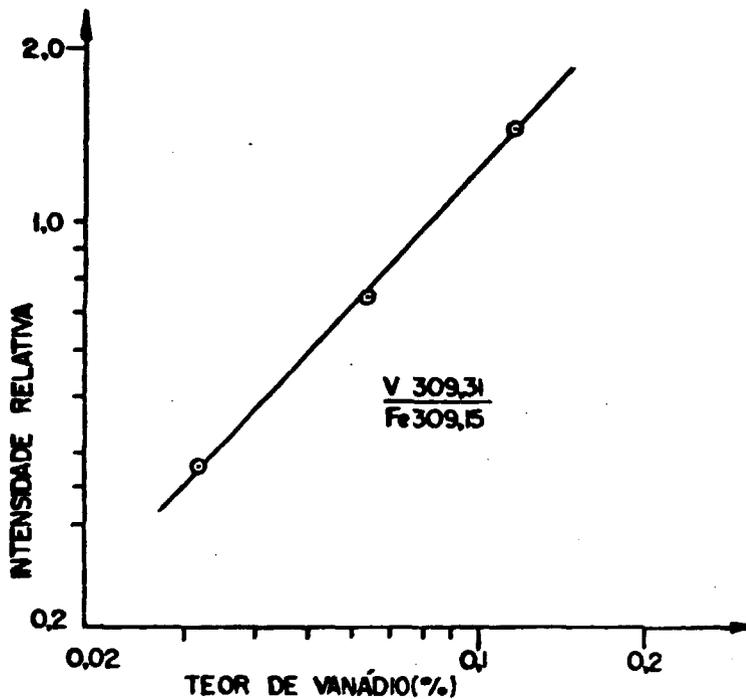


FIGURA 11. Curva analítica - vanádio - material de referência certificado - aço inox NBS.

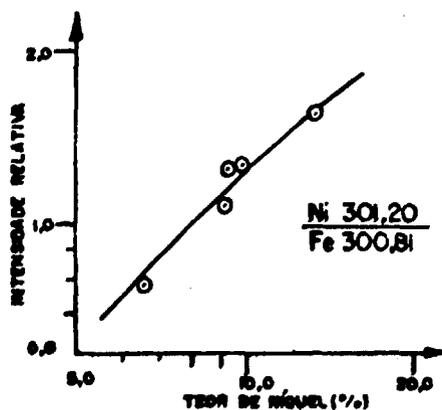


FIGURA 12. Curva analítica - níquel - material de referência certificado - aço inox NBS.

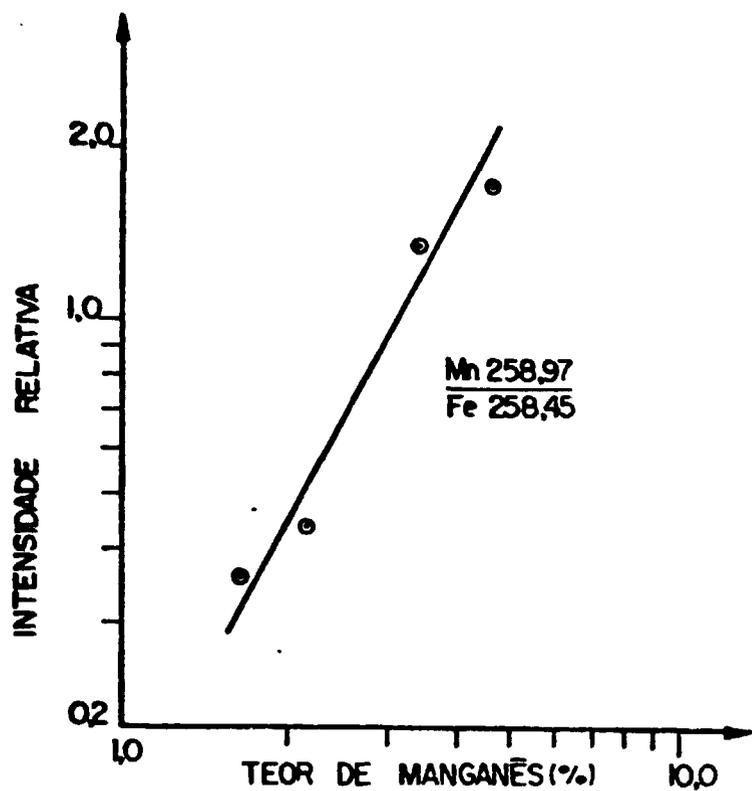


FIGURA 13. Curva analítica - manganês - material de referência certificado aço inox NBS.

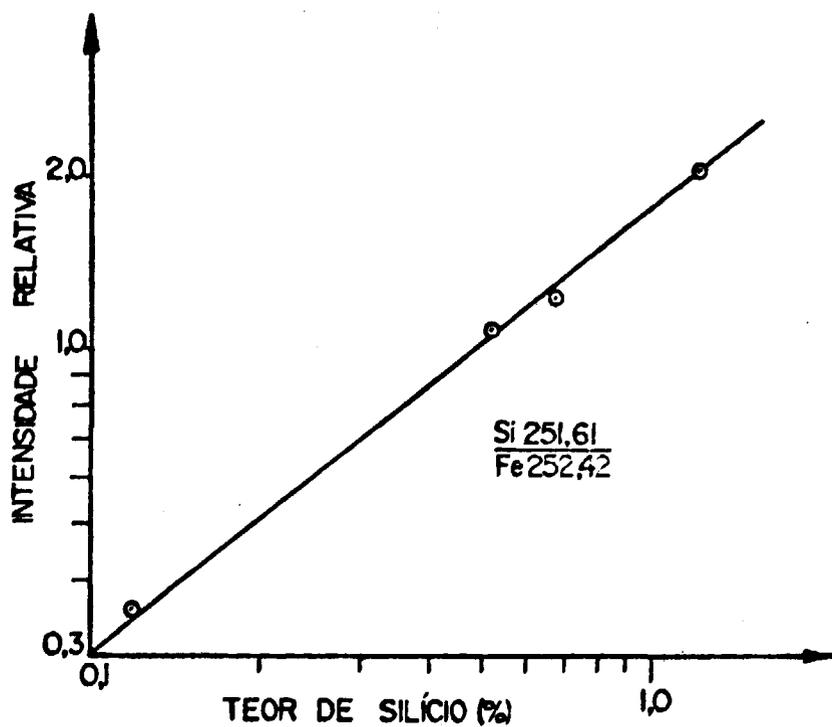


FIGURA 14. Curva analítica - silício - material de referência certificado - aço inox NBS.

