

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

DISSOLUÇÃO ELETROLÍTICA DE LIGAS DE
ALUMÍNIO EM CAVACOS E DETERMINAÇÃO DOS
ELEMENTOS CONSTITUINTES POR
ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA COM
FONTE DE PLASMA (ICP-OES).

TÂNIA GRIGOLETTO

Área: QUÍMICA ANALÍTICA
Nível: DOUTORADO

***ORIENTADORA:* Prof^ª. Dr^ª. ELISABETH DE OLIVEIRA**

2001

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

DISSOLUÇÃO ELETROLÍTICA DE LIGAS DE
ALUMÍNIO EM CAVACOS E DETERMINAÇÃO DOS
ELEMENTOS CONSTITUINTES POR
ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA COM
FONTE DE PLASMA (ICP-OES).

TÂNIA GRIGOLETTO

Área: QUÍMICA ANALÍTICA

Nível: DOUTORADO

24 094

***ORIENTADORA:* Prof^a. Dr^a. ELISABETH DE OLIVEIRA**

**"Dissolução Eletrolítica de Ligas de Alumínio
em Cavacos e Determinação dos Elementos
Constituintes por Espectrometria de Emissão
Atômica com Fonte de Plasma (ICP-OES)"**

TÂNIA GRIGOLETTO

*Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção
do grau de Doutor em Ciências - Área: Química Analítica*

Aprovado por:

Elisabeth de Oliveira

Profa. Dra. ELISABETH DE OLIVEIRA
IQ - USP
(Orientadora e Presidente)

Lúcio Anghes

Prof. Dr. LÚCIO ANGHES
IQ - USP

Mauro Bertotti

Prof. Dr. MAURO BERTOTTI
IQ - USP

Alcídio Abrão

Prof. Dr. ALCÍDIO ABRÃO
IPEN/CNEN

Maria Aparecida Faustino Pires

Profa. Dra. MARIA APARECIDA FAUSTINO PIRES
IPEN/CNEN

SÃO PAULO
20 DE MARÇO DE 2001.

*Aos meus filhos,
Fernando
e
Fabrício,
e à
minha mãe.*

*E, também, aos meus avós
Maria Mortari e Rodolfo Sabanho
(†1999, in memoriam),
com saudades.*

Agradecimentos:

À Prof. Dra. Elizabeth de Oliveira, minha orientadora e professora, pela oportunidade da execução deste trabalho, pelos ensinamentos, discussões, correções, incentivos e amizade;

Ao Prof. Dr. Ivano G. R. Gutz, pelas idéias e confecções das células eletrolíticas utilizadas neste trabalho;

À Ms. Vera Lúcia Ribeiro Salvador, pelos padrões das ligas de alumínio, padrões de zircônio e chumbo, uso da prensa, discussões e amizade;

Aos colegas do IPEN-CNEN/SP, particularmente ao Paulo, da eletrônica, pelo empréstimo da fonte de tensão; à Gláucia, da metalurgia, pelas amostras da liga de Al 6061; ao Wanderley, do mesmo departamento, pela utilização da prensa; ao Tort, Gessé, Valdir e Paulinho, todos do ME, pela "mão" nas soldas, fios, cortes de tubos, etc.; e ao próprio Instituto pela minha liberação para execução deste trabalho no IQUSP;

Ao Dr. Lúcio Agnes e ao Dr. Mauro Bertotti, ambos do IQUSP, pela atenção e contribuições aos estudos "on-line";

Aos colegas do IQUSP, contemporâneos do trabalho no Laboratório da prof^a. Beth: José Soares, Darilene, Pedro, Kátia, Rosa, Beth (IPEN), Paulo, Jéferson, Sabrina, Rubens, José Maia, Tan e Éder pelo auxílio sempre que necessário e amizade;

À FAPESP, pela contribuição financeira ao laboratório e ao equipamento;

À todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho;

À minha mãe Lílana, pelo eterno incentivo em tudo que faço e pela ajuda moral, material e com a família que sempre dá, e ao

meu pai, pela sua ajuda na retaguarda;

Ao Marcos Antonio Hortellani, meu companheiro, pelos auxílios quando solicitados;

À Dra. Maria Cristina Fontolan e Silva Rodrigues, minha prima por afinidade e pediatra, por todas as vezes em que me auxiliou;

À Neuza Esther dos Santos, pelo seu trabalho em minha casa e cuidados com meus filhos já por 7 anos;

À minha tia "Sóror" Luíza Angélica, pelas orações;

À todos,

o meu

MUITO OBRIGADA.

DISSOLUÇÃO ELETROLÍTICA DE LIGAS DE ALUMÍNIO EM CAVACOS E DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS CONSTITUINTES POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA COM FONTE DE PLASMA (ICP-OES).

orientanda: Tânia Grigoletto

orientadora: Dra. Elisabeth de Oliveira

Resumo

Várias ligas de Al em cavacos, com diferentes granulometrias foram dissolvidas de modo convencional, com ataque por água régia. Este tipo de decomposição resulta, muitas vezes, em resíduos sólidos, cujas quantidades dependem dos teores de silício. A fim de se comparar os resultados, procedeu-se, com esses resíduos, de dois modos distintos: ou *foram desprezados* ou *foram decompostos* com ácido fluorídrico, eliminando-se o silício, dissolvendo-se o restante com ácido nítrico e agrupando-o à primeira solução para a determinação de Fe, Cu, Mn, Mg, Cr, Ni, Zn, Pb, Sn, Ti e Zr por ICP-OES.

Foi avaliada a influência de quantidades crescentes de Al na determinação destes elementos e, também, a provável interferência espectral de Cu na determinação do Zn (com e sem separação eletrolítica de Cu).

A dissolução eletrolítica de ligas de alumínio em cavacos foi estudada pressionando-os contra um eletrodo de platina para que se comportassem como se fossem o próprio ânodo e a eletrólise ocorresse. Uma célula foi construída utilizando-se um tubo (corpo de seringa de 2,5 mL) com perfurações ao redor da base aberta, onde foi colocada uma malha sintética (perlon) no fundo e, sobre esta, a amostra. Na parte superior foi introduzido um pequeno tarugo de acrílico com um fio de platina passando pelo seu interior e com um orifício por onde passava o fluxo ($4,5 \text{ mL min.}^{-1}$) da solução eletrolítica (ácido nítrico diluído). Na extremidade inferior, prendeu-se, com o fio, uma plaquinha, também de platina, que pressionava a amostra. A solução saía pelos orifícios inferiores para um béquer de onde era recirculada e onde estava colocado o cátodo, um fio de Pt (de forma de losango), sendo novamente captada e introduzida na parte superior do tarugo do ânodo. Com esse circuito, foram obtidos bons resultados utilizando-se

ácido nítrico 1 mol L⁻¹, corrente de 0,6A e tempo de eletrólise de 10 minutos.

Sendo a dissolução parcial, é necessário que se conheçam as porcentagens dos elementos por dissolução ácida total de uma liga de composição similar ou por um material de referência certificado. Normalizaram-se os dados pelas porcentagens conhecidas dos constituintes das ligas. Compararam-se os cálculos feitos dos seguintes modos:

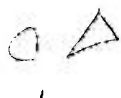
- 1-) pela razão entre a concentração do elemento com a do Al, também determinada;
- 2-) pela a razão entre a concentração do elemento com a soma das concentrações de todos os elementos determinados, inclusive o Al;
- 3-) pela razão entre a concentração do elemento e a soma das concentrações só dos outros elementos, sem o Al.

O desvio padrão e o erro relativo para os elementos Fe, Cu e Mg, quando em teores > 0,1%, foram < 10%; para o Zn com teores < 0,2% foram menores de 10% e para teor de 4,8% foram < 15%. Para teores de Ni e de Cr > 0,1%, ficaram <10%. Já para o Mn, quando em teores > 0,2% foram <10% (exceto para a liga B.C.S.268/1). O desvio padrão relativo para o Zr, com teor ao redor de 0,002% foi <10%. Os resultados para o elemento Pb nas ligas B.C.S. 216/1 e 380 tiveram desvio padrão e erro relativo <10%, mas o mesmo não ocorreu na liga B.C.S. 268/1. O elemento Sn apresentou resultados piores, ao redor de 20%. O elemento Ti só deu bons resultados quando em teor de cerca de 0,2%.

Para estas determinações foram avaliadas as dissoluções químicas dos metais nas ligas pelo ácido nítrico em diferentes concentrações e temperaturas.

Além disso, foram avaliadas duas outras células para a verificação da possibilidade de dissolução eletrolítica das ligas de Al “on-line” com a determinação por ICP-OES.

ELECTROLYTIC DISSOLUTION OF ALUMINUM ALLOYS (CHIP FORM) AND MULLET-ELEMENT DETERMINATION BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY (ICP-OES).



Abstract

Several aluminum alloys with different chip's size were dissolved using aqua regia (HCl:HNO₃,3:1). The residues of the dissolution procedure were either rejected or used in silicon volatilization with hydrofluoric acid before determination of Fe, Cu, Mn, Mg, Cr, Ni, Zn, Pb, Sn, Ti and Zr by ICP-OES.

The influence caused by crescent amounts of aluminum in the determination of other elements and the probable spectral interference by Cu in determination of Zn (with or without electrolytic separation of Cu) was evaluated.

The electrolytic dissolution of aluminum alloys was performed by pressing chips against a platinum electrode for the electrolysis to occur, so that way the chips behaved as the anode. A tube (body of syringe of 2.5mL) with perforations around the open base was used to contain the sample and Pt electrode. The alloy was placed on synthetic wool (perlon) in this tube. An acrylic dowel with a platinum wire across its interior was fixed in the superior part a tube with Teflon film, with an orifice through which the electrolytic solution flowed (HNO₃ 1 mol L⁻¹; 4.5mL min⁻¹). A platinum dish was fixed at the inferior extremity of the platinum wire to press the sample. The solution came out through the inferior orifices of the tube to a flask, from where it was again captured (with a peristaltic pump) to go into the superior part of the tube. In this flask, a Pt wire cathode was also placed. A current of 0,6A and ten minutes of electrolysis provided good results.

Due to the partial dissolution, the knowledge of percentages of previous elements analyzed after total dissolution, or using certified reference material are necessary. The results were normalized by knowledge's percentages. The calculations were made by:

- 1-) the ratio between the concentration of the element determined, with the determined concentration of aluminum;
- 2-) the ratio between concentration of the element and the sum of the concentrations of the elements determined, including Al;
- 3-) the ratio between the concentration of element and the sum of the concentrations of the elements determined, without the aluminum.

The relative standard deviations and accuracy were <10% for the elements Fe, Cu and Mg, when the concentrations were >0.1%; for the Zn were 15%, when the concentration >0.2%, and <10% for concentration <0.2%. For concentrations of Ni and Cr >0.1%, the relative standard deviations were <10%; and, for Ti with concentration of about 0.1%, were 15%. Relative standards deviations for the Zr, with concentration of 0.002%, were always <10%. The element Pb, Sn and Mn didn't provide good results.

For these determinations, the chemical dissolution of the elements with different nitric acid concentrations and temperature was evaluated.

Two other cells for the electrolytic dissolution of Al alloys followed by on-line ICP-OES determination were examined.

Índice de Assuntos:

Agradecimentos.....	3
Resumo.....	5
Abstract.....	7
Índice de Assuntos.....	9
Índice de Tabelas.....	13
Índice de Figuras.....	26
I-) Introdução.....	33
I.1-) “ICP-OES”: a técnica de detecção.....	33
I.2-) ALUMÍNIO: histórico e generalidades.....	37
I.3-) LIGAS DE ALUMÍNIO: propriedades adquiridas pelo elemento ligante e impurezas.....	40
I.4-) ANÁLISES DE LIGAS ALUMÍNIO: revisão bibliográfica.....	46
I.5-) ELETRÓLISE: fundamentos.....	48
I.6-) EMPREGO DA ELETRÓLISE EM MÉTODOS ESPECTROMÉTRICOS: revisão bibliográfica.....	52
1.6.1-) Aplicações analíticas da eletrólise.....	52
1.6.2-) Dissolução eletrolítica.....	53
1.6.3-) Deposição eletrolítica.....	56
I.7-) MÉTODOS ESTATÍSTICOS.....	
1.7.1-) Planejamento e otimização de experimentos.....	61
1.7.2-) Análise de dados pela estatística.....	62
I.8-) OBJETIVO DA TESE.....	65
II -) Parte experimental.....	66
II.1-) DETERMINAÇÕES COM O ICP-OES.....	66
II.1.1-) Soluções empregadas na calibração.....	66
II.1.2-) Condições instrumentais de operação.....	67
II.1.3-) Avaliação da altura de observação da tocha.....	68
II.1.4-) Linhas espectrais utilizadas.....	69
II.2-) LIGAS DE ALUMÍNIO ESTUDADAS.....	71
II.3-) ANÁLISE COM DISSOLUÇÃO ÁCIDA TOTAL DAS LIGAS.....	71
II.3.1-) Primeiro (S) procedimento de dissolução (resíduo desprezado).....	72

II.3.2-) Segundo (R) procedimento de dissolução (resíduo decomposto).....	73
II.3.3-) Determinação pelo ICP - OES.....	74
II.4-) ESTUDO DA INTERFERÊNCIA DO AL NAS DETERMINAÇÕES DOS OUTROS ELEMENTOS PELO ICP-OES	74
II.4.1-) Soluções empregadas.....	74
II.5-) VERIFICAÇÃO DA POSSÍVEL INTERFERÊNCIA DO COBRE NA DETERMINAÇÃO DE ZN COM O ICP-OES.....	76
II.5.1-) Em soluções sintéticas de Cu e Zn.....	76
II.5.2-) Separação de cobre por deposição eletrolítica	77
II.5.2.1-) Materiais e equipamentos utilizados.....	77
II.5.2.2-) Procedimento para a deposição.....	78
II.6-) ANÁLISE COM DISSOLUÇÃO ELETROLÍTICA DAS LIGAS	79
II.6.1-) Montagem do sistema de dissolução.....	79
II.6.2-) Materiais e equipamentos utilizados.....	80
II.6.3-) Método para a dissolução eletrolítica.....	83
II.6.4-) Cálculos para a dissolução eletrolítica.....	83
II.6.5-) Estudos feitos com o sistema de dissolução.....	85
II.6.5.1-) Variação da corrente, do tempo, da massa e do volume de ácido nítrico 1 mol L ⁻¹	85
II.6.5.2-) Separação do cátodo.....	86
II.6.5.3-) Adição de eletrólito à solução eletrolítica	86
II.6.5.4-) Análises de ligas de Al com dissoluções eletrolíticas.....	87
II.7-) ESTUDO DA DISSOLUÇÃO QUÍMICA DAS LIGAS POR ÁCIDO NÍTRICO DILUÍDO.....	87
II.8-) DISSOLUÇÃO ELETROLÍTICA "ON-LINE" COM A DETECÇÃO.....	88
II.8.1-) Materiais e equipamentos utilizados.....	89
II.8.2-) Procedimento da eletrodissolução "on-line"...	93
II.8.2.1-) Sequência da leitura das linhas espectrais pelo ICP-OES.....	93
II.8.2.2-) Dissoluções eletrolíticas "on-line" efetuadas.....	94

II.8.3-)	Dissolução “on-line” com câmara de mistura	95
II.8.4-)	Dissolução “on-line” com banho de ultra-som	97
II.9-)	ELETRODISSOLUÇÃO COM CÉLULA “SANDUÍCHE”.....	100
II.9.1-)	Materiais e equipamentos utilizados.....	100
II.9.2-)	Procedimento com o eletrodo “sanduíche”.....	101
II.9.2.1-)	Dissoluções de ligas em cavaco.....	103
II.9.2.2-)	Dissoluções de ligas em pedaço.....	104
II.9.2.3-)	Dissoluções de pastilhas de ligas em pastilhas de cavacos prensados.....	105
III -)	Resultados e discussões.....	108
III.1-)	ANÁLISE COM DISSOLUÇÃO ÁCIDA TOTAL DAS LIGAS	108
III.2-)	ESTUDO DA INTERFERÊNCIA DO AL NAS DETERMINAÇÕES DOS OUTRO ELEMENTOS PELO ICP-OES	126
III.3-)	VERIFICAÇÃO DA POSSÍVEL INTERFERÊNCIA DO COBRE NA DETERMINAÇÃO DE Zn PELO ICP-OES.....	131
III.3.1-)	Em soluções sintéticas de Cu e Zn.....	131
III.3.2-)	Separação de cobre por deposição eletrolítica	132
III.4-)	ANÁLISE COM DISSOLUÇÃO ELETROLÍTICA DAS LIGAS	140
III.4.1-)	Estudos feitos com o sistema de dissolução....	140
III.4.1.1-)	Variação da corrente, do tempo, da massa dos cavacos e do volume de ácido nítrico 1 mol L^{-1}	140
III.4.1.2-)	Separação do cátodo.....	151
III.4.1.3-)	Adição de eletrólito à solução eletrolítica.....	153
III.4.1.4-)	Análises de ligas de Al com dissolução eletrolítica.....	155
III.5-)	ESTUDO DA DISSOLUÇÃO QUÍMICA DAS LIGAS POR ÁCIDO NÍTRICO DILUÍDO.....	177
III.6-)	DISSOLUÇÃO ELETROLÍTICA “ON-LINE” COM A DETECÇÃO.....	184
III.6.1-)	Eletrodissoluções, sob várias correntes, de ligas de Al.....	184
III.6.1.1-)	Liga 2024.....	185

III.6.1.2-) Liga 7075.....	191
III.6.1.3-) Liga T2 (Tyler14).....	195
III.6.3-) Dissolução "on-line" com câmara de mistura	199
III.6.4-) Dissolução "on-line" com banho de ultra-som.	205
III.7-) ELETRODISSOLUÇÃO COM CÉLULA "SANDUÍCHE".....	212
III.7.1-) Dissoluções de ligas em cavaco.....	212
III.7.2-) Dissoluções de ligas em pedaço.....	218
III.7.3-) Dissoluções de ligas em pastilhas de cavacos prensados.....	222
IV -) Conclusões.....	232
IV.1-) TRABALHOS FUTUROS.....	235
V -) Bibliografia.....	237
Apêndice 1: Valores obtidos e λ s utilizados por Ariza.....	245
Apêndice 2: Potenciais padrões dos eletrodos.....	247
Apêndice 3: Composições Nominais das ligas de Al utilizadas..	248
Certificados das ligas de alumínio B.C.S.....	249

Índice de Tabelas:

I-) Introdução

TABELA 1: <i>Tempos teóricos, segundo Faraday, para dissolução de 0,1g de Al^o sob várias correntes.....</i>	49
--	----

II -) Parte experimental

TABELA 2: <i>Intervalos dos teores dos elementos nas amostras, composições dos padrões de calibração e correspondência dos teores dos padrões com a liga...</i>	67
TABELA 3: <i>Parâmetros instrumentais empregados no ICP-OES...</i>	68
TABELA 4: <i>Relação entre a intensidade do elemento Zn e a intensidade do branco para variações da altura de observação da tocha do ICP - OES.....</i>	69
TABELA 5: <i>Comprimentos de ondas das linhas utilizadas na determinação pelo ICP-OES com os respectivos Limite de Detecção(LOD).....</i>	70
TABELA 6: <i>Massas adicionadas de cada elemento à 25 ml de cada um dos seis padrões e os equivalentes aos teores nas ligas de Al no caso de se dissolver 1g em 100 ml.....</i>	75
TABELA 7: <i>Volumes e massas adicionadas de Al à 25 ml de cada padrão e os equivalentes aos teores nas ligas de Al no caso de se dissolver 1g em 100ml.....</i>	75
TABELA 8: <i>Séries de padrões preparadas com Zn e Cu.....</i>	76
TABELA 9: <i>Comprimentos de onda do Zn e do Cu utilizados nas determinações com o ICP-OES.....</i>	77
TABELA 10: <i>Equações empregadas nos cálculos normalizados das eletrodissoluções parciais das ligas de Al.....</i>	85
TABELA 11: <i>Ensaíos efetuados de dissolução química de várias ligas, com 10 minutos de agitação magnética de Al com ácido nítrico, relacionados pelo número da liga, concentração e temperatura do ácido no béquer (Ta = temperatura ambiente, Gelo = banho de gelo e 50°C = banho de água a 50°C).....</i>	88
TABELA 12: <i>Seqüência de leitura dos elementos pelo ICP-OES.....</i>	94
TABELA 13: <i>Ligas e condições utilizadas nos experimentos de eletrodissoluções "on-line".....</i>	95

TABELA 14:	<i>Condições utilizadas nos experimentos de dissoluções “on-line” da liga 2024 com câmara de mistura.....</i>	97
TABELA 15:	<i>Condições utilizadas nos experimentos de dissoluções “on-line” com banho de ultra-som da liga 2024, segundo um planeamento fatorial fracionário 2^{4-1}.....</i>	98
TABELA 16:	<i>Condições utilizadas nos experimentos de dissoluções “on-line” com, ou sem, banho de ultra-som da liga 2024, segundo um planeamento fatorial completo 2^3, variando-se a vazão e o tempo de eletrólise. Corrente fixa de 0,6A e HNO_3 1 mol L⁻¹...</i>	99
TABELA 17:	<i>Condições utilizadas em outros experimentos de dissoluções “on-line” com, ou sem, banho de ultra-som da liga 2024, segundo um planeamento fatorial completo 2^3, variando-se a vazão e o tempo de eletrólise. Corrente fixa de 0,6A e HNO_3 1 mol L⁻¹....</i>	99
TABELA 18:	<i>Condições utilizadas em mais experimentos de dissoluções “on-line” com, ou sem, banho de ultra-som da liga 2024.....</i>	100
TABELA 19:	<i>Condições utilizadas nos experimentos de dissoluções da liga 2024, em cavacos, com a célula “sanduíche”.....</i>	103
TABELA 20:	<i>Condições utilizadas nos experimentos de dissoluções das ligas 7075 e T(Tyler14), em cavacos, com a célula “sanduíche”.....</i>	104
TABELA 21:	<i>Condições utilizadas nos experimentos de dissoluções das ligas 2024 e 6061, em pedaços, com a célula “sanduíche”.....</i>	105
TABELA 22:	<i>Condições utilizadas nos experimentos de dissoluções das ligas 2024/50, em pastilhas de cavacos prensados, com a célula “sanduíche”.....</i>	106
TABELA 23:	<i>Condições utilizadas em outros experimentos de dissoluções das ligas 2024/50, em pastilhas de cavacos prensados, com a célula “sanduíche”. Concentração do ácido nítrico: 1 mol L⁻¹. Velocidade do fluxo: 30,0 ml min.⁻¹.....</i>	106

TABELA 24: *Condições utilizadas nos experimentos de dissoluções das ligas 6061, T2 e T3 (Tyler 14) e as B.C.S.: 182-2, 262/1, 263-2, 268/1 e 380 em pastilhas de cavacos prensados, com a célula "sanduíche". Concentração do ácido nítrico: 1 mol L⁻¹. Velocidade do fluxo: 30,0 ml min.⁻¹. Corrente: 1,5 A..* 107

III -) Resultados e discussões

TABELA 25: *Resultados das dissoluções ácidas totais para as ligas certificadas (materiais de referência), com o desvio padrão entre paralelas.....* 110

TABELA 26: *Resultados das dissoluções ácidas totais para as ligas 2024, 7075, 6061, 6061/peça e 2024/peça, desvio padrão (\pm) entre paralelas ou três replicatas e desvio padrão relativo (d.p.r.), mais a média entre S e R, com desvio padrão.....* 114

TABELA 27: *Resultados com as dissoluções ácidas totais dos cavacos nos três tarugos da liga T, médias, desvio padrão (\pm) entre paralelas^o, desvio padrão relativo (d.p.r.) e média entre os tipos de dissolução Se R.....* 119

TABELA 28: *Resultados das médias, desvio padrão e desvio padrão relativo (d.p.r.) dos cavacos com as duas granulometrias (Tyler 12 e 14) de cada um dos três tarugos da liga T (dissolução ácida total).....* 122

TABELA 29: *Resultados das médias, desvio padrão e desvio padrão relativo (d.p.r.) dos cavacos com as três granulometrias (Tyler 12, 14 e fundo da panela) de cada um dos três tarugos da liga T e dos três tarugos juntos (dissolução ácida total).....* 122

TABELA 30: *Interferência do aumento da concentração de alumínio, em soluções padrões sintéticas, sobre os resultados nominais dos elementos adicionados (equivalentes aos teores nas ligas de Al no caso de se dissolver 1g em 100 ml).....* 127

TABELA 31: *Resultados das determinações por ICP-OES, em três λ para cada elemento, das soluções preparadas com Zn: 1 μ g ml⁻¹ e concentrações variadas de Cu.....* 131

TABELA 32: *Resultados das determinações por ICP-OES, em três λ para cada elemento, das soluções preparadas com Zn 20 μ g ml⁻¹ e concentrações variadas de Cu.....* 132

- TABELA 33: *Resultados das determinações dos elementos (% m/m, na liga) antes da deposição do cobre, após secagem com ácido nítrico, após a deposição eletrolítica do cobre e na solução de reversão do cobre depositado. Elemento Zn em dois λ s: 334,502 e 213,856 nm.....* 133
- TABELA 34: *Teores (% m/m) eletrodissolvidos dos elementos, da liga 2024/50, em função do tempo de eletrólise (minutos). Corrente: 0,6 A. Volume: 15 ml. Massa dos cavacos: 0,100g.....* 141
- TABELA 35: *Teores (% m/m) eletrodissolvidos dos elementos, da liga 2024/50, em função do tempo de eletrólise (minutos). Corrente: 0,6A. Volume: 20 ml. Massa dos cavacos: 0,100g.....* 142
- TABELA 36: *Teores (% m/m) eletrodissolvidos dos elementos, da liga 2024/50, em função do tempo de eletrólise (minutos). Corrente: 0,6A. Volume: 20 ml. Massa: 0,0500g.....* 142
- TABELA 37: *Teores (% m/m) eletrodissolvidos dos elementos, da liga 2024/50, em função do tempo de eletrólise (minutos). Corrente: 0,8A e 1A. Volume: 15 ml. Massa dos cavacos: 0,100g.....* 142
- TABELA 38: *Teores (% m/m) eletrodissolvidos dos elementos, da liga 2024/20, em função do tempo de eletrólise (minutos). Corrente: 0,6A. Volume: 15 ml. Massa dos cavacos: 0,100g.....* 142
- TABELA 39: *Teores (% m/m) eletrodissolvidos dos elementos, da liga 2024/20, em função do tempo de eletrólise (minutos). Corrente: 0,8A. Volume: 15 ml. Massa dos cavacos: 0,100g.....* 143
- TABELA 40: *Teores (% m/m) eletrodissolvidos dos elementos, da liga 2024/20, em função do tempo de eletrólise (minutos). Corrente: 1A. Volume: 15 ml. Massa dos cavacos: 0,100g.....* 143
- TABELA 41: *Teores (% m/m) eletrodissolvidos dos elementos, da liga 2024/20, em função do tempo de eletrólise (minutos). Corrente: 1,5 A. Volume: 15 ml. Massa dos cavacos: 0,100g.....* 143

TABELA 42: Teores (% , m/m) eletrodissolvidos dos elementos, da liga 7075/50, em função do tempo de eletrólise (minutos). Corrente: 0,6A. Volume: 15 mL. Massa dos cavacos: 0,100g.....	143
TABELA 43: Teores (% , m/m) eletrodissolvidos dos elementos, da liga 7075/20, em função do tempo de eletrólise (minutos). Corrente: 0,6A. Volume: 15 mL. Massa dos cavacos: 0,100g.....	144
TABELA 44: Teores (% , m/m) eletrodissolvidos dos elementos, da liga T (Metal Leve), em função do tempo de eletrólise (minutos). Corrente: 0,6A. Volume: 15 mL. Massa dos cavacos: 0,100g.....	144
TABELA 45: Relações das saídas dos elementos (%) com a soma de todos os elementos (%). Liga 2024/50. Corrente: 0,6A.....	145
TABELA 46: Relações das saídas dos elementos (%) com a soma de todos os elementos (%). Liga 2024/50. Corrente: 0,6A. Volume: 20 mL.....	146
TABELA 47: Relações das saídas dos elementos (%) com a soma de todos os elementos (%). Liga 2024/50. Corrente: 0,6A. Volume: 20 mL. Massa: $0,0500 \pm 0,0003g$	147
TABELA 48: Relações das saídas dos elementos (%) com a soma de todos os elementos (%). Liga 2024/50. Corrente: 0,8 e 1A.....	147
TABELA 49: Relações das saídas dos elementos (%) com a soma de todos os elementos (%). Liga 2024/20. Corrente: 0,6A.....	147
TABELA 50: Relações das saídas dos elementos (%) com a soma de todos os elementos (%). Liga 2024/20. Corrente: 0,8A.....	148
TABELA 51: Relações das saídas dos elementos (%) com a soma de todos os elementos (%). Liga 2024/20. Corrente: 1A.....	148
TABELA 52: Relações das saídas dos elementos (%) com a soma de todos os elementos (%). Liga 2024/20. Corrente: 1,5A.....	149
TABELA 53: Relações das saídas dos elementos (%) com a soma de todos os elementos (%). Liga 7075/50. Corrente: 0,6A.....	149

TABELA 54:	<i>Relações das saídas dos elementos (%) com a soma de todos os elementos (%). Liga 7075/20. Corrente: 0,6A.....</i>	149
TABELA 55:	<i>Relações das saídas dos elementos (%) com a soma de todos os elementos (%). Liga T (Metal Leve). Corrente: 0,6A.....</i>	150
TABELA 56:	<i>Teores dos elementos (% , m/m) eletrosolubilizados da liga 2024/50, em função do tempo (minutos). Cátodo dentro e separado (sep.) da solução eletrolítica. Corrente: 0,6A.....</i>	151
TABELA 57:	<i>Relações das saídas dos elementos (%) com a soma de todos os elementos (%). Liga 2024/50. Corrente: 0,6A.....</i>	151
TABELA 58:	<i>Teores dos elementos (% ,m/m) eletrodissolvidos da liga 2024/50 em função do tempo (minutos), c/ 0,05g 15mL⁻¹ KNO₃. Corrente: 0,6A.....</i>	153
TABELA 59:	<i>Teores dos elementos (% ,m/m) eletrodissolvidos da liga 2024/20 em função do tempo (minutos), c/ 0,05g 15mL⁻¹ KNO₃. Correntes: 1A e 1,5A.....</i>	153
TABELA 60:	<i>Teores dos elementos (% ,m/m) eletrodissolvidos da liga 2024. Corrente: 0,6A.....</i>	155
TABELA 60-1:	<i>Teores normalizados dos elementos (% ,m/m) na liga 2024, calculados segundo equação 1 da Tabela 10.....</i>	156
TABELA 60-2:	<i>Teores normalizados dos elementos (% ,m/m) na liga 2024, calculados segundo equação 2 da Tabela 10.....</i>	156
TABELA 60-3:	<i>Teores normalizados dos elementos (% ,m/m) na liga 2024, calculados segundo equação 3 da Tabela 10.....</i>	156
TABELA 61:	<i>Teores dos elementos (% ,m/m) eletrodissolvidos da liga 7075. Corrente: 0,6A</i>	157
TABELA 61-1:	<i>Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na eletrólise da liga 7075, calculados segundo equação 1 da Tabela 10.....</i>	157
TABELA 61-2:	<i>Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na eletrólise da liga 7075, calculados segundo equação 2 da Tabela 10.....</i>	158
TABELA 61-3:	<i>Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na eletrólise da liga 7075, calculados segundo equação 3 da Tabela 10.....</i>	158

TABELA 62:	<i>Teores dos elementos (% ,m/m) eletrodissolvidos da liga T2 (Tyler 14). Corrente: 0,6A. Tempo: 10 minutos..</i>	159
TABELA 63:	<i>Teores dos elementos (% ,m/m) eletrodissolvidos da liga T 2 (Tyler 14). Corrente: 0,6A. Tempo: 15 minutos..</i>	159
TABELA 62- 1:	<i>Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na eletrólise da liga T 2 (Tyler 14), 10 minutos, calculados segundo equação 1 da Tabela 10.....</i>	159
TABELA 63- 1:	<i>Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na eletrólise da liga T 2 (Tyler 14), 15 minutos, calculados segundo equação 1 da Tabela 10.....</i>	159
TABELA 62- 2:	<i>Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na eletrólise da liga T 2 (Tyler 14), 10 minutos, calculados segundo equação 2 da Tabela 10.....</i>	160
TABELA 63- 2:	<i>Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na eletrólise da liga T 2 (Tyler 14), 15 minutos, calculados segundo equação 2 da Tabela 10.....</i>	160
TABELA 62- 3:	<i>Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na eletrólise da liga T 2 (Tyler 14), 10 minutos, calculados segundo equação 3 da Tabela 10.....</i>	160
TABELA 63- 3:	<i>Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na eletrólise da liga T 2 (Tyler 14), 15 minutos, calculados segundo equação 3 da Tabela 10.....</i>	161
TABELA 64:	<i>Teores dos elementos (% ,m/m) eletrodissolvidos da liga T (Metal Leve). Corrente: 0,6A.....</i>	162
TABELA 64- 1:	<i>Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na eletrólise da liga T (Metal Leve), calculados segundo equação 1 da Tabela 10.....</i>	162
TABELA 64- 2:	<i>Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na eletrólise da liga T (Metal Leve), , calculados segundo equação 2 da Tabela 10.....</i>	162
TABELA 64- 3:	<i>Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na eletrólise da liga T (Metal Leve), , calculados segundo equação 3 da Tabela 10.....</i>	163
TABELA 65:	<i>Teores dos elementos (% ,m/m) eletrodissolvidos da liga 6061. Corrente: 0,6A.....</i>	164
TABELA 65- 1:	<i>Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na eletrólise da liga 6061, calculados segundo equação 1 da Tabela 10.....</i>	164

TABELA 65- 2:	<i>Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na eletrólise da liga 6061, calculados segundo equação 2 da Tabela 10.....</i>	164
TABELA 65- 3:	<i>Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na eletrólise da liga 6061, calculados segundo equação 3 da Tabela 10.....</i>	165
TABELA 66:	<i>Teores dos elementos (% ,m/m) eletrodissolvidos da liga B.C.S. 182/2. Corrente: 0,6A. Massa: 0,1003g (primeira) e 0,0802g (última).....</i>	166
TABELA 66- 1:	<i>Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na eletrólise da liga B.C.S. 182/2, calculados segundo equação 1 da Tabela 10.....</i>	166
TABELA 66- 2:	<i>Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na eletrólise da liga B.C.S. 182/2, calculados segundo equação 2 da Tabela 10.....</i>	166
TABELA 66- 3:	<i>Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na eletrólise da liga B.C.S. 182/2, calculados segundo equação 3 da Tabela 10.....</i>	167
TABELA 67:	<i>Teores dos elementos (% ,m/m) eletrodissolvidos da liga B.C.S. 216/2. Corrente: 0,6A. Massa: 0,0997g (primeira); 0,0500 ± 0,0002g (duas do meio) e 0,1003g (quarta).....</i>	168
TABELA 67- 1:	<i>Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na eletrólise da liga B.C.S. 216/2, calculados segundo equação 1 da Tabela 10.....</i>	168
TABELA 67- 2:	<i>Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na eletrólise da liga B.C.S. 216/2, calculados segundo equação 2 da Tabela 10.....</i>	168
TABELA 67- 3:	<i>Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na eletrólise da liga B.C.S. 216/2, calculados segundo equação 3 da Tabela 10.....</i>	169
TABELA 68:	<i>Teores dos elementos (% ,m/m) eletrodissolvidos da liga B.C.S. 263/2. Corrente: 0,6A. Massa: 0,1013g (primeira) e 0,1020g (última).....</i>	170
TABELA 68- 1:	<i>Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na eletrólise da liga B.C.S. 263/2, calculados segundo equação 1 da Tabela 10.....</i>	170

TABELA 68- 2:	<i>Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na eletrólise da liga B.C.S. 263/2, calculados segundo equação 2 da Tabela 10.....</i>	170
TABELA 68- 3:	<i>Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na eletrólise da liga B.C.S. 263/2, calculados segundo equação 3 da Tabela 10.....</i>	171
TABELA 69:	<i>Teores dos elementos (% ,m/m) eletrodissolvidos da liga B.C.S. 268/1. Corrente: 0,6A. Massa: 0,1003g (primeira); 0,0500 ± 0,0002g (duas do meio) e 0,1002 g (última)..</i>	172
TABELA 69- 1:	<i>Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na eletrólise da liga B.C.S. 268/1, calculados segundo equação 1 da Tabela 10.....</i>	172
TABELA 69- 2:	<i>Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na eletrólise da liga B.C.S. 268/1, calculados segundo equação 2ª da Tabela 10.....</i>	173
TABELA 69- 3:	<i>Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na eletrólise da liga B.C.S. 268/1, calculados segundo equação 3ª da Tabela 10.....</i>	173
TABELA 70:	<i>Teores dos elementos (% ,m/m) eletrodissolvidos da liga B.C.S. 380. Corrente: 0,6A. Massa: 0,1000g (primeira); 0,0500 ± 0,0002g (duas do meio) e 0,0801 g (última).....</i>	174
TABELA 70- 1:	<i>Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na eletrólise da liga B.C.S. 380, calculados segundo equação 1 da Tabela 10.....</i>	174
TABELA 70- 2:	<i>Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na eletrólise da liga B.C.S. 380, calculados segundo equação 2 da Tabela 10.....</i>	175
TABELA 70- 3:	<i>Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na eletrólise da liga B.C.S. 380, calculados segundo equação 3 da Tabela 10.....</i>	175
TABELA 71:	<i>Rendimento (η) por elemento da dissolução sem eletrólise das ligas e condições especificadas na Tabela 11 (ácido nítrico em diferentes concentrações, à temperatura ambiente (T_a), com banho de gelo e aquecido à 50°C. Divisão por liga (1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7). Valores nominais referentes às médias das dissoluções ácidas (S e R).....</i>	178

TABELA 72:	Valores obtidos no ICP-OES ($\mu\text{g ml}^{-1}$) nos experimentos de dissoluções da liga 2024 com câmara de mistura, segundo a Tabela 14. O valor da Σ elementos (%) / Al(%) da linha de título é o nominal.....	200
TABELA 72-1:	Teores calculados nos experimentos da Tabela 14 com câmara de mistura, segundo equação 1 da Tabela 10.....	201
TABELA 72-3:	Teores calculados nos experimentos da Tabela 14 com câmara de mistura, segundo equação 3 da Tabela 10.....	202
TABELA 73:	Valores obtidos nos experimentos de dissoluções com banho de ultra-som da liga 2024, segundo o planejamento fatorial fracionário 2^{4+1} da Tabela 15. O valor da Σ elementos (%) / Al(%) da linha de título é o nominal.....	205
TABELA 73-1:	Teores calculados nos experimentos da Tabela 15 com banho de ultra-som, segundo equação 1 da Tabela 10.....	206
TABELA 73-3:	Teores calculados nos experimentos da Tabela 15 com banho de ultra-som, segundo equação 3 da Tabela 10.....	206
TABELA 74:	Valores obtidos nos experimentos de dissoluções com banho de ultra-som da liga 2024, segundo o planejamento fatorial fracionário 2^3 da Tabela 16. O valor da Σ elementos(%) / Al(%) da linha de título é o nominal.....	207
TABELA 74-1:	Teores calculados nos experimentos da Tabela 16 com banho de ultra-som, segundo equação 1 da Tabela 10.....	207
TABELA 74-3:	Teores calculados nos experimentos da Tabela 16 com banho de ultra-som, segundo equação 3 da Tabela 10.....	208
TABELA 75:	Valores obtidos nos experimentos de dissoluções com banho de ultra-som da liga 2024, segundo o planejamento fatorial fracionário 2^3 da Tabela 17. O valor da Σ elementos(%) / Al(%) da linha de título é o nominal.....	208