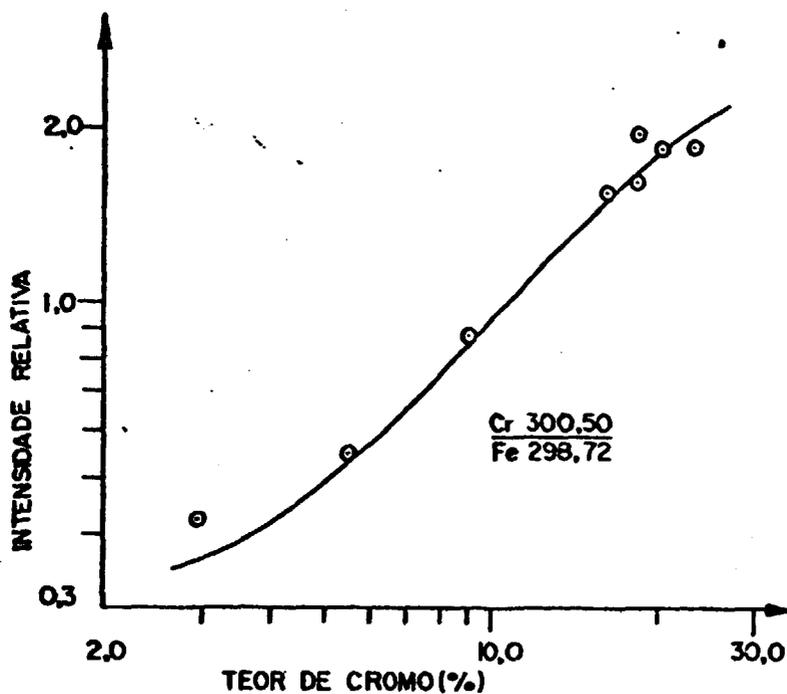


FIGURA 15. Curva analítica - cromo - material de referência certificado - aço inox NBS.

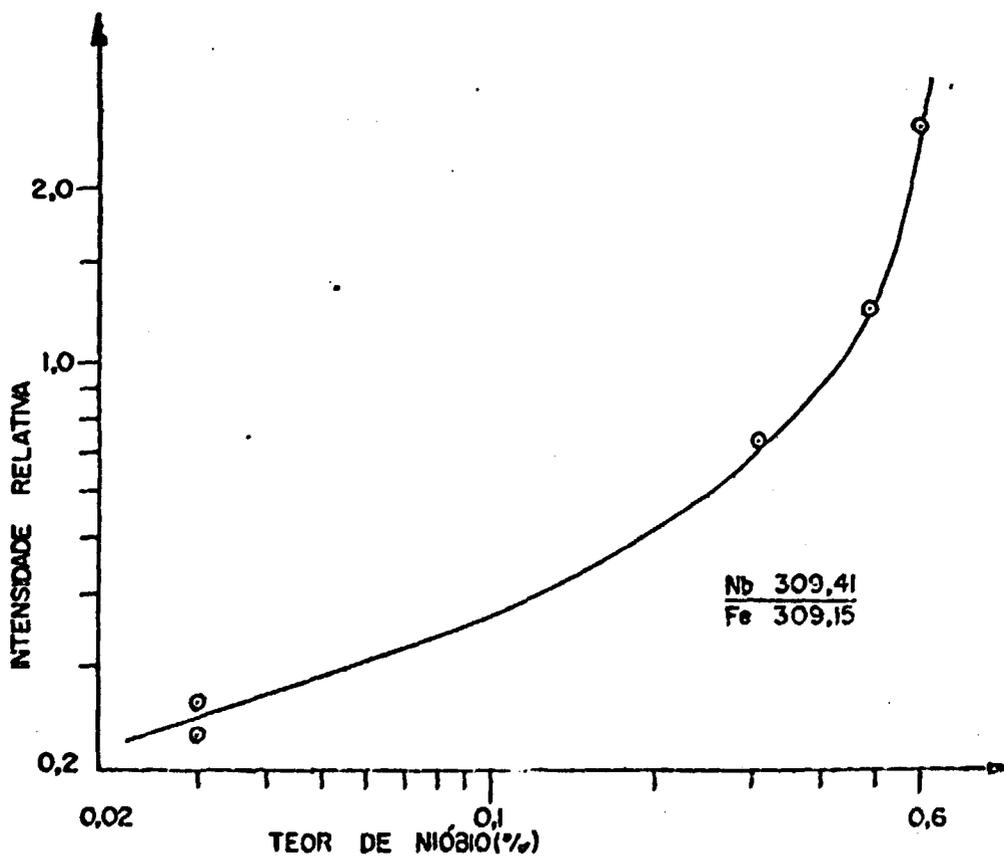


FIGURA 16. Curva analítica - nióbio - material de referência certificado - aço inox NBS.

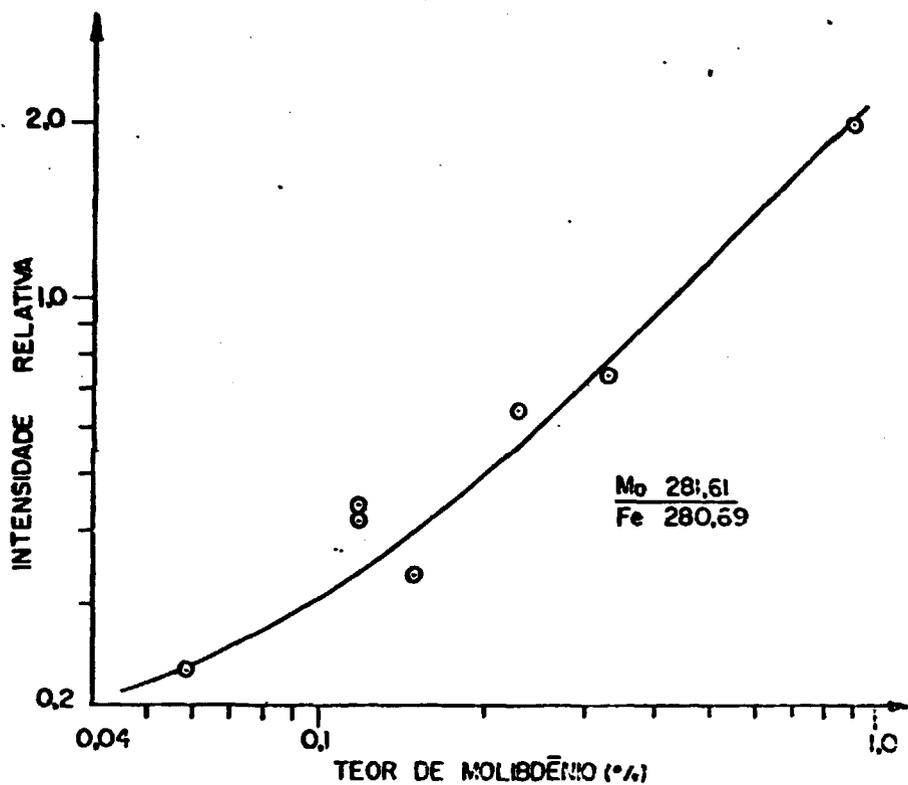


FIGURA 17. Curva analítica - molibdênio - material de referência certificado - aço inox NBS.