TABELA 75- 1:	<i>Teores calculados nos experimentos da Tabela 17 com banho de ultra-som, segundo equação 1 da Tabela 10.....</i>	209
TABELA 75- 3:	<i>Teores calculados nos experimentos da Tabela 17 com banho de ultra-som, segundo equação 3 da Tabela 10.....</i>	209
TABELA 76:	<i>Valores obtidos nos experimentos da Tabela 18 das dissoluções da liga 2024 com banho de ultra-som. O valor da Σ elementos(%) / Al(%) da linha de título é o nominal.....</i>	210
TABELA 76- 1:	<i>Teores calculados nos experimentos da Tabela 18 com banho de ultra-som, segundo equação 1 da Tabela 10.....</i>	210
TABELA 76- 3:	<i>Teores calculados nos experimentos da Tabela 18 com banho de ultra-som, segundo equação 3 da Tabela 10.....</i>	211
TABELA 77:	<i>Valores obtidos nos experimentos de dissoluções, com a célula “sanduíche”, da liga 2024, em cavaco, da Tabela 19. O valor da Σ elementos(%) / Al(%) da linha de título é o nominal.....</i>	212
TABELA 77- 1:	<i>Teores calculados dos elementos na liga 2024, em cavaco, nos experimentos da Tabela 19, com a célula “sanduíche”, segundo equação 1 da Tabela 10.....</i>	213
TABELA 77- 3:	<i>Teores calculados dos elementos na liga 2024, em cavaco, nos experimentos da Tabela 19, com a célula “sanduíche”, segundo equação 3 da Tabela 10.....</i>	214
TABELA 78:	<i>Valores obtidos nos experimentos de dissoluções, com a célula “sanduíche”, das ligas 7075 e T(Metal Leve), em cavaco, da Tabela 20. Os valores das Σ elementos(%) / Al(%) da linha de título são os nominais (cores correspondentes às cores atribuídas às ligas).....</i>	215
TABELA 78- 1:	<i>Teores calculados dos elementos nas ligas 7075 e T(Metal Leve), em cavacos, nos experimentos da Tabela 20, com a célula “sanduíche”, segundo equação 1 da Tabela 10.....</i>	216
TABELA 78- 3:	<i>Teores calculados dos elementos nas ligas 7075 e T(Metal Leve), em cavacos, nos experimentos da Tabela 20, com a célula “sanduíche”, segundo equação 3 da Tabela 10.....</i>	216

TABELA 79:	<i>Valores obtidos nos experimentos de dissoluções, com a célula “sanduíche”, das ligas 2024 e 6061, em pedaço, da Tabela 21.....</i>	218
TABELA 79-1:	<i>Teores calculados dos elementos nas ligas 2024 e 6061, em pedaço, nos experimentos da Tabela 21, com a célula “sanduíche”, segundo equação 1 da Tabela 10.....</i>	219
TABELA 79-3:	<i>Teores calculados dos elementos nas ligas 2024 e 6061, em pedaço, nos experimentos da Tabela 21, com a célula “sanduíche”, segundo equação 3 da Tabela 10.....</i>	219
TABELA 80:	<i>Valores obtidos nos experimentos de dissoluções, com a célula “sanduíche”, da liga 2024/50, em pastilha de cavacos prensados, da Tabela 22.....</i>	223
TABELA 80-1:	<i>Teores calculados dos elementos na liga 2024/50, pastilha de cavacos prensados, nos experimentos da Tabela 22, com a célula “sanduíche”, segundo equação 1 da Tabela 10.....</i>	223
TABELA 80-3:	<i>Teores calculados dos elementos na liga 2024/50, pastilha de cavacos prensados, nos experimentos da Tabela 22, com a célula “sanduíche”, segundo equação 3 da Tabela 10.....</i>	224
TABELA 81:	<i>Valores obtidos nos experimentos de dissoluções, com a célula “sanduíche”, da liga 2024/50, em pastilha de cavacos prensados, da Tabela 23.</i>	225
TABELA 81-1:	<i>Teores calculados dos elementos na liga 2024/50, pastilha de cavacos prensados, nos experimentos da Tabela 23, com a célula “sanduíche”, segundo equação 1 da Tabela 10.</i>	225
TABELA 81-3:	<i>Teores calculados dos elementos na liga 2024/50, pastilha de cavacos prensados, nos experimentos da Tabela 23, com a célula “sanduíche”, segundo equação 3 da Tabela 10.</i>	226
TABELA 82:	<i>Valores obtidos nos experimentos de dissoluções, com a célula “sanduíche”, das ligas 6061, T2 e T3 (Tyler 14) e das B.C.S.: 182-2, 262/1, 263-2, 268/1 e 380 em pastilhas de cavacos prensados, Tabela 24.....</i>	227

TABELA 82- 1:	<i>Teores calculados dos elementos nas ligas 6061<20, T2 e T3 (Tyler 14) e nas B.C.S.: 182-2, 262/1, 263-2, 268/1 e 380 em pastilhas de cavacos prensados, da Tabela 24, com a célula "sanduíche", segundo equação 1 da Tabela 10.</i>	228
TABELA 82- 3:	<i>Teores calculados dos elementos nas ligas 6061, T2 e T3 (Tyler 14) e nas B.C.S.: 182-2, 262/1, 263-2, 268/1 e 380 em pastilhas de cavacos prensados, da Tabela 24, com a célula "sanduíche", segundo equação 3 da Tabela 10.</i>	229

Índice de Figuras:

I-) Introdução

Figura 1: Detalhes da tocha.....	36
Figura 2: Célula utilizada por Souza, I.G. et al [39,40].....	56

II -) Parte experimental

Figura 3: Organograma do primeiro procedimento (S) de dissolução ácida, sem decomposição do resíduo.....	72
Figura 4: Organograma do segundo procedimento (R) de dissolução ácida, com decomposição do resíduo.....	73
Figura 5: Circuito utilizado na deposição eletrolítica do cobre.....	78
Figura 6: Esquema do ânodo utilizado na dissolução eletrolítica.....	81
Figura 7: Esquema do circuito utilizado na dissolução eletrolítica.....	82
Figura 8: Esquema do cátodo separado por um tubo de vidro.	86
Figura 9: Esquema da célula eletrolítica "on-line" e do circuito elétrico.....	90
Figura 10: Esquema do circuito das dissoluções eletrolíticas "on-line" das ligas de Al. Posição da válvula comutadora para determinação pelo ICP-OES.....	91
Figura 11: Esquema do circuito das dissoluções eletrolíticas "on-line" das ligas de Al. Posição da válvula comutadora para lavagem e troca da célula eletrolítica.....	92
Figura 12: Esquema do circuito das dissoluções eletrolíticas "on-line" das ligas de Al com o emprego da câmara de mistura. Posição da válvula comutadora para determinação pelo ICP-OES.....	96
Figura 13: Esquema da célula "sanduíche". Vista frontal e lateral.....	102

III -) Resultados e discussões

Figura 14: Gráficos dos resultados obtidos com a dissolução ácida total do material de referência B.C.S. 182-2 ($S_i = 11,02\%$), relativos à Tabela 25.....	111
--	-----

Figura 15:	<i>Gráficos dos resultados obtidos com a dissolução ácida total do material de referência B.C.S. 216/2 (Si = 0,7% e Sb = 0,03%), relativos à Tabela 25.....</i>	111
Figura 16:	<i>Gráficos do resultado obtidos com a dissolução ácida total do material de referência B.C.S. 263-2 (Si = 0,14% e traços de Be), relativos à Tabela 25.....</i>	112
Figura 17:	<i>Gráficos dos resultados obtidos com a dissolução ácida total do material de referência B.C.S. 268/1 (Si = 5,49% e traços de Ti), relativos à Tabela 25.....</i>	112
Figura 18:	<i>Gráficos dos resultados obtidos com a dissolução ácida total do material de referência B.C.S. 380 (Si = 2,00%), relativos à Tabela 25.....</i>	113
Figura 19 :	<i>Dendograma dos resultados obtidos com as dissoluções ácidas totais (S e R) para as amostras 2024 com diferentes granulometrias, referentes à Tabela 26.....</i>	117
Figura 20 :	<i>Dendograma dos resultados obtidos com as dissoluções ácidas totais (S e R) para as amostras 7075, com diferentes granulometrias, referente à Tabela 26.</i>	117
Figura 21:	<i>Gráficos dos resultados obtidos com as dissoluções ácidas totais (S e R) para as amostras 2024, com diferentes granulometrias, referentes à Tabela 26.....</i>	118
Figura 22:	<i>Gráficos dos resultados obtidos com as dissoluções ácidas totais (S e R) para as amostras 7075, com diferentes granulometrias, referentes à Tabela 26.....</i>	118
Figura 23:	<i>Dendograma dos resultados obtidos com as dissoluções ácidas totais (S e R) para as amostras T, com diferentes granulometrias, referente à Tabela 27.</i>	124
Figura 24:	<i>Gráfico dos resultados obtidos para a amostra T1, referente à Tabela 27.....</i>	124
Figura 25:	<i>Gráfico dos resultados obtidos para a amostra T2, referente à Tabela 27.....</i>	124
Figura 26:	<i>Gráfico dos resultados obtidos para a amostra T3, referente à Tabela 27.....</i>	125
Figura 27:	<i>Resultados dos elementos, referentes à Tabela 30 (adição de Al às soluções usadas na calibração do ICP-OES).....</i>	126
Figura 28:	<i>Resultados referentes à Tabela 30, para os elementos Fe, Cu, Cr e Ni, com a escala expandida.....</i>	128

Figura 29:	<i>Resultados referentes à Tabela 30, para o elemento Mg, com a escala expandida.....</i>	128
Figura 30:	<i>Resultados referentes à Tabela 30, para o elemento Zn nos dois comprimentos de ondas, com a escala expandida.....</i>	129
Figura 31:	<i>Resultados referentes à Tabela 30, para os elementos Pb, Sn e Zr, com a escala expandida.....</i>	129
Figura 32:	<i>Resultados referentes à Tabela 30, para os elementos Mn e Ti, com a escala expandida.....</i>	130
Figura 33:	<i>Representações dos dados da Tabela 33, referentes à deposição eletrolítica do Cu nas soluções da liga B.C.S. 216/2.....</i>	136
Figura 34:	<i>Representações dos dados da Tabela 33, referentes à deposição eletrolítica do Cu nas soluções da liga B.C.S. 268/1.....</i>	136
Figura 35:	<i>Representações dos dados da Tabela 33, referentes à deposição eletrolítica do Cu nas soluções da liga B.C.S. 380.....</i>	137
Figura 36:	<i>Representações dos dados da Tabela 33, referentes à deposição eletrolítica do Cu nas soluções da liga 2024.....</i>	137
Figura 37:	<i>Representações gráficas dos dados da Tabela 33, referentes à deposição eletrolítica do cobre nas soluções da liga 2024/20.....</i>	138
Figura 38:	<i>Representações dos dados da Tabela 33, referentes à deposição eletrolítica do Cu nas soluções da liga 7075.....</i>	138
Figura 39:	<i>Representações dos dados da Tabela 33, referentes à deposição eletrolítica do Cu nas soluções da liga 7075/50.....</i>	139
Figura 40:	<i>Representações dos dados da Tabela 33, referentes à deposição eletrolítica do Cu nas soluções do padrão sintético.....</i>	139
Figura 41:	<i>Teores eletrodissolvidos dos elementos da liga 2024/50 com vários tempos de eletrólise, relativos à Tabela 34.....</i>	141
Figura 42:	<i>Proporções das saídas dos elementos com relação à soma, referente à Tabela 45.....</i>	146

Figura 43:	<i>Teores dos elementos (%m/m) eletrodissolvidos da liga 2024/50, em relação ao tempo de eletrólise, com o cátodo dentro da solução ou separado, relativos à Tabela 56.....</i>	152
Figura 44 :	<i>Comparação das relações das saídas dos elementos com a Σ de todos os elementos (%), com o cátodo dentro da solução ou separado, relativos à Tabela 57.</i>	152
Figura 45:	<i>Adição de eletrólito, referente à Tabela 58.....</i>	154
Figura 46:	<i>Adição de eletrólito, referente à Tabela 59.....</i>	154
Figura 47:	<i>Gráficos comparativos das médias referentes às Tabelas 60-1, -2 e -3, liga 2024.....</i>	157
Figura 48:	<i>Gráficos comparativos das médias referentes às Tabelas 61-1, -2 e -3, liga 7075.....</i>	158
Figura 49:	<i>Gráficos comparativos das médias referentes às Tabelas 62-1, -2 e -3, e 63-1, -2 e -3, liga T2 (Tyler 14).....</i>	161
Figura 50:	<i>Gráficos comparativos das médias referentes às Tabelas 64-1, -2 e -3, liga T (Metal Leve).....</i>	163
Figura 51:	<i>Gráficos comparativos das médias referentes às Tabelas 65-1, -2 e -3, liga 6061.....</i>	165
Figura 52:	<i>Gráficos comparativos das médias referentes às Tabelas 66-1, -2 e -3, liga B.C.S.182/2.....</i>	167
Figura 53:	<i>Gráficos comparativos das médias referentes às Tabelas 67-1, -2 e -3, liga B.C.S.216/2.....</i>	169
Figura 54:	<i>Gráficos comparativos das médias referentes às Tabelas 68-1, -2 e -3, liga B.C.S. 263/2.....</i>	171
Figura 55:	<i>Gráficos comparativos das médias referentes às Tabelas 69-1, -2 e -3, liga B.C.S.268/1.....</i>	174
Figura 56:	<i>Gráficos comparativos das médias referentes às Tabelas 70-1, -2 e -3, liga B.C.S.380.....</i>	176
Figura 57:	<i>Representação gráfica dos dados da Tabela 71 para a dissolução química da liga 1 (2024) pelo ácido nítrico com diferentes concentrações e temperaturas</i>	180
Figura 58:	<i>Representação gráfica dos dados da Tabela 71 para a dissolução química da liga 2 (2024/20) pelo ácido nítrico com diferentes temperaturas.....</i>	180

- Figura 59: *Representação gráfica dos dados da Tabela 71 para a dissolução química da liga 3 (7075) pelo ácido nítrico com diferentes concentrações e temperaturas* 181
- Figura 60: *Representação gráfica dos dados da Tabela 71 para a dissolução química da liga 4(7075/20) pelo ácido nítrico com diferentes temperaturas.....* 181
- Figura 61: *Representação gráfica dos dados da Tabela 71 para a dissolução química da liga 5(T) pelo ácido nítrico com diferentes concentrações e temperaturas* 182
- Figura 62: *Representação gráfica dos dados da Tabela 71 para a dissolução química da liga 6(6061>20) pelo ácido nítrico com diferentes temperaturas.....* 182
- Figura 63: *Representação gráfica dos dados da Tabela 71 para a dissolução química da liga 7(6061<20) pelo ácido nítrico com diferentes temperaturas.....* 183
- Figura 64: *Gráficos para os elementos Fe, Cu, Mn e Mg das concentrações obtidas pelo ICP-OES, em função do tempo e da corrente aplicada, nas eletrodissoluções “on-line” da liga 2024.....* 185
- Figura 65: *Gráficos para os elementos Cr, Ni, Zn, Zr, Al e a soma dos elementos, das concentrações obtidas pelo ICP-OES, em função do tempo e da corrente aplicada nas eletrodissoluções “on-line” da liga 2024.....* 186
- Figura 64-1: *Gráficos dos teores (% na liga) obtidos em função do tempo (Tabelas de 72-1 a 83-1), por elemento (Fe, Cu, Mn e Mg) e por corrente aplicada, calculados pela equação 1 da Tabela 10.....* 187
- Figura 65-1: *Gráficos dos teores (% na liga) obtidos em função do tempo (Tabelas de 72-1 a 83-1), por elemento (Cr, Ni, Zn, Zr, Al e a soma dos elementos) e por corrente aplicada, calculados pela equação 3 da Tabela 10....* 188
- Figura 64-3: *Gráficos dos teores (% na liga) obtidos em função do tempo (Tabelas de 72-3 a 83-3), por elemento (Fe, Cu, Mn e Mg) e por corrente aplicada, calculados pela equação 3 da Tabela 10.....* 189
- Figura 65-3: *Gráficos dos teores (% na liga) obtidos em função do tempo (Tabelas de 72-3 a 83-3), por elemento (Cr, Ni, Zn, Zr, Al e a soma dos elementos) e por corrente aplicada, calculados pela equação 3 da Tabela 10....* 190

Figura 66:	<i>Gráficos para os elementos Fe, Cu, Mn e Mg das concentrações obtidas, pelo ICP-OES, por elemento em função do tempo e da corrente aplicada, nas eletrodissoluções “on-line” da liga 7075.....</i>	191
Figura 67:	<i>Gráficos para os elementos Cr, Ni, Zn, Zr, Al e a soma dos elementos, das concentrações obtidas pelo ICP-OES, por elemento em função do tempo e da corrente aplicada nas eletrodissoluções “on-line” da liga 7075.....</i>	192
Figura 66-1:	<i>Gráficos dos teores (% na liga) obtidos em função do tempo (Tabelas de 84-1 a 87-1), por elemento (Fe, Cu, Mn e Mg) e por corrente aplicada, calculados pela equação 1 da Tabela 10, liga 7075.....</i>	193
Figura 67-1:	<i>Gráficos dos teores (% na liga) obtidos em função do tempo (Tabelas de 84-1 a 87-1), por elemento (Cr, Ni, Zn e Zr) e por corrente aplicada, calculados pela equação 1 da Tabela 10, liga 7075.....</i>	194
Figura 68:	<i>Gráficos das concentrações obtidas, por elemento (Fe, Cu, Mg e Ni) em função do tempo e da corrente aplicada, nas eletrodissoluções “on-line” da liga T2 (Tyler 14).....</i>	195
Figura 68-1:	<i>Gráficos dos teores (% na liga) obtidos em função do tempo (Tabelas de 88-1 a 91-1), por elemento (Fe, Cu, Mg e Ni) e por corrente aplicada, calculados pela equação 1 da Tabela 10, liga T2 (Tyler 14).....</i>	196
Figura 68-3:	<i>Gráficos dos teores (% na liga) obtidos em função do tempo (Tabelas de 88-3 a 91-3), por elemento (Fe, Cu, Mg e Ni) e por corrente aplicada, calculados pela equação 3 da Tabela 10, liga T2 (Tyler 14).....</i>	197
Figura 69:	<i>Gráfico referente à Tabela 73-1, dissolução com a câmara de mistura, elementos com maiores teores..</i>	203
Figura 70:	<i>Gráfico referente à Tabela 73-1, dissolução com a câmara de mistura, elementos com menores teores..</i>	203
Figura 71:	<i>Gráfico referente à Tabela 73-3, dissolução com a câmara de mistura, elementos com maiores teores..</i>	204
Figura 72:	<i>Gráfico referente à Tabela 73-3, dissolução com a câmara de mistura, elementos com menores teores..</i>	204
Figura 73:	<i>Gráfico referente à Tabela 78-1, dissolução da liga 2024, em cavaco, com a célula “sanduíche”.....</i>	217

Figura 74:	<i>Gráfico referente à Tabela 78-3, dissolução da liga 2024 em cavaco, com a célula “sanduíche”.....</i>	217
Figura 75:	<i>Gráficos referentes às Tabelas 80-1 e 80-3, dissoluções da liga 2024 em pedaço, com a célula “sanduíche”..</i>	220
Figura 76:	<i>Gráficos referentes às Tabelas 77-3 e 77-1, dissoluções da liga 6061 em pedaço, com a célula “sanduíche”.....</i>	221
Figura 77:	<i>Gráficos referentes às Tabelas 81-1 e 81-3, dissoluções da liga 2024/50 (pastilha de cavacos prensados, célula “sanduíche”).....</i>	224
Figura 78:	<i>Gráficos referentes às Tabelas 82-1 e 82-3, dissoluções da liga 2024/50 (pastilha de cavacos prensados, célula “sanduíche”).....</i>	226
Figura 79:	<i>Gráficos referentes às Tabelas 83-1, dissoluções das ligas 6061, T2 e T3 (Tyler 14) e das B.C.S.: 182-2 e 262/1 (pastilha de cavacos prensados, célula “sanduíche”).....</i>	230
Figura 80:	<i>Gráficos referentes às Tabelas 83-1, dissoluções das ligas B.C.S.: 262/1 (continuação), 263-2, 268/1 e 380 (pastilha de cavacos prensados, célula “sanduíche”).....</i>	231

DISSOLUÇÃO ELETROLÍTICA DE LIGAS DE ALUMÍNIO EM CAVACOS E DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS CONSTITUINTES POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA COM FONTE DE PLASMA (ICP-OES).

I -) Introdução:

I.1 -) "ICP-OES": a técnica de detecção:

A espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma de argônio induzido (ICP-OES) é uma técnica multielementar, com seletividade e sensibilidade adequada para a determinação de cerca de 70 elementos, em diversas matrizes.

O plasma de argônio é obtido pela ionização parcial do gás argônio em uma tocha. A ionização é obtida por uma centelha Tesla e sustentada pelo campo magnético gerado na bobina de indução (de cobre) por uma fonte de radiofrequência, cujas linhas de forças orientam-se axialmente dentro do tubo, como mostra a Figura 1.

A tocha é, geralmente, formada por três tubos concêntricos por onde passam três fluxos de gás argônio (Figura 1). Entre o tubo exterior e o intermediário o fluxo está na faixa de 12 a 18 L min.⁻¹ e possui duas funções: a de formar o plasma e a de resfriar a tocha. Através do tubo intermediário passa o gás auxiliar, com fluxo inicial de 1,0 L min.⁻¹ e posterior de 0,5 L min.⁻¹ a 0 L min.⁻¹ (isto é, sem gás). O gás auxiliar é semeado com íons e elétrons pela bobina Tesla para o início da formação do plasma. Através do tubo central flui o gás argônio que carrega a amostra para a região do plasma com fluxo de 0,7 a 1,5 L min.⁻¹ (gás de arraste).

As tochas podem ser posicionadas radial ou axialmente à fenda de entrada da radiação de emissão. O modo mais antigo, radial ("em pé"), permite a obtenção de limite de detecção pior do que o modo de tocha posicionada axialmente ("deitada", de frente), pois, neste último caso, é o total da radiação no comprimento da tocha (com exceção da ponta, a zona de recombinação, que é evitada ou por um fluxo de gás ou por um amostrador) que entra no sistema ótico para a detecção. No sistema radial, é a radiação emitida na largura da tocha, a uma certa altura da bobina de cobre, que faz o percurso ótico.

É necessário que a bobina de indução seja resfriada por água ou ar. Para amostras aquosas são utilizadas, geralmente, energias entre 1 e 3 kW fornecida pelo

gerador de radiofrequência de 27,2 MHz ou de 40 MHz.

No ICP-OES, trabalhar com amostras em soluções aquosas límpidas (<4% de sólidos em suspensão) é a maneira mais usual e o procedimento mais simples.

A amostra em solução é nebulizada, transforma-se em aerossol, e, na tocha, sofre dessolvatação (passando a sólido), volatilização, dissociação (formando vapores atômicos e iônicos) e excitação (Figura 1).

Os íons e os átomos, são excitados por colisão. Ao voltarem a seus estados fundamentais emitem energias com comprimento de ondas característicos a cada elemento e cujas linhas do espectro emitido, separadas por dispersão, são de intensidades proporcionais à concentração do elemento presente na amostra.

A dispersão do espectro das radiações de emissões em linhas espectrais, correspondentes ao argônio e aos elementos presentes na amostra, obtém-se por difração, quando estas incidem sobre uma rede de difração. A rede pode ser holográfica (com 3600 linhas mm^{-1} ou 2400 linhas mm^{-1}), ou, então, pode-se utilizar duas redes: uma na região do visível com 1800 linhas mm^{-1} e uma com 2400 linhas mm^{-1} na região do ultravioleta.

Os espectrômetros possuem recursos ópticos automáticos para a correção da radiação de fundo, como as linhas do argônio (>400 nm) e de algumas bandas moleculares existentes: NO (220-240 nm), OH (281,1 nm e 306,4 nm), CN (193,1 nm e 247,8 nm), C_2 (p/ solventes orgânicos) e NH (320-350 nm) [1,2].

As interferências da matriz podem ocorrer em várias etapas da determinação: nebulização, transporte, dessolvatação, vaporização, atomização, ionização, excitação e emissão.

Os mecanismos possíveis de interferência causada por matriz de amostra com elementos facilmente ionizáveis são: 1-) mudança no equilíbrio de ionização; 2-) aumento da excitação por colisão; 3-) efeito de volatilização; 4-) difusão ambipolar (diferença de partículas carregadas sob o campo elétrico e 5-) efeito de nebulização [3]. Porém, a variação do plasma devido a um elemento facilmente ionizável é muito pouca e, em geral, não interfere nas análises a não ser na determinação de alguns elementos ao nível de traços.

Os ácidos, principalmente o sulfúrico, dependendo de suas concentrações, diminuem as intensidades das emissões através de dois mecanismos: ou pela diminuição da temperatura de excitação ou pela diminuição da velocidade de aspiração (aumento da viscosidade da solução) [4].

Como existem poucos átomos não excitados no caminho óptico, há pouca ocorrência de auto-absorção sendo, portanto, possível se trabalhar com um intervalo linear de 4 a 6 ordens de magnitude.

As detecções das linhas espectrais são feitas por fotomultiplicadoras ou, mais recentemente, por detectores de estado sólido.

Os ICP-OES podem ser com leitura simultânea ou seqüencial. Os simultâneos, que utilizam fotomultiplicadoras, possuem detectores fixos para comprimentos de ondas definidos para cada elemento. Já os seqüenciais são mais dinâmicos, podendo-se escolher as linhas de interesse para os elementos desejados naquele momento, pois as fotomultiplicadoras são móveis. Assim, os seqüenciais possuem mais recursos, principalmente para pesquisas, enquanto que os simultâneos são mais rápidos para a determinação de analítos fixos. Já os que utilizam detectores de estado sólido (materiais semicondutores), permitem a escolha do comprimento de onda da linha espectral de qualquer elemento desejado.

Assim, além das linhas espectrais que, quando podem, devem ser escolhidas livres de interferências espectrais de outros elementos, os parâmetros que devem ser otimizados nas determinações para que se tenham condições experimentais adequadas são: altura de observação da emissão (10 a 20 mm acima da bobina de cobre de indução); potência da radio-freqüência incidente (0,5 a 2,0 kW); fluxo do gás argônio refrigerante (10 a 20 L min.⁻¹); do gás Ar auxiliar (0 a 1,0 L min.⁻¹); do gás Ar carregador (0,8 a 1,5 L min.⁻¹); velocidade de introdução da amostra (1,5 a 3,0 m L min.⁻¹); tempo de exposição e número de repetições.

A avaliação do funcionamento do espectrômetro de plasma visa a determinação de: a melhor relação sinal / radiação de fundo (concentração equivalente do elemento à radiação de fundo, *BEC*); limite de detecção (*LOD*); limite de quantificação (*LOQ*); faixa de linearidade; precisão (a curto e a longo termo) e exatidão dos resultados. O *LOD* indica a menor concentração que pode ser medida com determinada radiação de fundo e pode ser definido como 3 a 10 vezes o desvio padrão das radiações de fundo. O *BEC* indica a concentração do analíto que produz um sinal de intensidade livre igual à da radiação de fundo. O *LOQ* é a mínima concentração lida com desvio padrão relativo $\leq 10\%$. A precisão a curto termo é a % do desvio padrão relativo de uma série de medidas a um dado comprimento de onda. A precisão a longo termo é a verificação da capacidade da resposta do espectrômetro não variar com o tempo [1].

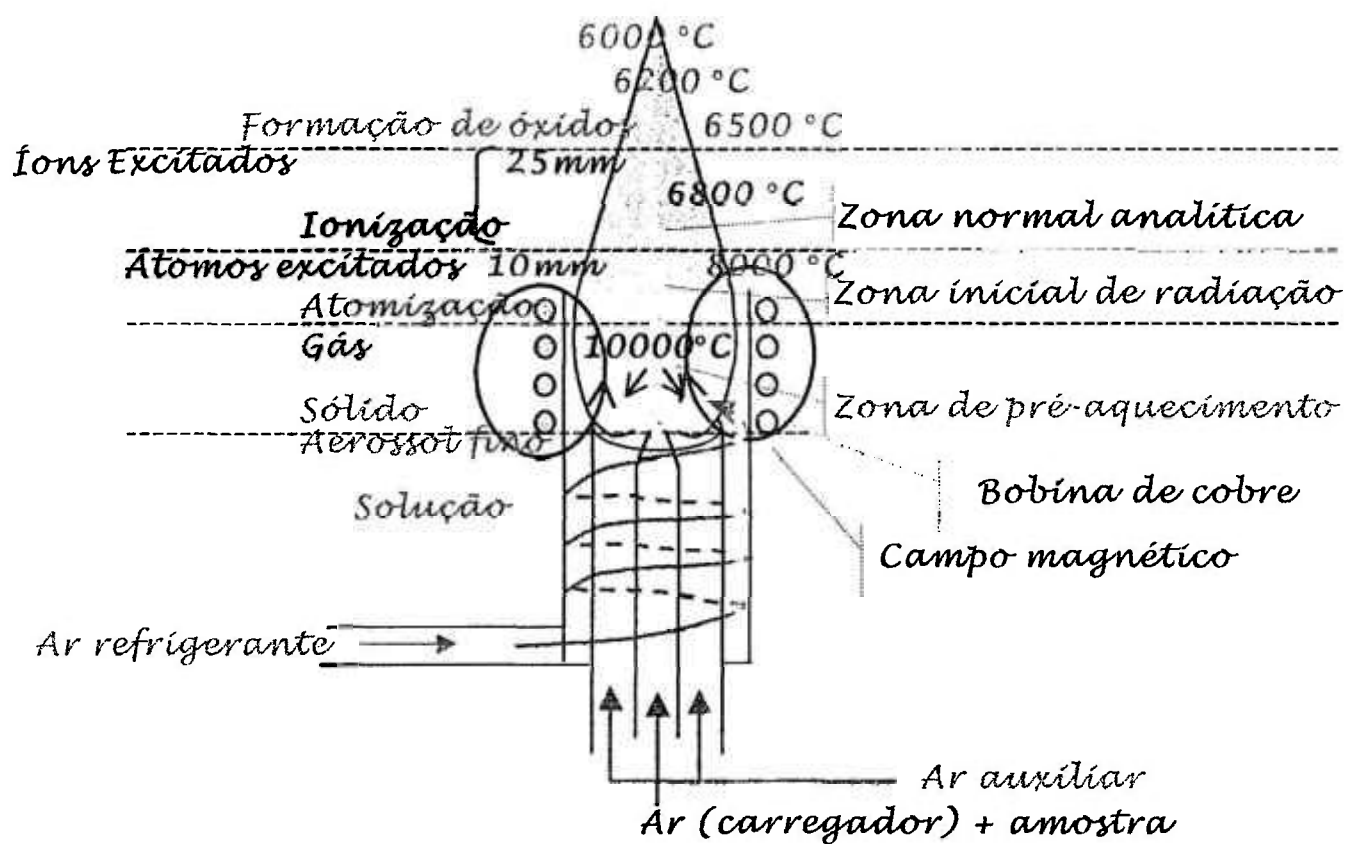


Figura 1: Detalhes da tocha.

1.2 -) ALUMÍNIO: histórico e generalidades

A produção da maioria dos metais já era conhecida desde a antigüidade, mas, diferentemente dos outros, a produção de alumínio metálico só foi possível no final do século XIX com as evoluções ocorridas na área da eletricidade.

A primeira obtenção de alumínio metálico (metal das argilas) foi em 1825 por H.C. Oersted (Dinamarca), através da redução de cloreto de alumínio por potássio em amálgama (o Hg era posteriormente destilado). Depois, em 1854, H.S.C. Deville (França) estudou a obtenção do alumínio substituindo o potássio pelo sódio. Posteriormente utilizou um banho fundido de cloreto de alumínio e cloreto de sódio. Também foi o primeiro a utilizar a criolita (minério abundante de fluoreto de sódio e alumínio, Na_3AlF_6), pois constatou a solubilidade da alumina nesses fluoretos fundidos. Como a eletrólise era feita com pilhas que produziam baixas correntes, o banho fundido era mantido dentro de um forno que fornecia o calor necessário para a fusão. Foi a invenção do dínamo, em 1872, que permitiu a aplicação da eletricidade na eletrólise do alumínio. A criolita ainda é largamente utilizada até hoje para a produção de alumínio, mas pode ser substituída por uma mistura artificial de fluoretos de sódio, alumínio e cálcio [5,6].

Em abril de 1886, Heroult em Paris e pouco depois Hall nos Estados Unidos, registraram o processo para a redução eletrolítica da alumina dissolvida em banho fundido de criolita (Na_3AlF_6), que viabilizou a obtenção de alumínio metálico em larga escala, conhecido como processo Hall/Heroult [5].

Esse processo consiste na passagem de uma corrente elétrica através do banho da alumina dissolvida em criolita (e outros sais de fluoretos adicionados). A alumina sofre eletrólise liberando oxigênio que reage com o carbono do ânodo, consumindo-o, e produzindo um depósito de alumínio metálico no cátodo que é coletado como um bloco.

O alumínio é o metal mais abundante da crosta terrestre (8,1%), mas nunca aparece livre na natureza. Está presente em argilas, feldspatos, granitos e vários outros minerais comuns. Para a produção do alumínio utiliza-se geralmente alumina proveniente de bauxita, um minério de óxidos hidratados impuros de Al, Fe, Si e Ti, cujo teor de alumina é superior à 55% [6]. O processo Bayer é o mais usado atualmente e consiste em reagir a bauxita finamente moída (100 mesh) com hidróxido de sódio, produzindo uma solução de aluminato de sódio (hidróxido de alumínio, que desidratado

produz a alumina) e um precipitado (impurezas), separado por decantação ou por filtração [7].

O alumínio puro é um metal prateado esbranquiçado, leve, facilmente moldável, aceita uma grande variedade de acabamentos, possui alta reflexividade, alta condutividade térmica e elétrica, é maleável, pode ser facilmente moldável e tem excelente resistência à corrosão, inclusive água do mar, produtos petroquímicos e vários sistemas químicos (devido à passividade do filme protetor de óxido de alumínio que se forma sobre a peça). Não é magnético, uma propriedade importante para as indústrias elétricas e eletrônicas. Pode ser ligado com pequenas quantidades de Cu, Mg, Si, Mn, Fe, e outros elementos, que modificam as suas propriedades físicas e mecânicas melhorando-as em muitos sentidos. A dureza do alumínio puro é extremamente pequena, possui baixa resistência à tração, mas algumas de suas ligas excedem à dureza do aço. Reconhecem-se mais de 3000 composições de ligas de alumínio. O campo de utilização é extenso e vai desde latas de bebidas e esquadrias de janelas, até componentes de veículos espaciais e reatores nucleares [6].

As ligas de Al são classificadas pela ABNT [8], segundo normas internacionais [9] e estão divididas em duas grandes categorias: ligas dúcteis ("forging"), que suportam deformação plástica mediante processos mecânicos, e ligas para fundições ("casting"), destinadas para a fabricação de peças fundidas em moldes ou areia. As ligas *dúcteis* são aquelas que suportam deformação plástica relativamente grande, antes da ruptura, causada pelo efeito de forças aplicadas, e que, também, são suscetíveis de serem trabalhadas a frio ou a quente mediante processos mecânicos tais como: laminação, trefilação, forjamento, extrusão, etc. [8].

A classificação possui geralmente quatro números. Assim, para ligas dúcteis, o primeiro indica o elemento de liga principal (números pré definidos), o segundo indica modificações da liga (o nº 0 significa que é uma liga original) e mais dois, arbitrários, que identificam as composições das ligas, uma vez que estas são produtos da adição de mais de um elemento liga. A numeração que começa com 1 significa que é Al puro, com 2 que o ligante em maior concentração é o Cu, com 3 é o Mn, com 4 o Si, com 5 o Mg, com 6 o Mg +Si, com 7 o Zn e com 8 os outros elementos. As ligas experimentais são diferenciadas por um prefixo X.

Como exemplo temos duas ligas dúcteis, endurecidas por precipitação, ambas possuindo alta resistência e largamente utilizadas em veículos aeroespaciais, a 2024 (AlCu4Mg1) e a 7075 (AlZn5,5 MgCu) [9,10]:

- ☆ a liga denominada 2024 tem Cu na faixa de 3,8% a 4,9%; Mg na faixa de 1,2% a 1,8%; Mn na faixa de 0,30% a 0,9%; e mais os teores máximos de Si de 0,50%; Fe de 0,50%; Cr de 0,10%; Zn de 0,25%; Ti de 0,15% e um total de outros elementos de 0,15%(sendo o total máximo de cada um de 0,05%);
- ☆ a liga 7075 tem Zn na faixa de 5,1% a 6,1%; Mg na faixa de 2,1% a 2,9%; Cu na faixa de 1,2% a 2,0%; e mais os teores máximos de Si de 0,40%; Fe de 0,50%; Mn de 0,30%; Cr na faixa de 0,18% a 0,28%; Ti de 0,20% e um total de outros elementos de 0,15% (sendo o total máximo de cada um de 0,05%).

Ligas de alumínio para fundição são classificadas com uma seqüência de três números seguidos de um ponto e mais um número que indica a forma do produto, se em lingote (o nº 1 ou o nº 2 para composições diferenciadas) ou em peça (o nº 0). A classificação da numeração é diferente do que a das ligas dúcteis, isto é, os mesmos números às vezes não correspondem aos mesmos elementos.

A numeração que começa com 1 ainda significa que é Al puro (os dois que o seguem são os centésimos da % mínima de Al) e a com 2 significa que o ligante em maior concentração é o Cu. Já com 3, significa que os ligantes são Si + Cu ou Si + Mg ou ainda Si + Cu + Mg. O número 4 é também para o Si, o 5 para o Mg e o 7 para o Zn. Já o nº 6 não é utilizado. O número 8 é para o elemento Sn como ligante e o nº 9 para os outros elementos.