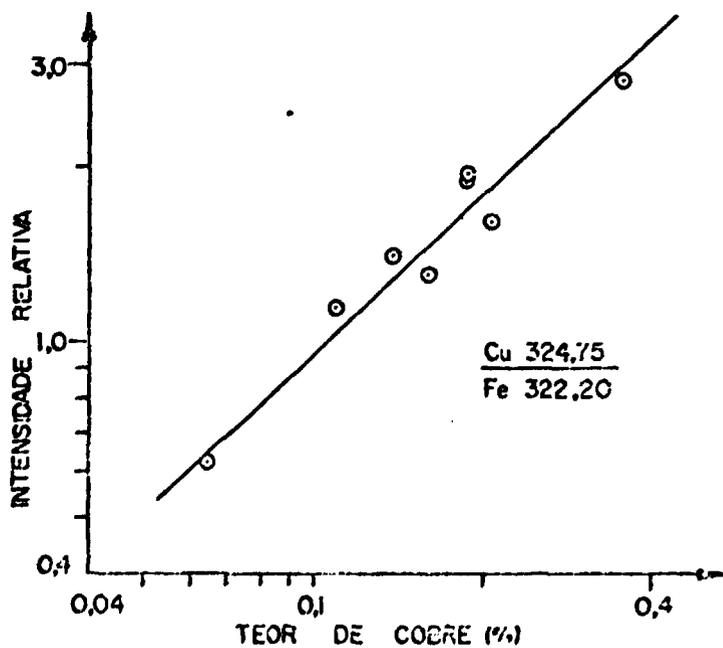


FIGURA 18. Curva analítica - cobre - material de referência certificado - aço inox NBS.

de intensidade não foi desenhada nos diferentes pontos experimentais de cada curva analítica, devido à boa precisão conseguida; esses intervalos situam-se dentro do pequeno círculo usado para a representação gráfica do ponto.

Algumas dessas curvas apresentaram pontos experimentais bem ajustados e funções com boa linearidade. Nesse grupo estão o silício, o vanádio, o cobalto e, com menos rigor, o níquel. O cromo apresentou alguns desvios da linearidade nos dois extremos da reta.

A curvatura ao pé da reta, em teores menores, em geral ocorre por falta de correção do fundo espectral ou, mesmo, devido à presença de teores residuais do elemento em questão nos materiais usados na preparação das amostras de referência. No presente trabalho corrigiu-se o fundo espectral sempre que necessário. Por outro lado, a presença de teores residuais não se aplica ao caso pois as amostras de referência de aços e ligas em geral são certifi cadas após a sua preparação. Portanto, a pequena curvatura obtida ao pé da curva analítica não pode ser explicada pelas razões expostas. A curvatura no topo da reta, em teores mais altos, em geral ocorre devido a problemas de auto absorção ou, simplesmente, saturação da emulsão fotográfica quando a raia é muito intensa. Esse último aspecto foi sempre levado em consideração, evitando-se a leitura de transmitância, menores que 1%, aproximadamente. Uma curvatura suave observada no caso do cromo se deve, provavelmente, a uma ocor rência pequena de auto absorção.

Partindo-se do pressuposto que amostras de referência do tipo NBS são de alta confiabilidade, as curvas analíticas de baixa linearidade, como a apresentada pelo nióbio, não são explicadas tão facilmente. Vale lembrar, em última instância, que o princípio que rege a análise espectrográfica de emis são é uma relação empírica. Por esse motivo, faz-se valer a curva analítica obtida experimentalmente, ainda que com desvios da linearidade. Em contrapo sição, evita-se o uso de regressões lineares.

Como resultado final de todo esse estudo estabeleceu-se, em definiti vo, o emprego da grafita como contra eletrodo para a análise espectrográfica de aços inox pela técnica "ponto a ponto", recomendando-se que as peças sejam afiladas em ponta de  $120^{\circ}$ .

Para os demais experimentos optou-se, dessa forma, pelo uso desse tipo de contra eletrodo. A usinagem da ponta é simples, podendo ser feita rapida mente no apontador de eletrodos.

O contra eletrodo de grafita com ponta de  $120^{\circ}$  possui apenas uma des vantagem pois, a cada excitação, a sua ponta deve ser ajustada, enquanto pa ra os outros contra eletrodos procede-se a diversas excitações sem a necessi dade do desgaste de suas extremidades.

As conclusões que levaram à escolha do eletrodo de grafita, principal

mente os resultados da Tabela 11, se baseiam na exatidão das medidas. É conveniente lembrar que, embora os valores não tenham sido apresentados nesse grupo de experimentos, a precisão obtida foi muito boa para cada um dos quatro tipos de contra eletrodos ensaiados.

Observa-se pela Tabela 12 que quando se emprega contra eletrodo de ferro a precisão da medida do padrão interno tende a ser maior que a obtida com a grafita quer por medidas da mesma amostra (*observe-se comparativamente os desvios padrão, para a mesma raia de ferro e mesma amostra NBS, obtidas com os contra eletrodos de ferro e grafita*) ou por medida entre amostras diferentes (*para uma mesma raia de ferro, as intensidades obtidas com as diversas amostras de referência variam menos entre si quando se usa o contra eletrodo de ferro*).

Os resultados apresentados na Tabela 12 confirmam que a variação do teor de ferro nas amostras de aço inox, na faixa de 62% a 86% desse elemento, não acarreta uma variação sistemática na intensidade do espectro de ferro. Dessa forma, um aumento no teor de ferro não resulta necessariamente em um aumento na intensidade do espectro referente a esse elemento e vice-versa. As flutuações das medidas mostradas na Tabela 12 são inerentes ao próprio erro experimental. Esses dados reforçam a prática já existente de uso do ferro como padrão interno sem que sejam necessárias quaisquer correções matemáticas.

## 2.2. Viabilidade de Uso de Padrões Secundários

A Tabela 13 mostra os resultados de um estudo comparativo da inexactidão das medidas quando são registradas, na mesma placa e em placas fotográficas distintas, os espectros referentes às amostras (*padrões secundários*) e ao material de referência (*padrões primários*).

Com relação as medidas dos erros relativos referentes aos elementos estudados, os menores erros foram obtidos, em geral, quando os espectros das amostras foram registrados conjuntamente com o material de referência. Todavia, as diferenças não são marcantes. Os elementos cromo, níquel e cobre apresentaram erros relativos na faixa de 0-10%, chegando até 18% em alguns resultados esporádicos. Esses valores são compatíveis com o procedimento e a técnica utilizados. Tais resultados foram igualmente bons nas duas situações estudadas ou seja, com e sem o controle de amostras de referência na mesma placa fotográfica em que são registrados os espectros das amostras a serem analisadas.