Como exemplo, podemos citar a liga de Al 242.0 (AlCu4Ni2Mg2), usada em moldes permanentes ou em areia, e as ligas 242.1 e 242.2 (lingotes) :

- ☆ a liga denominada 242.0 tem Cu na faixa de 3,5% a 4,5%; Ni na faixa de 1,7% a 2,3%; Mg na faixa de 1,2% a 1,8% e mais os teores máximos de Si de 0,70%; Fe de 1,0%; Mn de 0,35%; Cr de 0,25%; Zn de 0,35%; Ti de 0,25% e um total de outros elementos de 0,15% (sendo o total máximo de cada um de 0,05%).
- ☆ a liga denominada 242.1 possui a mesma composição da liga anterior com exceção do teor de Fe (0,8% de máximo) e o limite inferior da faixa do Mg (1,3 a 1,8%);
- ☆ e a liga denominada 242.2 possui a mesma composição da liga anterior com exceções dos teores: de Si e de Fe (0,6% de máximo para ambos); de Mn e de Zn (0,10% de máximo para ambos); de Ti (0,20% de máximo) e de não conter Cr.

Na industria, os elementos regularmente analisados são apenas aqueles cujos teores devem estar dentro de uma faixa (são indicados na classificação como um

intervalo). Os principais elementos analisados são: Si, Fe, Cu, Mn, Mg, Cr, Ni e o Zn. Há outros que também podem ser solicitados (Ti, Zr, Ga, Li, Sn, V, Co, Pb, etc.). Quando houver necessidade, outros mais devem ser determinados, principalmente os indicados com limites máximos, como quando para se conhecer o total de impurezas, cujo limite também é indicado na sua classificação. Obtém-se o conteúdo de alumínio pela diferença entre 100,00% e a soma de todos os outros elementos metálicos presentes.

I.3 -) LIGAS DE ALUMÍNIO: propriedades adquiridas pelo elemento ligante e impurezas

As primeiras pesquisas para a obtenção de ligas de alumínio tiveram como objetivos: melhorar a baixa força mecânica que o alumínio puro suporta e melhorar as pobres propriedades de conformabilidade que tem, com a finalidade de utilização como material de construção. Logo foram desenvolvidas ligas leves, com excelentes propriedades mecânicas, porém alguns dos constituintes acrescentados influenciavam negativamente na resistência à corrosão. Assim, as pesquisas que se seguiram levavam estes efeitos também em considerações e seguiam duas linhas [11]:

- ☆ a obtenção de ligas leves com propriedades para suportarem altas pressões mecânicas e também de possuírem boas qualidades para conformação, sem que seus componentes prejudicassem a resistência à corrosão;
- ☆ a obtenção de ligas com máxima resistência à corrosão, particularmente à água do mar, e com propriedades mecânicas adequadas.

Das inúmeras variações de ligas desenvolvidas a partir destes pontos iniciais, só poucas obtiveram importância prática. Entretanto, estas se tornaram materiais indispensáveis no ramo da construção na tecnologia moderna.

O uso mundial do alumínio cresceu muito no decorrer da última Grande Guerra (1940-1945), principalmente na construção de aviões militares. Desde aquela época até os tempos atuais, ligas de alumínio constituem 75 % do peso de um avião militar. A partir de 1970 foram desenvolvidas ligas de Al - Li (geralmente contendo também pequenas quantidades de alguns outros elementos como: Cu; Zr; Mg; Ag) para reduzir ainda mais os pesos dos aviões e das naves espaciais [12,13].

As ligas de alumínio são obtidas através de dois métodos principais [12]:

- ☆ dispersão dos constituintes como segunda fase ou dos elementos em soluções sólidas para ligas trabalhadas a frio (ligas não tratadas termicamente);
- ☆ dissolução dos elementos ligantes dentro da solução sólida e precipitação destas como partículas submicroscópicas (ligas tratadas termicamente ou ligas endurecidas por precipitação).

As ligas de Al são compostas geralmente pela adição de mais de um elemento liga, que podem ser divididos em três grupos [4]:

1-) **Cu, Mg, e Zn**, que formam soluções sólidas (misturas homogêneas), isto é, são perfeitamente solúveis em quaisquer proporções no estado sólido em temperaturas elevadas (fase única);

2-) **Si e Sn**, que formam eutéticos (misturas mecânicas de duas fases sólidas, com composição química constante, que se fundem a temperatura constante como metal puro). Geralmente, as ligas eutéticas possuem maior refino estrutural, apresentando as melhores propriedades mecânicas;

3-) **Fe, Mn, Ni, Cr e Ti**, que são pouco solúveis no Al, formando fases ou compostos intermediários (ex.: Al_3Fe), os quais, mesmo em pequenas quantidades, produzem efeitos nas propriedades mecânicas da liga. **Cr e Ti** são adicionados visando o refino dos grãos e **Sn, Pb e Bi** (esses dois últimos insolúveis no Al) objetivam a usinagem ou o corte fácil da liga.

Com a finalidade de melhorar suas propriedades mecânicas, as ligas de alumínio podem ser submetidas aos seguintes tratamentos térmicos [14]:

- ☆ 1-) Alívio de tensões (aquecimento a 130-150°C, de peças fundidas ou soldadas).
- ☆ 2-) Recozimento para cristalização e/ou homogeneização (aquecimento a 300-400°C e esfriamento lento, 30°C/hora), para obtenção de boa ductibilidade).
- ☆ 3-) Solubilização (tratamento térmico cíclico até 100°C, para dissolver as fases microscópicas, e um resfriamento +/- rápido para manter o estado monofásico à temperatura ambiente, tornando-se mais dura e mais deformável, sendo preparada para o tratamento 4).
- ☆ 4-) Precipitação ou envelhecimento (reaquecimento da liga solubilizada, em forno a 120-200°C com circulação forçada de ar, ocorrendo precipitação submicroscópicas das fases, com aumento da dureza e resistência à tração).
- ☆ 5-) Superenvelhecimento e coalescimento (aquecimento a temperaturas superiores a 250°C, por tempos longos, favorecendo o crescimento de partículas microscópicas

que coagulam e formam fases intermediárias, favorecendo um declínio acentuado das propriedades, sendo utilizado para estudos das fases precipitadas).

De todos os elementos, o **Zn** é o que tem maior solubilidade sólida no Al (com máximo de 66,4%, em átomos) [13]. Outros elementos que possuem solubilidade sólida também maior do que 10 % (at.) são, em ordem decrescente: **Ag**, **Mg** e **Li**. Os elementos com solubilidade sólida entre 1 e 10 % (at.) são, em ordem decrescente: **Ga**, **Ge**, **Cu**, **Si**. Todos os outros elementos possuem solubilidade sólida <1% (at.). A solubilidade diminui apreciavelmente com a diminuição da temperatura. Esta é uma das características fundamentais usada para se obter um aumento substancial da dureza e da força das ligas de Al através de tratamento de solubilização a quente e precipitação subsequente em operações de envelhecimento.

Todos os elementos presentes em concentrações menores do que seu limite de solubilidade, deveriam estar, após tratamento térmico, essencialmente como solução sólida e constituir uma fase simples. Contudo, não se conhece elemento que possua completa miscibilidade com o Al no estado sólido. Das ligas comerciais, só as com acabamento brilhante, como a 5657 e a 5252, as quais contêm respectivamente 0,8 % e 2,5 %, em massa, de Mg e limite de outros elementos ligantes (<0,1%, em massa) e impurezas muito baixo, é que chegam próximo de soluções sólidas puras.

Quando os conteúdos dos elementos ligantes excedem o limite da solubilidade sólida, formam constituintes microestruturais de 2° fase, que podem ser constituídos ou do elemento ligante puro ou de compostos intermetálicos. As fases das ligas podem ser modificadas pelo aquecimento quando ou os elementos dissolvem-se completamente ou são recolocados em outra fase por meio de uma reação controlada de difusão. As fases que aparecem na estrutura moldada dependem da velocidade de solidificação.

Nas ligas de alumínio pode aparecer um grande número de *fases intermetálicas*, por ter o Al alta eletronegatividade e ser trivalente. As fases que aparecem dependem dos raios e das quantidades totais dos elementos presentes. Como exemplo, apresentamos as fases possíveis de aparecerem nas ligas **2024** e **7075**, as quais dependem da velocidade de solidificação em que foram obtidas:

2024(barra): $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Al}_6$; $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Al}_3$; $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Si Al}_{12}$; Mg_2Si ; CuMgAl_2 ; CuAl_2 ; Cu_2FeAl_7 ;

2024(peça forjada): $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{Si Al}_{12}$; Mg_2Si ; CuMgAl_2 ; Cu_2FeAl_7 ; $\text{Cu}_2\text{Mn}_3\text{Al}_{20}$ ^(a);

7075(barra): $(\text{Fe}, \text{Cr})\text{Al}_3$; $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{Si Al}_{12}$; Mg_2Si ; $\text{Mg}(\text{Zn}_2\text{AlCu})$; CrAl_7 ^(b);

7075(peça forjada): $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{Si Al}_{12}$; Cu_2FeAl_7 ; Mg_2Si ; CuMgAl_2 ; $\text{Mg}(\text{Zn}_2\text{AlCu})$; $\text{Cr}_2\text{Mg}_3\text{Al}_{18}$ ^(a).

^(a) = este último só é observado em altas temperaturas.

^(b) = este último só quando o teor de Cr está próximo do máximo.

Embora as maiores diferenças sobre as propriedades e características estão geralmente associadas à adição de elementos liga ao nível de porcentagens, muitos dos elementos adicionados em pequenas quantidades (<1%) causam também significantes mudanças. A presença ou ausência de 1 milésimo de porcentagem (0,001%, m/m) de certas impurezas, como **Na** e **Ca**, podem fazer com que se obtenha, ou não, com sucesso ligas com alto teor de Mg, como as 5xxx, para trabalhos forjados[13].

O **alumínio puro** de grau comercial que é utilizado para a fabricação das ligas, possui impurezas da ordem de ppm ($\mu\text{g g}^{-1}$), podendo possuir três diferentes graus de pureza: 98,9%, 99,0% ou 99,5%. Estas *impurezas* podem ser: **Sb** (0,01 a 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$); **C** (como oxicarbeto e carbeto, sendo o mais comum o Al_4C_3 , podendo ainda formar carbeto com outras impurezas como o Ti, porém sendo facilmente eliminados durante as manipulações que o reduzem ao nível de ppm.); **Cr** (5 a 50 $\mu\text{g g}^{-1}$); **Ga** (0,001 a 0,02%); **Fe** (~0,01%); **Pb** (poucas $\mu\text{g g}^{-1}$); **Li** (1 $\mu\text{g g}^{-1}$); **Mn** (5 a 50 $\mu\text{g g}^{-1}$); **Mo** (0,1 a 1 $\mu\text{g g}^{-1}$); **P** (1 a 10 $\mu\text{g g}^{-1}$); **Si** (0,01 a 0,15 %); **Sr** (0,01 a 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$); **S** (0,2 a 20 $\mu\text{g g}^{-1}$); **Sn** (<0,01%); **Ti** (10 a 100 $\mu\text{g g}^{-1}$) e **V** (10 a 200 $\mu\text{g g}^{-1}$).

A seguir descreve-se, resumidamente, as propriedades que alguns elementos conferem às ligas de alumínio. As bibliografias trazem maiores detalhes e outros elementos, como o H₂, o P, o Hg e o S, não citados aqui [11,13].

O **Cu**, quando presente em teor de 3,5 a 6 % (em massa) aumenta a resistência a pressões e melhora as propriedades mecânicas, porém, desfavorece a resistência à corrosão, principalmente à da água do mar. A explicação para o **Cu** influenciar negativamente a resistência à corrosão em soluções aquosas, apesar de potencial de oxi-redução mais positivo, é a de que, presente como diminutas partículas de cobre metálico na superfície de alumínio, forma pontos de corrosões ativos agindo como cátodo e o Al como ânodo. Para se contornar o problema da corrosão pode-se cobrir a liga com outra que não contenha Cu, ou com alumínio puro (99,5%), ou ainda com um filme protetor.

As ligas com **Zn**, em teor de 8 a 12 % (em massa), mais **Cu** em teor de 2 a 5 % (em massa), também requerem proteção contra corrosão, uma vez que são rapidamente atacadas devido à introdução de um metal mais eletronegativo (Zn).

O **Cu** e o **Zn** produzem forte efeito sobre a eletroquímica do alumínio, ambos diminuindo a resistência à corrosão. O **Cu**, quando adicionado na solução sólida,

modifica o potencial eletroquímico na direção negativa de 0,047 V por % em massa (0,112 V / % em at.) e o **Zn** na direção de oxidação de 0,063 V por % em massa (ou 0,155 V / % em at.). O **Mn**, apesar de também influenciar o potencial no sentido mais positivo, aumenta a resistência à corrosão. O **Mn** ajuda na proteção à corrosão pela formação de um filme protetor de óxido de manganês.

Ao contrário do que se pode esperar pela pequena diferença de potencial entre **Si** e **Al**, a corrosão ataca mais as ligas que contém **Si**.

O **Mg**, outro elemento muito presente nas ligas, causa efeito brando sobre o potencial da liga. Mas, o Mg fornece resistência química à liga. Ligas de **Al - Mg**, pobres em **Si**, com ou sem adição de **Mn** ou **Sb**, possuem alta resistência à água do mar. Dependendo do teor de **Mg**, as ligas são mais (com 5 % at. de Mg) ou menos (com 1 a 3% at.) resistentes à pressão.

O **Cr**, cujo teor adicionado geralmente não excede os 0,35%, m/m, é usado para controlar as estruturas dos grãos e possui grande influência na resistividade elétrica. Com a estrutura física que promove, ajuda a diminuir a susceptibilidade à corrosão. O **Cr**, quando em soluções sólidas com **Zn**, forma compostos intermetálicos como o CrZn_{17} . Na prática, a adição de 0,1 a 0,4%, em massa, de **Cr** ajuda na distribuição de uma zona altamente uniforme dentro da matriz [15].

O **Fe** é a impureza mais comum no alumínio. Sua solubilidade no estado sólido é baixa (~0,05 %, m/m), deste modo, se estiver presente em teor acima disto, irá aparecer como composto intermetálico de segunda fase, ligado ao Al ou outro elemento. O **Fe** é um dos elementos que reduzem os tamanhos dos grãos nos produtos forjados. Nunca está presente nas ligas acima de 1,5%, em massa. O **Fe** é adicionado às ligas do grupo **Al - Cu - Ni** a fim de aumentar a força da liga sob temperaturas elevadas. Mas o **Fe**, como o **Cu**, é um dos elementos que permite o aumento da ação do oxigênio e do Cl^- sobre a liga.

Em ligas que contém **Sb**, quando em contato com soluções contendo Cl^- , há a formação de um filme na superfície de oxicloreto de antimônio o qual, pela ação do oxigênio, é convertido em óxido de antimônio. Ambos os compostos de **Sb** exercem ótimo efeito de proteção contra a corrosão.

Os elementos **Ta** e **W** aumentam o potencial da liga dificultando a corrosão. Já pequenas quantidades de **In** ou **Ga** torna a liga mais susceptível à corrosão. **Ga** é uma impureza que está presente nas ligas com 0,001 a 0,02%, m/m, sem modificar significativamente as propriedades mecânicas das ligas [13,16].

Pode-se adicionar à composição das ligas elementos que modificarão o tamanho e a forma dos grãos dos produtos forjados. Pequena quantidade de **B** pode ser adicionada para controlar o produto na fase de refinação nas ligas para fundições. Grandes modificações nos tamanhos dos grãos e nas formas dos produtos são obtidas pela adição de pequenas quantidades de **Mn**, **Cr** e **Zr** (simples ou combinadas). O **Ti** proporciona maior uniformidade aos grãos das ligas quando presentes em teor entre 0,05% e 0,20%, m/m, pois modifica o material em sua macroestrutura permitindo que os componentes estruturais das ligas sejam espalhados e distribuídos mais uniformemente (microgrãos de 0,5 mm) [17].

O **Si** confere propriedades para boa fundição. O **Na** pode ser adicionado para a obtenção de grãos finos na fundição. As propriedades de fundição também melhoram com a adição do **Mg**. A adição de **Si** em ligas de **Al - Cu - Mg** reduz a tendência de quebra destas ligas, mas aumenta a corrosão.

O **Ni**, possui solubilidade sólida $\leq 0,04\%$, m/m. Acima desta quantidade está presente como um composto intermetálico insolúvel, geralmente ligado com **Fe**. O **Ni**, acima de 2%, m/m, aumenta a força do Al puro, porém diminui sua capacidade de ser trabalhado. A adição de **Ni** à ligas de **Al - Cu** e **Al - Si** aumenta a dureza e a força sob temperaturas elevadas e reduz o coeficiente de expansão. O uso das ligas de **Al - Ni** se restringe para reatores nucleares devido ao seu alto poder de absorção de neutrons. Pesquisas de utilização de aluminetos de níquel visam o seu emprego como material estrutural sob altas temperaturas.

Metais com baixos pontos de fusão como **Bi**, **Pb**, **Sn** e **Cd** são adicionados ao alumínio para produzirem ligas facilmente moldáveis.

O **Pb**, geralmente presente só como elemento traço em Al de pureza comercial, pode ser adicionado até por volta de 0,5 %, em massa, em algumas ligas, com adição ou não do mesmo teor de **Bi**, para dar melhores propriedades para estas serem torneadas em máquinas. O **Pb** pode causar problemas aos fabricantes das ligas, pois tende a se segregar durante a fundição. Lembremos, também, que os compostos de **Pb** são **tóxicos**.

O **Sn** é usado nas ligas de Al em teores que vão desde 0,03% a várias %, em massa, nas dúcteis, até teores de 25%, em massa, em ligas empregadas para fundições. A adição de pequenas quantidades de Sn (0,05%) nas ligas de **Al - Cu** aumenta muito a resposta destas a um envelhecimento artificial por meio de um tratamento com soluções a quente, resultando em aumento da força e maior resistência

à corrosão. Porém, se o **Mg** estiver presente o envelhecimento é reduzido.

O **Be** pode ser usado em ligas com **Mg** para reduzir a corrosão das ligas quando sob temperaturas elevadas. Porém, devido à *toxicidade* do **Be**, essas ligas nunca podem ser usadas em contato com alimentos ou bebidas.

O **V**, possui a propriedade de modificar os grãos e influenciar na solidificação, sendo que a temperatura de cristalização aumenta pela sua presença. Porém, é menos eficiente nessas modificações das propriedades do que o **Ti** e o **Zr**.

I.4 -) ANÁLISES DE LIGAS ALUMÍNIO: revisão bibliográfica

Um dos problemas encontrados nas determinações das composições das ligas de alumínio é a falta de homogeneidade da amostra, que vai depender dos tratamentos pelos quais a liga passou [17,18]. A ASTM [19] descreve como amostrar ligas de alumínio para análises espectroquímicas, obtendo discos moldados a frio a partir da liga fundida, salientando a necessidade da obtenção de uma amostra que seja representativa da liga.

A obtenção de material padrão para análises deve levar em conta a falta de uniformidade das ligas de alumínio. São vários os métodos para a obtenção de ligas padrões uniformes, mas mesmos os mais minuciosos não podem suprimir totalmente a falta de uniformidade devido à solubilidade limitada dos componentes e impurezas nas ligas, pela formação de vários componentes estruturais, etc. [17].

As determinações dos menores constituintes e das impurezas em ligas de alumínio podem ser feitas por diversos métodos e técnicas.

A ASTM [20] recomenda uma série de métodos para a determinação de 17 elementos dentro das faixas de suas variações nas ligas de alumínio. São métodos espectrofotométricos (Bi, B, Cr, Fe, Mn, Ni, Si, Ti, V e Zr), espectrofluorimétrico (Be), volumétricos por titulação (Cr, Mg, Sn e Zn), gravimétricos (Cu e Pb, Mg, Ni, Si e Zn) e por absorção atômica (Bi, Cd, Cr, Cu e Zn, Fe, Mg e Ni). A ASTM adota vários métodos para abertura da amostra. Nos métodos por absorção atômica e para o titânio por espectrofotometria, a dissolução das amostras é com adição de H₂O e HCl (1:1) e, posteriormente, adição de 2 mL de H₂O₂ (30%). Após a filtração e lavagem do papel de filtro, este é transferido para cadinho de platina, calcinado a 500 °C, esfriado, tratado com HF e HNO₃ (eliminação do Si) até se obter uma solução clara que é, então, seca.

O pequeno resíduo remanescente (branco) é redissolvido com um mínimo de HCl e finalmente acrescentado ao primeiro filtrado.

A espectrometria de emissão atômica é utilizada para a determinação multielementar de impurezas em alumínio e suas ligas [17,18,21].

Ariza [22] estudou a determinação de elementos metálicos, em várias ligas de alumínio, com teores certificados, utilizando a dissolução recomendada pela ASTM e detecção por espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma de argônio induzido (ICP-OES). Obteve bons resultados, para Fe, Mn, Mg, Cr, Ni, Zr e Ti e para Zn só quando a relação $Cu/Zn \leq 2$, e recomendou o emprego de curvas matrizadas. O *Apêndice 1* traz os comprimentos de ondas empregados e os resultados obtidos.

Particularmente, a determinação de um teor baixo de **Zn** por ICP-OES em materiais que possuem maiores quantidades de **Cu** é um problema. O **Zn** possui poucas linhas proeminentes emitidas sob a fonte de excitação do ICP, sendo que a mais sensível ($213,86 \text{ nm}$) sofre interferência de **Cu** [22,23] e **Ni** [24].

Ward e Marciello [25] descreveram um método para a determinação de 12 elementos em ligas de alumínio, 17 elementos em ferros e aços e 14 em ligas de cobre, por ICP-OES, após dissolução ácida. Nas análises das ligas de alumínio utilizaram ácido clorídrico para a dissolução e fizeram decantação do resíduo insolúvel. Utilizaram o *método das razões de concentrações*, entre o elemento a ser determinado e o elemento principal da matriz, que pode ser aplicado quando houver uma *relação linear* entre o sinal e a concentração. Por este método, há a tolerância de erros nas diluições em $\pm 40\%$ e também nas pesagens iniciais das amostras, desde que se providencie que ambas as concentrações dos elementos, do analito e da matriz, estejam dentro da faixa de calibração do equipamento. Corrigem a linha empregada para o Zn ($213,856 \text{ nm}$) da radiação de fundo e da interferência de uma linha do Ni.

Barnes et al [26] determinaram 21 elementos em ligas de alumínio por ICP-OES, com estudos de vários tipos de dissoluções ácidas, fornecendo os limites de detecção (LOD) e as concentrações equivalentes às radiações de fundo (BEC). Estabeleceram as melhores condições para cada elemento individualmente. Nas ligas com alto conteúdo de silício, fizeram ataque com HF e analisaram estas soluções empregando um nebulizador inerte com capilar de politetrafluoretileno (PTFE), uma câmara de expansão do mesmo material e uma tocha com o tubo injetor de grafite. Utilizam as linhas de Zn $213,86 \text{ nm}$ e $206,20 \text{ nm}$, acusando principalmente as interferências de Cu e Ni sobre a primeira e de Cr sobre a segunda. Analisam amostras

com teores de $Zn \geq Cu$.

Geralmente, a etapa que consome mais tempo na análise de sólidos por uma técnica espectrométrica é a dissolução da amostra, feita normalmente por ataque ácido e aquecimento. Um modo de agilizar a preparação é empregando-se radiação na região das microondas para auxiliar na dissolução das amostras [27]. Outra é a dissolução da amostra por eletrólise [28-34].

Yuan et al [28] descreveram um método para a determinação de cobre, em ligas de alumínio, com teor dentro da faixa entre 0,5 e 10%, empregando dissolução eletrolítica "on-line" com sistema de injeção em fluxo (FIA) e detecção por espectrometria de absorção atômica com chama.

Posteriormente, Yuan et al [29] descreveram um método para a determinação multielementar (Zn, Si, Fe, Mn, Cr, Mg e Cu) em ligas de alumínio empregando também dissolução eletrolítica "on-line" com sistema de injeção em fluxo (FIA), mas com detecção por ICP - OES.

Sabsabi e Cielo [30] descreveram um método para a determinação de Mg, Cu, Si e Mn em ligas de alumínio (amostras cortadas em pedaços tipo alvo, sem dissolução) por espectrometria de plasma "breakdown" induzido a laser (LIBS).

I .5 -) ELETRÓLISE: fundamentos

A eletrólise é uma conversão de energia elétrica em energia química, fornecida com a finalidade de submeter moléculas, íons ou elementos a uma oxidação ou redução forçada de modo a se obter produtos, ou elementos, desejados.

No processo da eletrólise, uma diferença de potencial é aplicada entre dois eletrodos imersos em uma solução. Uma corrente é gerada e os eletrodos sofrem polarização atraindo íons da solução, podendo ou não participar das reações, dependendo dos materiais que os constituem.

Com a passagem de corrente entre os eletrodos haverá: **deposição catódica** (redução) de elementos (íons) presentes na solução eletrolítica sobre o **cátodo** por ordem dos potenciais de oxi-redução dos metais; e oxidação no **ânodo**, podendo ocorrer **deposição anódica** de elementos presentes na solução (como, por exemplo, PbO_2) ou, dependendo do material que o eletrodo é feito, **dissolução anódica**, de modo que retire elétrons do próprio material que o constitui, liberando íons positivos para a solução.

A movimentação dos íons (*corrente*) em solução pode ocorrer por meio de dois mecanismos: o de *migração* dos íons (atração de cargas) e o de *difusão* por gradiente de concentração (movimento espontâneo para homogeneizar a solução). Quando se trabalha sem agitação ou com agitação laminar, esses dois processos de transporte de massa são importantes (as duas correntes existem). Já quando se trabalha com agitação turbulenta ou com solução eletrolítica em fluxo constante, a difusão é suprimida, facilitando a dissolução e/ou deposição dos íons nos eletrodos.

Faraday formulou, em 1833, duas leis que, teoricamente, permitem o cálculo da quantidade de material *dissolvido* e/ou *depositado* eletroliticamente [32,35]:

- ☆ 1º) a quantidade de substância (*m*) *liberada*, ou *depositada*, no eletrodo de uma célula é diretamente proporcional à quantidade de eletricidade ($m = k_1 \cdot Q$) que passa através da solução, em Coulombs, que, por sua vez, é igual à corrente aplicada vezes o tempo ($Q = i \cdot t$ ou $m = k_1 \cdot i \cdot t$);
- ☆ 2º) a quantidade de substâncias diferentes que é *depositada* ou *liberada* (*m*) pela mesma quantidade de eletricidade (*Q*) é proporcional ao número de mols, na reação de oxi-redução de determinado elemento, isto é, a energia necessária (*Q*) para se reduzir ou oxidar um mol de um elemento nas condições normais de pressão e temperatura é de 96.485 Coulombs = 1 Faraday.

Assim, pode-se calcular, teoricamente, o tempo necessário, por exemplo, para uma dissolução eletrolítica de 0,1g de **Al** puro (mol = 27/3g) com a aplicação de determinada corrente, como está exemplificado na Tabela 1.

TABELA 1: *Tempos teóricos, segundo Faraday, para dissolução de 0,1g de Al⁰ sob várias correntes.*

i (A)	t (minutos)
0,6	30
0,8	22,5
1,0	18
1,5	12

Geralmente, a corrente é usada como se fosse um reagente em excesso devido à baixa eficiência de corrente (capacidade de determinada corrente depositar a quantidade de substância prevista pela lei de Faraday) devido às reações que ocorrem simultaneamente à eletrólise, como a libertação de hidrogênio. O H₂ formado no cátodo pela decomposição da água dificulta a passagem da corrente elétrica, sendo necessária

a aplicação de uma *sobretensão* para que a reação continue a ocorrer.

Os potenciais de oxi-redução dos metais podem ser calculados pela equação de Nernst, no sentido da redução ($M^{n+} \rightarrow M^0$), adotada pela IUPAC:

$$E = E_{M^{n+}/M^0}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_{M^0}}$$

ou

$$E \text{ (Volts)} = E_{M^{n+}/M^0}^{\circ} + \frac{0,0591}{n} \log \frac{a_{M^{n+}}}{a_{M^0}}$$

onde:

- ☆ E° são os potenciais padrões dos eletrodos (*Apêndice 2*), obtidos quando se mergulha uma lâmina do metal em uma solução aquosa a 25°C do seu sal com atividade igual a 1, e contra eletrodo normal de hidrogênio, cujo potencial, por convenção, é zero;
- ☆ 0,0591 é o valor de RT/F nas condições normais de temperatura e pressão, sendo R a constante dos gases perfeitos (8,32 Joules mol⁻¹ K⁻¹, sendo J = V C); T a temperatura em valor absoluto (25°C = 298 K), F a constante de Faraday (96485 Coulomb mol⁻¹), além de levar em conta a mudança de logaritmo neperiano para logaritmo na base decimal (2,3026);
- ☆ n é o número de elétrons envolvidos no equilíbrio de oxi-redução;
- ☆ $a_{M^{n+}}$ é o valor da atividade [$\frac{1}{2}(c_M n_M^2)$] do cátion M de concentração c na solução, em mol L⁻¹;

Na realidade, em *eletrodeposição* os potenciais de oxi-redução devem ser determinados por meio da construção de curvas tensão-corrente. Quando calculados pelas diferenças entre os potenciais do ânodo e do cátodo (calculados pela equação de Nernst), mais a queda ôhmica do potencial na célula (iR , sendo i a corrente em Ampères e R a resistência em ohms), sempre é necessário a aplicação de um excesso de potencial, a *sobretensão*. A sobretensão, em particular a do hidrogênio, é muito importante nas determinações e separações eletrolíticas. Se não existisse a sobretensão do hidrogênio, o elemento Zn (e os metais considerados menos "nobres" do que o hidrogênio) não poderia ser eletrodepositado em meio ácido onde, teoricamente, no potencial zero, haveria eletrólise dos íons H⁺ e, só depois deste haver praticamente terminado é que o Zn começaria a ser depositado. Isto não ocorre, porque

a *sobretensão* do hidrogênio no eletrodo de zinco é da ordem de $-0,75$ V, sendo, assim, o zinco é depositado antes da redução do H^+ a H_2 .

A *sobretensão* depende do material do qual são feitos os eletrodos, do fato deles estarem polidos ou com depósitos, do estado físico da substância depositada, da densidade da corrente e do gradiente da concentração. O eletrodo de Pt praticamente não apresenta *sobretensão* de hidrogênio. O eletrodo de carbono vítreo (com a superfície espelhada) possui baixa *sobretensão*. Com eletrodos de Hg as *sobretensões* são altas. Metais que correspondem a eletrodos reversíveis (Au, Cu, Ag, Cd e Zn) apresentam *sobretensões* de alguns milivolts. Já os que são parcialmente reversíveis (Ni, Co, Fe, Cr, Mo, W) apresentam *sobretensões* altas que não permitem a deposição desses metais em estado puro a partir de soluções aquosas [35].

Em uma eletrólise pode-se trabalhar com corrente ou com potencial constante. Quando não se necessita seletividade, na *deposição*, na *dissolução* ou na *dissolução anódica* ("stripping": retirada de determinado elemento através da aplicação de seu potencial de oxi-redução), utilizam-se apenas dois eletrodos: o de trabalho (ou o ânodo, quando ocorrer a dissolução da amostra, ou o cátodo, quando ocorrer deposição) e o contra-eletrodo. Neste caso, a voltagem é dependente da condutividade da solução na célula eletrolítica empregada. Não se necessita de um potenciostato, apenas de uma fonte de corrente contínua (dc) e de um multímetro.

A seletividade na *deposição* de um elemento é obtida com a aplicação de um potencial constante no cátodo ao invés de uma corrente constante no sistema. Manter o potencial constante requer o emprego de um potenciostato para a medida do potencial do eletrodo de trabalho, além de um eletrodo de referência estável, posicionado estrategicamente para minimizar o efeito de resistência não compensada. Utiliza-se, assim, um terceiro eletrodo de referência para se manter controlado o potencial no eletrodo de trabalho em um valor fixo, pois para cada decréscimo de 10 vezes na concentração do cátion na solução, o potencial do cátodo (a 25°C) desloca-se para um valor 0.0591 n^{-1} volts mais negativo. O potencial mantido pelo potenciostato é a diferença entre o potencial do eletrodo de referência e o do cátodo [35].

Os fatores que afetam a cinética e os mecanismos dos processos que ocorrem nos eletrodos são: composição da solução eletrolítica, concentração das espécies eletroativas, agitação da solução, tamanho e material dos eletrodos, o tipo da célula eletroquímica, seu volume, o potencial ou a corrente aplicada e a temperatura[31].

1.6.1-) *Aplicações analíticas da eletrólise :*

A eletrólise é empregada em química analítica como instrumento para a preparação de amostra. Pode-se fazer uma *eletrodissolução anódica* de uma amostra metálica, ou uma *deposição catódica* de vários elementos em solução como ferramenta de pré-concentração ou de separação.

Para dissolução, encontram-se alguns procedimentos descritos na literatura: eletrodissoluções de amostras metálicas [32,33,35]; *dissoluções* eletrolíticas seguidas de *deposição catódica* da matriz (separação da interferência) [34,36] e *dissoluções* com sistemas em FIA [28, 29, 37-44], empregando corrente constante e sistema com dois eletrodos.

Revisões sobre o uso da eletrólise como ferramenta analítica foram publicadas [45-47], assim como um histórico sobre o uso de eletrodissolução com sistema em FIA [48].

Foi descrito uma dissolução de aço inox 304 com um sistema em fluxo com três eletrodos, para a medição das velocidades de dissoluções dos elementos durante um varredura linear da voltagem na região ativa de corrosão, verificando-se que, exceto para o Cu, a saída dos elementos na dissolução foi simultânea[49].

O "estado da arte" da determinação em fluxo de elementos por ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, pela IUPAC, antigamente ICP-AES, Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry) foi apresentado em uma revisão, onde o emprego de dissolução eletrolítica é relatado [50].

São descritos muitos artigos sobre *pré-concentrações* de elementos traços presentes em amostras através de suas *deposições* e posteriores *liberações*, ou não, dos depósitos obtidos sobre os eletrodos e determinações espectroscópicas [51-73].

Em metalografia, a eletrólise é usada para dar polimento a uma peça. Por exemplo, a liga de Al é posicionada como ânodo a 1 ou 2 cm de um cátodo (Pt ou aço inox) dentro de uma solução eletrolítica específica contendo: um agente passivante (oxidante), como perclorato ou nitrato; um agente contaminante, para complexar metais, como cloretos, sulfatos ou o próprio nitrato e, um formador da camada de difusão (polarizante), geralmente muito viscoso ou com um componente que abaixa a concentração de moléculas solvatadas (como anidrido acético ou um álcool). Um

eletrólito universal, usado para ligas de Al, é composto de : 20% (v/v) de ácido perclórico (d=1,2), 70% de etanol (96%) e 10% de butilcelossolve (monoéter butílico de etilenoglicol). Aplicando-se uma f.e.m. geralmente de 30V ou corrente de 180 mA, por 10 a 30 segundos, a peça é polida pela dissolução preferencial dos íons metálicos nos pontos mais elevados da superfície imperfeita do metal. Inicialmente ocorre dissolução anódica, aparecendo uma camada escura sobre a superfície metálica (passivação), sendo essa camada rapidamente removida pelo fluxo eletrolítico. A película coloidal formada pelos produtos das reações, que possui apreciável resistência elétrica, é mais fina nos picos do que nos vales, havendo, portanto, nos picos mais liberação de íons, resultando uma superfície metálica polida [14].

Desde meados do século retrasado (~1850) a eletrólise é empregada como método analítico na determinação *gravimétrica* de metais, com a *eletrodeposição* de um determinado metal sobre uma rede de platina (cátodo) de massa conhecida a partir de uma solução com cátions do metal de interesse.

Quantidades extremamente pequenas de analitos podem ser *depositadas* sobre eletrodos, porém somente poucos elementos possuem comportamento eletroquímico reversível e limite de detecção favorável para ser determinado por método voltamétrico como o *dissolução anódica* (altamente sensível para determinar impurezas ao nível de ng/g ou menor). Por outro lado, todos os elementos depositados em um eletrodo podem ser *liberados na sua totalidade* (química ou eletroquimicamente) e serem determinados por *uma técnica espectroscópica* como absorção atômica, ICP-OES, fluorescência de raios-X; ou por espectrometria de massas ou por ICP-MS. Por isso, a eletrólise vem sendo empregada como recurso no preparo de amostras para determinações espectrométricas [28,29,37-73]. Nessas técnicas não são significantes problemas com capacitância de dupla camada, reações dos eletrodos, etc., uma vez que o sinal eletroquímico de saída dos elementos não é medido, pois a especiação é feita na determinação espectroscópica.

1.6.2-) *Dissolução eletrolítica:*

Em 1957, Chirnside et al [36] publicaram um método para determinação de traços de boro em níquel metálico, dissolvendo eletroliticamente a amostra colocada como ânodo e depositando, simultaneamente, o níquel no mercúrio (cátodo) colocado no fundo do cadinho de platina, onde a reação ocorria, ficando o boro na solução

eletrolítica (15 mL de H_2O + 0,3mL H_2SO_4 0,5mol L^{-1}). A determinação do boro foi por espectrofotometria com complexação por curcumin.

Hiraide et al [34], utilizaram, também simultaneamente, *dissolução* anódica seguida de *eletrodeposição* catódica para a determinação de Al em amostras de ferro. A amostra (na forma de fio) foi colocada como ânodo na célula eletrolítica (solução de acetato de sódio/cloreto de potássio) onde sofreu oxidação/solubilização e, imediatamente, a matriz foi depositada no cátodo (fluxo de mercúrio no inferior da célula, impulsionado por uma bomba peristáltica). Para detecção utilizaram uma alíquota de 40 μL da solução eletrolítica, que foi introduzida no forno de grafite de um espectrômetro de absorção atômica.

Coutinho et al [32] apresentaram um método de *dissolução* eletrolítica para a determinação rápida de alumínio solúvel em amostras de aços acalmados ao alumínio e ao alumínio-silício, para controle do processo de fabricação. A detecção usada foi por espectrometria de absorção atômica. Construíram uma célula eletrolítica com agitação forçada pela recirculação da solução (30 mL de HCl 10%), com cátodo de grafite de forma plana tipo "tronco de cone" e, a amostra, uma seção plana de amostra cilíndrica ou cônica lixada, posicionada internamente (corrente empregada: 20 A, tempo de dissolução: 60 segundos).

Posteriormente, Coutinho et al [33] modificaram a célula, conseguindo reduzir tanto o tempo da eletrólise utilizado na *dissolução* de aço para 40 segundos como o volume da solução eletrolítica para 20 mL. Isto foi possível com um novo sistema de agitação (diafragma acionado por solenóides).

Bergamin F° et al [37,38] estudaram *dissolução eletrolítica "on-line"* em sistema em FIA de aços para a determinação de alumínio solúvel [37] e de molibdênio [38] em aços, apresentando um desenho de uma célula eletrolítica em fluxo inédito e detectando o alumínio e o molibdênio por espectrofotometria. Construíram o corpo inferior da célula em um bloco de teflon onde foram feitos dois canais com diâmetros de 1mm, por onde a solução fluía. A célula da eletrólise propriamente dita consistia apenas em um sulco oval na borracha de silicone de vedação, de 44mm de diâmetro, colocada entre o cátodo (disco de latão revestido de ouro, com 24 mm de diâmetro e 1mm de espessura) e a amostra, uma peça polida (ânodo), cujos contatos elétricos eram feitos por dois fios de cobre. A solução eletrolítica utilizada, impulsionada por um fluxo de ar, de 1 mol L^{-1} KCl/0,1 mol L^{-1} HCl possuía força iônica maior do que 0,5 mol L^{-1} necessária para assegurar a eletrólise e com acidez suficiente para evitar hidrólise dos

íons metálicos (como Fe e Al) devido ao aumento de pH durante a eletrólise. Um filtro e um desborbulhador "on-line" foram, ainda, empregados sendo este último para retirar as bolhas provenientes da eletrólise, uma vez que estas dificultam as análises por espectrofotometria. As condições empregadas nas eletrólises foram: corrente de 200mA e tempo de 10 segundos para a determinação do alumínio e de 8 segundos para o molibdênio. Usaram materiais de referência certificados para as calibrações.