O elemento manganês apresentou bons resultados quando medido na amostra NBS. Para as amostras da Eletrometal os valores apresentaram desvios

TABELA 12. INTENSIDADES DOS ESPECTROS REFERENTES AO ELEMENTO FERRO, OBTIDOS PELA EXCITAÇÃO DAS AMOSTRAS DE REFERENCIA NBS, EMPREGANDO-SE CONTRA ELETRODO DE GRAFITA E CONTRA ELETRODO DE FERRO. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS SEGUNDO A TABELA 10.

CONTRA ELETRODO	MATERIAL DE REFERENCIA		INTENSIDADE RELATIVA MÉDIA DO PADRÃO INTERNO (FERRO)									
	REFERENCIA NÚMERO	TEOR DE FERRO (%)	(Ni) Fe: 300,81	(Cr) Fe: 298,72	(Mn) Fe: 258,45	(Mo) Fe: 280,79	(Si) Fe: 252,42	(Nb) Fe: 309,15	(Cu) Fe: 322,20			
GRAFITA	442	73,7	11,0 ± 1,7	2,18 ± 0,21	14,9 ± 4,2	7,85 ± 1,66	-	4,11 ± 0,92	5,34 ± 1,37			
	443	68,3	13,0 ± 1,2	2,26 ± 0,10	19,8 ± 2,7	9,68 ± 0,85	-	5,10 ± 0,32	6,95 ± 0,57			
	444	63,7	11,9 ± 0,6	2,25 ± 0,08	19,7 ± 1,8	9,15 ± 0,57	-	4,61 ± 0,26	5,90 ± 0,28			
	445	84,0	8,16 ± 0,14	4,74 ± 0,12	7,67 ± 0,23	5,04 ± 0,07	3,70 ± 0,07	2,60 ± 0,04	3,15 ± 0,05			
	446	69,6	7,14 ± 0,48	1,95 ± 0,24	6,61 ± 0,76	3,95 ± 0,42	2,98 ± 0,20	1,98 ± 0,23	2,39 ± 0,27			
	447	62,1	12,3 ± 0,7	4,74 ± 0,12	13,7 ± 0,9	8,16 ± 0,21	6,10 ± 0,16	4,73 ± 0,15	6,09 ± 0,22			
	448	86,0	7,55 ± 0,13	2,25 ± 0,08	8,01 ± 0,06	4,52 ± 0,13	3,30 ± 0,10	2,28 ± 0,07	2,74 ± 0,07			
	449	84,9	7,47 ± 0,49	2,26 ± 0,10	7,78 ± 0,38	4,56 ± 0,18	3,36 ± 0,08	2,32 ± 0,09	2,74 ± 0,13			
	450	71,7	7,54 ± 0,39	2,18 ± 0,21	-	-	3,03 ± 0,20	-	2,68 ± 0,30			
	FERRO	442	73,7	9,63 ± 1,82	3,84 ± 1,0	10,7 ± 2,5	6,50 ± 1,35	-	3,96 ± 1,07	5,08 ± 1,53		
443		68,3	9,80 ± 0,35	3,97 ± 0,09	11,6 ± 0,5	6,79 ± 0,16	-	4,01 ± 0,11	5,21 ± 0,19			
444		63,7	10,3 ± 0,4	4,10 ± 0,23	13,2 ± 0,6	7,30 ± 0,31	-	4,14 ± 0,19	5,31 ± 0,31			
445		84,0	10,5 ± 0,4	3,99 ± 0,06	9,93 ± 0,25	6,70 ± 0,14	9,33 ± 0,21	4,00 ± 0,07	5,21 ± 0,14			
446		69,6	9,63 ± 0,29	3,39 ± 0,17	9,13 ± 0,06	6,01 ± 0,20	8,86 ± 0,39	3,43 ± 0,16	4,49 ± 0,28			
447		62,1	11,6 ± 0,6	4,44 ± 0,27	11,9 ± 0,8	7,43 ± 0,34	10,5 ± 0,9	4,50 ± 0,22	5,98 ± 0,35			
448		86,0	9,17 ± 0,15	3,23 ± 0,05	8,98 ± 0,07	6,07 ± 0,07	8,50 ± 0,08	3,31 ± 0,08	4,23 ± 0,04			
449		84,9	9,53 ± 0,29	3,41 ± 0,09	8,82 ± 0,40	6,34 ± 0,17	8,44 ± 0,26	3,46 ± 0,08	4,46 ± 0,12			
450		71,7	10,3 ± 1,1	4,00 ± 0,30	-	-	9,40 ± 1,19	4,10 ± 0,38	5,40 ± 0,47			

TABELA 13. INEXATIDÃO DAS MEDIDAS DA ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA DE AÇO INOX POR REGISTRO DOS ESPECTROS DOS MATERIAIS DE REFERÊNCIA E DAS AMOSTRAS EM PLACAS FOTOGRÁFICAS DISTINTAS; RESPECTIVAMENTE, E, POR COMPARAÇÃO, EM UMA MESMA PLACA FOTOGRÁFICA. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS SEGUNDO A TABELA 10.

CALIBRAÇÃO: MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO NBS - AMOSTRAS ANALISADAS: AÇO INOX NBS E AÇOS 303, 304 e 316 ELETROMETAL.

ELEMENTO PADRÃO INTERNO (nm)	I. Curvas analíticas obtidas por registro em triplicata dos espectros dos materiais de referência em um par de placas SA-1 e as amostras em triplicata em outro par de placas.												II. Curvas analíticas obtidas por registro em duplicata dos espectros dos materiais de referência no mesmo par de placas SA-1 em que as amostras são registradas em triplicata.												
	Aços Inox NBS			303			304			316			Aços Inox NBS			303			304			316			
	V.N.	$\bar{X}$	e	V.N.	$\bar{X}$	e	V.N.	$\bar{X}$	e	V.N.	$\bar{X}$	e	V.N.	$\bar{X}$	e	V.N.	$\bar{X}$	e	V.N.	$\bar{X}$	e	V.N.	$\bar{X}$	e	
Ni:301,20	Fe:300,81	10,1	10,6	4,5	9,39	10,2	9,0	8,10	9,53	17,7	10,3	10,5	1,9	10,1	10,4	3,0	9,39	10,3	10,1	8,10	9,60	18,5	10,3	10,4	1,0
Cr:300,50	Fe:298,72	13,31	13,05	2,0	17,01	17,4	2,3	18,1	18,6	2,8	16,30	16,0	1,8	13,31	12,8	3,8	17,01	17,17	0,9	18,10	18,2	0,6	16,30	15,77	3,3
Mn:258,97	Fe:258,45	2,88	3,15	9,4	1,66	3,30	98,8	1,67	2,87	71,7	1,74	3,23	85,8	2,88	2,93	1,6	1,66	3,07	84,7	1,67	2,70	61,7	1,74	3,02	73,4
Mo:281,61	Fe:280,69	0,43	0,57	70,9	0,38	0,60	58,8	0,48	0,67	39,0	-	-	-	0,43	0,49	13,9	0,38	0,57	50,9	0,48	0,60	25,7	-	-	-
Si:251,61	Fe:252,42	-	-	-	0,36	0,46	27,8	0,43	0,68	58,1	0,40	0,54	35,0	-	-	-	0,36	0,53	47,2	0,43	0,81	88,4	0,40	0,63	56,7
Cu:324,75	Fe:322,20	0,24	0,28	16,7	0,22	0,25	13,6	0,28	0,29	3,6	0,28	0,29	3,60	0,24	0,27	12,5	0,22	0,24	10,6	0,28	0,29	2,4	0,28	0,28	0,0
Co:258,03	Fe:258,45	-	-	-	0,13	0,16	20,5	-	-	-	0,14	0,18	28,6	-	-	-	0,13	0,18	35,9	-	-	-	0,14	0,21	47,6
V:309,31	Fe:309,15	-	-	-	0,03	0,039	30,0	0,04	0,06	52,5	0,02	0,04	100	-	-	-	0,03	0,028	6,7	0,04	0,041	7,5	0,02	0,028	40,0

70  
elevados, na faixa de 60-100% aproximadamente, nas duas situações de análise.

Com o controle de materiais de referência na mesma placa em que são registradas as amostras, os elementos molibdênio, cobalto e vanádio tiveram erros na faixa 6-50%, aproximadamente.

O silício, de modo semelhante ao manganês, apresentou resultados ruins embora não tenha sido medido na amostra do NBS.

O elemento nióbio não foi medido pois as amostras da Eletrometal utilizadas apresentam teores pequenos desse elemento, abaixo da faixa de determinação estabelecida.

De um modo geral, todas as medidas feitas nos aços inox NBS foram boas, principalmente quando se faz o controle referência/amostra na mesma placa fotográfica. Por outro lado, as amostras da Eletrometal não são padrões primários e, embora tenha havido alguns desvios maiores, os resultados foram também muito bons para o elemento cromo, níquel e cobre.

Em resumo, recomenda-se a prática de calibração simultânea ao registro das amostras quando se requer resultados com maior exatidão.

Todavia, para uma caracterização mais rápida é viável o registro isolado da amostra, com interpolação em curvas analíticas estabelecidas previamente, principalmente para os elementos cromo, níquel e cobre. Nesse caso, recomenda-se manter alguma cautela com relação aos demais elementos.

### 2.3. Sistema de Calibração com Padrões Secundários

A Tabela 14 mostra os valores de inexatidão das medidas de amostras da Eletrometal a partir de curvas analíticas obtidas com outras amostras preparadas e certificadas pela própria Eletrometal.

O erro relativo para os diversos elementos está na faixa 2-16%, aproximadamente. Esses erros são de um modo geral, inferiores aos indicados na Tabela 13 quando diversos aços da Eletrometal foram analisados por intermédio de uma calibração com materiais de referência do NBS. Os casos que mais chamam a atenção são o manganês, o silício e o cobalto que, com essa nova calibração, apresentaram erros de apenas 6,1; 14,7 e 7,1%, respectivamente, em contraposição aos 73,4; 56,7 e 47,6% indicados na Tabela 13.

É interessante observar na Tabela 13 (calibração com material do NBS) que os aços inox NBS analisados também apresentaram erros menores. Assim sendo, essas diferenças podem ser entendidas de duas maneiras. Primeiro, há de se considerar a possibilidade de existência de um efeito de matriz devido a diferenças de características físicas entre padrões e amostras. Isso poderia explicar a diminuição do erro relativo quando as amostras da Eletrometal são

**TABELA 14. INEXATIDÃO DAS MEDIDAS DA ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA DE AÇO INOX POR CALIBRAÇÃO COM AMOSTRAS DE REFERÊNCIA DA ELETROMETAL. REGISTRO EM TRIPLICATA DOS ESPECTROS DAS AMOSTRAS ANALISADAS E DE REFERÊNCIA EM UMA MESMA PLACA FOTOGRÁFICA. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS SEGUNDO A TABELA 10.**

ELEMENTO PADRÃO INTERNO (nm)	MATERIAL DE REFERÊNCIA AÇO INOX ELETROMETAL		
	VALOR NOMINAL (%)	TEOR MÉDIO ENCONTRADO (%)	ERRO RELATIVO (%)
Ni: 301,20			
Fe: 300,80	12,80	13,50	5,47
Cr: 300,50			
Fe: 298,72	18,45	18,0	2,40
Mn: 258,97			
Fe: 258,45	1,65	1,75	6,10
Mo: 281,61			
Fe: 280,69	0,27	0,28	1,9
Si: 251,61			
Fe: 252,42	0,34	0,39	14,7
Cu: 324,75			
Fe: 322,20	0,28	0,24	14,3
Co: 258,03			
Fe: 258,45	0,14	0,13	7,1
V: 309,31			
Fe: 309,15	0,03	0,025	16,7

analisadas por meio de calibração com outras amostras certificadas da própria Eletrometal. A mesma interpretação seria válida para as amostras provenientes do NBS. Contudo, não foram feitos ensaios que comprovem essas diferenças e semelhanças de características físicas, mesmo porque conhece-se pouco sobre o efeito de matriz associado à excitação de amostras metálicas por centelha de alta tensão. Além da possibilidade do efeito de matriz, há de se considerar o desvio existente entre o valor verdadeiro e o valor nominal (medido) de cada elemento na amostra de referência usada para a calibração. As amostras NBS são padrões primários e tais desvios são, provavelmente, menores que os desvios existentes nas amostras da Eletrometal. De um modo geral, os erros relativos apresentados na Tabela 14 são, em valores numéricos, inferiores aos apresentados na Tabela 13.

#### 2.4. Imprecisão das Medidas

O método espectrográfico com centelha de alta tensão para a análise de aço inox mostrou-se bastante preciso.

A Tabela 15 apresenta os resultados de imprecisão das medidas e, em todos os casos, o desvio padrão relativo pode ser considerado ótimo para esse tipo de análise.

A precisão elevada dificultou a representação gráfica do intervalo desse tipo de erro nas curvas analíticas transcritas nas Figuras de 10 a 18, inclusive.

Na realidade, todos os padrões internos estudados, resultaram em medidas excelentes em termos de precisão. O uso do contra eletrodo de ferro foi, inclusive, superior ao de grafita.

A precisão conseguida, todavia, é devida, em grande parte, aos parâmetros otimizados e estabelecidos nos ensaios preliminares.

### 3. COMPARAÇÃO DA TÉCNICA ESPECTROGRÁFICA COM OUTRAS TÉCNICAS INSTRUMENTAIS NA ANÁLISE DO AÇO INOX

A espectrografia de emissão óptica mostrou-se bastante eficaz na caracterização do aço inox. O equipamento não apresenta grande sofisticação eletrônica, possui grande robustez e possibilita longas horas de uso.