Yuan et al [28,29] descreveram um método para a determinação de cobre [28] e, outro, para determinação multielementar [29] em ligas de alumínio, empregando dissolução eletrolítica "on-line" com sistema de injeção em fluxo (FIA) com célula idêntica às empregadas por Bergamin F° et al [37,38]. Para a determinação de cobre utilizou detecção por espectrometria de absorção atômica com chama e, para a análise multielementar (Zn, Si, Fe, Mn, Cr, Mg e Cu), detecção por ICP - OES.

Souza, Bergamin F° et al [39,40] empregaram dissolução eletrolítica "on-line" com sistema FIA na determinação simultânea de Cr, Ni, Mn, Si, Mo e Fe em aços por ICP-OES. Utilizaram uma variação da célula eletrolítica anteriormente descrita. Consistia em uma perfuração de 8 μ L em um cilindro de PTFE (Figura 2). Na parte inferior entrava o cátodo (tubo de Ag com 0,5mm de diâmetro interno e saliente 0,3mm dentro da célula) por onde entrava a solução eletrolítica que saía por um dreno com 1mm de diâmetro, passando por um filtro e indo para uma câmara de diluição. A célula era circundada por um "O-ring" e fechada pela amostra (ânodo), na forma de peça polida. A solução eletrolítica empregada foi de 1 mol L⁻¹ HNO₃ + 0,5 mol L⁻¹ HCl. As condições empregadas nas eletrólises foram: corrente de 400mA e tempo de 4 segundos. Os comprimentos de ondas utilizados foram: λ_{Cr} = 357,8 nm (I), λ_{Ni} = 352,4 nm (I), λ_{Mn} = 257,6 nm (II), λ_{Si} = 288,1 nm (I), λ_{Mo} = 202,0 nm (I) e λ_{Fe} = 259,9 nm (II). Indicaram um novo método adotado para os cálculos, pelo qual não era necessário o uso de materiais de referência certificados, mas era necessária a determinação de toda a composição da liga metálica estudada. O teor de um elemento específico na liga seria igual à relação entre a sua concentração e a soma das concentrações (considerada como 100%) de todos os elementos, inclusive a matriz, determinados na solução proveniente da eletrólise.

Com esta mesma célula, Gervásio et al [41,42] publicaram determinação de Zn, Cu e Pb em latão, e de Fe, W, Mo, V e Cr em aço ferramenta, ambos com detecção por ICP-OES.

Silva et al [43] apresentam um sistema de automação para análise direta de

ligas metálicas por dissolução anódica, com a mesma célula, e determinação por espectrometria de absorção atômica.

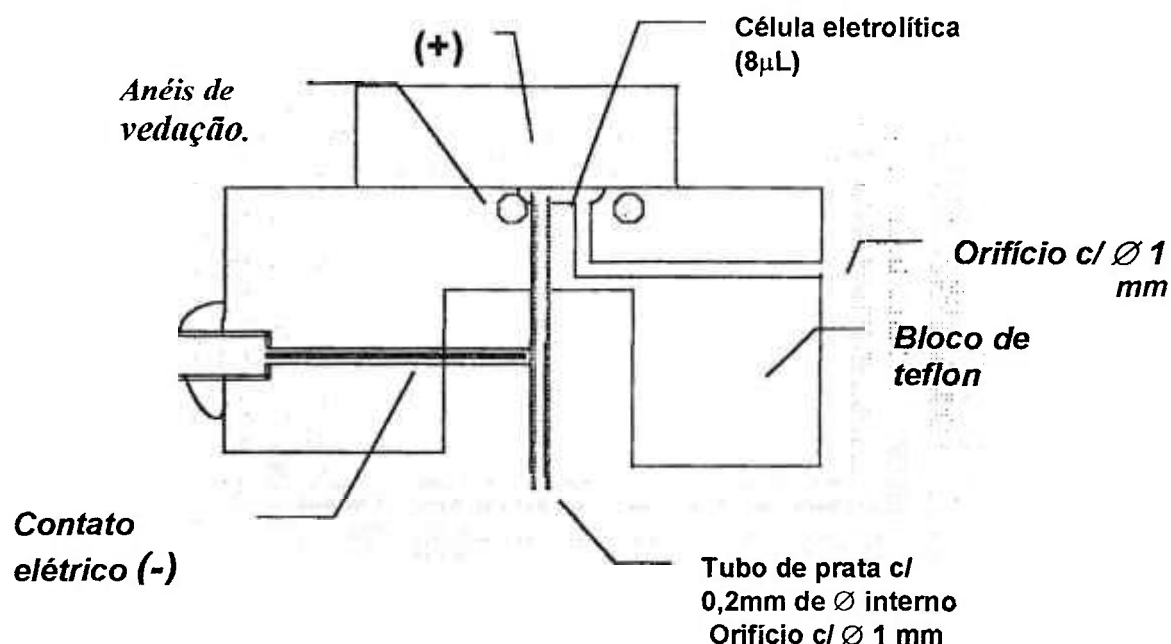


Figura 2: Célula utilizada por Souza, I.G. et al [39,40].

Kondo et al [44] apresentam método para dissolução eletrolítica de enxofre em amostra de aço, na forma de disco, e determinação "on-line" por ICP-OES, empregando uma célula bastante semelhante às anteriores e, como solução eletrolítica, HCl 6 mol L⁻¹. Aplicou corrente entre 0,1 e 0,5A. O tempo total de análise foi de 60 segundos.

1.6.3-) Deposição eletrolítica:

Eletrólise é freqüentemente empregada em determinações de metais traços como artifício de *pré-concentração* ou de *separação* da matriz em águas naturais (de mar, lagos, rios ou outras), em rejeitos industriais, em sangue e outros líquidos fisiológicos, em metais, etc. [45-47,51-73]. É uma técnica muito empregada para pré-concentrar metais eletroativos, que podem estar presentes em concentração abaixo do limite de detecção nas soluções originais, substâncias não eletroativas, auxiliando a vencer alguns dos obstáculos originais de amostras complexas para as determinações de elementos traços [64].

Quando se deseja separar o elemento maior constituinte das impurezas, a

eletrodeposição da matriz é menos empregada do que a dos microconstituintes, uma vez que esta acarreta maiores dificuldades como a possibilidade de encarceramento dos elementos traços pelo macro depósito do elemento predominante na matriz no eletrodo e as provocadas pelas relações entre os potenciais de deposição do micro e do macro constituinte [32].

Descreveram-se vários modelos de células eletroquímicas para as diversas aplicações da eletrólise em *deposições*, *separações* ou *pré-concentrações*, com sistemas em "batch" [45-47,52-54,56-58,61-63,72,73], "in situ" ("batch" em micro escala) [51], em "batch" com recirculação da amostra [55,60] ou em fluxo [49,58-59,65-71].

A *deposição eletrolítica* feita em "batch" necessita de altas velocidades de agitação para que os analitos presentes em baixas concentrações sejam recuperados. Nesses casos, quando se necessita que os elementos depositados sejam transferidos para um volume pequeno de líquido, os eletrodos com áreas grandes podem dificultar essa operação.

Os eletrodos empregados em sistemas em "batch" são muitos, como, por exemplo, cátodo de mercúrio, uma vez que a sobretenção do hidrogênio no mercúrio é muito alta, retardando a saída de H₂. Diversos metais podem ser depositados seletivamente como amálgamas. Nestes casos as deposições eletrolíticas estão intimamente ligadas com a polarografia. O Hg⁰ pode ser utilizado como depósito líquido [34,36] ou na forma de gota pendente [51,53,56].

Habib and Salin [56] utilizaram, para determinação de metais pesados em soluções aquosas, *pré-concentração* catódica dos microconstituintes, com potencial controlado, empregando gota pendente de Hg⁰ que, após a eletrólise e sua lavagem, era transferida para um eletrodo de grafite convencional, sofria aquecimento térmico para eliminação do mercúrio, e, só então, era introduzido no ICP-OES com o dispositivo apropriado de inserção direta de amostras sólidas. Empregaram, também, *deposição* em "batch" sobre eletrodo de grafite espectrográfico (com *pré-deposição* de Hg⁰ sobre ele ou com *co-deposição*), e com inserção direta do eletrodo de trabalho no ICP-OES, havendo prévia remoção do mercúrio antes das determinações no plasma.

Várias formas de carbono, como grafite pirolítico, grafite grau espectrográfico, carbono vítreo e carbono vítreo reticulado (RVC), são empregadas nos eletrodos dos diferentes sistemas citados na literatura para as *separações* e *pré-concentrações*. Algumas são:

- ☆ eletrodo de grafite de alta pureza, com célula em "batch", cuja parte onde ocorre a *deposição* foi triturada, homogeneizada e uma parte analisada em um forno de grafite de um AAS [54];
- ☆ eletrodo na forma de tubo de grafite pirolítico (não poroso), com recobrimento interno prévio de Hg⁰, ou com adição de um sal de mercúrio à solução amostra para co-deposição [59]. A solução amostra recircula, voltando da célula ao interior do tubo de grafite, o qual, após secagem, foi colocado diretamente para atomização em um forno de grafite de um AAS [55,60];
- ☆ eletrodo compacto de grafite pirolítico, com célula em "batch", que também foi usado para atomização eletrotérmica no AAS [57];
- ☆ tubo de grafite, com uma peça de nylon internamente bloqueando parte do caminho, de modo que o fluxo seja de camada fina laminar. Este tubo também foi adaptado ao forno de grafite de um espectrômetro de absorção atômica para atomização [58].

Em uma eletrólise em "batch" com micro escalas ("in situ") [51], descrita na literatura, a *deposição* foi feita em um pequeno orifício (poço) de uma barra de grafite (eletrodo de trabalho), pré-tratada com xileno para prevenir a adsorção pelo grafite, aonde são colocados 3-5 μ L da solução estudada, mais o eletrodo auxiliar (um fio de platina) e um eletrodo de referência auxiliar com uma ponte salina capilar. Após a deposição, os elementos foram vaporizados e analisados por AAS sem chama.

Quando as determinações forem por absorção atômica, a *deposição* dos elementos de interesse podem ser sobre fios metálicos resistentes a altas temperaturas como Ir [61] ou W [62,63], os quais posteriormente são introduzidos na chama [61], em um atomizador [62] ou, ainda, em um forno de grafite modificado[63].

Para *separação* entre a matriz e os analítos, pode-se utilizar uma célula em fluxo e eletrodo tipo "wall-jet", ao menos que possam ocorrer depósitos e/ou sorção da matriz pelo eletrodo empregado. Os eletrodos denominados "wall-jet" são os que trabalham com um fluxo em jato, emitido por um bico circular, que atinge perpendicularmente o eletrodo de trabalho na forma de disco e difunde-se de modo laminar sobre a superfície plana deste eletrodo. No percurso é posicionado um contra-eletrodo e, quando necessário, um auxiliar. Os eletrodos devem ser perfeitamente lisos e sem imperfeições para que seja mantido o fluxo laminar perpendicularmente ao de trabalho [74].

Há diversos desenhos de células eletrolíticas para *sistemas em fluxo*. Os métodos utilizam uma bomba hidráulica (atualmente a peristáltica) para controlar a

circulação da solução de eletrólitos. Para se obter maior rendimento nas *eletrodeposições* em fluxo empregam-se eletrodos porosos de forma tubular, que são mais eficientes do que os do tipo "wall-jet" [45].

Long [65] utilizou um sistema em fluxo e uma célula tipo "wall-jet", sendo o eletrodo de trabalho um disco de carbono vítreo (contra-eletrodo de Pt e auxiliar de Ag/AgCl), onde foram *depositados* os metais (Cu, Pb e Cd) de acordo com seus potenciais de oxi-redução a partir de uma solução eletrolítica fraca e, posteriormente, retirados para uma solução eletrolítica forte com a aplicação de seus potenciais de dissolução anódica anódicos e introduzidos em um ICP-OES para a detecção. O carbono vítreo é obtido por pirólise de uma resina polimérica, a alta temperatura e sob pressão controlada. É muito inerte quimicamente e possui poros muito pequenos, sendo, portanto, mais difícil de ser contaminado do que o grafite[75].

Ogaram and Snook [66] descreveram duas outras células eletroquímicas com soluções em fluxo para *pré-concentração* e posterior dissolução anódica em linha com o nebulizador de um ICP-OES. Em uma delas, usou para eletrodo de trabalho um anel de Pt fixado em um tubo, que se posicionava concentricamente dentro de um copinho, para minimizar o volume da célula e o volume da camada de difusão da solução para onde os analitos eram liberados, resultando, dessa forma, em uma concentração mais alta do eletrólito na solução final. Operou sob condições hidrodinâmicas rigorosamente controladas. Na segunda utilizou um eletrodo de carbono vítreo reticulado (RVC), que pode ser considerado como diminutas células por onde passa a solução. Em ambos os processos empregou a mesma solução eletrolítica (KCl 0,1 mol L⁻¹ desoxigenada previamente pela passagem de Ar). Comparando essas duas células e a descrita por Long [65], a que usa o eletrodo de RCV foi considerada mais vantajosa, uma vez que a eficiência de recobrimento é de 35%, e a das outras são de 8%.

Beinrohr et al [67] descreveram um método para a determinação de Pb em soluções salinas com *pré-concentração* eletroquímica em um sistema em fluxo, sendo o eletrodo de trabalho um tubo de grafite recheado com carbono vítreo reticulado (RVC). Este tubo, após lavagem, foi utilizado diretamente na determinação por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por microondas (MIP-AES).

Carbono vítreo reticulado (RVC) é uma forma de carbono obtido em 1976. É um eletrodo muito versátil, que possui as propriedades eletroquímicas de um eletrodo de carbono vítreo não poroso, mas é um material poroso com estruturas na forma de favo de mel (esponja) e que existe com vários graus de porosidade, de 10 a 100

poros/polegada². A sua estrutura pode ser modificada de modo a se obter variações nos graus de porosidade, nos de purificação, na ativação da superfície, etc. [74].

Com o desenvolvimento da análise com injeção em fluxo, surgiram os métodos eletroquímicos "on-line" com *deposição* eletrolítica dos analitos, eluição e detecção por: espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma (ICP-OES) [68], por plasma induzido com microondas (MIP-AES) [67], por absorção atômica [69,70], por espectrometria de massas com fonte de plasma induzido (ICP-MS) [68,71], por fluorescência de raio-X [72] e por espectrometria de massas com diluição isotópica [73].

Pretty et al [68] empregaram, com sistema FIA, *deposição e dissolução anódica*, para minimizar o efeito da matriz e aumentar o sinal na determinação de Cu e Cd em matriz de nitrato de sódio ou de urânio por ICP - OES e ICP - MS. Construíram uma célula "on-line" empregando três eletrodos: um auxiliar de grafite, um de referência de Ag/AgCl e o de trabalho de carbono vítreo reticulado (RVC), com pré-deposição de Hg⁰.

Beinrohr [69] *pré-concentrou* traços de metais presentes em soluções aquosas com eletrodeposição em fluxo sobre eletrodo de dois tipos: de carbono vítreo ou de grafite, grau espectrográfico, em pó (50-100 μ m). Os analitos depositados foram redissolvidos on-line e determinados por AAS - chama.

Beinrohr et al [70] determinaram Mn em água com *pré-concentração* eletroquímica em sistema em fluxo utilizando o mesmo sistema anterior, porém utilizando para cátodo carbono vítreo reticulado triturado (10 a 120 μ m). Utilizaram detecção por AAS - forno de grafite.

Coedo et al [71] determinaram "on-line" elementos traços (Zr, Hf, Y, terras raras, Th e U) em amostras de aço, com *pré-deposição* catódica dos elementos da matriz (Fe, Cr, Ni, Co, Mn, e Mo) em micro-escala sobre mercúrio. O aço sofre, previamente, digestão ácida (HNO₃-HCl-HF-H₂SO₄) em microondas, secagem e dissolução com ácido sulfúrico diluído, antes da introdução de 2 mL na micro-célula. Após a deposição da matriz, a solução é enviada para um espectrômetro de massa com fonte de plasma induzido (ICP-MS) para a determinação.

Ritschel et al [72] *pré-concentraram* eletroliticamente metais pesados sobre um disco polido de nióbio puro (cátodo), em "batch" e com ânodo de ródio e determinou-os por espectrometria de fluorescência de raios-X.

Beer and Heumann [73], entre outros métodos de separação empregados, *pré-concentraram* eletroliticamente, em "batch", sobre eletrodo de Pt, impurezas traços de metais pesados (Cu, Pb, Cd, Ni e Cr) de amostras de Ti⁰ de alta pureza, usado em

microeletrônica. As *deposições* aconteceram em três etapas, inicialmente com a do Cu no cátodo e a do Pb no ânodo a 2,2V. Posteriormente o Cd foi depositado no cátodo com 3,2V e, finalmente, com adição de uma solução de amônia, com 2,6V, o Cr + Ni depositaram no cátodo e Ni também no ânodo. Todos esses depósitos sofreram dissolução ácida (4:1 HNO₃ concentrado : H₂O₂ 30%) dos depósitos do cátodo e do ânodo, separadamente. As soluções combinadas foram usadas para a determinação por espectrometria de massas com diluição isotópica.

1.7-) MÉTODOS ESTATÍSTICOS

1.7.1-) *Planejamento e otimização de experimentos:*

Quando se deseja estudar um fenômeno aonde atuam muitos fatores, existe um método estatístico que, ao invés de variar apenas um fator e manter os outros fixos, sugere *modificar todas as variáveis ao mesmo tempo*. Isto porque os diversos fatores podem interagir e influenciarem-se mutuamente. Para investigação das variáveis que são realmente importantes podemos fazer uso de um *planejamento fatorial fracionário* ou um *completo* e calcularmos os contrastes (ℓ) dos fatores, verificando-se quais os que são mais relevantes para se obter uma boa resposta [76].

Para executarmos estes planejamentos é necessário que se faça uma matriz com o número de ensaios que necessitamos. Cada variável irá ter um valor máximo (+) e um mínimo (-) estudados, podendo-se algumas vezes utilizar um valor médio (0) para cálculo da precisão. Caso se queira investigar dois fatores, o *planejamento fatorial completo* deverá ter $2^2 = 4$ ensaios. No caso de três fatores investigados, $2^3 = 8$ ensaios serão necessários. Se quatro variáveis, $2^4 = 16$ ensaios, assim por diante.

A matriz de planejamento possui uma ordem padrão e deve ser preenchida do seguinte modo: as colunas representam os fatores estudados e coloca-se o nível mínimo para a primeira linha em todas as colunas. A primeira coluna irá ter sinais alternados (-, +, -, +...). A segunda coluna, alternados dois a dois (--, ++, --, ++...). A terceira, alternados quatro a quatro (----, ++++, ----, ++++ ...). Com k fatores, 2^{k-1} sinais negativos seguidos de 2^{k-1} sinais positivos.

A partir da matriz de planejamento pode-se estudar as interações entre os fatores, multiplicando-se os sinais das colunas duas a duas, três a três, até quantas existirem, e, finalmente, multiplicando-se os sinais de todas as colunas juntas. Os

efeitos dos fatores podem ser, então, avaliados pela resposta desejada, como, por exemplo, o sinal analítico ou o rendimento de uma reação. O que apresentar maior valor é o fator, ou os fatores, que maior influência terá no fenômeno estudado. Os de valores pequenos são atribuídos á flutuações inerentes ao processo. Estes efeitos podem ser visualizados por gráficos feitos por um "software" criado para planejamento fatorial [76].

Como o número de ensaios aumenta exponencialmente com o número de fatores estudados (k), há o artifício de se utilizar um *planejamento fatorial fracionário*, ou seja, uma meia fração do fatorial completo que nos dará, também, uma boa idéia dos efeitos principais e dos valores de contrastes. A matriz terá, neste caso, 2^{k-1} fatores, ou seja, para três variáveis estudadas serão necessários $2^{3-1} = 2^2 = 4$ ensaios, e para quatro fatores, 8 ensaios ao invés de 16 do planejamento completo. As colunas da matriz são preenchidas de modo semelhante à da completa, com exceção da última coluna que deve possuir sinal igual à multiplicação dos sinais das outras colunas.

Analisando-se os resultados do planejamento fracionário, ou dos contrastes (ℓ), pode-se decidir se os ensaios restantes para se fazer o completo são necessários, ou quais as variáveis realmente importantes, alterando-se os seus níveis máximo ou mínimo em novos ensaios, ou introduzindo-se novas variáveis, para se conseguir os melhores resultados.

I.7.2-) Análise de dados pela estatística:

Com o emprego do programa computacional *SPSS* ("Statistical Package for the Social Sciences") [77] pode-se fazer os mais variados tipos de cálculos estatísticos com muita rapidez e facilidade [78,79].

Quando se tem uma série de amostras nas quais se determinam os teores de uma série de elementos, pode-se utilizar a denominada análise multivariada, que consiste de métodos estatísticos para se analisar mais de uma variável simultaneamente. Nessas análises podemos ter dois tipos de dados:

- ☆ informações de p variáveis para cada n amostras (matriz de dados $p \times n$);
- ☆ informações que fornecem associações entre todos os pares de amostras, ou de variáveis, geralmente apresentadas como uma matriz simétrica.

O objetivo da análise estatística multivariada é a de encontrar uma maneira

simplificada de representar os dados em estudos e examinar a interdependência (ou a independência total) entre as variáveis. Isto pode ser obtido através de combinações lineares (ou não) das variáveis independentes, dispendo-as em outro conjunto independente, e/ou, se possível, em um conjunto de menores dimensões.

Pode-se calcular, a partir de uma matriz de dados, uma outra matriz de várias maneiras: uma matriz simétrica (através da soma dos quadrados dos elementos da matriz ou dos seus produtos), ou uma matriz com as correlações existentes entre as variáveis, ou ainda uma matriz das variâncias ou co-variâncias. Pode-se, também, modificar as matrizes de modo que se extraia uma matriz básica com estrutura mais geral. O método *Z-scores* para a padronização de escalas dos valores, gera variáveis com a média sendo igual a zero e o desvio padrão igual a 1. Cada valor será o equivalente ao número de unidades do desvio padrão que está acima ou abaixo da média. Assim, a opção *Z-SCOREs* irá subtrair do valor de cada dado a média original e dividir o resultado pelo desvio padrão do valor considerado $[(x_i - \bar{x}) / sd]$, colocando grandezas, às vezes, muito diferentes entre si, dentro de um intervalo $[-1, +1]$. Quando as diferenças entre os dados são pequenas, a escala rearranjada é mais estreita, podendo, demonstrar discrepâncias entre resultados que não são visíveis quando só se olha para os resultados. E, ao contrário, quando as diferenças são maiores, estes cálculos estatísticos podem mostrar semelhanças entre resultados que nos pareciam muito diferentes entre si.

Um dos principais usos das matrizes similares são as análises de grupos hierárquicos ("HIERARCHICAL CLUSTER analysis"). Com esta, pode-se CLASSIFICAR, isto é, arranjar n amostras, ou p variáveis, em grupos mais ou menos homogêneos. Esse tipo de análise pode ser melhor estudado por apresentações geométricas, com as amostras representadas por pontos distribuídos em um espaço multidimensional e ligados por retas maiores ou menores, conforme o grau de semelhança dos fatores estudados. Essa representação gráfica (chamada de dendograma) providencia uma visualização que pode ser facilmente interpretada.

Na opção deste tipo de análise pelo programa computacional *SPSS*, seleciona-se no GRÁFICO ("plot") o termo DENDROGRAMA, em MÉTODO, escolhe-se o método "WARD", programado no modo AGLOMERADO, e padronizando-se pelo método *Z-SCOREs*, o qual é, como já foi dito, um método que padroniza os valores mesmo de ordem de grandezas muito diferentes. Deste modo as n amostras, ou as p variáveis, serão apresentadas individualmente, mas ligadas em subgrupos, que também serão

ligados entre eles, até que no final todas as unidades estarão ligadas dentro de um único grupo. Nessa representação hierárquica, que indica quais fusões ocorreram, o programa fornece também uma escala que mostra o nível de similaridade na qual a fusão ocorreu, tudo isso representado nos dendrogramas, que mostram as similaridades das variáveis das amostras, ou falta de similaridade, na matriz inicial.

A aplicação da rotação ortogonal (Varimax) na análise dos componentes principais (CP) determina grupos de CP, ordenados por colunas para as variáveis (elementos), com cujos resultados podemos construir gráficos CP1 x CP2; CP1 x CP3; CP1 x CP4; CP2 x CP3; CP2 x CP4 e CP3 x CP4 a fim de se visualizar mais facilmente a distribuição dos elementos nessa análise dos componentes principais e verificar-se a proximidade ou dispersão dos pontos das variáveis (elementos, amostras, etc.) em um espaço bidimensional.

1.8-) OBJETIVO DA TESE:

Estudar uma dissolução eletrolítica de amostras de ligas de alumínio na forma de cavacos e determinação dos menores constituintes (Fe, Cu, Mn, Mg, Cr, Ni, Zn, Pb, Ti, Zr) por espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma de argônio induzido (ICP-OES).

Verificar a falta de homogeneidade de ligas de Al (2024,7075, T-Metal Leve) com diferentes granulometrias, preparando-as por dissolução ácida convencional com e sem ataque do resíduo. Com isso, também, verificar a necessidade ou não desse ataque complementar do resíduo para *eliminação de Si* para melhoria das exatidões nas determinações pelo ICP-OES.

Verificar a influência da *concentração do Al* sobre a quantificação dos *outros elementos* pelo ICP-OES.

Separar o elemento *Cu*, por deposição eletrolítica, e verificar a possível *interferência* desse elemento na determinação do *Zn* pelo ICP-OES.

Desenvolver um sistema em *“batch”* e um eletrodo para a *eletrodissolução* de liga de Al em cavacos.

Estudar a composição da solução eletrolítica, a corrente aplicada, o tempo necessário para a eletrólise e a ocorrência de dissolução química das ligas pelo ácido nítrico diluído.

Verificar a possibilidade de se fazer uma *eletrólise “on-line”* com a detecção, desenvolvendo sistemas e eletrodos a serem empregados nestes estudos.

II -) Parte experimental:

II.1-) DETERMINAÇÕES COM O ICP-OES:

II.1.1-) Soluções empregadas na calibração:

Prepararam-se dois padrões (padrão I e II) e um diluído, para a calibração do ICP-OES (construção das curvas pelo instrumento: intensidade da linha x concentração).

Partiram-se de soluções padrões comerciais Merck "Standards Titrisol", contendo $1.000 \mu\text{g mL}^{-1}$ dos elementos:

- ☆ **Fe, Al, Cr, Ti**, e ~~Sn~~ em meio de, respectivamente, HCl diluído a 1%, 2%, 2%, 20% e 24% (v / v);
- ☆ **Zn, Cu, Ni, Pb, Mg** e **Mn** em meio de, respectivamente, HNO₃ diluído a 1%, 1%, 0,1%, 3%, 3,2% e 1% (v / v).

Para o **Zr** utilizou-se o padrão Zirconium ICP/DCP Standard Solution, Aldrich Chemical Company Inc., contendo $10.000 \mu\text{g mL}^{-1}$ de Zr, em meio de HCl diluído a 5% (v/v). Desse padrão, preparou-se uma solução diluída (100 x) contendo $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ de **Zr**, completando-se o volume com ácido clorídrico a 10% (v/v). A água empregada foi a destilada e desionizada.

Para se compor o padrão I, pipetaram-se, para balão de 250 mL, as seguintes alíquotas das soluções descritas acima: 25 mL de cada uma das contendo Fe, Cu, Cr e Ni, e 25 ou 50 mL da contendo Zn, respectivamente para as primeiras dissoluções totais e para as dissoluções eletrolíticas. Completou-se o volume com ácido nítrico diluído a 10% (v/v) para as dissoluções totais e a 7% (v/v) para as dissoluções eletrolíticas.

Para se compor o padrão II, pipetaram-se, para balão de 250 mL, as seguintes alíquotas das soluções descritas acima: 25 mL de cada uma das soluções contendo Mn, Ti e Zr; 20 mL da contendo Mg e 5 mL das soluções contendo Pb e Sn, completando-se o volume com ácido nítrico diluído a 10% (v/v) para as dissoluções totais e a 7% (v/v) para as dissoluções eletrolíticas.

Preparou-se um padrão diluído (10 x) a partir dos padrões I e II, também em meio de ácido nítrico diluído a 10% (v / v) para as dissoluções totais e a 7% (v / v) (1 mol L^{-1}) para as dissoluções eletrolíticas.

Para a calibração do Al utilizaram-se: ou uma solução com $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ e outra solução com $1.000 \mu\text{g mL}^{-1}$, ou uma com $500 \mu\text{g mL}^{-1}$ e outra com $5.000 \mu\text{g mL}^{-1}$ (todas elas nos mesmos meios descritos anteriormente).

Utilizou-se como branco ácido nítrico diluído a 10% (v/v) para as primeiras dissoluções totais e 7% (v/v) para as dissoluções eletrolíticas. As concentrações finais dos elementos nos padrões I e II estão descritas na Tabela 2.

TABELA 2: *Intervalos dos teores dos elementos nas amostras, composições dos padrões de calibração e correspondência dos teores dos padrões com a liga:*

ELEMENTO	Intervalo nominal dos teores nas ligas (%)	Padrão diluído ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Padrão concentrado ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Intervalo dos padrões eq. nas ligas ($1\text{g } 100\text{mL}^{-1}$) (%)
Si	0,14 - 13,0			
Fe	0,20 - 1,5	10	100	0,10 - 1,0
Cu	0,019 - 5,0	10	100	0,10 - 1,0
Mn	0,018 - 0,90	10	100	0,10 - 1,0
Mg	0,070 - 10,7	20	200	0,20 - 2,0
Cr	0,074 - 0,40	10	100	0,10 - 1,0
Ni	0,050 - 1,30	10	100	0,10 - 1,0
Zn	0,010 - 6,10	10 ou 20	100 ou 200	0,10 - 1,0 ou 0,20 - 2,0
Pb	0,028 - 0,050	2,0	20	0,020 - 0,20
Sn	0,025 - 0,031	2,0	20	0,020 - 0,20
Ti	0,0022 - 0,22	10	100	0,10 - 1,00
Zr	0 - 0,050	0,8	8,0	0,008-0,080
Al	82,2 - 94,5	20	200	0,20-2,0

II.1.2-) Condições instrumentais de operação:

O equipamento utilizado foi o espectrômetro seqüencial SPECTRO Co. modelo Spectroflame Modula.

Na Tabela 3 estão descritas as condições experimentais utilizadas no equipamento. Os dados de saída foram registrados para cada elemento como a média de duas integrações, com o respectivo desvio padrão.

TABELA 3: Parâmetros instrumentais empregados no ICP-OES:

Potência do plasma	1200 W
Velocidade de introdução da amostra	1,5 mL min.⁻¹
Fluxo do Ar refrigerante	12 L min.⁻¹
Fluxo do Ar auxiliar	1,2 L min.⁻¹
Fluxo do Ar nebulizador (carregador)	1,0 L min.⁻¹
Altura de observação da tocha^(*)	12 mm
Tempo de integração	10 seg.
Tempo de pré-fluxo	20 seg.

^(*) = veja item II.1.3

II.1.3-) Avaliação da altura de observação da tocha:

A altura de observação da emissão na tocha do ICP-OES pode ser escolhida entre 10 e 20 mm acima da bobina de cobre de indução (Figura 1), tendo-se em vista a obtenção do sinal mais alto, ou intensidade, da linha espectral emitida por um elemento em relação ao branco.

Devido ao problema apontado por Ariza [22] em algumas determinações no teor de zinco (quando a relação entre Cu / Zn > 2), fizemos um estudo da altura de observação do sinal obtido no comprimento de onda 334,502nm emitido pelo Zn. A autora citada fez um estudo detalhado em relação ao sinal do elemento manganês, e a altura de observação definida foi de 12 mm. Utilizou-se o padrão mais concentrado preparado para as calibrações do ICP - OES, cuja concentração de Zn era de 100 µg mL⁻¹, e o branco, solução de ácido nítrico a 10%.

Alterou-se a altura de observação para três valores: 10, 12 e 14 mm. Não foram necessárias outras variações pois, como pode ser visto na Tabela 4, o maior sinal (pico) foi obtido com 12 mm.

TABELA 4: *Relação entre a intensidade do elemento Zn e a intensidade do branco para variações da altura de observação da tocha do-ICP - OES.*

Altura (mm)	I Zn / I Branco λ: 334,502nm
10	27,67
12	30,16
14	27,50

II.1.4-) Linhas espectrais utilizadas:

A escolha das linhas espectrais utilizadas se faz pela tabela de comprimentos de ondas (λ) das linhas do espectro de emissão dos elementos, fornecida pelo "software" do próprio ICP - OES. Deve-se saber a intensidade desejada (entre as mais intensas, para os elementos em concentrações menores, ou menos intensas, para os em concentrações maiores) e escolhe-las de modo que não ocorram interferências entre os elementos presentes na solução. O equipamento possui uma resolução de 0,012nm para discriminação entre os comprimentos de onda.

A Tabela 5 traz as linhas espectrais usadas nas determinações dos elementos, com o respectivo limite de detecção (LOD), relativo a 10/3 do fornecido pelo equipamento, e estes limites recalculados em termos de teor na liga, com dissolução de 1g 100mL⁻¹.

TABELA 5: Comprimentos de ondas das linhas utilizadas na determinação pelo ICP-OES com os respectivos Limite de Detecção(LOD):

Elemento	Comprimento de onda (nm)	LOD na solução ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	LOD na amostra ($1\text{g } 100\text{mL}^{-1}$) (%)	LOD na amostra ($0,1\text{g } 15\text{mL}^{-1}$) (%)
Fe	261,187 (II)	0,27	0,0027	0,0041
Cu	224,700 (I)	0,047	0,00047	0,00071
Mn	293,930 (II)	0,060	0,00060	0,00090
Mg	293,654 (II)①	0,40	0,0040	0,0060
	285,213 (II)②	0,072	0,00072	0,0011
Cr	284,325 (II)	0,080	0,00080	0,0012
Ni	352,454 (I)	0,067	0,00067	0,0010
Zn③	334,502 (I)	0,37	0,0037	0,0056
Pb④	283,306 (I)	0,28	0,0028	0,0042
Sn④	189,926 (I)	0,011	0,00011	0,00017
Ti	337,280 (II)	0,067	0,00067	0,0010
Zr	339,198 (II)	0,067	0,00067	0,0010
Al	236,705 (I)	5,13	0,051	0,077

(I) = atômica.

(II) = iônica.

① = linha de intensidade menor para maiores concentrações.

② = linha de intensidade maior para menores concentrações.

③ = Sem a interferência espectral proveniente do Ni e do Cu que ocorre na linha geralmente utilizada (213,856 nm), de intensidade maior do que a por nós empregada.

④ = utilizamos correção de fundo.

II.2 -) LIGAS DE ALUMÍNIO ESTUDADAS:

No *Apêndice 3*, as composições dos diversos tipos de ligas de alumínio empregados estão apresentadas. As ligas identificadas como BCS 182-2, 216/2, 262-1, 263-2, 268-1 e 380 são materiais de referência certificados, cujos laudos se encontram em seqüência ao citado apêndice.

As ligas: Al - Cu - Mg ABNT 2024 e Al - Cu - Mg - Zn ABNT 7075 não são materiais de referência certificados e foram fornecidas pelo IPT em várias granulometrias: cavacos retidos na peneira ABNT 20, retidos na ABNT 50 e do fundo da panela, e, também, uma de cada liga homogeneizada, com granulometria de 50 mesh, as quais foram analisadas anteriormente por Ariza [22]. Pelas suas classificações numéricas, os valores nominais dos teores das suas composições são conhecidos [9].

A Metal Leve forneceu três tarugos (T1, T2 e T3), que não são materiais de referência certificados, mas possuem valores nominais dos principais constituintes. As amostras de cada um dos três tarugos estavam nas granulometrias: material retido pela peneira Tyler 12, pela Tyler 14 e o do fundo da peneira, e, ainda, uma homogeneizada, com granulometria Tyler 14, que, também foi analisada anteriormente por Ariza [22].

As ligas do tipo 6061 foram fornecidas pelo IPEN-CNEN/SP em cavacos com granulometria $>$ e $<$ de 20 mesh, e, também, como peças de forma quadradas com dimensões de 2,0 x 2,0 x 0,5 cm. Os valores apresentados no *Apêndice 3* são os encontrados nas tabelas da literatura onde são relacionados os tipos de ligas de Al existentes pelos seus números [9].

Cinco peças de uma liga do tipo 2024 também foram empregadas nos estudos. Uma foi utilizada para dissolução ácida total e as outras quatro, de dimensões (cm): 1,0x2,0x0,4; 1,5x3,0x0,5; 0,8x1,3x0,7 e 0,8x1,0x0,8 nas dissoluções "on-line" com a célula "sanduíche".

II.3 -) ANÁLISE COM DISSOLUÇÃO ÁCIDA TOTAL DAS LIGAS:

Dissolveram-se todas as ligas de Al em cavacos, os materiais de referência certificados (exceto a B.C.S. 262-1) e, as 2024, 7075 e T com diferentes granulometrias, com água régia (HCl : HNO₃, 3 : 1). Após o primeiro ataque, procedeu-se de dois modos com os resíduos: ou foram desprezados ou atacados com ácido

fluorídrico para eliminação do silício e dissolução do restante, agrupando-o à primeira solução para a determinação pelo ICP-OES. Os dois métodos empregados estão detalhados nos dois próximos itens. A água utilizada foi a destilada e desionizada e os ácidos grau p.a. da Merck.

II.3.1-) Primeiro procedimento (S) de dissolução (resíduo desprezado):

As seqüências do procedimento estão descritas no organograma da Figura 3. As ligas dissolvidas por este procedimento foram denominadas pelos respectivos números mais a letra S. Exemplo: 2024 S, T S, etc.