Uma vez estabelecida uma metodologia de análise, torna-se fácil treinar um operador e, assim, obter resultados rápidos e precisão nas medidas. As amostras podem estar em solução ou na forma de um sólido. O presente

**TABELA 15. IMPRECISÃO DAS MEDIDAS DA ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA DE AÇO INOX. CÁLCULOS REALIZADOS SOBRE 16 (DEZESSEIS) EXCITAÇÕES DE CADA AMOSTRA (ELETROMETAL). CALIBRAÇÃO COM AMOSTRAS DE REFERÊNCIA NBS. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS SEGUNDO A TABELA 10.**

ELEMENTO PADRÃO INTERNO (nm)	IMPRECISÃO DAS MEDIDAS - TEOR MÉDIO (%)					
	AÇO INOX - ELETROMETAL					
	AÇO INOX 304			AÇO INOX 316		
	$\bar{X}$	s	$\gamma$	$\bar{X}$	s	$\gamma$
Ni: 301,20						
Fe: 300,81	10,9	0,6	5,1	12,2	0,3	2,6
Cr: 300,50						
Fe: 298,72	22,6	0,90	3,9	20,6	0,70	3,6
Mn: 258,97						
Fe: 258,45	3,08	0,06	1,9	3,12	0,08	2,5
Mo: 281,61						
Fe: 280,69	0,58	0,02	3,5	-	-	-
Si: 251,61						
Fe: 252,42	0,57	0,02	4,2	0,58	0,05	8,9
Cu: 324,75						
Fe: 322,20	0,26	0,02	8,7	0,27	0,01	3,5
Co: 258,03						
Fe: 258,45	-	-	-	0,18	0,01	5,3
V: 309,31						
Fe: 309,15	0,063	0,00	1,2	0,040	0,00	4,6

trabalho foi desenvolvido para analisar amostras na forma de barras cilíndricas com 6 mm de diâmetro, aproximadamente. A aplicação deste procedimento a amostras variadas mas que possuam uma face plana depende, essencialmente, da existência de padrões nessas condições.

Na técnica da espectrometria de emissão com fonte de plasma (ICP) a amostra de aço inox deve estar na forma de solução (apêndice I). Nessa técnica o equipamento possui um sistema eletrônico complexo e de alto custo. No procedimento analítico por essa técnica faz-se uso de um fluxo de gás argônio e o consumo está por volta de 20 litros por minuto.

Uma das vantagens da referida técnica é a calibração com apenas um branco e uma solução de referência. O branco contém os reagentes usados na dissolução da amostra. A solução de referência pode ser preparada a partir de óxidos de alta pureza ou diretamente pela dissolução de aços padrões (material de referência certificado). A concentração normalmente usada para calibrar cada elemento a ser determinado é de 10 µg/mL. No sistema multicanal, pode-se determinar simultaneamente todos os elementos do aço inox, desde que exista o canal correspondente ao elemento. No monocromador (canal N + 1) acoplado ao espectrômetro de plasma existente no Laboratório de Espectrografia da MEC, determinam-se, um a um, todos os elementos constituintes do aço. Uma vez preparada a amostra, é possível obter os resultados da análise em minutos.

Pela técnica de fluorescência de raios-X as amostras são analisadas, em geral, na forma sólida, desde que tenham um diâmetro mínimo de 0,5 cm e um comprimento máximo de 5 cm, uma superfície plana e polida. No método direto e com o equipamento existente na MEC os resultados são obtidos de modo rápido a um baixo custo, determinando-se sequencialmente dezoito elementos em uma análise não destrutiva. Quando se usa a amostra sólida, é necessário introduzir um fator de correção devido ao efeito de matriz ser muito pronunciado. Quando a amostra está na forma de fios, cavacos ou limalhas, ela pode ser solubilizada e, com isso, apresentar alto grau de homogeneidade. A solução pode ser depositada em papel filtro, reduzindo o efeito de matriz a um valor mínimo ou, então, evaporada e seca até a obtenção de um resíduo que será convertido em pastilha.

Na técnica de análise por ativação neutrônica, pode-se proceder à análise do aço tanto na forma sólida como em solução. A grande desvantagem dessa técnica é a disponibilidade de uma fonte de neutrons com um fluxo da ordem  $10^{12}$  neutrons . cm<sup>-2</sup> . s<sup>-1</sup>.

Para as técnicas que utilizam amostras dissolvidas, a dificuldade é a dissolução completa do aço inox e a ampliação do tempo de análise. Para dissolver o aço inox é necessário o uso de ácidos concentrados (apêndice I).

As amostras de referência certificadas NBS, segundo a Tabela 02, foram submetidas a análise pelas quatro técnicas instrumentais citadas.

Usou-se o erro relativo como uma medida de avaliação entre os resultados obtidos (Tabela 16).

A técnica de análise por ativação neutrônica é que apresentou os melhores resultados após a técnica da fluorescência de raios-X, além de ter apresentado o melhor resultado para o cobalto. O silício não apresenta um isótopo com propriedades nucleares que satisfaçam a esse tipo de análise. Para o nióbio a sensibilidade do método de ativação neutrônica em aço inox foi determinada pelo critério de Currie. Como os teores desse elemento nas amostras a analisar estão abaixo do limite de detecção não foi possível determiná-lo.

A técnica da espectrometria de emissão com fonte de plasma foi a que resultou para o cromo o menor erro relativo. Os elementos Si, Nb e Co não puderam ser determinados pela metodologia empregada. Para o Cu, o erro relativo apresentado pela técnica do plasma foi exatamente igual à espectrografia de emissão e a ativação neutrônica.

É interessante notar que na técnica da espectrografia de emissão, excluindo-se o silício, os demais elementos apresentaram erros relativos na faixa de 10-15%. Esse resultado é muito bom considerando-se também que a análise espectrográfica não é uma técnica instrumental das mais precisas e exatas.

No conjunto, a fluorescência de raios-X engloba um maior número de vantagens em relação às demais e, como era de se esperar, pode ser considerada a técnica por excelência para proceder a esse tipo de análise.

A emissão óptica é muito empregada nas indústrias metalúrgicas na versão espectrométrica e não é espectrográfica. Nesse caso, os espectrômetros de emissão, conhecidos como espectrômetros de leitura direta, são mais competitivos em relação às outras técnicas pois a detecção não é por registro fotográfico mas sim por válvulas fotomultiplicadoras; os registros são mais precisos e exatos. Além disso, tais sistemas são computadorizados, imprimindo velocidade à calibração, análise e impressão dos resultados. O procedimento desenvolvido no presente trabalho poderia ser adaptado quase integralmente a um sistema de leitura direta.

Um outro aspecto que deve ser considerado é a determinação de elementos traços em aços inoxidáveis. Embora não tenha sido tema deste trabalho, a espectroscopia de emissão convencional (*arco de corrente contínua*) é uma ferramenta em potencial para esse tipo de análise, levando vantagens sobre as técnicas de fluorescência de raios-X e espectrometria com fonte de plasma.