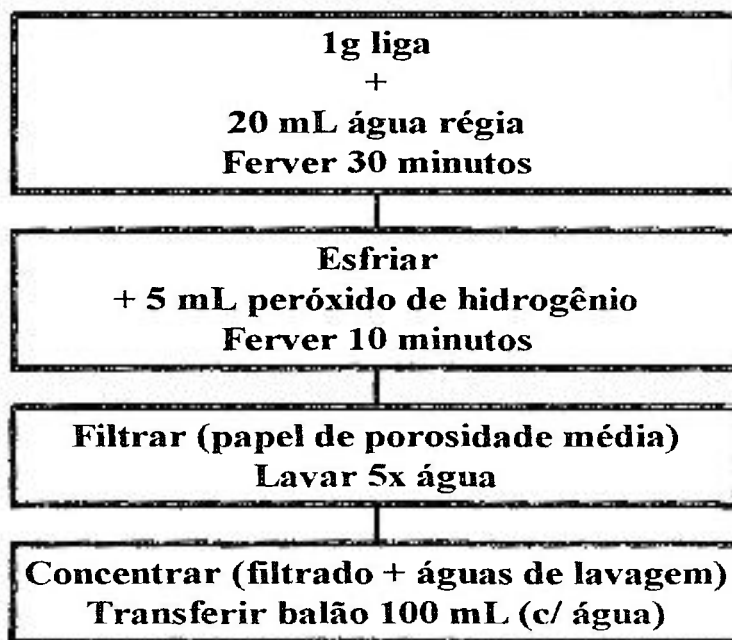


Figura 3: Organograma do primeiro procedimento (S) de dissolução ácida, sem decomposição do resíduo.

II.3.2-) Segundo procedimento (R) de dissolução (resíduo decomposto):

A Figura 4 mostra o organograma da seqüência do procedimento empregado na dissolução .

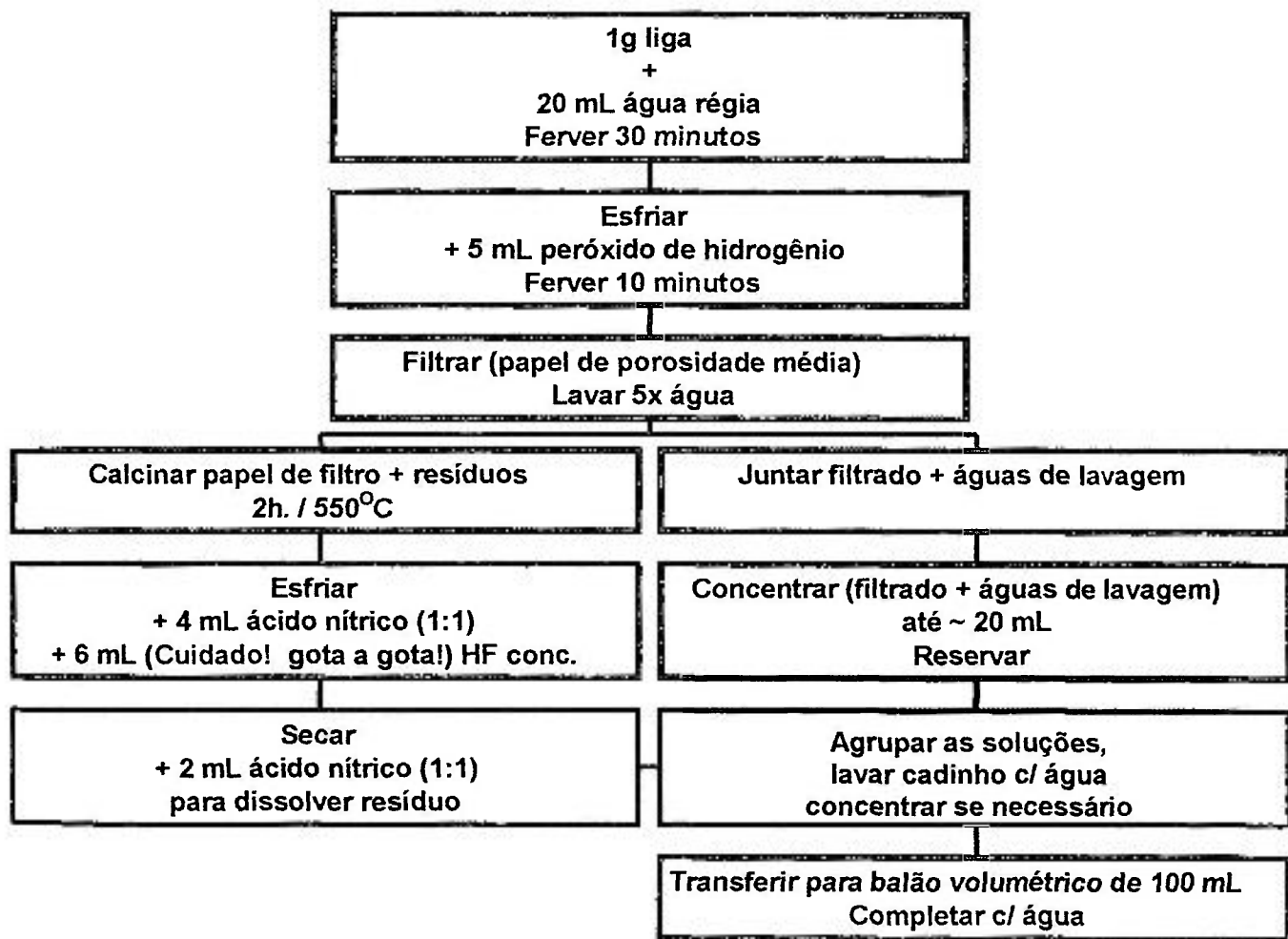


Figura 4: Organograma do segundo procedimento (R) de dissolução ácida, com decomposição do resíduo.

A maioria das ligas dissolvidas pelo procedimento anterior foram também dissolvidas por este segundo procedimento (exceto as que tinham pequenas quantidades de amostras) e foram denominadas pelos respectivos números mais a letra R. Exemplo: 2024 R, T R, etc.

II.3.3-) Determinação pelo ICP - OES:

As concentrações dos elementos nas soluções obtidas nas dissoluções ácidas totais foram determinadas utilizando-se ICP-OES nas condições descritas nos itens constante do *II.1.*

Algumas amostras, dissolvidas pelos métodos S e/ou R, foram diluídas 10 vezes para as determinações:

- ✦ a BCS 216/2, do elemento Cu;
- ✦ a BCS 263-2, do elemento Mg;
- ✦ a ABNT-2024, do elemento Cu;
- ✦ a ABNT-7075, dos elementos Cu e Zn.

II.4-) ESTUDO DA INTERFERÊNCIA DO AL NAS DETERMINAÇÕES DOS OUTRO ELEMENTOS PELO ICP-OES:

Para verificar a necessidade ou não de se adicionar alumínio ao padrão de calibração do instrumento, como utilizado por Ariza [22], estudou-se a interferência do aumento da concentração de Al nas determinações dos outros elementos pelo ICP-OES. Para isso, adicionaram-se quantidades crescentes de Al a um padrão sintético com os outros constituintes das ligas de Al e fizeram-se as determinações das suas concentrações no ICP-OES.

II.4.1-) Soluções empregadas:

Preparou-se uma solução com concentração de Al = 25mg mL⁻¹ dissolvendo-se 2,50g de Al⁰ em barra (Johnson Matthey Chemicals Limited) com 20 mL água régia, sob aquecimento em chapa, e completou-se o volume a 100 mL com água destilada.

Prepararam-se seis padrões sintéticos contendo valores fixos dos 11 elementos estudados, com valores crescentes de alumínio (de 12% a 82%, m/m).

Tendo-se por base a dissolução de 1,0g da liga em um volume final de 100 mL, as concentrações destes elementos equivaleriam aos seguintes teores na liga: 0,80% de **Fe**, **Cu**, **Cr** e **Ni**; 0,40% de **Zn**, **Mn** e **Ti**; 2,0% **Mg**, 0,080% de **Sn** e **Zr**, 0,060% de **Pb** e 2,0% (inicial) de **Al**. A esse padrão foram adicionados as quantidades equivalentes a + 10%, 20%, 40%, 60% e 80% de **Al** na liga e os elementos foram determinados pelo ICP-OES. As quantidades de cada elemento adicionadas nas preparações de 25 mL dos padrões compostos para as determinações estão na Tabela 6 e 7.

TABELA 6: *Massas adicionadas de cada elemento a 25 ml de cada um dos seis padrões e os equivalentes aos teores nas ligas de Al no caso de se dissolver 1g em 100 ml.*

	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Pb	Sn	Ti	Zr	Al
mg 25mL ⁻¹)	2,0	2,0	1,0	5,0	2,0	2,0	1,0	0,15	0,2	1,0	0,2	5,0
% na liga	0,8	0,8	0,4	2,0	0,8	0,8	0,4	0,06	0,08	0,4	0,08	2,0

TABELA 7: *Volumes e massas de Al adicionadas à 25 ml de cada padrão e os equivalentes aos teores nas ligas de Al no caso de se dissolver 1g em 100 ml.*

n°solução padrão	1	2	3	4	5	6
sintética	Al inicial	+ Al	+ Al	+ Al	+ Al	+ Al
mL sol. Al	0	1	2	4	6	8
mg 25mL ⁻¹	5,0	30,0	55,0	105,0	155,0	205,0
% na liga	2,0	12	22	42	62	82

Determinaram-se os 11 elementos (Fe, Cu, Mn, Mg, Cr, Ni, Zn, Pb, Sn, Ti e Zr), presentes nas mesmas concentrações nessas seis soluções com diferentes quantidades de Al, pelo ICP-OES nas condições descritas anteriormente. O Zn foi determinado separadamente em dois comprimentos de ondas : 334,502 nm e 213,856 nm, utilizando-se na calibração dois padrões só de Zn (10 µg mL⁻¹ e 100 µg mL⁻¹).

II.5-) VERIFICAÇÃO DA POSSÍVEL INTERFERÊNCIA DO COBRE NA DETERMINAÇÃO DE Zn COM O ICP-OES:

II.5.1-) Em soluções sintéticas de Cu e Zn:

A fim de se verificar a existência de interferência do cobre, a partir de uma certa concentração, sobre a determinação de zinco com o ICP-OES, prepararam-se duas séries de padrões, uma contendo Zn equivalente a $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ e outra a $20 \mu\text{g mL}^{-1}$. Adicionaram-se quantidades crescentes de solução de cobre às duas séries, com teores variando dentro da faixa de $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ a $500 \mu\text{g mL}^{-1}$ de Cu. Nas ligas, para uma dissolução de $1\text{g } 100\text{mL}^{-1}$, corresponderiam a 0,01% e 0,2% de Zn e de 0,01% à 5,0 % de Cu.

As soluções iniciais empregadas foram:

- ☆ Zink - Standard - Merck, 9953 - Titrisol, lote 97221947, contendo 1mg mL^{-1} de Zn, em meio aquoso de HCl diluído;
- ☆ Solução de cobre com 1mg mL^{-1} , em meio de ácido nítrico diluído, preparada a partir de cobre metálico de pureza espectrográfica.

Fizeram-se duas diluições consecutivas (de 10 x cada uma), com ácido nítrico a 10%, da solução inicial de Zn, e duas diluições idênticas com a de Cu, de modo a se obter soluções individuais de Zn e de Cu com concentrações de $0,1 \text{mg mL}^{-1}$ e de $0,01\text{mg mL}^{-1}$.

Misturando-se apropriadamente as soluções de Cu e Zn descritas anteriormente, prepararam-se 15 soluções, relacionadas na Tabela 8, com 10 mL cada uma, completados com ácido nítrico 10%, para determinações com o ICP-OES em três diferentes comprimentos de ondas para cada elemento (Tabela 9). Na calibração foram utilizadas as soluções contendo 10 e $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ de Zn e 10 e $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ de Cu.

TABELA 8: Séries de padrões preparados com Zn e Cu.

n° da solução	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Zn ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	1	1	1	1	1	1	1	1	20	20	20	20	20	20	20
Cu ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	1	2	10	20	50	100	200	500	2	10	20	50	100	200	500

TABELA 9: *Comprimentos de onda do Zn e do Cu utilizados nas determinações com o ICP-OES:*

Zn (nm)	Cu (nm)
334,502	327,396
330,259	324,754
213,856	224,700

II.5.2 -) Separação de cobre por deposição eletrolítica:

Mais uma série de experimentos foram feitos a fim de se verificar a existência ou não da influência do cobre na determinação do teor de Zn pelo ICP-OES. A partir de ligas dissolvidas por ataque ácido e de um padrão sintético, depositou-se o cobre das soluções sobre uma rede de platina, determinando-se a concentração do Zn, e dos outros elementos, antes e depois das deposições.

Não se pode ter soluções com ácido clorídrico na deposição, pois os eletrodos são de platina. Assim, com as soluções das ligas obtidas em dissoluções ácidas totais com água régia, teve-se que eliminar o Cl⁻. Para isso, pipetaram-se alíquotas de 25 mL que foram secas e retomadas com 10mL de ácido nítrico concentrado. Repetiu-se este procedimento por três vezes para cada solução, sendo finalmente retomadas com ácido nítrico 7% (1 mol L⁻¹), colocando-se a volume de 50 mL. Pipetaram-se 20 mL dessas soluções nítricas obtidas para a deposição do cobre sobre a rede de platina, que é posicionada de modo que fique 0,5 cm da rede fora da solução.

II.5.2.1 -) Materiais e equipamentos utilizados:

- ◆ Fonte de tensão d-c *Philips* mod. PE1512, tensão: 0-35 V; corrente: 0-3,5 A;
- ◆ Multímetro *Gold Star*, mod. DM-332, para medir corrente contínua (d-c) de 0,4 a 10A;
- ◆ Cronômetro;
- ◆ Dois béqueres de 50 mL;
- ◆ Ânodo: rede de Pt de 6,0 cm X 1,80 cm (divisões: 100 X 30), presa a um fio de Pt;
- ◆ Cátodo de platina, fio dobrado em forma de losango (2 x 1,5cm);
- ◆ Pipeta de 20 mL e de 15 mL;
- ◆ Suporte metálico com garras;

- ◆ Agitador magnético e barrinha agitadora magnética.

II.5.2.2-) Procedimento para a deposição:

A Figura 5 apresenta o esquema do circuito utilizado na deposição eletrolítica do cobre:

- ☆ Fixa-se a tensão da fonte em 3 V (medida no multímetro), ficando livre a corrente.
- ☆ Liga-se o agitador magnético e a corrente pelo tempo desejado (5 ou 10 minutos).
- ☆ Após esse tempo, retira-se a rede de platina com o cobre depositado. Mergulha-se esta em 25 mL de ácido nítrico 1 mol L⁻¹, aonde, após a colocação do outro eletrodo de Pt (lavado), aplica-se uma contra-corrente para a rede tornar-se positiva (ânodo) e, desta forma, o cobre poder se resolubilizar para ser determinado com o ICP-OES também nesta solução.

Aplicou-se este procedimento nas seguintes soluções amostras: dissoluções ácidas totais: 216/2 S, 268/1 S e R, 380 S e R, 2024 R, 2024/20 R, 7075 R e 6061<20 S. O padrão sintético foi preparado semelhante ao mais concentrado da Tabela 2, porém com 2 vezes a concentração de cobre (200 µg mL⁻¹), sem Pb e sem Zr.

Analísaram-se com o ICP-OES as soluções iniciais, as secas com ácido nítrico, as de onde foram depositado o cobre e as que receberam o cobre depositado na rede. Calcularam-se os valores como se fossem os teores, em %, dos elementos na liga.

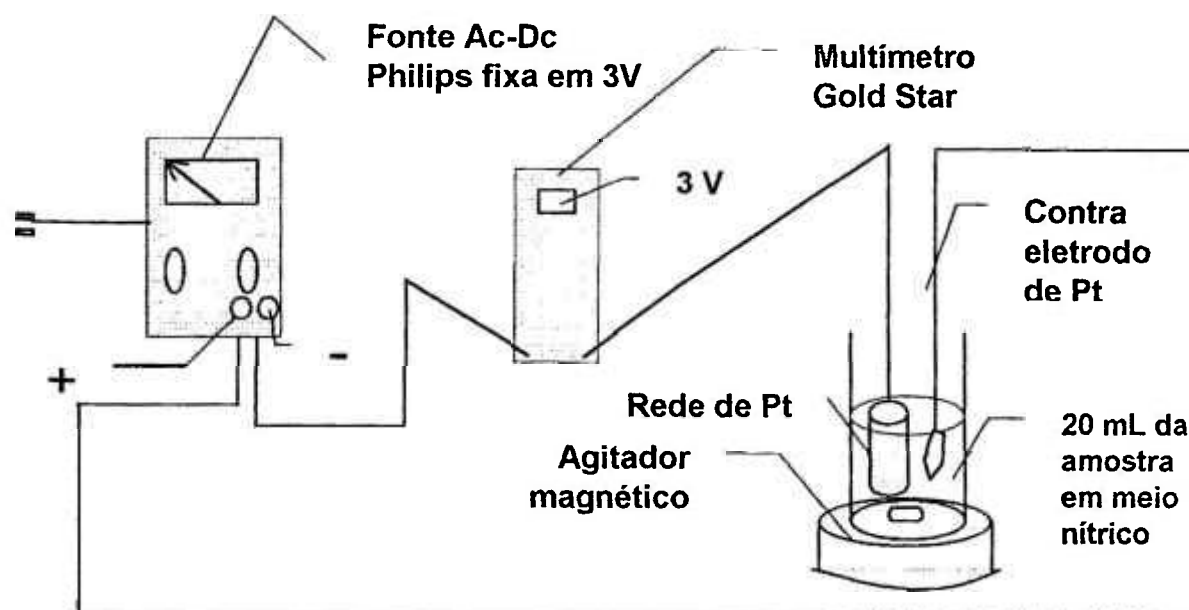


Figura 5: Circuito utilizado na deposição eletrolítica do cobre.

II.6 -) ANÁLISE COM DISSOLUÇÃO ELETROLÍTICA DAS LIGAS:

II.6.1 -) Montagem do sistema de dissolução:

Para que a dissolução eletrolítica dos cavacos das ligas de Al ocorresse, estes tinham de se comportar como se fossem o próprio ânodo e retirassem elétrons dos elementos metálicos, tornando-os positivos, de modo que passavam para a solução. Foi feita, então, a montagem de um ânodo onde uma plaquinha de Pt pressionava os cavacos, que, em contato com a solução eletrolítica, sofriam dissolução.

Perfurou-se um tarugo de acrílico por onde se passou um fio de platina que prendia uma plaquinha de Pt na extremidade inferior que, por sua vez, pressionava os cavacos contra uma malha sintética (perlon) colocada no fundo de um tubo perfurado (corpo de seringa de 2,5 mL), como pode ser visto na Figura 6.

Perlon é o nome comercial do náilon-6 (n° de carbonos no monômero). É uma poliamida aromática $-(RCONH)-_n$ onde $R = (CH_2)_5$, sendo que menos de 85% das ligações das amidas estão ligadas diretamente a dois anéis aromáticos (por isso formam fibras) e são inertes em ácido nítrico diluído. As fibras são parcialmente cristalinas recobertas de uma região amorfa formada por ligações de hidrogênio e atrações de "Van der Waals" [80].

Um fluxo da solução eletrolítica (ácido nítrico 1 mol L^{-1} , $4,5 \text{ mL min.}^{-1}$) percorria uma outra perfuração no tarugo, pelo interior do tubo, e, após entrar em contato com o ânodo, saía pelas perfurações ao redor de sua base, indo para uma solução, em um béquer, de onde era captada novamente, por meio de uma bomba peristáltica, para entrar na parte superior do compartimento do ânodo. Posicionou-se o cátodo (um fio de Pt em forma de polígono) neste béquer, na parede contrária ao ânodo.

Nos estudos deste sistema, muitas vezes aplicou-se corrente por um período longo de tempo (até 40 minutos) e, nestes casos, trabalhou-se em capela, com exaustão, por causa do desprendimento de gás NO_2 . Quando se emprega corrente de 0,6A por 10 minutos não se precisa de exaustão.

Devido ao aquecimento provocado pela eletrólise, houve a necessidade de se utilizar banho de gelo ao redor do béquer de reação, assim como no caminho da solução eletrolítica antes da sua passagem pela bomba peristáltica, para que o tubo de "tygon" não se estragasse facilmente, mesmo que, ao se abaixar a temperatura, a eletrólise fosse dificultada.

Com o circuito da Figura 7, empregou-se corrente constante monitorada pelo

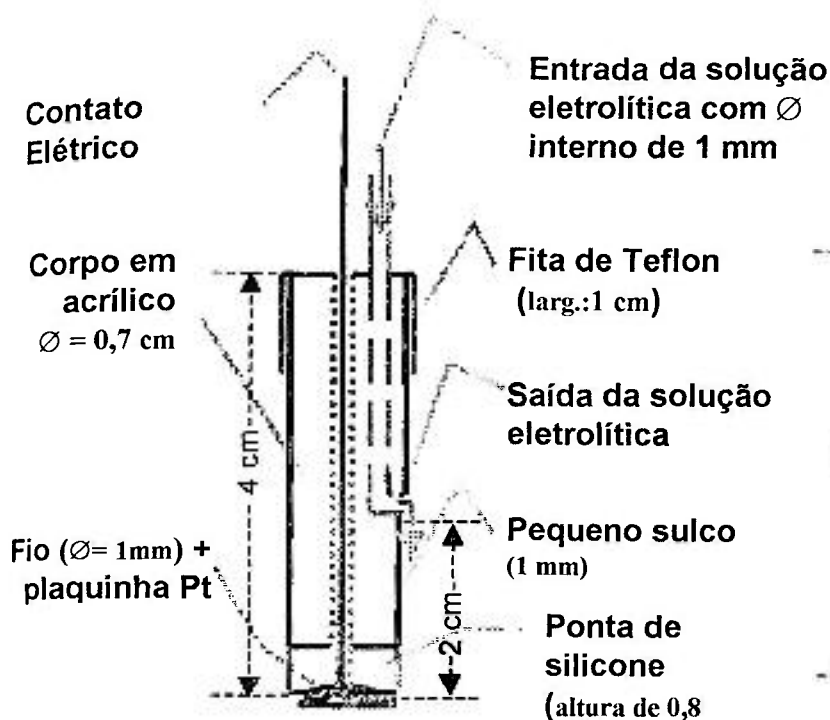
eletrólise fosse dificultada.

Com o circuito da Figura 7, empregou-se corrente constante monitorada pelo multímetro, deixando-se a voltagem aplicada variar (máximo da fonte: 35 V). Efetuaram-se estudos com variação da corrente, do tempo de eletrólise, da massa dos cavacos, com separação do cátodo da solução eletrolítica, com a concentração do ácido nítrico e com adição de pequena quantidade de eletrólito (KNO_3).

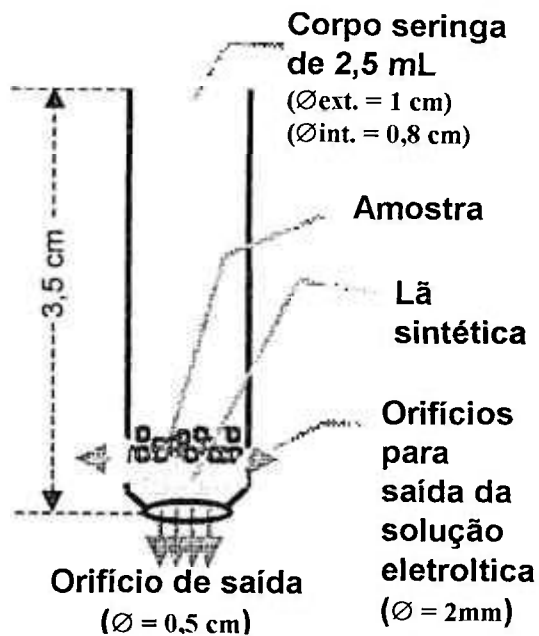
II.6.2 -) Materiais e equipamentos utilizados:

- ◆ Fonte de tensão d-c Philips mod. PE1512, tensão: 0-35V; corrente: 0-3,5 A;
- ◆ Bomba peristáltica Ismatec, de quatro canais, com potência regulável de 0 a 100%;
- ◆ Multímetro Gold Star, modelo DM-332 para medir corrente contínua (d-c) de 400 mA a 10A;
- ◆ Béquer de 50 mL;
- ◆ Pipeta de 15 mL;
- ◆ Balança analítica;
- ◆ Lã sintética perlon, pré-lavada com: detergente e água, seguida de ácido nítrico 1 mol L^{-1} (7%,v/v) e, finalmente, água destilada e desionizada;
- ◆ Fita de teflon;
- ◆ Tubinho de polietileno com diâmetro fino (cerca de 1 mm);
- ◆ Dois recipientes com gelo para os banhos do béquer e do "loop" da tubulação;
- ◆ Frasco de polietileno de 25 mL, para guardar a solução a ser analisada no ICP-OES;
- ◆ Um tarugo de acrílico, com 10 mm de diâmetro e 5,5 cm de comprimento;
- ◆ O corpo de uma seringa de 2,5 mL, com bico cortado e perfurações ao redor da base;
- ◆ Cronômetro;
- ◆ Fio de platina usado como cátodo.

PARTE INTERNA



PARTE EXTERNA



ÂNODO MONTADO

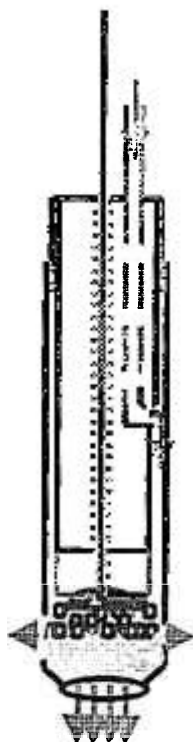


Figura 6: Esquema do ânodo utilizado na dissolução eletrolítica.

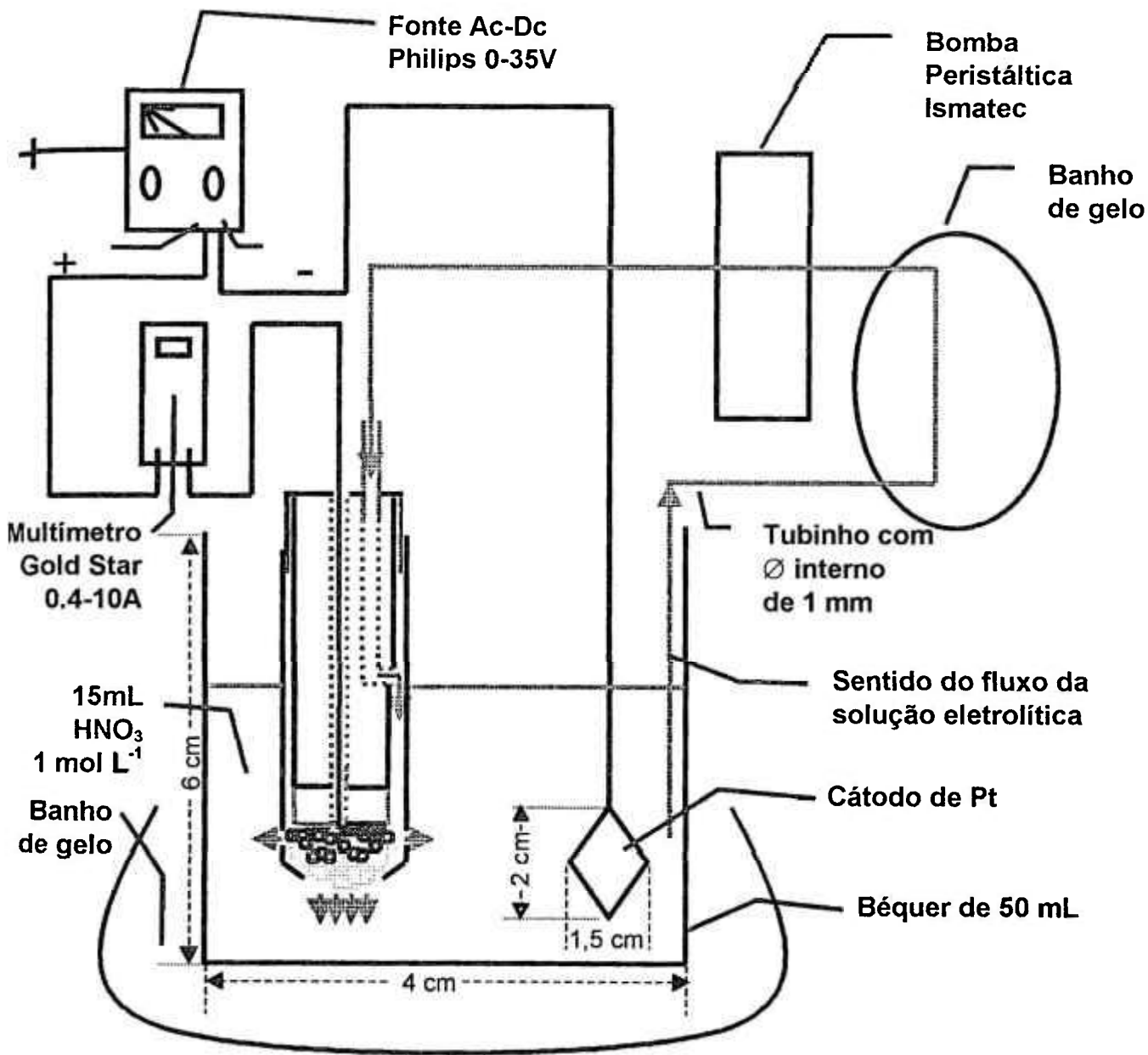


Figura 7: Esquema do circuito utilizado na dissolução eletrolítica.

II.6.3 -) Método para a dissolução eletrolítica:

- * Monta-se o circuito da Figura 7, emprega-se tubo de "tygon" para bomba peristáltica com fluxo de $4,5 \text{ mL min.}^{-1}$ da solução eletrolítica.
- * Fixa-se a corrente (i) na amperagem desejada (de 0 a 3,5 A) na fonte de tensão;
- * Coloca-se uma massa da liga em cavacos para sofrer a eletrólise e uma alíquota do ácido nítrico diluído no béquer;
- * Posiciona-se o cátodo no béquer;
- * Aplica-se a corrente pelo tempo desejado;
- * Após esse tempo escolhido, desliga-se a corrente e deixa-se o fluxo circulando ainda por 3 minutos, para redissolução do material depositado no cátodo.
- * Esgota-se a solução da tubulação e reserva-se a solução do béquer para a análise pelo ICP-OES;
- * Após um período de espera de cerca de 1h., deve-se filtrar as soluções provenientes das dissoluções das ligas que tenham Si, pois este se mantém insolúvel. Quando é da ordem de 0,5% permanece como resíduo branco de ácido silícico, e, quando em quantidade de porcentagens, como Si^0 cinza escuro.
- * Lava-se o tubinho, entre as eletrólises, com ácido nítrico 1 mol L^{-1} , desprezando-o.

II.6.4 -) Cálculos para a dissolução eletrolítica:

A massa eletrodissolvida dos cavacos das ligas de Al não é a total colocada no eletrodo. A grande limitação dos métodos onde as dissoluções são parciais é a necessidade de se empregar materiais de referência certificados como material de referência para construções das curvas analíticas, cujas composições devem ser as mais similares possíveis às das amostras. Além disso, a massa eletrodissolvida dos cavacos é diferente de uma eletrólise para outra.

Nas determinações multielementares, com o ICP-OES, nessas soluções provenientes das eletrodissoluções parciais, pode-se utilizar calibração com solução padrão sintética, desde que se recorra a certos artifícios, como a normalização dos resultados com os teores previamente conhecidos dos constituintes das ligas.

O método das razões de concentrações (padrão interno) entre o elemento a ser determinado e o elemento principal da matriz, empregado por Ward e Marciello [25] em dissoluções totais, pode, também, ser utilizado nos casos parciais, mas é necessário que se construa a curva de calibração do equipamento do mesmo modo, isto é, com

padrões matrizados ou materiais de referência certificados.

Pode-se utilizar um tipo de cálculo onde se deve conhecer previamente o teor do Al nas ligas, que será usado como referência para a normalização. Nas dissoluções das ligas de Al, o Si permanece insolúvel e portanto, não foi determinado com o ICP-OES. O teor do Al na liga deve ser calculado como: $100\% - \Sigma(\text{elementos determinados} + \text{Si})\%$, certificados ou previamente determinados após dissolução total. Na prática, determina-se, além da concentração do elemento de interesse, a concentração do Al na solução proveniente da eletrólise e utiliza-se a relação entre essas duas grandezas. A equação a ser empregada nos cálculos da **relação (1)** entre o elemento e o Al está na Tabela 10.

Como já foi citado, Souza, Bergamin F^o et al [39], adotaram um método para os cálculos, pelo qual não era necessário o uso de materiais de referência certificados, mas era necessária a determinação de toda a composição da liga metálica estudada. O teor de um elemento específico na liga seria igual à relação entre a sua concentração e a soma das concentrações ($\Sigma \mu\text{g mL}^{-1}$, considerada 100%) de todos os elementos, inclusive a matriz, determinados por uma técnica multielementar na solução proveniente da eletrólise. Nesse caso, para as ligas de Al, essa **relação (2)** só pode ser feita, considerando-se a $\Sigma\% = 100\% - \text{Si}\%$ (pois, como já foi dito, o Si não foi determinado), certificado ou previamente determinados após dissolução total. A equação é apresentada na Tabela 10.

Um terceiro modo, aqui proposto, de se calcular, é com a relação entre a concentração do elemento de interesse com a Σ dos elementos determinados sem o alumínio ($100\% - \text{Al}\% - \text{Si}\%$), desde que a dissolução parcial da liga não seja seletiva, e, também, desde que a $\Sigma\%$ dos elementos, na liga de interesse, seja previamente conhecida (nominal) por certificados ou, então, determinados após dissolução total. Nessa **relação (3)**, considera-se a soma das concentrações obtidas de todos os elementos constituintes da liga ($\Sigma \mu\text{g mL}^{-1}$) como a $\Sigma\%$ nominais desses elementos e calcula-se a % que corresponde à concentração encontrada para o elemento de interesse. Não há a necessidade de se determinar a [Al] na solução eletrolítica. A equação está descrita na Tabela 10.

TABELA 10: Equações empregadas nos cálculos normalizados das eletrodissoluções parciais das ligas de Al.

Relação	Equação
(1)	$\%E = [E] / [Al] \times (\%Al)$
(2)	$\%E = [E] / \Sigma [c] \times (\% \Sigma c)$
(3)	$\%E = [E] / \Sigma [y] \times (\% \Sigma y)$

onde: [E] e [Al] = $\mu\text{g mL}^{-1}$ determinadas pelo ICP-OES;

$\Sigma [c] = \Sigma \mu\text{g mL}^{-1}$ (Al, Zn, Mg, etc.) determinadas pelo ICP-OES;

$\Sigma [y] = \Sigma \mu\text{g mL}^{-1}$ (Zn, Mg, etc.) determinadas pelo ICP-OES;

$\%Al = (100 - \%Si - \Sigma\%el.)$, conhecida

$\%\Sigma c = 100 - \%Si$, conhecida

$\%\Sigma y = 100 - \%Si - \%Al$, conhecida

II.6.5 -) Estudos feitos com o sistema de dissolução:

II.6.5.1 -) Variação da corrente, do tempo, da massa e do volume de ácido nítrico 1 mol L⁻¹:

Variou-se a corrente entre 0,6 e 1,5A a fim de verificar se a eficiência da dissolução aumentava. Correntes maiores esquentam demais o ânodo e formam muitas bolhas (NO₂), diminuindo o contato dos cavacos.

Utilizaram-se as ligas 2024/50, 2024/20, 7075/50, 7075/20 e a T (Metal Leve). Como as eletrodissoluções não são totais e as massas iniciais não são levadas em conta nos cálculos, é de se esperar que uma diferença grande da massa de partida dos cavacos não interfira nos resultados. Foram feitos alguns experimentos partindo-se de 50 ou 100 mg.

Determinaram-se as concentrações dos elementos em solução pelo ICP-OES, nas condições já especificadas (Tabela 3), calibrando-o com as soluções padrões descritas na Tabela 2.

Nesta etapa dos experimentos não determinamos a concentração do alumínio nas soluções das dissoluções. Assim, calculamos as relações dos elementos com a soma de todos os elementos ($[E] / \Sigma [y]$), a fim de verificarmos se a proporção da dissolução de cada elemento na liga é constante em relação ao total dissolvido.

II.6.5.2-) Separação do cátodo:

Como ocorreram deposições no cátodo, este foi isolado dentro de um tubo de vidro (comprimento: 10 cm; \varnothing interno: 2 cm) com a extremidade inferior cortada em plano inclinado de $\sim 45^\circ$, para aumentarmos o contato entre as soluções (Figura 8), onde foi colado, com cola de silicone, uma chapa de borracha de polietileno microporosa (usada em baterias) que permite transporte iônico. Mergulhou-se este tubo na solução eletrolítica do béquer, colocando-se dentro ácido nítrico da mesma concentração da de fora e o cátodo de platina. Procedeu-se à eletrólise como anteriormente.

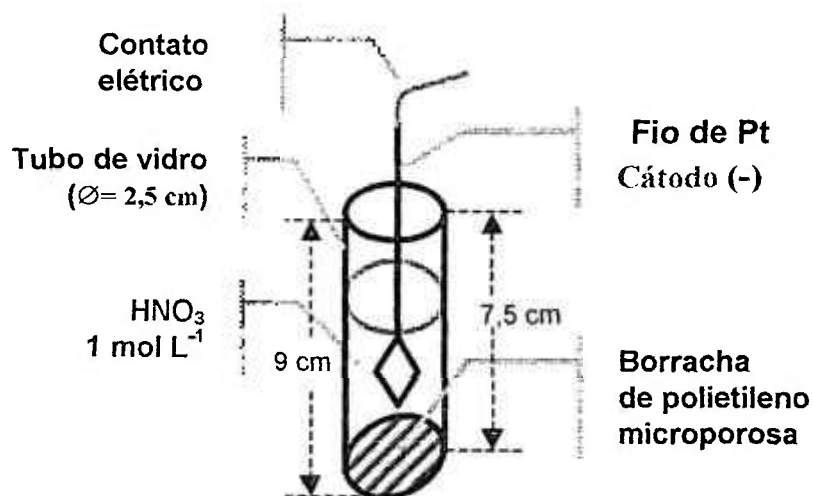


Figura 8: Esquema do cátodo separado por um tubo de vidro.

II.6.5.3-) Adição de eletrólito à solução eletrolítica:

As soluções eletrolíticas obtidas das dissoluções das ligas são (às vezes depois de filtradas) introduzidas diretamente no ICP-OES e, por isso, não podem conter mais do que 1 ou 2% de sólidos dissolvidos para que não haja problemas de entupimento do nebulizador Meinhard, utilizado neste trabalho. Se considerarmos que dissolvemos 0,1g da liga em 15 mL, já estamos com 0,6%. Na primeira tentativa, adicionou-se 0,2g de KNO_3 a 20 mL e ocorreu cristalização na tocha e entupimento do nebulizador. As outras adições foram de apenas 0,050g de KNO_3 nos 15 mL de ácido nítrico 1 mol L^{-1} .

II.6.5.4-) Análises de ligas de Al com dissoluções eletrolíticas:

Dissolveram-se eletroliticamente várias ligas com este sistema, em duas, três ou mais replicatas, nas condições experimentais: corrente de 0,6A, volume de 15 mL de ácido nítrico 1 mol L⁻¹ e cátodo dentro da solução. Filtrou-se, quando necessário, após cerca de 1 hora. A massa inicial, quando não especificada, foi de 0,100 ± 0,003g.

Nas análises pelo ICP-OES começamos a determinar também o Al dissolvido, diluindo-se 10 vezes a solução para que a concentração do Al estivesse na faixa de 100 até 1000 µg mL⁻¹.

As ligas eletrodissolvidas foram: 2024, 7075, 6061<, T 2 (Tyler 14), T (Metal Leve), e as certificadas B.C.S.: 182/2, 216/2, 263/2, 268/1, 380. Com a liga T2 (Tyler 14) fizemos eletrólise de 10 e de 15 minutos, tentando-se obter melhores detecções para os menores constituintes.

Calculamos os teores (%) dos elementos na massa parcialmente eletrodissolvida das ligas, para verificarmos o quanto havia dissolvido. Com as três equações da Tabela 10 calculamos os teores (%) dos elementos nas ligas.

II.7-) ESTUDO DA DISSOLUÇÃO QUÍMICA DAS LIGAS POR ÁCIDO NÍTRICO DILUÍDO:

Liga de Al pode ser dissolvida por ácido nítrico diluído, desta forma, para se verificar e quantificar a dissolução ocorrida pela ação do ácido no período de tempo em que a eletrólise descrita acontece, agitou-se magneticamente uma massa de 100 mg de cavacos da liga com um volume conhecido de ácido (15 ou 20mL) por 10 minutos.

Determinaram-se as porcentagens de dissoluções dos metais presentes em diferentes ligas de Al (2024; 2024/20; 7075; 7075/20; T (Tyler14); 6061<20 mesh e 6061>20) pelo ácido nítrico em três concentrações (1 mol L⁻¹, 1,5 mol L⁻¹ e 2,0 mol L⁻¹) e temperaturas: ambiente, com banho de gelo e com banho a 50°C (temperatura na qual a solução eletrolítica pode chegar durante a dissolução sem o emprego dos banhos de gelo) . As descrições dos ensaios efetuados estão na Tabela 11.

TABELA 11: Ensaios efetuados de dissolução química de várias ligas, com 10 minutos de agitação magnética de Al com ácido nítrico, relacionados pelo número da liga, concentração e temperatura do ácido no béquer (T_a = temperatura ambiente, Gelo = banho de gelo e 50°C = banho de água a 50°C).

HNO ₃ (mol L ⁻¹)		1,0	1,5	2,0	1,0	2,0	1,0
Temperatura		T _a	T _a	T _a	Gelo	Gelo	50°C
Liga n°							
1	2024	X	X	X	X		X
2	2024/20	X			X		
3	7075	X	X	X	X	X	X
4	7075/20	X			X		
5	7075			X	X		
6	6061 >20	X			X		
7	6061 <20	X			X		

As soluções foram filtradas e analisadas com o ICP-OES. Calcularam-se as porcentagens de dissoluções dos elementos a partir das concentrações encontradas nessas soluções, da massa inicial dos cavacos (100 mg) e do volume (15 ou 20 mL) utilizado do ácido nítrico diluído, em relação aos teores dos elementos encontrados nas dissoluções ácidas totais.

II.8-) DISSOLUÇÃO ELETROLÍTICA "ON-LINE" COM A DETECÇÃO:

Procurando-se fazer as determinações simultaneamente à dissolução eletrolítica, montou-se outro circuito com outro tipo de célula, ligando-a "on-line" com o ICP-OES.

As Figuras 9, 10 e 11 trazem, respectivamente, os esquemas da célula e do circuito utilizado com a válvula comutadora em duas posições, de detecção e de lavagem.

Utilizou-se massa de 100 mg dos cavacos. Estudou-se a variação da corrente e a saída dos elementos em função do tempo.

II.8.1-) Materiais e equipamentos utilizados:

- * Fonte de tensão d-c Philips mod. PE1512, tensão: 0-35V; corrente: 0-3,5 A;
- * Bomba peristáltica Ismatec, de quatro canais, com potência regulável de 0 a 100%;
- * Multímetro Gold Star, modelo DM-332, para medir corrente contínua (d-c) de 400 mA a 10A;
- * Béquer de 50 mL;
- * Três tubos de "tygon" para bomba peristáltica, com a vazão de 4,5 mL min.⁻¹ (fluxo da solução eletrolítica);
- * Cronômetro;
- * Balança analítica;
- * Lã sintética *perlon*, pré-lavada com: detergente e água, ácido nítrico 7% e água destilada;
- * Tubinhos de polietileno com diâmetro fino (cerca de 1 mm) ou de silicone, para os caminhos;
- * Um tubinho com cerca de 5 cm e \varnothing interno de cerca de 0,6 cm, preenchido com lã sintética *perlon* (Filtro);
- * Um recipiente para banho de gelo para a célula eletrolítica;
- * Um tarugo de acrílico, com 10 mm de diâmetro e 5,5 cm de comprimento;
- * Fita de Teflon;
- * Fio de platina, usado como cátodo, enrolado ao tarugo de acrílico (para detalhes veja a Figura 9);
- * Uma plaquinha de Pt segura por um fio do mesmo material (que passa internamente ao tarugo), para servir de contato aos cavacos das amostras, e pressioná-los (ânodo);
- * Uma célula eletrolítica constituída de um tubo em acrílico (2 cm), moldado (\varnothing interno \cong 1,5 cm) com duas partes rosqueadas e uma saída com tubulação fina (\varnothing cerca de 2mm), onde é introduzido, na ordem, um quadrado (lado de 1cm) de lã sintética, a amostra e o tarugo com as platinas;
- * Elástico de dinheiro;
- * Uma válvula comutadora manual, em acrílico, utilizada em sistemas FIA para injeção de amostras.

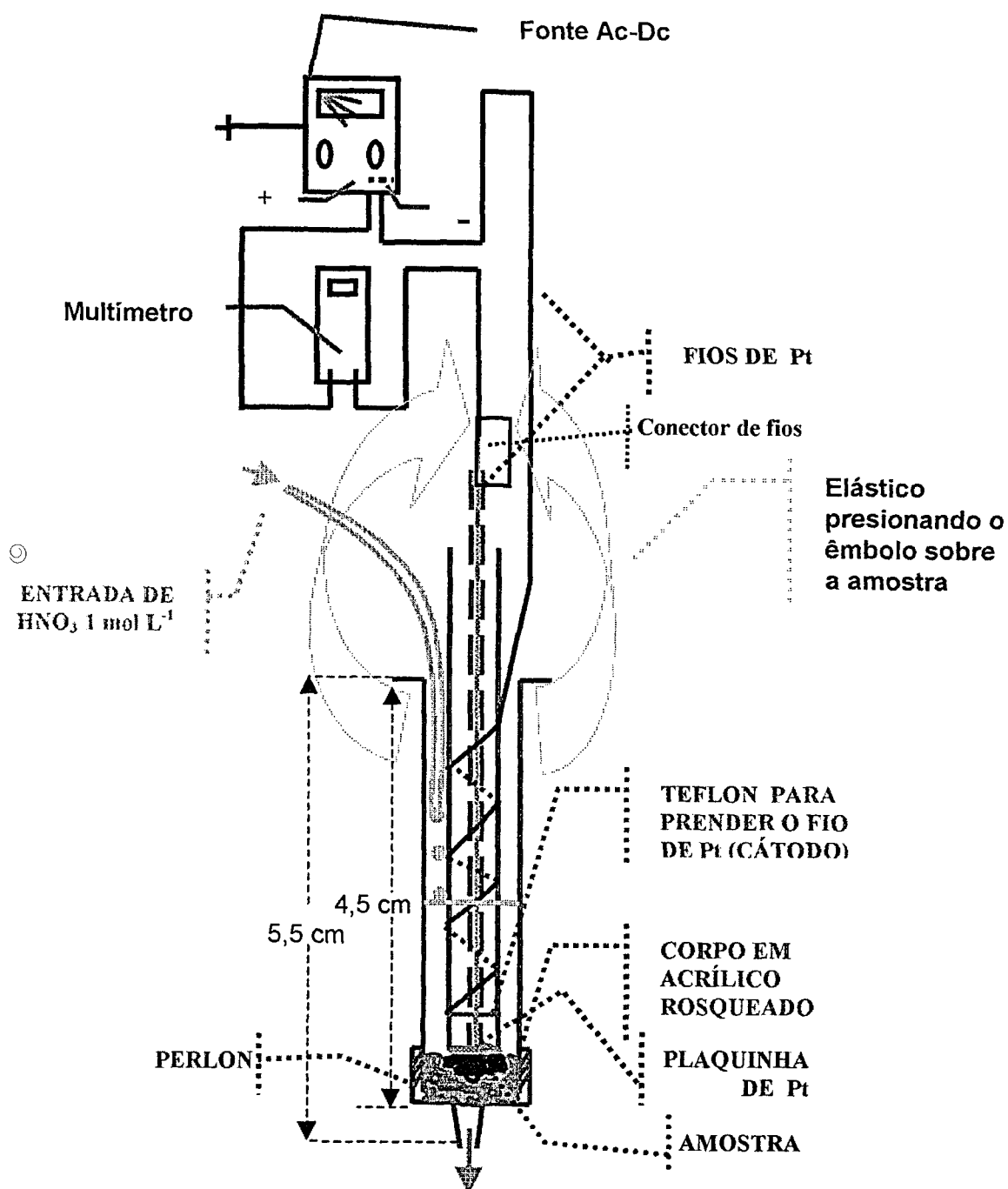


Figura 9: Esquema da célula eletrolítica "on-line" e do circuito elétrico.

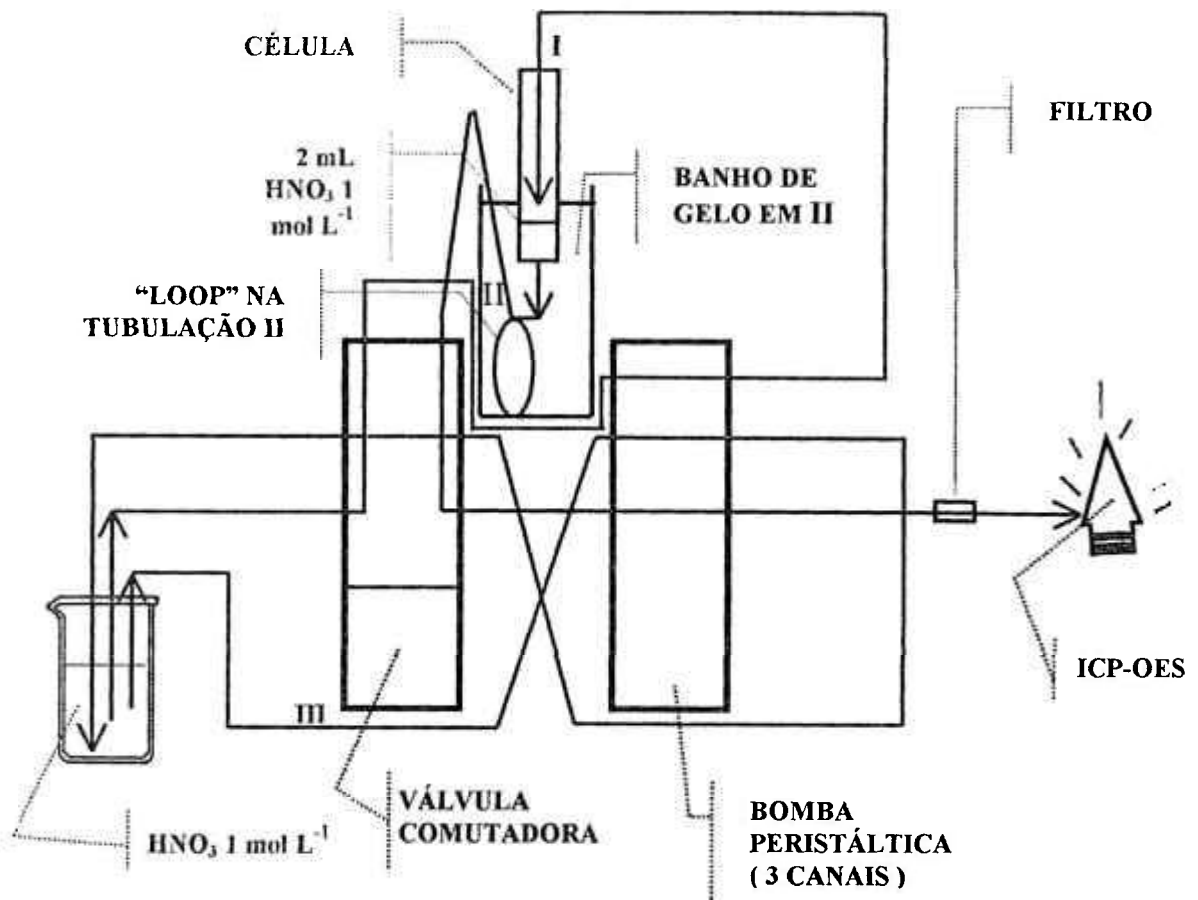


Figura 10: Esquema do circuito das dissoluções eletrolíticas "on-line" das ligas de Al. Posição da válvula comutadora para determinação pelo ICP-OES.

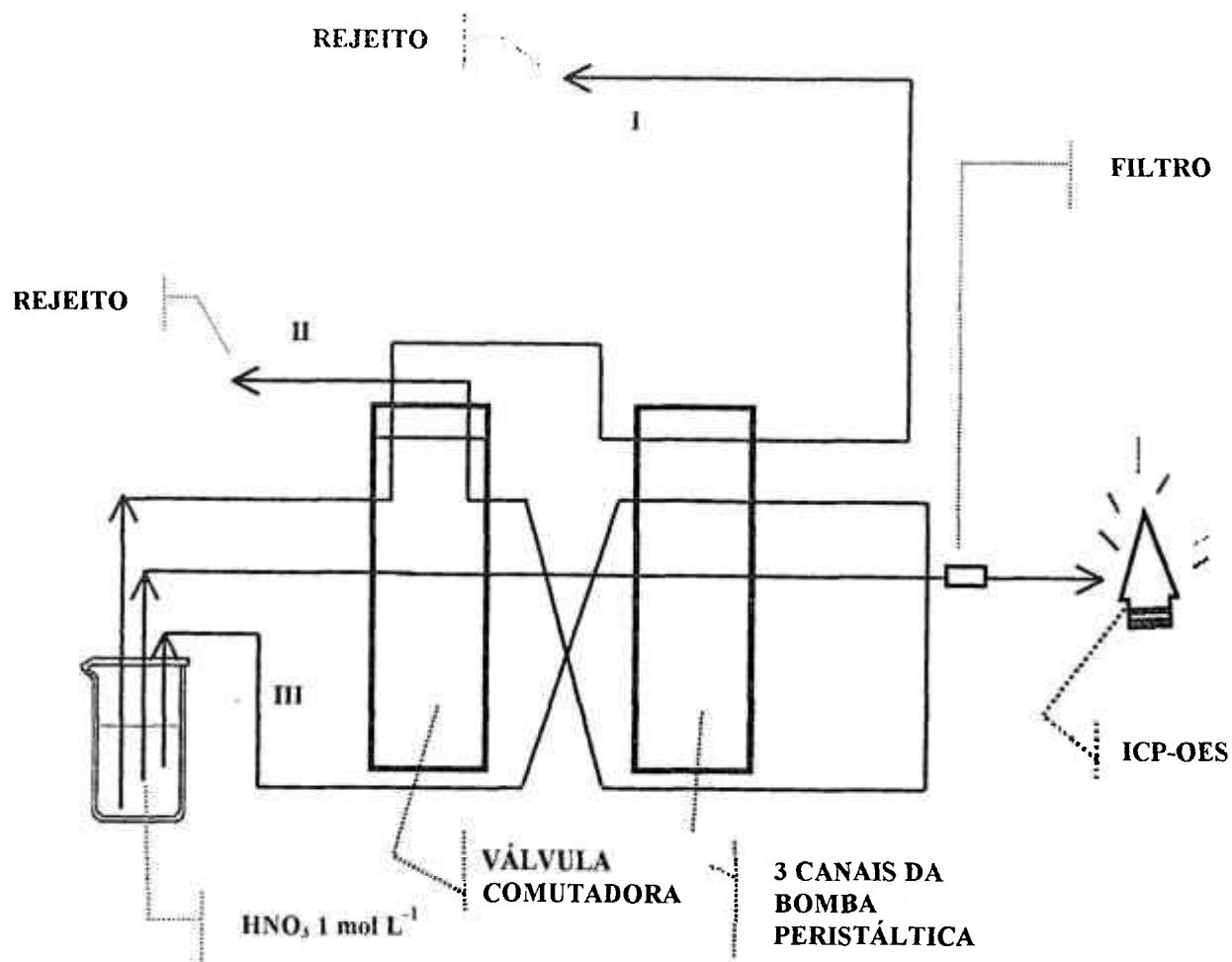


Figura 11: Esquema do circuito das dissoluções eletrolíticas "on-line" das ligas de Al. Posição da válvula comutadora para lavagem e troca da célula eletrolítica.

II.8.2-) Procedimento da eletrodissolução "on-line":

- * Monta-se a célula eletrolítica (*Figura 9*) entre as posições I e II (*Figura 11*) e conecta-se na extremidade inferior o tubinho II;
- * Pressiona-se o êmbolo interno sobre a amostra, por meio de um elástico colocado na parte externa da célula e preso à parte superior do êmbolo, com fita crepe;
- * Coloca-se a válvula na posição da *Figura 11* (posição da válvula comutadora para lavagem mas com a célula montada), liga-se a bomba e espera-se o ácido nítrico diluído entrar por baixo e atingir o volume de 2 mL;
- * Ao mesmo tempo, coloca-se o tubinho I dentro da célula (entrada de ácido nítrico).
- * Atingido o volume, muda-se a válvula para a posição da *Figura 10* e inicia-se a aplicação da corrente para que a eletrólise ocorra;
- * Concomitantemente, inicia-se a obtenção de dados pelo ICP-OES;
- * A velocidade do fluxo de entrada da solução eletrolítica no ICP-OES é limitada pela velocidade de sucção da bomba peristáltica do próprio aparelho. No nosso caso, não pudemos utilizar vazão maior do que $1,25 \text{ mL min.}^{-1}$ (potência 30 da bomba Ismatec);
- * O ácido do tubinho III apenas circula (*Figura 10*);
- * Após o tempo desejado, para-se a corrente, retira-se o tubo I do interior da célula e deixa-se a solução contida na célula escoar, até descer um pouco abaixo do tubo II (*Figura 10*) (enquanto isso desconecta-se o tarugo com os eletrodos da parte superior da célula) e, então, muda-se a válvula para a posição da *Figura 11*, e desconecta-se o tubinho II colocando-o em um recipiente para rejeito;
- * Retira-se a parte inferior da célula para troca de amostra enquanto o sistema é lavado pelo circuito do ácido nítrico na posição III da *Figura 11*;
- * Lava-se a célula, coloca-se nova amostra e repete-se o procedimento desde o início.

II.8.2.1-) Sequência da leitura das linhas espectrais pelo ICP-OES:

O ICP-OES utilizado é seqüencial e possui duas óticas. As leituras das intensidades das linhas espectrais, para as determinações das concentrações, são feitas duas a duas e ocorrem na ordem relacionada na Tabela 12.

TABELA 12: *Seqüência de leitura dos elementos pelo ICP-OES:*

Ordem	Ótica 1		Ótica 2	
	Elemento	Linha (nm)	Elemento	Linha (nm)
1°	Ni	352,454	Mn	293,930
2°	Zr	339,198	Mg	293,654
3°	Sn	189,926*	Fe	261,187
4°	Sn	189,926*	Cr	284,325
5°	Ti	337,280	Pb	283,306*
6°	Al	236,705	Pb	283,306*
7°	Cu	224,700		
8°	Zn	334,502		

* = linhas espectrais com correção de fundo.

O tempo total para a determinação de uma vez de todos estes elementos é de cerca de 50 segundos.

II.8.2.2 -) Dissoluções eletrolíticas "on-line" efetuadas:

Fizeram-se algumas dissoluções com esse sistema "on-line" utilizando-se HNO_3 1 mol L^{-1} . As ligas, as correntes aplicadas e o tempo total de duração das eletrólises estão relacionados na Tabela 13. Todos os experimentos foram feitos em duplicatas (1ª vez – 2ª vez).

O registro das concentrações dos elementos foi iniciado ao mesmo tempo ao da eletrólise e aconteceu a cada 1 minuto, sem tempo de pré-fluxo e apenas o de uma leitura. Entretanto, o início das medidas das concentrações dos elementos pelo ICP-OES não é o do início da eletrólise, pois a solução eletrolítica, para percorrer o caminho do circuito "on-line" da célula até o nebulizador, com o fluxo de 1,25 mL min^{-1} utilizado, leva por volta de 1 minuto. Portanto, pelo menos o 1º minuto inicial registrado não retrata o início da eletrólise.

TABELA 13: *Ligas e condições utilizadas nos experimentos de eletrodissoluções "on-line".*

Liga de Al	Corrente (A)	Tempo (minutos) 1ª vez – 2ª vez
2024	0,20	22 - 15
2024	0,30	20 - 17
2024	0,40	20 - 16
2024	0,45	14 - 15
2024	0,50	17 - 15
2024	0,60	12 - 15
7075	0,45	15 - 15
7075	0,60	20 - 11
T2(Tyler 14)	0,45	13 - 15
T2(Tyler 14)	0,60	10 - 10

II.8.3-) Dissolução "on-line" com câmara de mistura:

Como o ICP-OES utilizado é seqüencial, acarretando um tempo maior para a detecção de todos os elementos e impedindo a obtenção de resultados instantâneos, colocou-se uma câmara de mistura neste sistema "on-line", para homogeneizar a solução, antes da detecção.

Os materiais e os equipamentos empregados são os mesmos descritos no item II.8.1, acrescidos de um tubo para centrífuga (3 cm de largura x 11,5cm de altura) de capacidade para 50 mL, com o fundo cortado, onde se adaptou um tubinho para a entrada de ar. O esquema deste circuito encontra-se na Figura 12. Necessita-se, também, de um tubinho de "tygon" com fluxo de 30 mL min.⁻¹ (IV) para a bomba peristáltica, usado para a introdução deste ar.

O procedimento seguido é igual ao descrito no item II.8.2, com exceção de que a detecção não é feita simultaneamente à eletrólise, e sim, após o período estipulado para a eletrólise e para se recolher a solução eletrolítica na câmara de mistura (esgota-se a solução do circuito). Neste ponto, para-se a introdução da amostra e inicia-se a sua introdução no ICP-OES pela bomba peristáltica do aparelho, passando a solução, antes, pelo filtro de perlon.

Não sendo a detecção "on-line", pode-se variar a potência da bomba

peristáltica, isto é, a vazão do fluxo da solução eletrolítica no circuito da dissolução. Variou-se a corrente, o tempo e a concentração do ácido nítrico, pois com um ácido mais concentrado é possível aplicarmos uma corrente maior com menos aquecimento. As condições dos experimentos feitos estão na Tabela 14.

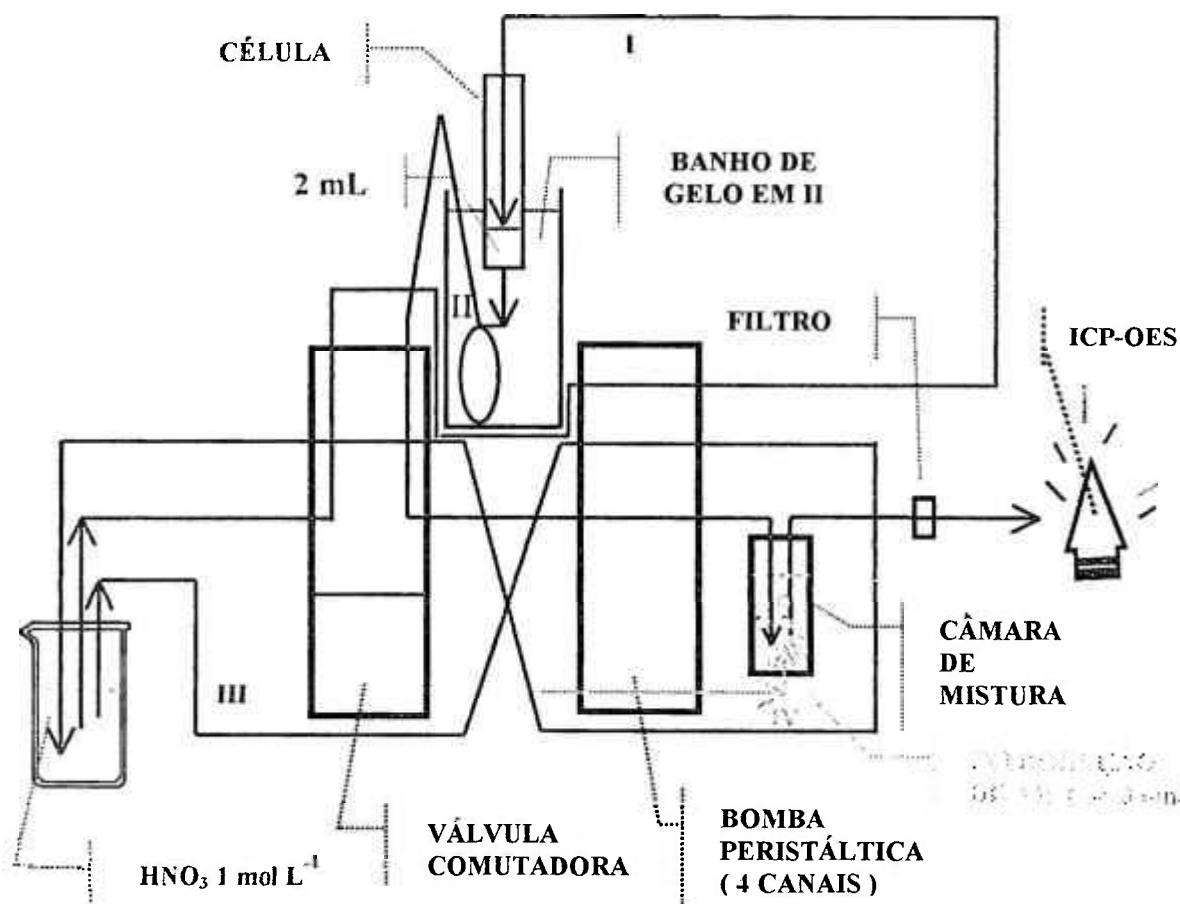


Figura 12: Esquema do circuito das dissoluções eletrolíticas "on-line" das ligas de Al com o emprego da câmara de mistura. Posição da válvula comutadora para determinação pelo ICP-OES.

TABELA 14: Condições utilizadas nos experimentos de dissoluções "on-line" da liga 2024 com câmara de mistura:

Experimento	corrente (i) (A)	[HNO ₃] (mol L ⁻¹)	vazão I e II/IV (mL min. ⁻¹)	tempo de i (Minutos)
	sem	1	2,25 / 15,0	10
	sem	2	2,25 / 15,0	5
1	0,6	1	2,25 / 15,0	6
2	0,6	1	4,50 / 30,0	8
3	0,6	1	2,25 / 15,0	10
4	0,8	2	4,50 / 30,0	3
5	0,9	2	2,25 / 15,0	5
6	1,0	2	2,25 / 15,0	5
7	1,5	2	2,25 / 15,0	1
8	2,0	2	2,25 / 15,0	1/2
9	1,5	2	1,13 / 7,50	1/2
10	1,5	2	2,25 / 15,0	3
11	1,5	2	4,50 / 30,0	3
12	1,7	2	4,50 / 30,0	1 1/2
13	1,2	2	2,25 / 15,0	3
14	1,2	1,5	4,50 / 30,0	3

II.8.4-) Dissolução "on-line" com banho de ultra-som:

Além do banho de gelo, utilizou-se também um banho de ultra-som, com a finalidade de eliminação mais eficiente das bolhas geradas na eletrólise e, conseqüentemente, aumentar o contato dos cavacos com a plaquinha de Pt.

O esquema do circuito utilizado é idêntico aos das Figuras 10 e 11, porém sem a detecção "on-line", recolhendo-se a solução em um béquer (capacidade de 50 mL). Após o tempo desejado da eletrólise, esgotou-se a solução da célula, e, quando necessário, filtrou-se, em seguida, em papel de filtro com porosidade para filtração média (faixa branca).

Colocaram-se 100 mg da liga 2024 para a dissolução eletrolítica, conforme já detalhado, mergulhando-se a célula no compartimento de um banho de ultra-som,

contendo gelo, nas condições descritas na Tabela 15, com os experimentos planejados segundo um fatorial 2^{4-1} . As condições foram escolhidas a partir dos conhecimentos adquiridos previamente com os outros estudos. Ao tempo de eletrólise seguiu-se 1 minuto só com o fluxo de retirada (II da Figura 12) da solução eletrolítica, a fim de se esgotar o volume da célula. Foi, também, feito um teste de controle para a verificação da dissolução com o ultra-som e sem eletrólise (corrente zero).

Na Tabela 16 estão os testes realizados fixando-se a corrente em 0,6A e a concentração do ácido nítrico em 1 mol L^{-1} e variando-se o tempo de eletrólise (5 ou 10 minutos), a potência da bomba peristáltica (fluxo: $1,50$ ou $2,25 \text{ mL min.}^{-1}$) e a aplicação de ultra-som (com ou sem). Nestes estudos, e nos seguintes, seguiu-se planejamento fatorial completo 2^3 .

Tempos menores de eletrólise (1 ou 2 minutos), maior potência para a bomba peristáltica (fluxo: $2,25$ ou $4,50 \text{ mL min.}^{-1}$) e com ou sem ultra-som, também foram testados. A corrente empregada foi de 0,6A e o ácido, concentração de 1 mol L^{-1} . Os experimentos estão descritos na Tabela 17. Após o tempo da eletrólise, esgotava-se a solução do circuito a fim de se obter um volume apropriado para leitura no ICP-OES (ao redor de 7 mL).

A Tabela 18 traz alguns outros testes feitos sem planejamento fatorial.

TABELA 15: Condições utilizadas nos experimentos de dissoluções "on-line" com banho de ultra-som da liga 2024, segundo um planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} .

Fator	1 = $[\text{HNO}_3]$	2 = corrente	3 = vazão	4 = tempo de i
Experimento	(mol L^{-1})	(A)	(mL min.^{-1})	(Minutos)
sem corrente	1	0	1,50	5
1° = - - - -	1	0,6	1,50	5
2° = + - - +	2	0,6	1,50	10
3° = - + - +	1	0,8	1,50	10
4° = + + - -	2	0,8	1,50	5
5° = - - + +	1	0,6	2,25	10
6° = + - + -	2	0,6	2,25	5
7° = - + + -	1	0,8	2,25	5
8° = + + + +	2	0,8	2,25	10

TABELA 16: Condições utilizadas nos experimentos de dissoluções "on-line" com, ou sem, banho de ultra-som da liga 2024, segundo um planejamento fatorial completo 2^3 , variando-se a vazão e o tempo de eletrólise. Corrente fixa de 0,6A e HNO_3 1 mol L⁻¹.

Fator	1 = vazão	ultra-som	3 = tempo de i
Experimento	(mL min. ⁻¹)		(Minutos)
1° = - - -	1,50	sem	5
2° = + - -	2,25	sem	5
3° = - + -	1,50	com	5
4° = + + -	2,25	com	5
5° = - - +	1,50	sem	10
6° = + - +	2,25	sem	10
7° = - + +	1,50	com	10
8° = + + +	2,25	com	10

TABELA 17: Condições utilizadas em outros experimentos de dissoluções "on-line" com, ou sem, banho de ultra-som da liga 2024, segundo um planejamento fatorial completo 2^3 , variando-se a vazão e o tempo de eletrólise. Corrente fixa de 0,6A e HNO_3 1 mol L⁻¹.

Fator	1 = vazão	ultra-som	3 = tempo de i
Experimento	(mL min. ⁻¹)		(Minutos)
1° = - - -	1,50	sem	1
2° = + - -	4,50	sem	1
3° = - + -	1,50	com	1
4° = + + -	4,50	com	1
5° = - - +	1,50	sem	2
6° = + - +	4,50	sem	2
7° = - + +	1,50	com	2
8° = + + +	4,50	com	2

TABELA 18: Condições utilizadas em mais experimentos de dissoluções "on-line" com, ou sem, banho de ultra-som da liga 2024.

Fator	1 = [HNO ₃]	2 = i	3 = vazão	4 = tempo	ultra-som
Experimento	(mol L ⁻¹)	(A)	(mL min. ⁻¹)	(Minutos)	
1	1	0,6	2,25	1	com
2	1	0,6	2,25	1	sem
3	1	0,6	2,25	2	com
4	1	0,6	2,25	2	sem
5	1	1,0	2,25	2	com
6	2	0,6	2,25	10	com
7	1	0,6	4,50	5	com
8	1	0,9	4,50	3	com

II.9-) ELETRODISSOLUÇÃO COM CÉLULA "SANDUÍCHE":

Construiu-se uma outra célula eletrolítica, intencionando-se aumentar a área de contato da platina com os cavacos, para aumentarmos a eficiência da eletrólise, e, também, simplificarmos as operações. A Figura 13 apresenta o esquema da célula que denominamos "sanduíche".

II.9.1-) Materiais e equipamentos utilizados:

- * Fonte de tensão d-c Philips mod. PE1512, tensão: 0-35V; corrente: 0-3,5 A;
- * Bomba peristáltica Ismatec, de quatro canais, com potência regulável de 0 a 100%;
- * Multímetro Gold Star, modelo DM-332, para medir corrente contínua (d-c) de 400 mA a 10A;
- * Béquer de 50 mL para o ácido nítrico diluído;
- * Prensa hidráulica Herzog, com molde de 1 cm;
- * Um tubo de "tygon" para bomba peristáltica, com a vazão máxima de 30 mL min.⁻¹ (fluxo de entrada da solução eletrolítica);
- * Cronômetro;
- * Balança analítica;
- * Lã sintética *perlon*, pré-lavada com: detergente e água, ácido nítrico 7% e água destilada;

- * Pinça plástica para se manipular a lã sintética;
- * Tubinho de polietileno com diâmetro de 3 mm, de silicone, para a introdução da solução eletrolítica;
- * Papel de filtro com porosidade média (faixa branca);
- * Copinhos descartáveis de 50 mL para recolher as soluções das eletrólises;
- * Duas placas de acrílico, com dimensões de 7,5 x 2,5 x 0,3 cm;
- * Uma plaquinha de acrílico (4,5 x 1 x 0,6 cm) colada a uma das placas e com um sulco de (2,5 x 1 x 0,1 cm) para encaixe da outra placa;
- * Grampo (tipo prendedor de roupa) para manter as duas placas juntas;
- * Fita de Teflon;
- * Duas chapas de platina (tampa de cadinho cortado);
- * Dois fios de platina, usados para contato das chapas de Pt (detalhes na Figura 13).

II.9.2 -) Procedimento com a célula “sanduíche”:

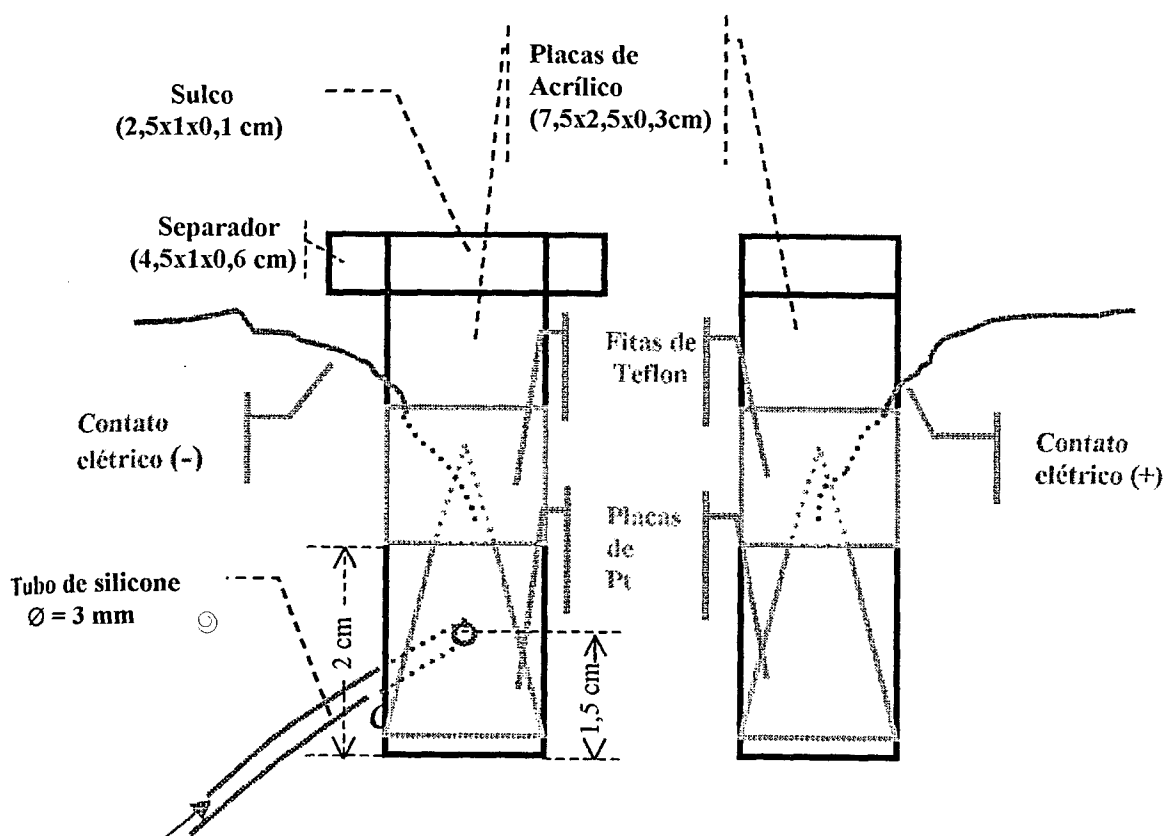
A célula “sanduíche” foi ligada ao circuito elétrico de mesmo modo descrito anteriormente, com o multímetro em série com a fonte e o ânodo.

O tubo de “Tygon” da bomba peristáltica, ligado à placa do cátodo, levava a solução eletrolítica do béquer à célula sobre a amostra, fechando o contato elétrico. Como não está “on-line”, pode-se variar a potência da bomba (velocidade de fluxo).

A célula foi presa com um grampo a uma garra em um suporte de ferro, e na hora da eletrólise, para favorecer o escoamento, inclinada a 45°. Recolhiam-se as soluções eletrolíticas em copinhos descartáveis (50 mL) e, quando necessário, após cerca de 20 minutos estas eram filtradas por papel de filtro com porosidade média (faixa branca).

Nesta célula, trabalhou-se com cavacos, ligas em pedaços e com pastilhas prensadas dos cavacos. Quando se trabalhou com os pedaços de ligas e com os cavacos, utilizou-se lã sintética para mantê-los no lugar. Posteriormente, quando se trabalhou com as pastilhas de cavacos prensados, a chapa de platina do ânodo foi ligeiramente levantada na parte inferior, de modo a segurar a pastilha no lugar.