TABELA 16. COMPARAÇÃO DAS TÉCNICAS ESPECTROGRÁFICA (AEE) - (PROCEDIMENTO DESENVOLVIDO), ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO COM FONTE DE PLASMA (ICP), FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX) E ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA (AAN). ANÁLISE DE AMOSTRAS DE REFERÊNCIA CERTIFICADA DO NBS.

AÇO INOX-NBS		AEE		ICP		FRX		AAN	
ELEMENTO AMOSTRA DE REFERENCIA	VALOR NOMINAL (%)	VALOR ENCONTRADO (%)	ERRO RELATIVO (%)						
Níquel (SRM-444)	10,1	11,7	15,5	10,5	3,96	10,1	-	9,98	1,19
Cromo (SRM-445)	13,31	13,0	2,3	13,3	0,08	12,7	4,58	11,7	12,1
Manganês (SRM-442)	2,88	3,17	10,0	3,36	16,7	2,89	0,35	3,00	4,17
Molibdênio (SRM-446)	0,43	0,48	12,4	0,51	18,6	0,40	6,98	0,395	8,14
Silício (SRM-446)	1,19	1,77	48,0	-	-	1,1	7,6	-	-
Niôbio (SRM-444)	0,20	0,23	13,3	-	-	0,21	5,0	-	-
Cobre (SRM-444)	0,24	0,27	12,5	0,27	12,5	0,26	8,3	0,21	12,5
Cobalto (SRM-443)	0,12	-	-	-	-	0,11	8,3	0,118	1,67
Vanádio (SRM-443)	0,064	-	-	0,079	23,6	0,07	9,4	0,053	17,2

Em uma análise de aço inox, a escolha da técnica instrumental recairá em uma série de considerações como exatidão, precisão, sensibilidade, rapidez de obtenção dos resultados, disponibilidade de equipamentos e pessoal treinado, se é uma análise de rotina ou não, além da forma em que se encontra a amostra. O custo da análise também é algo relevante.

#### 4. ANÁLISE SEMI-QUANTITATIVA

No capítulo anterior descreveu-se o procedimento para realizar uma caracterização semiquantitativa rápida de amostras de ferro e aço.

No aço inox o teor cromo/níquel é bem alto com relação ao teor desses elementos no aço baixa liga. Portanto, no caso do aço inox a intensidade relativa das linhas espectrais desses elementos é maior do que nos aços de baixa liga. No caso do lingote de ferro, excluindo-se esse elemento, os demais estão a nível de traços e, conseqüentemente, a intensidade espectral é pequena.

Uma das aplicações dessa análise semiquantitativa é a diferenciação entre os aços inox e o de baixa liga ou, simplesmente o ferro.

Na indústria nuclear é muito comum o uso do aço inox 304 e 316 (AISI). Numa análise espectrográfica semiquantitativa é possível distinguir os dois tipos de aço, de modo rápido e seguro, pelo método proposto. A Tabela 03 mostra a composição dos elementos presentes no aço 304 e 316. Conclui-se que não haverá diferença significativa na intensidade relativa dos espectros para o cromo, níquel, manganês, cobre, vanádio, silício, nióbio e, mesmo, para o cobalto, pois o teor desses elementos são comparáveis nos dois tipos de aço. A diferenciação é possível ser feita por meio do elemento molibdênio.

Em suma, esse procedimento analítico é sempre possível desde que haja um elemento que apresente um teor diferenciado nas amostras a serem caracterizadas e que resulte em espectros de intensidades distintas e de interpolação visual fácil.

#### 5. TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos posteriores na análise espectrográfica de aços inoxidáveis recomendamos um estudo para a determinação de alguns constituintes secundários e, também, elementos traços, cujos teores devem ser conhecidos em face à sua importância e função no aço inox. Entre os elementos sugeridos nesse estudo, podemos citar os seguintes: alumínio, antimônio, arsênio, boro, chumbo, enxofre, estanho, fósforo, selênio, tálio, titânio e tungstênio.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AHRENS, L.H. & TAYLOR, S.R. Spectrochemical analysis. 2.ed. Reading, Mass., Adisson Wesley, 1961.
2. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Terms and symbols relating to emission spectroscopy. 1958. (ASTM e 135-60T). In: Methods for emission spectrochemical analysis. 1960. p.132-5.
3. CHIAVERINI, V. Aços e ferros fundidos. 4.ed. São Paulo, Associação Brasileira de Metais, 1977.
4. FLICKINGER, L.C.; POLLEY, E.W.; GALLETA, F.A. Direct reading analysis of steel solution using a reservoir-cupped centerpost electrode. Anal. Chem., 30(4):502-3, 1958.
5. FRY, D.L. & SCHREIBER, T.P. The use of air jet in the spectrographic analysis of low alloy steel. Appl. Spectrosc., 2(1):1-6, 1957.
6. GORDON, N.E.; JACOBS, R.M.J.; RICKEL, M.C. Spectrographic analysis of 18-8 stainless steel. Anal. Chem., 25(7):1031-4, 1953.
7. GROVE, E.L. Analytical emission spectroscopy. New York, Marcel Dekker, 1972, Pt.2.
8. HARVEY, C.E. Spectrochemical procedures. Sunland, Calif., Applied Research Laboratories, 1950.
9. HULLINGS, R.S. Spectrographic analysis of plain carbon low alloy and stainless steel. Appl. Spectrosc., 9(1):26-32, 1955.
10. LOURENÇO, O.B. Análise espectroquímica de emissão. São Paulo, USP, Instituto de Química, 1973. (apostila do curso QFL-707).
11. MEGGERS, W. F. ; CORLISS, C.H.; SCRIBNER, B.F. Tables of spectral-line intensities. Pt.1 Arranged by elements. Washington, National Bureau of Standards 1961. (NBS monographs, 32).
12. MEGGERS, W.F.; CORLISS, C.H.; SCRIBNER, B.F. Tables of spectral-line intensities. Pt.2. Arranged by wavelenghts. Washington, National Bureau of Standards, 1961. (NBS, monographs, 32).

13. MICHAELIS, R.E. Recent developments in NBS spectrographic standards samples of iron base alloys. Appl. Spectrosc., 12(1):114-6, 1958.
14. MIKA, J. & TÖRÖK, T. Analytical emission spectroscopy : fundamentals. Budapest, Akadémiai Kiadó, 1973.
15. MORO, S.L. Comunicação pessoal.
16. MORO, S.L.; PEREIRA, N.D.S.; LEE, T.S.M.; WAENY, J.C. de C. Métodos de de análise química para aços. São Paulo, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1978. (Publ. IPT, 1119).
17. PAGLIOSOTTI, J.P. Spectrochemical analysis of fabricated steel with the rotating electrode. Anal. Chem., 28(11):1774-6, 1956.
18. SABATO, S.F. Determinação espectrográfica de menores constituintes em aço inoxidável. São Paulo, 1982. (Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
19. SALZANO, I.J. Análise de engenharia do revestimento de aço de alta liga do reator IEA-R1. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1979, (a ser publicado).
20. SCHEER, L. O que é aço? São Paulo, Pedagógica e Universitária, 1977.
21. SCHRENK, W.G. Analytical atomic spectroscopy. New York, N.Y., Plenum, 1975.
22. SCRIBNER, B.F. & CONLISS, C.H. Emission spectrographic standards. Anal. Chem., 23(1):1548-52, 1951.
23. SILVA, A.L.C. & MEI, P.R. Tecnologia dos aços. São Paulo, Eletrometal, 1981.
24. SPECTROGRAPHIC Manual. Ohio, Custon Varisource Spectro Equipment, Sept. 1966.
25. TÖRÖK, T.; MIKA, J.; GEGUS, E. Emission spectrochemical analysis. Budapest, Akadémiai Kiadó, 1978.

26. WAGGONER, C.A. Determination of major constituents in alloy steels by spectrographic solution methods. Appl. Spectrosc., 13(2):31-3, 1959.
27. WALTER, J.P. Historical advances in spark emission spectroscopy. Appl. Spectrosc., 23(1):317-29, 1969.
28. WALTER, J.P. Spark discharge: application to multielements spectrochemical analysis. Science, 198(4319):787-97, 1977.
29. WEISBERGER, S.; PRISTERA, F.; REESE, E.F. Universal spectrography method for the analysis of iron and steel. Appl. spectrosc., 9( ): 19 - 21 , 1955.

## APÊNDICE - I

### DISSOLUÇÃO DE AÇOS INOXIDÁVEIS

Solubilizam-se 100 mg de aço inox com 10 mL de ácido clorídrico concentrado a quente. Quando praticamente não houver resíduo sólido, adicionam-se 10 mL de ácido nítrico concentrado, mantendo-se o aquecimento até a eliminação dos vapores nitrosos de coloração alaranjada. Deixa-se esfriar a solução até a temperatura ambiente e, após isso, adicionam-se 10 mL de ácido perclórico. Utilizando-se um bico de Bunsen e uma tela de amianto, aquece-se a solução até fumos brancos e quando houver viragem de cor verde para laranja ( $\text{Cr}^{3+}$  —  $\text{Cr}^6(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ ) interrompe-se o aquecimento. Ao esfriar a solução pode conter cristais alaranjados; transfere-se a solução quantitativamente para um balão volumétrico, completando o volume até a concentração desejada. Essa solução pode ser estocada por seis meses.

---

*Estas informações foram fornecidas pessoalmente por MORO<sup>15</sup>.*

## APÊNDICE - II

### TERMS ESPECTROSCÓPICOS<sup>2</sup>

#### ANÁLISE:

- Verificação da identidade ou concentração ou ambos, dos constituintes de uma amostra.

#### AUTO ABSORÇÃO:

- A redução da intensidade da porção central de uma linha espectral é o resultado de uma absorção seletiva ocasionada por uma região mais fria do vapor formado pela fonte emissora.

#### CONTRA ELETRODO:

- É o terminal condutor elétrico que não contém a amostra a ser analisada.

#### DISPERSÃO LINEAR RECÍPROCA:

- É a derivada  $d\lambda/dx$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda e  $x$  é a distância ao longo do espectro, sendo expressa em nanômetros por milímetro.

#### ELETRODO:

- Terminal condutor elétrico que contém ou é a própria amostra. Entre o eletrodo e o contra eletrodo ocorre a descarga elétrica.

#### EXPOSIÇÃO:

- É o tempo durante o qual registra-se a radiação emitida pela amostra que está sendo excitada.

#### FILTRO ÓPTICO:

- É um material que permite a transmissão constante de todos os comprimentos de onda dentro de uma faixa específica.

#### INTENSIDADE:

- É a energia radiante por unidade de área. Em análise espectroquímica, a energia radiante pode ser medida por processos fotográficos ou fotoelétricos ou, ainda, avaliada visualmente.

#### **LINHA ANALÍTICA:**

- Linha espectral específica de um elemento, usada na determinação da concentração desse elemento na amostra.

#### **LINHA ATÔMICA:**

- Linha espectral proveniente de um átomo neutro excitado.

#### **LINHA IÔNICA:**

- Linha espectral proveniente de um átomo ionizado e excitado.

#### **MATERIAL DE REFERÊNCIA:**

- É um material de composição definida, química e fisicamente semelhante à amostra a ser analisada. É usado para a padronização de sistemas analíticos.

#### **MATERIAL DE REFERÊNCIA CERTIFICADO (padrão primário):**

- É um material cuja composição é certificada por uma instituição idônea como resultado da participação de dois ou mais laboratórios independentes, estabelecendo-se o nível de confiança e limitações para o uso analítico indicado.

#### **RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA:**

- É a energia propagada por um campo eletromagnético. O espectro eletromagnético possui as seguintes regiões de comprimento de onda:

<b>REGIÃO</b>	<b>COMPRIMENTO DE ONDA (nm)</b>
raios gama .....	0,0005 - 0,14
raios-X .....	0,01 - 10
ultravioleta afastado .....	10 - 200
ultravioleta próximo .....	200 - 380
visível .....	380 - 780
infravermelho próximo .....	780 - 3.000
infravermelho médio .....	$3 \cdot 10^3$ - $3 \cdot 10^4$
infravermelho afastado .....	$3 \cdot 10^4$ - $3 \cdot 10^5$
microondas .....	$3 \cdot 10^5$ - $10^9$

#### **SENSIBILIDADE DE DETECÇÃO:**

- É a menor quantidade da substância que pode ser detectada nos procedimentos analíticos, sendo expressa como massa ou concentração.

## TÉCNICAS INSTRUMENTAIS DE APOIO

### ANÁLISE DO AÇO INOX POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO COM PLASMA (ICP).

- Responsável pela execução da análise:

*MSC. Luiz Carlos de Paula Reino*

- Laboratório de Espectrografia de Emissão

Departamento de Processos Especiais - ME - IPEN/CNEN/SP

### ANÁLISE DO AÇO INOX POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X.

- Responsável pela execução da análise:

*MSC. Vera Lúcia Ribeiro Salvador*

- Laboratório de Fluorescência de Raios-X

Departamento de Processos Especiais - ME - IPEN/CNEN/SP

### ANÁLISE DO AÇO INOX POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA.

- Responsável pela execução da análise:

*DRª Mitiko Saiki*

- Departamento de Física e Química Nuclear

Divisão de Radioquímica - TFR - IPEN/CNEN/SP

## SERVIÇOS GERAIS

### TRABALHOS DE DATILOGRAFIA:

- *Suely da Cunha Santos*

### DESENHOS:

- *Wilson Aparecido Bruzina*

### REVISÃO FINAL DAS REFERÊNCIAS:

- *Bibliotecárias: Mary P.Z. Igami e Laura M.D.M. Lourenço*

### FOTOGRAFIAS:

- *Arnaldo Bona*