Vista frontal:



Vista lateral:

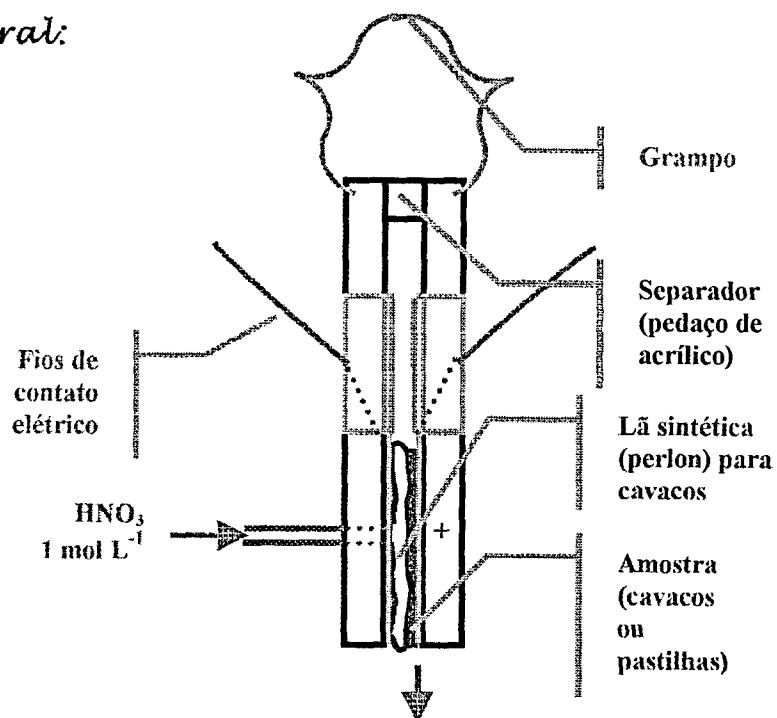


Figura 13: Esquema da célula "sanduíche". Vista frontal e lateral.

II.9.2.1-) Dissoluções de ligas em cavaco:

A Tabela 19 resume os testes feitos com a liga 2024, e a Tabela 20 os feitos com as ligas 7075 e T (Tyler 14), todas em cavacos e utilizando-se uma massa de 100 mg sobre a lã sintética. Nestes experimentos, variamos a corrente, a vazão, a concentração do ácido nítrico e o tempo de eletrólise. Após o tempo em que se aplicou a corrente, na maioria das vezes, deixou-se só o fluxo por mais 30 segundos para lavagem da manta sintética e do material aderido.

TABELA 19: Condições utilizadas nos experimentos de dissoluções da liga 2024, em cavacos, com a célula "sanduíche".

Experimento	corrente (i) (A)	vazão (mL min. ⁻¹)	[HNO ₃] mol L ⁻¹	Tempo eletrólise + tempo fluxo* (Minuto)
1	0.6	5.0	1	2,5+0,5
2	0,6	10,0	2	0,5+0,5
3	0,8	10,0	2	1,0+0,5
4* *	1.0	5.0	1	1,0+0,5
5* *	1.0	5.0	1	1,0+0,5
6	1.0	10.0	1	1,0+0
7	1.4	5.0	1	1,0+1,0
8	1.4	5.0	1	2,0+0
9	1,5	10,0	2	1,0+0,5
10	1,5	5,0	2	1,5+0,5
11	1.6	5.0	1	1,0+1,0
12	1,7	5,0	2	1,5+1,0
13	1,7	3,2	1	2,5+0,5
14	1,7	1,6	1	2,5+0,5
15	1,75	10,0	2	1,5+1,0
16	1,85	5,0	2	1,5+0,5

* = fluxo sem eletrólise.

* * = iguais.

TABELA 20: Condições utilizadas nos experimentos de dissoluções das ligas 7075 e T(Tyler14), em cavacos, com a célula "sanduíche".

Experimento - Liga	corrente (i) (A)	vazão (mL min. ⁻¹)	[HNO ₃] mol L ⁻¹	Tempo eletrólise + tempo fluxo* (Minuto)
1 - 7075	1,7	3,2	1,0	2,5+0,5
2 - 7075	1,7	3,2	1,5	2,5+0,5
3 - 7075	1,7	5,0	2,0	1,5+0,5
4 - 7075	1,7	3,2	2,0	2,5+0,5
5 - T	1,7	3,2	1,5	2,5+0,5
6 - T	1,7	5,0	2,0	1,5+0,5

* = fluxo sem eletrólise.

II.9.2.2-) Dissoluções de ligas em pedaço:

Na Tabela 21 estão as condições utilizadas nas eletrodissoluções de alguns pedaços de ligas dos tipos 2024 e 6061, que foram previamente analisadas após dissoluções ácidas totais (item II.2). Nestes experimentos, a corrente aplicada, a velocidade do fluxo do ácido nítrico e a concentração deste, foram sempre constantes: 1,7A, 30 mL min.⁻¹ e 1 mol L⁻¹, respectivamente. Variou-se o tempo da eletrólise e o tempo do fluxo sem corrente, além da lavagem, ou não, da lã sintética.

Os pedaços, quadrados, da liga 6061 possuíam todos os mesmos tamanhos (dimensões de 2,0x2,0x0,5cm, altura x largura x espessura) e eram bem lisos. Já os da liga 2024 eram de tamanhos variados e não tão polidos, sendo eles (altura x largura x espessura):

Pedaço	Dimensões (cm)
1	1.0 x 2.0 x 0.4
2	1.5 x 3.0 x 0.5
3	0.8 x 1.3 x 0.7
4	0.8 x 1.0 x 0.8

TABELA 21: Condições utilizadas nos experimentos de dissoluções das ligas 2024 e 6061, em pedaços, com a célula "sanduíche".

Experimento - Liga	Lavagem da lã e peça	Tempo eletrólise + tempo fluxo* (Segundos)
1 - 2024	①	20+30
2 - 2024	①	20+30
3 - 2024	②	150+0
4 - 2024	②	40+0
5 - 6061	③	15+15
6 - 6061	①	15+15
7 - 6061	①	30+0
8 - 6061	①	25+65

* = fluxo sem eletrólise.

① = foram lavadas a lã e a peça.

② = não foram lavadas a lã nem a peça.

③ = foi lavada só a lã.

II.9.2.3-) Dissoluções de pastilhas de ligas em cavaco:

As Tabelas 22, 23 e 24 apresentam as condições experimentais utilizadas nas dissoluções das pastilhas de ligas de Al, formadas por cavacos prensados. Uma massa de 500 mg das ligas foi compactada na forma de pastilhas, com diâmetro de 1 cm, por pressão de 5 toneladas cm^{-2} , em prensa hidráulica. As pastilhas foram lixadas com lixa d'água antes da eletrodissolução.

A Tabela 22 apresenta as condições experimentais em que se utilizou a liga de Al 2024/50. Variou-se a corrente, o tempo de eletrólise, a concentração do ácido nítrico e a velocidade do fluxo. Após cerca de 15 minutos, as soluções obtidas foram todas filtradas conforme descrito no item II.9.2.

Na Tabela 23 estão as condições experimentais em que se usou as mesmas pastilhas da liga 2024/50, só que foram novamente lixadas. Utilizou-se ácido nítrico 1 mol L^{-1} , sempre com fluxo de 30 mL min^{-1} . Aplicaram-se correntes mais altas e variou-se o tempo da eletrólise. As soluções obtidas foram, também, todas filtradas. Nas determinações pelo ICP-OES das duas últimas séries de experimentos, foi utilizada outra linha para o Mg ($\lambda = 285,213\text{nm}$), de intensidade maior.

Nos experimentos descritos na Tabela 24 utilizaram-se pastilhas lixadas de cavacos de várias ligas prensados, com as condições experimentais das eletrólises constantes: ácido nítrico 1 mol L^{-1} , fluxo de 30 mL min.^{-1} , corrente de $1,5\text{A}$, tempo de 15 segundos e só fluxo por mais 5 segundos. As soluções obtidas, quando necessário, foram filtradas.

TABELA 22: Condições utilizadas nos experimentos de dissoluções das ligas 2024/50, em pastilhas de cavacos prensados, com a célula "sanduíche".

Experimento	corrente (i) (A)	vazão (mL min.^{-1})	[HNO_3] (mol L^{-1})	Tempo eletrólise (Segundos)
1	0,6	30,0	1,0	15
2	0,6	30,0	1,0	20
3	0,6	30,0	1,0	15
4	0,6	15,0	1,0	30
5	0,6	21,0	1,0	15
6	0,45	30,0	1,0	20
7	0,8	30,0	1,0	20
8	0,8	30,0	2,0	20
9	0,6	30,0	2,0	20
10	0,45	30,0	2,0	20

TABELA 23: Condições utilizadas em outros experimentos de dissoluções das ligas 2024/50, em pastilhas de cavacos prensados, com a célula "sanduíche". Concentração do ácido nítrico: 1 mol L^{-1} . Velocidade do fluxo: $30,0 \text{ mL min.}^{-1}$.

Experimento	corrente (i) (A)	Tempo eletrólise (Segundos)
1	1,0	15
2	1,0	20
3	1,2	15
4	1,2	20
5	1,5	15
6	1,5	20
7	1,5	15+5
8	1,7	15
9	1,7	20

TABELA 24: Condições utilizadas nos experimentos de dissoluções das ligas 6061, T2 e T3 (Tyler 14) e as B.C.S.: 182-2, 262/1, 263-2, 268/1 e 380 em pastilhas de cavacos prensados, com a célula "sanduíche". Concentração do ácido nítrico: 1 mol L⁻¹. Velocidade do fluxo: 30,0 mL min.⁻¹. Corrente: 1,5A.

Experimento	Tempo eletrólise + tempo fluxo* (Segundos)
1 - 6061	15 + 5
2 - 6061	15 + 5
3 - 6061	15 + 5
4 - T2 (Tyler 14)	15 + 5
5 - T2 (Tyler 14)	20
6 - T3 (Tyler 14)	15 + 5
7 - T3 (Tyler 14)	15 + 5
8 - 182/2	15 + 5
9 - 262/1	15 + 5
10 - 263-2	15 + 5
11 - 268/1	15 + 5
12 - 380	15 + 5

* = fluxo sem eletrólise.

III-) Resultados e discussões:

III.1-) ANÁLISE COM DISSOLUÇÃO ÁCIDA TOTAL DAS LIGAS:

A Tabela 25 apresenta os resultados obtidos dos constituintes determinados com o ICP-OES nas dissoluções ácidas das ligas certificadas (materiais de referência certificados). Nas Figuras de 14 a 18 estão os gráficos de barras representando os teores encontrados dos elementos, relativos aos dados da Tabela 25.

Na Tabela 26 estão os resultados obtidos dos constituintes das amostras das ligas 2024, 7075 e 6061, e, na Tabela 27, os dos três tarugos da liga T.

Os limites de detecção (LOD), expressos como porcentagens nas amostras (quando se dissolve 1 g em 100 mL), estão relacionados nas Tabelas 25, 26 e 27.

Os desvios padrões relativos entre as leituras em duplicatas, fornecidos pelo ICP-OES, são da ordem de 0,5 a 1% para os elementos com concentrações mais altas e de 1 a 8% para aqueles com concentrações mais baixas, próximos aos limites de detecção.

Com as apresentações de todas as médias entre duplicatas ou três replicatas, estão, também, os desvios padrões (\pm) calculados. Quando se calcularam as médias entre métodos diferentes de dissoluções ou de granulometrias, calcularam-se, também, os desvios padrões relativos.

Na Tabela 28 estão as médias calculadas para os cavacos com as duas granulometrias (Tyler 12 e 14) de cada um dos três tarugos da liga T.

Na Tabela 29 estão as médias calculadas para os cavacos com as três granulometrias (Tyler 12, 14 e fundo da panela) de cada um dos três tarugos da liga T, assim como, também, a média dos três tarugos juntos (média entre todas as granulometrias e dissoluções, S ou R, dos três tarugos).

Três dendogramas dos resultados das análises S e R das ligas 2024, 7075 e T são apresentados nas Figuras 19, 20 e 23, ficando mais fácil a visualização das semelhanças, e diferenças, entre os resultados obtidos para cavacos de diferentes granulometrias e para os dois tipos de dissoluções.

Nas Figuras 21 e 22 estão os gráficos de barras representando os teores dos elementos nas ligas 2024 e 7075, respectivamente, relativos aos dados da Tabela 26.

Nas Figuras 24, 25 e 26 estão os gráficos de barras representando os teores dos elementos nas ligas T1, T2 e T3, relativos aos dados da Tabela 27.

Na Tabela 25 nota-se que os resultados para os elementos Pb e Sn apresentam grandes desvios padrões e seus valores não se aproximam muito dos valores de referência certificados, deixando dúvidas quanto a considerar os seus resultados. Para os elementos restantes, obtivemos bons resultados nas determinações dos materiais de referência certificados com dissolução ácida total, exceto para os elementos Mn e Zn na liga B.C.S. 380, e para o Ti na B.C.S. 216/2 e na 263-2, todos presentes em teores mais baixos.

Analisando-se as Tabelas 25, 26 e 27 verificamos que as determinações com dissoluções ácidas totais e com o ataque dos resíduos (R) ou sem o ataque (S), não proporcionaram resultados muito diferentes. Concluí-se, assim, que o resíduo é praticamente só Si, e que, para essas ligas estudadas, não há a necessidade da sua eliminação e a adição do que resta à solução a ser analisada com o ICP-OES para se obter resultados compatíveis com os nominais. Dessa forma, com o procedimento do organograma da Figura 3, diminuí-se o tempo de dissolução total ácida, de uma liga de Al, de 8 horas (organograma da Figura 4) para uma duração de 4 horas. No caso de não haver resíduo (2024) o tempo para a dissolução total ácida é de 1 hora.

As amostras das ligas 2024 e 7075, com granulometrias diferentes, apresentaram resultados diferentes, conforme relacionado na Tabela 26, mostrando falta de homogeneidade entre os cavacos. Os cálculos estatísticos das classificações hierárquicas, representados nos dendogramas das Figura 19 e 20, aproximam as amostras 2024 com as 2024/20, distanciando as 2024/50, e as 7075 com as 7075/50, distanciando as 7075/20. As diferenças podem ser melhores percebidas nas Figuras 21 e 22.

Os desvios padrões relativos calculados e relacionados nas Tabelas 28 e 29 são, para os elementos principais deste tipo de liga (Fe, Cu, Mg e Ni), todos inferiores a 7,0%. Desta forma, constata-se que os três tarugos da liga de Al T da Metal Leve podem ser considerados homogêneos entre as suas diferentes granulometrias e, também, entre eles. Já os cálculos estatísticos das classificações hierárquicas, representados no dendograma da Figura 23, aproximam as análises das amostras T, T2 e T3, mas distanciam estas das do T1, demonstrando maior discrepância deste tarugo com os outros.

TABELA 25: Resultados das dissoluções ácidas totais para as ligas certificadas (materiais de referência), com os desvios padrões entre paralelas.

Amostra	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Pb (%)	Sn (%)	Ti (%)	Zr (%)
LOD ①	0,003	0,0005	0,0006	0,004	0,0008	0,0007	0,004	0,003	0,0001	0,0008	0,0001
B.C.S. 182-2	0,464	0,041	0,21	0,080	0,0014	0,059	0,100	0,042	0,020	0,115	<0,0001
R	± 0,005	± 0,001	± 0,01	± 0,001	± 0,0001	± 0,002	± 0,002	± 0,001	± 0,001	± 0,001	
Certifi- cado 182-2	0,47 ± 0,02	0,045 ± 0,004	0,21 ± 0,01	0,07 ₅ ± 0,006		0,05 ₅ ± 0,005	0,10 ₀ ± 0,006	0,050 ± 0,003	0,02 ₅ ± 0,004	0,11- ± 0,007	
B.C.S. 216/2	0,263	4,41 [*]	0,712	0,730		0,161	0,200	0,032	0,047	0,030	<0,0001
R	± 0,008	± 0,05	± 0,005	± 0,070	<0,0008	± 0,010	± 0,020	± 0,004	± 0,003	± 0,002	
Certifi- cado 216/2	0,28 ± 0,01	4,56 [*] ± 0,01	0,71 ± 0,01	0,75 ± 0,01		0,17 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,040 ± 0,004	0,048 ± 0,002	0,037 ± 0,002	
B.C.S. 263-2	0,256	0,0167	0,384	4,49 [*]	0,0803	0,0034	0,056			0,017	<0,0001
S	± 0,002	± 0,001	± 0,001	± 0,06	± 0,0001	± 0,0001	± 0,001	<0,003	<0,0001	± 0,001	
Certifi- cado 263-2	0,26 ± 0,01	0,019 ± 0,001	0,36 ± 0,01	4,67 ± 0,04	0,074 ± 0,004		0,056 ± 0,002	<0,003	<0,0001	0,0022 ± 0,002	
B.C.S. 268/1	0,43	1,35	0,23	0,464		0,14	0,024	0,024	0,022		<0,0001
S	± 0,03	± 0,01	± 0,01	± 0,005	<0,0008	± 0,01	± 0,001	± 0,001	± 0,003	<0,0008	
B.C.S. 268/1	0,44	1,37	0,24	0,470		0,15	0,024	0,022	0,028		<0,0001
R	± 0,03	± 0,01	± 0,01	± 0,006	<0,0008	± 0,01	± 0,001	± 0,001	± 0,002	<0,0008	
Certifi- cado 268/1	0,47 ± 0,01	1,35 ± 0,02	0,24 ± 0,01	0,49 ± 0,02		0,16 ± 0,01	0,028 ± 0,001	0,028 ± 0,002	0,031 ± 0,005		
B.C.S. 380	1,09	0,86	0,014	0,171		0,85	0,010			0,224	<0,0001
S	± 0,03	± 0,01	± 0,002	± 0,004	<0,0008	± 0,02	± 0,001	<0,003	<0,0001	± 0,006	
B.C.S. 380	1,10	0,87	0,015	0,184		0,86	0,009			0,212	<0,0001
R	± 0,04	± 0,01	± 0,002	± 0,006	<0,0008	± 0,02	± 0,001	<0,003	<0,0001	± 0,006	
Certifi- cado 380	1,15 ± 0,03	0,90 ± 0,02	0,018 ± 0,002	0,18 ± 0,01		0,91 ± 0,02	0,011 ± 0,001	<0,003	<0,0001	0,22 ± 0,01	

^{*} = diluídas 10 x

① = LOD (10 x radiação do fundo) relativo à % na amostra.

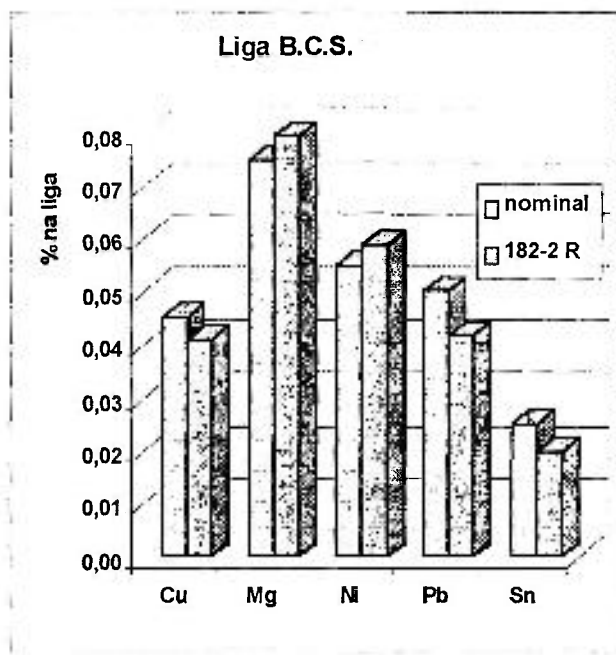
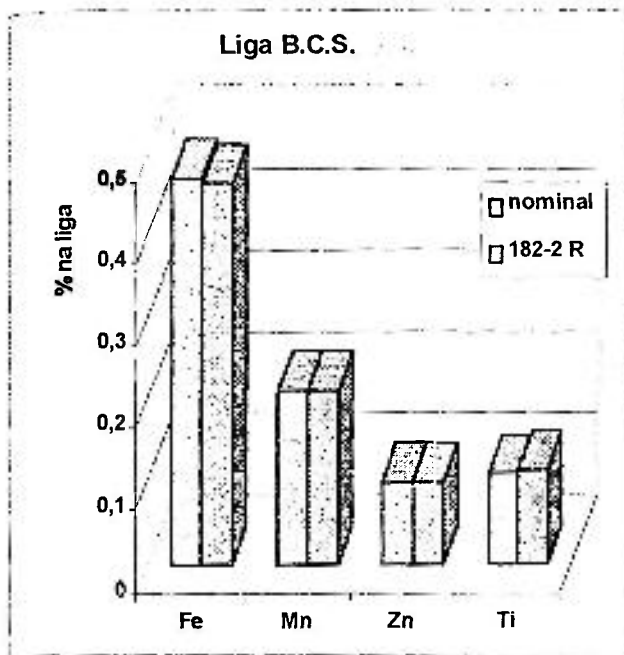


Figura 14: Gráficos dos resultados obtidos com a dissolução ácida total do material de referência B.C.S. 182-2 ($S_i = 11,02\%$), relativos à Tabela 25.

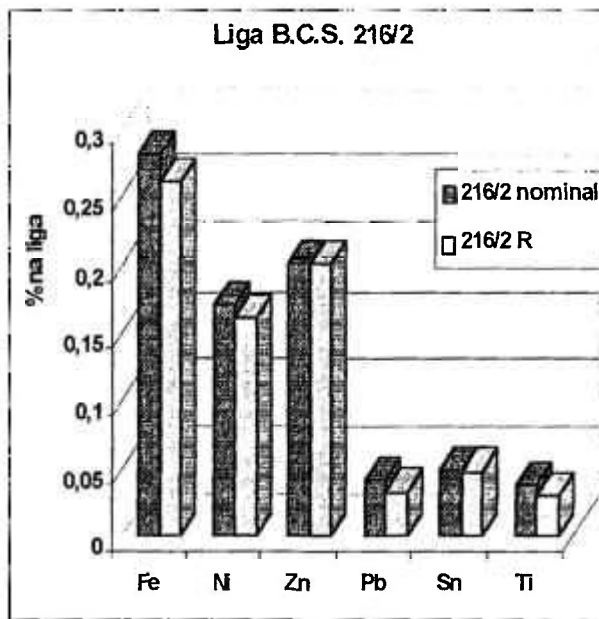
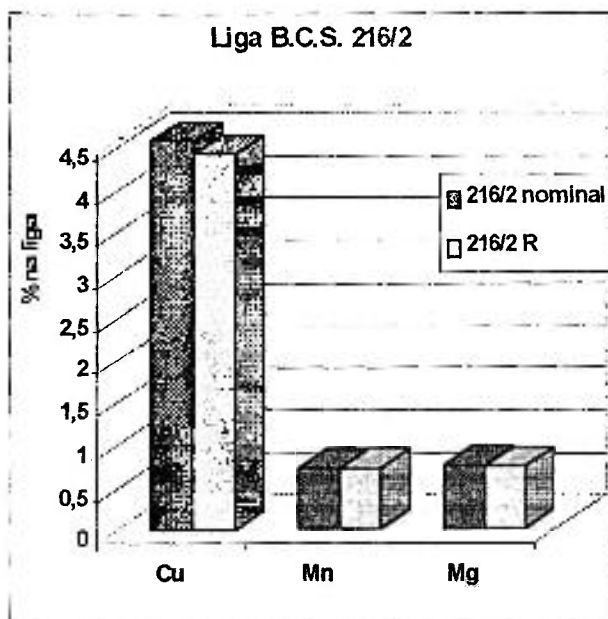


Figura 15: Gráficos dos resultados obtidos com a dissolução ácida total do material de referência B.C.S. 216/2 ($S_i = 0,7\%$ e $S_b = 0,03\%$), relativos à Tabela 25.

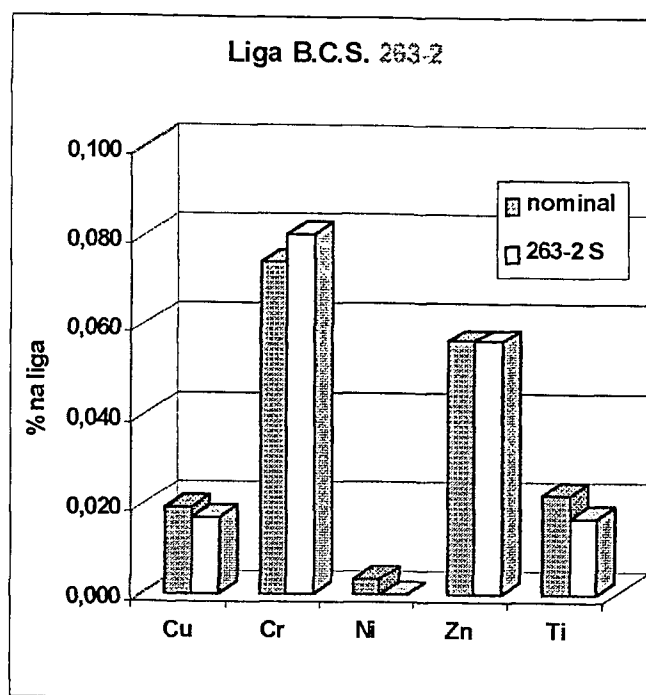
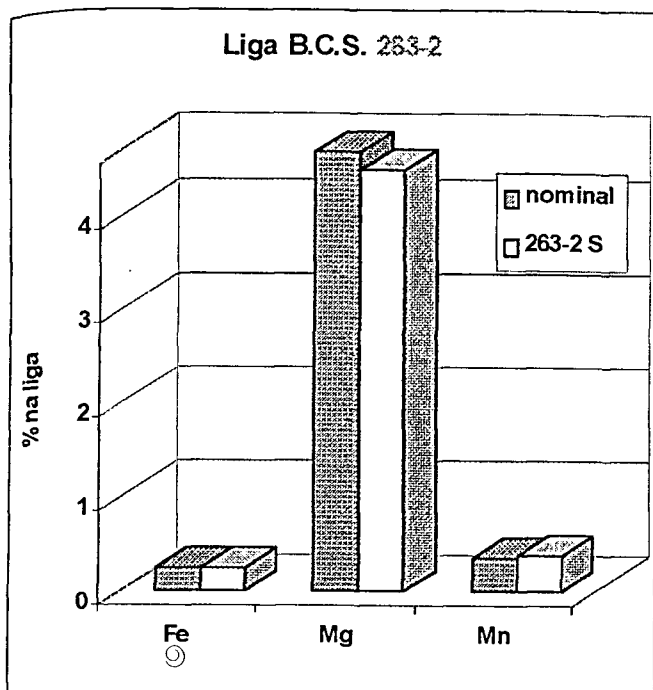


Figura 16: Gráficos do resultado obtidos para o Mg com a dissolução ácida total do material de referência B.C.S. 263-2 ($S_i = 0,14\%$ e traços de Be), relativos à Tabela 25.

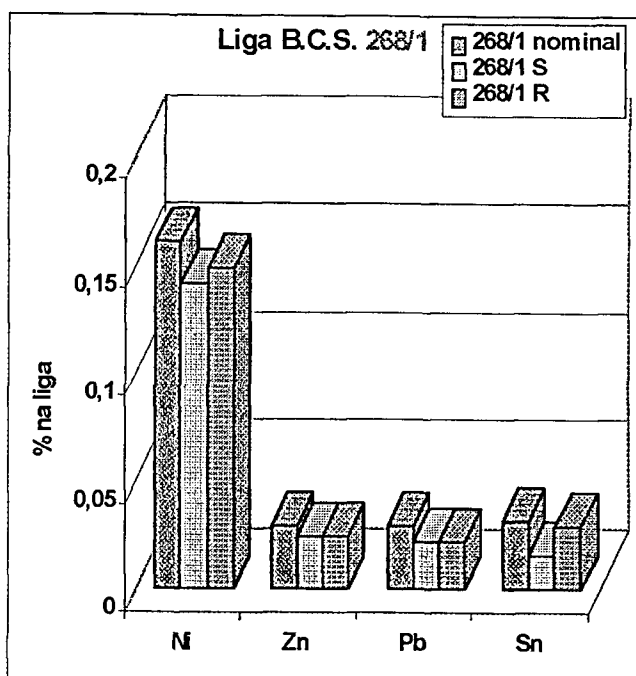
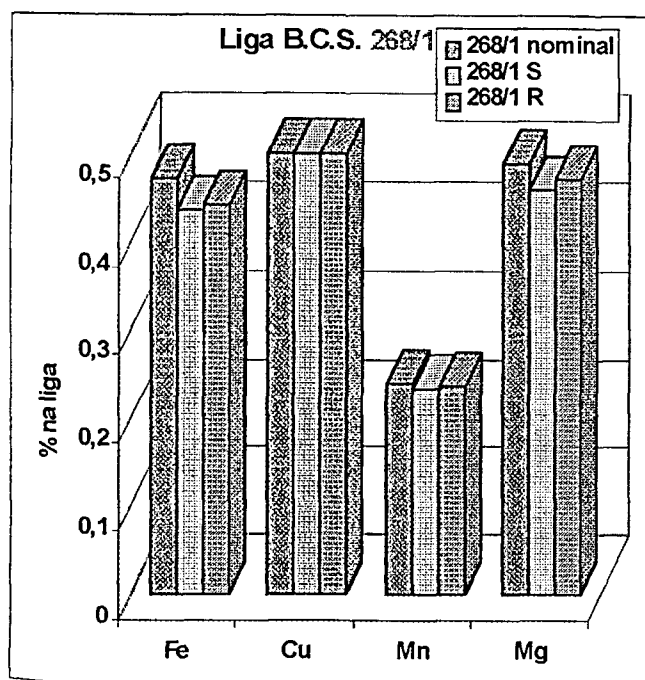


Figura 17: Gráficos dos resultados obtidos com a dissolução ácida total do material de referência B.C.S. 268/1 ($S_i = 5,49\%$ e traços de Ti), relativos à Tabela 25.

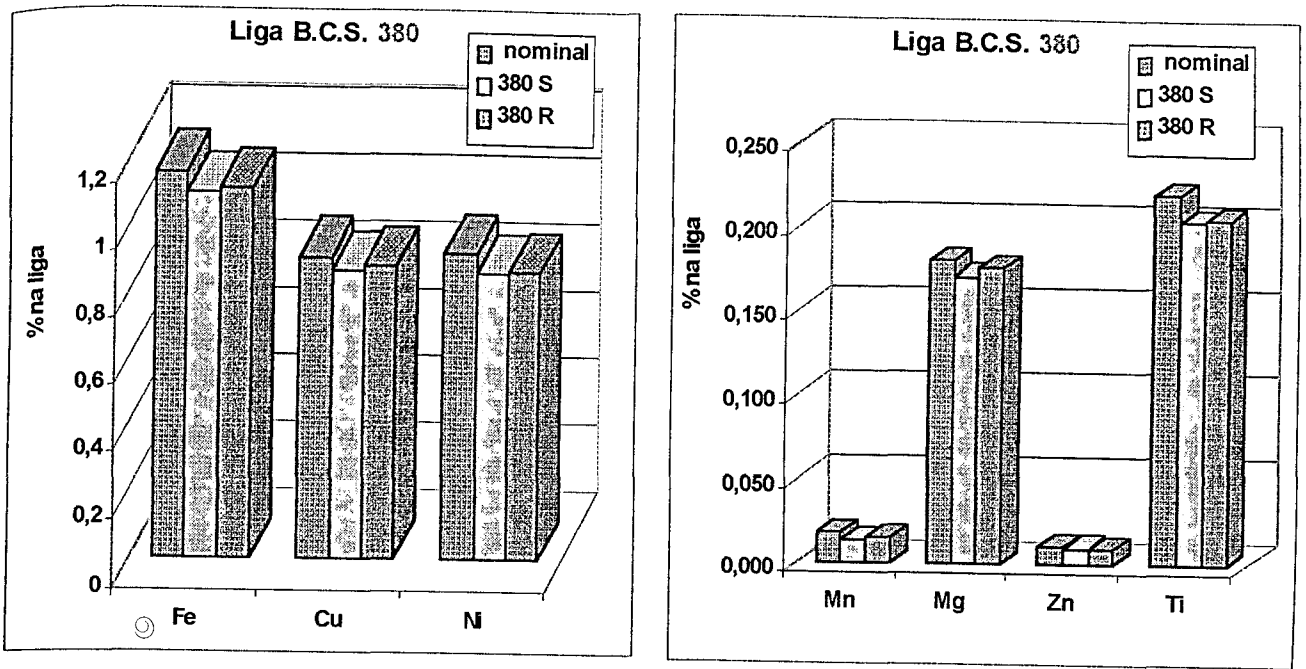


Figura 18: Gráficos dos resultados obtidos com a dissolução ácida total do material de referência B.C.S. 380 ($\text{Si} = 2,00\%$), relativos à Tabela 25.

TABELA 26: Resultados das dissoluções ácidas totais das ligas 2024, 7075, 6061, 6061/peça e 2024/peça, desvios padrões (\pm) entre paralelas ou três replicatas e desvios padrões relativos (d.p.r.), mais a média entre S e R e desvios padrões.

Amostra	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Pb (%)	Sn (%)	Ti (%)	Zr (%)
LOD ①	0,003	0,0005	0,0006	0,004	0,0008	0,0007	0,004	0,003	0,0001	0,0008	0,0001
2024 S	0,157	3,21*	0,354	1,54	0,038	0,0449	0,548	0,0160	0,0036	<0,0008	0,0022
±	±	±	±	±	±	±	±	±	±		±
②	0,005	0,03	0,016	0,04	0,002	0,0003	0,004	0,0003	0,0010		0,0005
d.p.r.(%)	3,28	1,00	4,50	2,60	6,50	0,67	0,76	1,57	28,0		21,6
2024 R	0,161	3,12*	0,325	1,54	0,035	0,0406	0,591	0,0127	0,0005	<0,0008	0,0009
±	±	±	±	±	±	±	±	±	±		±
②	0,004	0,05	0,020	0,03	0,003	0,0010	0,008	0,0002	0,0004		0,0003
d.p.r.(%)	2,48	1,60	6,15	1,95	8,57	2,46	1,35	1,57	80,0		30,0
Média (R+S)/2	0,159	3,17	0,340	1,54	0,036	0,043	0,570	0,0144	0,0021		0,0014
d. p.	0,003	0,06	0,021	0,01	0,002	0,003	0,030	0,0023	0,0022		0,0007
d.p.r.(%)	1,78	2,01	6,04	0,48	5,06	7,27	5,34	16,3	106,9		50,0
2024/ 20 S	0,131	3,81*	0,400	1,67	0,035	0,0493	0,520	0,0151	0,0009	<0,0008	0,0017
±	±	±	±	±	±	±	±	±	±		±
③	0,009	0,20	0,018	0,04	0,008	0,0013	0,039	0,0010	0,0003		0,0005
d.p.r.(%)	6,48	5,20	4,60	2,35	22,0	2,58	7,49	6,56	27,7		30,5
2024/ 20 R	0,138	3,71*	0,375	1,60	0,026	0,0476	0,430	0,0125	0,0006	<0,0008	0,0009
±	±	±	±	±	±	±	±	±	±		±
③	0,007	0,09	0,021	0,05	0,006	0,0010	0,050	0,0009	0,0004		0,0005
d.p.r.(%)	5,07	2,43	5,60	3,13	23,1	2,10	11,6	7,20	66,6		55,5
Média (R+S)/2	0,135	3,76	0,388	1,63	0,030	0,048	0,475	0,014	0,0008		0,0013
d. p.	0,005	0,071	0,018	0,052	0,006	0,001	0,064	0,002	0,000		0,0006
d.p.r.(%)	3,68	1,88	4,56	3,19	20,8	2,48	13,4	13,3	28,3		43,1
2024/50 S	0,160	2,55*	0,219	1,84	0,110	0,0319	1,78	0,0179	0,0026	<0,0008	0,0017
±	±	±	±	±	±	±	±	±	±		±
③	0,002	0,04	0,005	0,01	0,004	0,0004	0,06	0,0010	0,0003		0,0001
d.p.r.(%)	1,33	1,66	2,27	0,54	3,23	1,33	3,18	7,11	12,2		5,88
2024/50 R	0,188	2,58*	0,210	1,68	0,106	0,0284	1,91	0,0190	0,0012	<0,0008	0,0027
±	±	±	±	±	±	±	±	±	±		±
③	0,003	0,05	0,008	0,02	0,007	0,0009	0,05	0,0011	0,0005		0,0004
d.p.r.(%)	1,60	1,94	3,81	1,19	6,60	3,17	2,62	5,79	41,7		14,8
Média (R+S)/2	0,174	2,57	0,215	1,76	0,108	0,030	1,85	0,018	0,0019		0,0022
d. p.	0,020	0,021	0,006	0,113	0,003	0,002	0,092	0,001	0,0010		0,0007
d.p.r.(%)	11,4	0,83	2,97	6,40	2,62	8,21	4,98	4,2	52,1		32,6

Continua →

TABELA 26: continuação

Amostra	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Pb (%)	Sn (%)	Ti (%)	Zr (%)
7075 S ③	0,165 ± 0,002	2,17* ± 0,02	0,062 ± 0,007	2,41* ± 0,04	0,303 ± 0,009	0,0164 ± 0,0010	4,65* ± 0,16	0,0235 ± 0,0006	0,0009 ± 0,0001	<0,0008	0,0010 ± 0,0001
d.p.r.(%)	5,14	0,92	11,3	1,66	3,27	6,49	3,50	2,71	8,32		10,0
7075 R ③	0,173 ± 0,003	2,39* ± 0,04	0,058 ± 0,005	2,42* ± 0,02	0,288 ± 0,008	0,0139 ± 0,0015	4,93* ± 0,20	0,0201 ± 0,0009	0,0009 ± 0,0005	<0,0008	0,0010 ± 0,0003
d.p.r.(%)	1,73	1,67	8,62	0,83	2,78	10,8	4,06	4,48	55,5		30,0
Média (R+S)/2 d. p. d.p.r.(%)	0,169 0,006 3,35	2,28 0,156 6,82	0,060 0,002 4,14	2,41 0,009 0,36	0,296 0,011 3,59	0,015 0,002 11,7	4,79 0,198 4,13	0,022 0,002 11,0	0,0009 0,0000 0,00		0,0010 0,0001 5,82
7075/20 S ②	0,148 ± 0,004	2,66* ± 0,05	0,160 ± 0,008	2,27* ± 0,05	0,223 ± 0,008	0,0256 ± 0,0014	3,49* ± 0,02	0,0208 ± 0,0011	0,0012 ± 0,0008	<0,0008	0,0010 ± 0,0003
d.p.r.(%)	2,72	1,95	5,00	2,20	3,37	5,34	0,60	5,35	67,9		19,2
7075/20 R ②	0,159 ± 0,006	2,84* ± 0,06	0,134 ± 0,010	2,25* ± 0,03	0,230 ± 0,007	0,021 ± 0,002	4,03* ± 0,06	0,0212 ± 0,0018	0,0008 ± 0,0003	<0,0008	0,0013 ± 0,0004
d.p.r.(%)	3,77	2,11	7,46	1,33	3,04	9,52	1,49	8,49	37,5		30,8
Média (R+S)/2 d. p. d.p.r.(%)	0,154 0,008 5,07	2,75 0,127 4,63	0,147 0,018 12,5	2,26 0,017 0,77	0,227 0,005 2,19	0,023 0,003 14,0	3,76 0,382 10,2	0,021 0,000 1,35	0,0010 0,0003 28,2		0,0011 0,0002 17,4
7075/50 S ③	0,176 ± 0,005	2,02* ± 0,04	0,017 ± 0,007	2,54* ± 0,06	0,350 ± 0,007	0,0120 ± 0,0010	5,16* ± 0,09	0,0254 ± 0,0016	0,0005 ± 0,0003	<0,0008	0,0010 ± 0,0001
d.p.r.(%)	2,84	1,98	40,2	2,36	2,00	8,33	1,74	6,30	60,0		10,1
7075/50 R ③	0,179 ± 0,005	2,25* ± 0,05	0,016 ± 0,006	2,53* ± 0,04	0,323 ± 0,008	0,00932 ± 0,0012	5,79 ± 0,03	0,0245 ± 0,0020	0,0004 ± 0,0004	<0,0008	0,0095 ± 0,0002
d.p.r.(%)	2,79	2,22	37,5	1,58	2,48	1,29	0,52	8,16	100		2,11
Média (R+S)/2 d. p. d.p.r.(%)	0,178 0,002 1,20	2,14 0,163 7,62	0,017 0,001 5,93	2,54 0,009 0,34	0,337 0,019 5,67	0,011 0,002 17,8	5,48 0,445 8,14	0,025 0,001 2,55	0,0005 0,0001 15,7		0,0052 0,0059 113,4

Continua →

TABELA 26: continuação

6061<20	0,162	0,232	0,042	0,86	0,099	0,0016	0,019	<0,003	<0,0001	0,0089	0,0016
S	±	±	±	±	±	±	±			±	±
③	0,004	0,025	0,008	0,06	0,001	0,0008	0,003			0,0010	0,0002
d.p.r.(%)	2,67	10,8	19,0	6,98	1,01	50,0	15,8			11,2	12,5
6061>20	0,153	0,231	0,039	0,83	0,098	0,0020	0,019	<0,003	<0,0001	0,0088	0,0019
S	±	±	±	±	±	±	±			±	±
③	0,003	0,018	0,007	0,08	0,001	0,0008	0,002			0,0003	0,0002
d.p.r.(%)	1,96	7,79	1,79	9,63	1,02	40,0	10,5			3,41	10,5
Média	0,168	0,232	0,041	0,85	0,099	0,0018	0,019	<0,003	<0,0001	0,0089	0,0018
(<+>)/2	±	±	±	±	±	±	±			±	±
d.p.	0,006	0,001	0,002	0,02	0,001	0,0003	0			0,0001	0,0002
d.p.r.(%)	4,04	0,31	5,24	2,51	0,72	15,7	0			0,18	12,1
6061	0,182	0,214	0,053	0,843	0,0978	0,0014	0,0216	<0,003	<0,0001	0,0102	0,0030
peças	±	±	±	±	±	±	±			±	±
S ③	0,002	0,0037	0,0012	0,025	0,0006	0,0001	0,0013			0,0003	0,0008
d.p.r.(%)	6	1,73	2,26	2	0,595	2,13	5,91			2,88	25,6
	1,43			3,00							
2024	0,260	4,35 [*]	0,61	1,57	0,0170		0,066	0,034		0,012	0,0019
peças	±	±	±	±	±	<0,0007	±	±	<0,0001	±	±
S ③	0,020	0,42	0,04	0,07	0,0001		0,007	0,005		0,001	0,0001
d.p.r.(%)	7,69	9,66	6,71	4,46	0,59		10,6	14,0		8,10	5,26

* = diluídas 10 x

① = LOD (10 x radiação do fundo) relativo à % na amostra.

② = três replicatas em dias diferentes.

③ = paralelas em dias diferentes.

Análise por grupos hierárquicos

Dendrograma usando "Ward Method"

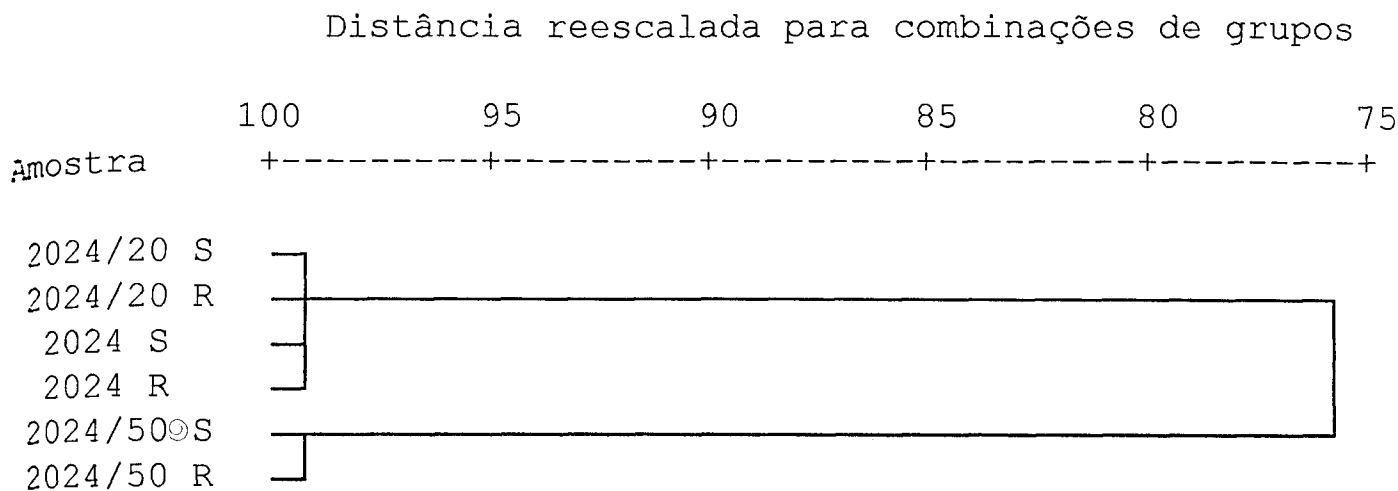


Figura 19: Dendrograma dos resultados obtidos com as dissoluções ácidas totais (S e R) para as amostras 2024 com diferentes granulometrias, referentes à Tabela 26.

Análise por grupos hierárquicos

Dendrograma usando "Ward Method"

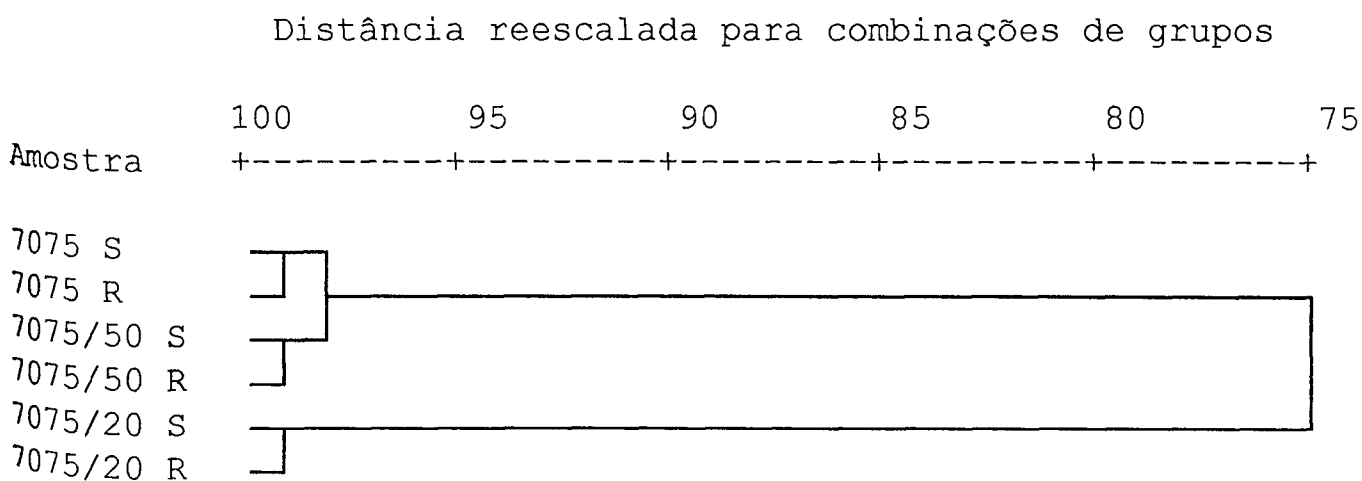


Figura 20 : Dendrograma dos resultados obtidos com as dissoluções ácidas totais (S e R) para as amostras 7075 com diferentes granulometrias, referente à Tabela 26.

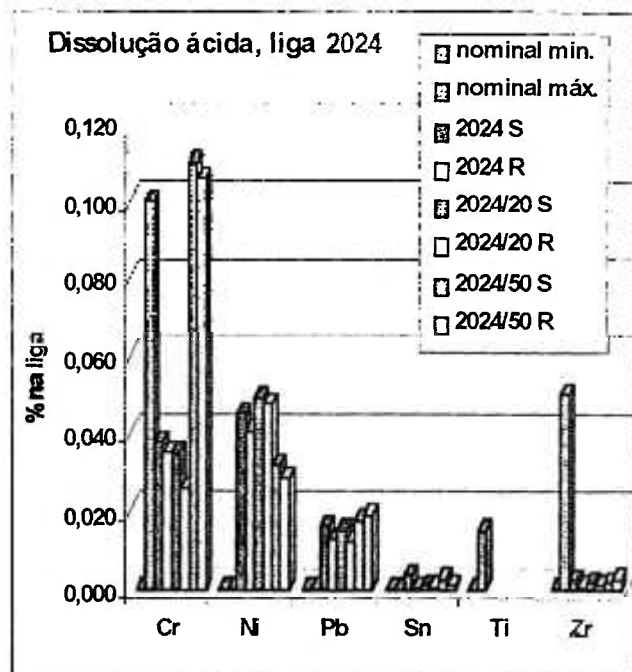
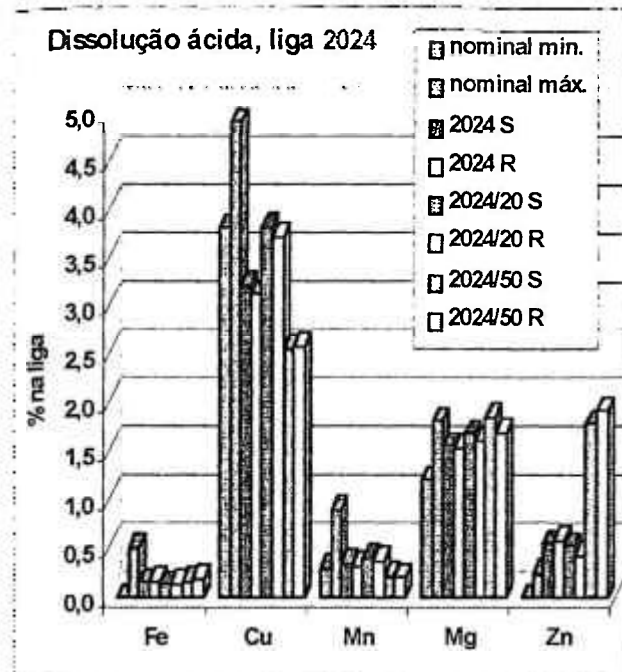


Figura 21: Gráficos dos resultados obtidos com as dissoluções ácidas totais (S e R) para as amostras 2024, com diferentes granulometrias, referentes à Tabela 26.

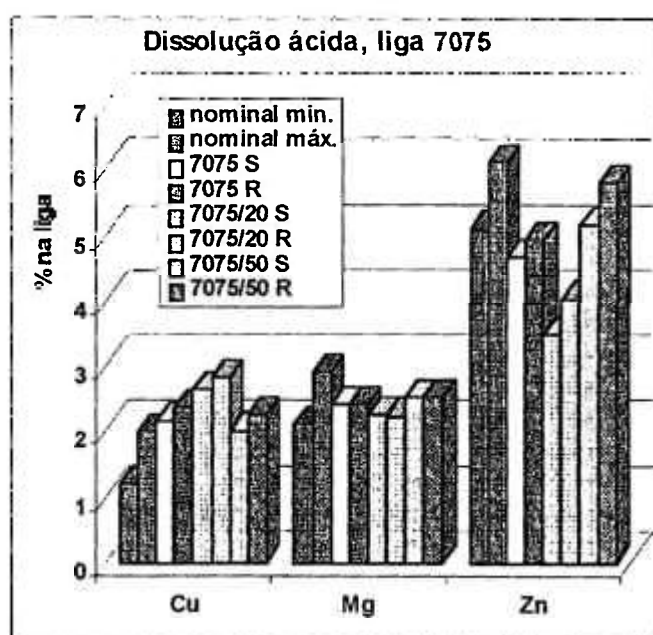
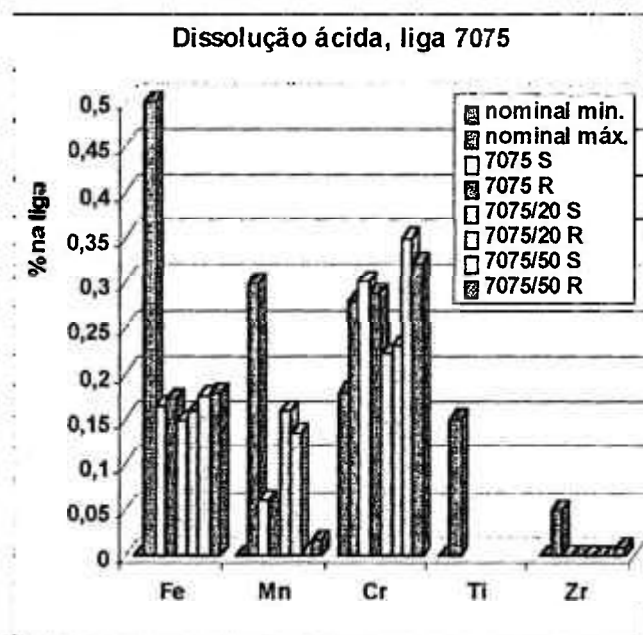


Figura 22: Gráficos dos resultados obtidos com as dissoluções ácidas totais (S e R) para as amostras 7075, com diferentes granulometrias, referentes à Tabela 26.

TABELA 27: Resultados com as dissoluções ácidas totais dos cavacos dos três tarugos da liga T, médias, desvios padrões (\pm) entre paralelas^①, desvios padrões relativos (d.p.r.) e média entre os tipos de dissolução Se R.

Amostra	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Pb (%)	Sn (%)	Ti (%)	Zr (%)
LOD ^②	0,003	0,0005	0,0006	0,004	0,0008	0,0007	0,004	0,003	0,0001	0,0008	0,0001
T S	0,524	1,11	0,0085	1,19	0,00512	0,889	0,0139	0,0144	0,0084		0,00083
Metal	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	<0,0008	\pm
Leve	0,023	0,03	0,0018	0,018	0,00016	0,011	0,0004	0,0021	0,0010		0,00025
d.p.r.(%)	4,31	2,54	20,9	1,79	31,2	1,27	3,05	14,7	11,5		30,7
T R	0,530	1,06	0,0098	1,17	0,0061	0,915	0,0141	0,0146	0,0094		
Metal	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	<0,0008	<0,0001
Leve	0,010	0,04	0,0020	0,02	0,0007	0,004	0,0004	0,0018	0,0020		
d.p.r.(%)	1,89	3,77	20,4	1,71	11,5	0,44	2,84	12,3	21,3		
Média (R+S)/2	0,527	1,09	0,0091	1,18	0,0056	0,902	0,0140	0,0145	0,0089		<0,0001
d. p.	0,004	0,04	0,0009	0,014	0,0007	0,018	0,0001	0,0001	0,0007		
d.p.r.(%)	0,81	3,26	10,2	0,85	12,2	2,04	1,01	0,98	8,11		
T1/ Tyler12	0,540	1,09	0,0091	1,41	0,0068	0,897	0,0107	0,0158	0,0018		
S	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	<0,0008	<0,0001
d.p.r.(%)	0,011	0,02	0,0016	0,03	0,0016	0,041	0,0003	0,0004	0,0011		
T1/ Tyler12	0,525	1,07	0,0089	1,38	0,0068	0,908	0,0108	0,0170	0,0027		0,0018
R	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	<0,0008	\pm
d.p.r.(%)	0,020	0,02	0,0012	0,03	0,0010	0,015	0,0002	0,0038	0,0011		0,0008
Média (R+S)/2	0,533	1,08	0,0090	1,40	0,0068	0,903	0,0108	0,0164	0,0022		
d. p.	0,011	0,014	0,0013	0,03	0,0012	0,027	0,0003	0,0020	0,0012		
d.p.r.(%)	1,99	1,31	14,5	1,91	18,3	3,00	2,67	12,2	54,5		
T1/ Tyler14	0,522	1,04	0,0086	1,40	0,0065	0,872	0,0097	0,0160	0,0018		0,0013
S	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	<0,0008	\pm
d.p.r.(%)	0,009	0,03	0,0018	0,02	0,0016	0,032	0,0003	0,0007	0,0008		0,0006
T1/ Tyler14	0,514	1,05	0,0086	1,35	0,0064	0,892	0,0103	0,0167	0,0022		0,0012
R	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	\pm	<0,0008	\pm
d.p.r.(%)	0,006	0,03	0,0019	0,02	0,0015	0,042	0,0004	0,0011	0,0012		0,0007
Média (R+S)/2	0,518	1,05	0,0086	1,36	0,00641	0,882	0,0100	0,0164	0,0020		0,0012
d. p.	0,008	0,03	0,0019	0,02	0,00015	0,036	0,0004	0,0009	0,0010		0,0006
d.p.r.(%)	1,54	2,83	22,1	1,47	2,34	4,08	4,24	5,49	50,0		50,0

① = paralelas em dias diferentes.

② = LOD (10 x radiação do fundo) relativo à % na amostra.

Continua →

TABELA 27: continuação

Amostra	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Pb (%)	Sn (%)	Ti (%)	Zr (%)
T2/ Tyler12 S	0,544 ± 0,009	1,15 ± 0,07	0,0100 ± 0,0016	1,30 ± 0,04	0,0070 ± 0,0015	0,894 ± 0,035	0,0118 ± 0,0005	0,0153 ± 0,0008	0,0027 ± 0,0007	<0,0008	<0,0001
d.p.r.(%)	1,65	6,09	16,0	3,08	21,1	3,88	4,23	5,22	25,9		
T2/ Tyler12 R	0,556 ± 0,007	1,16 ± 0,06	0,0103 ± 0,0010	1,29 ± 0,05	0,0089 ± 0,0009	0,903 ± 0,026	0,0140 ± 0,0005	0,0171 ± 0,0013	0,0028 ± 0,0008	<0,0008	<0,0001
d.p.r.(%)	1,26	5,17	9,71	3,88	10,1	2,88	3,57	7,60	28,6		
Média (R+S)/2	0,550	1,16	0,0102	1,28	0,0079	0,886	0,0129	0,0162	0,0028	<0,0008	<0,0001
d. p.	0,008	0,07	0,0012	0,04	0,0013	0,030	0,0006	0,0011	0,0008		
d.p.r.(%)	1,54	6,03	11,8	3,13	16,5	3,39	4,65	6,76	28,6		
T2/ Tyler14 S	0,560 ± 0,009	1,17 ± 0,07	0,0105 ± 0,0015	1,31 ± 0,03	0,0074 ± 0,0012	0,900 ± 0,033	0,0125 ± 0,0004	0,0174 ± 0,0018	0,0025 ± 0,0011	<0,0008	0,0010 ± 0,0005
d.p.r.(%)	1,61	5,98	14,3	2,29	16,2	3,67	3,20	10,3	44,0		50,0
T2/ Tyler14 R	0,553 ± 0,006	1,15 ± 0,05	0,0102 ± 0,0014	1,28 ± 0,03	0,0071 ± 0,0012	0,903 ± 0,051	0,0127 ± 0,0007	0,0158 ± 0,0021	0,0025 ± 0,0012	<0,0008	0,0015 ± 0,0006
d.p.r.(%)	1,08	4,34	13,7	2,34	16,9	5,65	5,51	13,3	48,0		40,0
Média (R+S)/2	0,557	1,19	0,0104	1,30	0,0072	0,902	0,0126	0,0166	0,0025		0,0012
d. p.	0,008	0,06	0,0015	0,03	0,0012	0,043	0,0006	0,0020	0,0010		0,0004
d.p.r.(%)	1,43	5,03	14,4	2,31	16,7	4,77	4,76	12,0	40,8		33,1
T3/ Tyler12 S	0,527 ± 0,012	1,04 ± 0,03	0,0095 ± 0,0020	1,16 ± 0,02	0,0062 ± 0,0018	0,858 ± 0,030	0,0145 ± 0,0006	0,0158 ± 0,0008	0,0079 ± 0,0026	<0,0008	0,0013 ± 0,0006
d.p.r.(%)	2,28	2,88	21,1	1,72	29,0	3,50	4,13	5,06	32,9		46,2
T3/ Tyler12 R	0,551 ± 0,010	1,08 ± 0,05	0,0101 ± 0,0018	1,19 ± 0,07	0,0070 ± 0,0013	0,928 ± 0,026	0,0164 ± 0,0005	0,0175 ± 0,0025	0,0100 ± 0,0010	<0,0008	0,0013 ± 0,0007
d.p.r.(%)	1,81	4,63	17,8	5,88	18,6	2,80	3,05	14,3	10,0		53,8
Média (R+S)/2	0,539	1,06	0,0098	1,18	0,0066	0,893	0,0155	0,0167	0,0090		0,0013
d. p.	0,010	0,03	0,0017	0,03	0,0015	0,025	0,0003	0,0012	0,0015		0,0006
d.p.r.(%)	1,85	2,83	17,3	2,54	22,5	2,80	1,93	7,22	16,6		44,6

Continua →

TABELA 27: *continuação*

Amostra	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Pb (%)	Sn (%)	Ti (%)	Zr (%)
T3/ Tyler14 S	0,531 ± 0,009	1,03 ± 0,04	0,0101 ± 0,0013	1,16 ± 0,02	0,0061 ± 0,0014	0,866 ± 0,032	0,0143 ± 0,0008	0,0150 ± 0,0009	0,0085 ± 0,0010	<0,0008	0,0012 ± 0,0004
d.p.r.(%)	1,69	3,88	12,9	1,72	23,0	3,70	5,59	6,00	11,8		36,1
T3/ Tyler14 R	0,540 ± 0,018	1,07 ± 0,06	0,0099 ± 0,0010	1,18 ± 0,04	0,0064 ± 0,0018	0,924 ± 0,025	0,0144 ± 0,0005	0,0156 ± 0,0018	0,0088 ± 0,0011	<0,0008	0,0013 ± 0,0004
d.p.r.(%)	3,33	5,60	10,1	3,39	28,1	2,71	3,47	11,5	12,5		30,8
Média (R+S)/2 d. p. d.p.r.(%)	0,536 0,011 2,05	1,05 0,04 3,81	0,0100 0,0011 11,1	1,17 0,02 1,71	0,0063 0,0012 19,1	0,895 0,041 4,58	0,0144 0,0006 4,17	0,0153 0,0012 7,87	0,0087 0,0010 11,5		0,0013 0,0004 30,8
T1 S fundo Tyler 14 d.p.r.(%)	0,469 ± 0,014 2,99	1,05 ± 0,04 3,91	0,0079 ± 0,0024 30,4	1,31 ± 0,05 3,82	0,0055 ± 0,0025 45,5	0,805 ± 0,020 2,48	0,0090 ± 0,0006 6,67	0,0125 ± 0,0072 57,6	0,0137 ± 0,0017 12,4	0,0037 ± 0,0004 10,8	<0,0001
T2 S fundo Tyler 14 d.p.r.(%)	0,499 ± 0,018 3,61	1,16 ± 0,08 6,90	0,0093 ± 0,0020 21,5	1,24 ± 0,04 3,23	0,0064 ± 0,0026 40,6	0,811 ± 0,033 4,07	0,0111 ± 0,0007 6,31	0,0130 ± 0,0032 24,6	0,0020 ± 0,0012 60,0	0,0054 ± 0,0007 12,9	<0,0001
T3 S fundo Tyler 14 d.p.r.(%)	0,470 ± 0,020 4,26	1,07 ± 0,09 8,41	0,0086 ± 0,0019 22,1	1,12 ± 0,05 4,46	0,0054 ± 0,0028 51,9	0,790 ± 0,037 4,68	0,0127 ± 0,0005 4,00	0,0122 ± 0,0013 10,7	0,0076 ± 0,0015 19,7	<0,0008	<0,0001

TABELA 28: Resultados das médias, desvios padrões e desvios padrões relativos (d.p.r.) dos cavacos com as duas granulometrias (Tyler 12 e 14) de cada um dos três tarugos da liga T (dissolução ácida total).

média entre granulometrias	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Pb (%)	Sn (%)	Ti (%)	Zr (%)
T1	0,525	1,06	0,0088	1,38	0,0066	0,892	0,0104	0,0164	0,0021		
d. p.	0,011	0,02	0,0015	0,02	0,0016	0,031	0,0005	0,0017	0,0011		
d. p. r.(%)	2,07	2,08	17,0	1,45	24,2	3,48	4,81	10,4	52,4		
T2	0,553	1,17	0,0103	1,29	0,0076	0,894	0,0128	0,0164	0,0026		
d. p.	0,0068	0,08	0,0013	0,03	0,0013	0,036	0,0007	0,0016	0,0011		
d. p. r.(%)	1,23	6,84	12,6	2,32	17,1	4,03	5,47	9,76	42,3		
T3	0,537	1,06	0,0099	1,18	0,0064	0,894	0,0149	0,0160	0,0088		0,0013
d. p.	0,011	0,03	0,0012	0,02	0,0013	0,037	0,0010	0,0011	0,0011		0,0006
d. p. r.(%)	1,99	2,83	12,1	1,69	6,17	4,15	6,73	6,71	10,0		58,0

TABELA 29: Resultados das médias, desvios padrões e desvios padrões relativos (d.p.r.) dos cavacos com as três granulometrias (Tyler 12, 14 e fundo da panela) de cada um dos três tarugos da liga T e dos três tarugos juntos (dissolução ácida total).

média entre granulometrias*	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Pb (%)	Sn (%)	Ti (%)	Zr (%)
T1	0,513	1,08	0,0082	1,38	0,0060	0,882	0,0100	0,0156	0,0022		
d. p.	0,024	0,045	0,0010	0,03	0,0010	0,041	0,0008	0,0016	0,0005		
d. p. r.(%)	4,72	4,14	12,4	2,17	16,9	4,65	7,50	10,3	20,0		
T2	0,540	1,18	0,0097	1,29	0,0069	0,884	0,0122	0,0155	0,0027		
d. p.	0,023	0,040	0,0010	0,029	0,0013	0,039	0,0011	0,0017	0,0006		
d. p. r.(%)	4,24	3,10	10,9	2,33	18,8	4,44	9,10	10,9	21,0		
T3	0,524	1,06	0,0096	1,16	0,0062	0,873	0,0145	0,0152	0,0086		0,00114
d. p.	0,031	0,022	0,0006	0,022	0,0005	0,057	0,0013	0,0019	0,0009		0,00037
d. p. r.(%)	6,00	2,05	6,56	1,90	8,89	6,48	9,01	12,7	10,9		32,7
média tarugos T1,T2 e T3 *	0,525	1,10	0,0091	1,27	0,0063	0,883	0,0124	0,0153	0,0049		
d. p.	0,025	0,06	0,0011	0,077	0,0011	0,040	0,0021	0,002	0,0032		
d. p. r.(%)	4,71	5,42	12,6	6,30	17,6	4,55	16,6	10,5	64,8		

* = com as dos fundos das panelas

Análise por grupos hierárquicos:

Dendrograma usando "Ward Method"



Figura 23: Dendrograma dos resultados obtidos com as dissoluções ácidas totais (S e R) para as amostras T, com diferentes granulometrias, referente à Tabela 27.

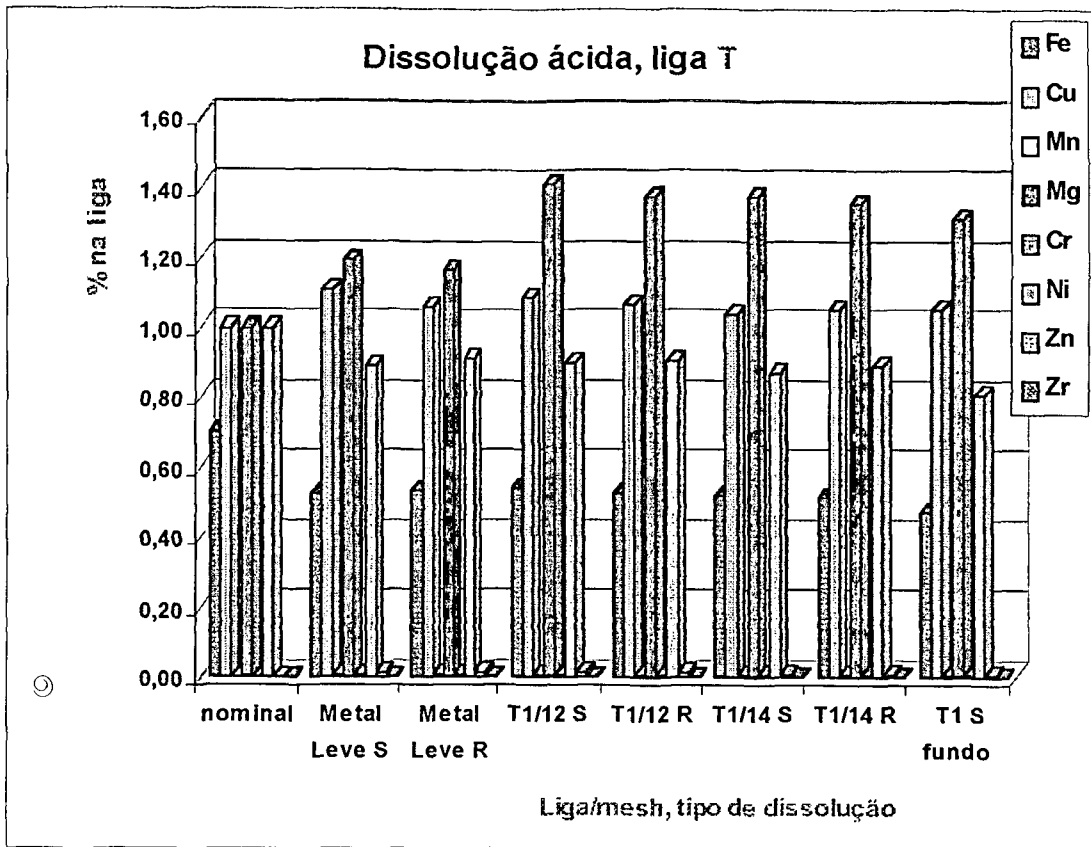


Figura 24: Gráfico dos resultados obtidos para a amostra T1, referente à Tabela 27.

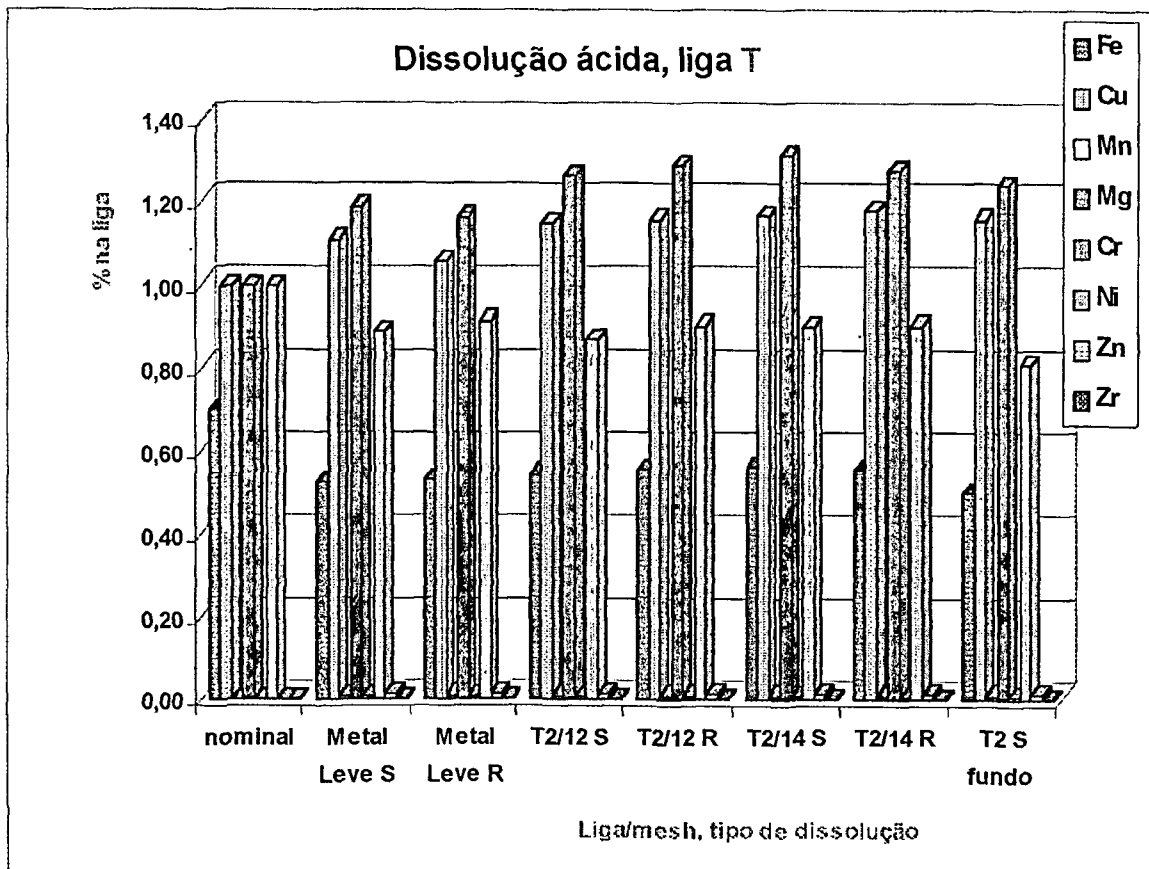


Figura 25: Gráfico dos resultados obtidos para a amostra T2, referente à Tabela 27.

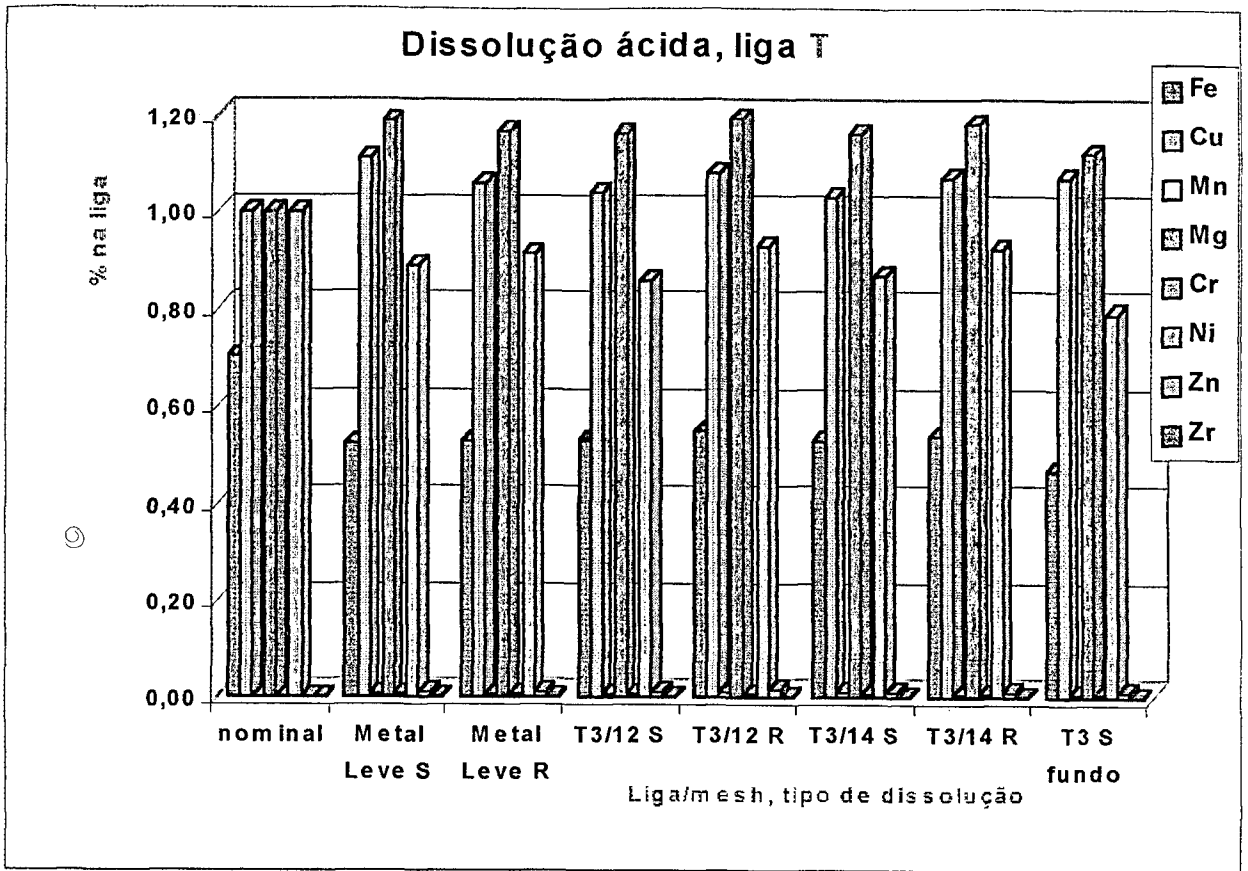


Figura 26: Gráfico dos resultados obtidos para a amostra T3, referente à Tabela 27.

III.2-) ESTUDO DA INTERFERÊNCIA DO AL NAS DETERMINAÇÕES DOS OUTROS ELEMENTOS PELO ICP-OES:

A Tabela 30 relaciona os resultados para as determinações dos elementos com o ICP-OES das soluções descritas na Tabela 7, nos estudos da interferência do Al, os quais estão representados na Figura 27 (os valores representados no zero do eixo x são os nominais). Nas Figuras de 28 a 32 os gráficos possuem a escala expandida.

Pode-se observar que a linha espectral do Zn de $\lambda = 213,856$ nm sofre muita interferência, pois, tendo sido os resultados para o Zn com as duas linhas obtidos na mesma hora, nas mesmas soluções, com a mesma solução de calibração (só de Zn), os valores obtidos com a deste comprimento de onda são bem maiores do que o nominal.

Com o aumento da quantidade de Al, a tendência é de se obter valores menores do que os nominais, conforme pode ser visto nas Figuras de 27 a 32. Os erros relativos dos elementos obtidos entre a solução 6 (com + 80% de Al) e a solução 2 (com + 10% de Al), são todos negativos, porém, menores de 10%, com exceção do Zr que está presente em menor concentração. Portanto, em determinações habituais da composição das ligas de Al, não é necessário o uso de curvas matrizadas, isto é, a colocação de Al no padrão de calibração do ICP-OES.

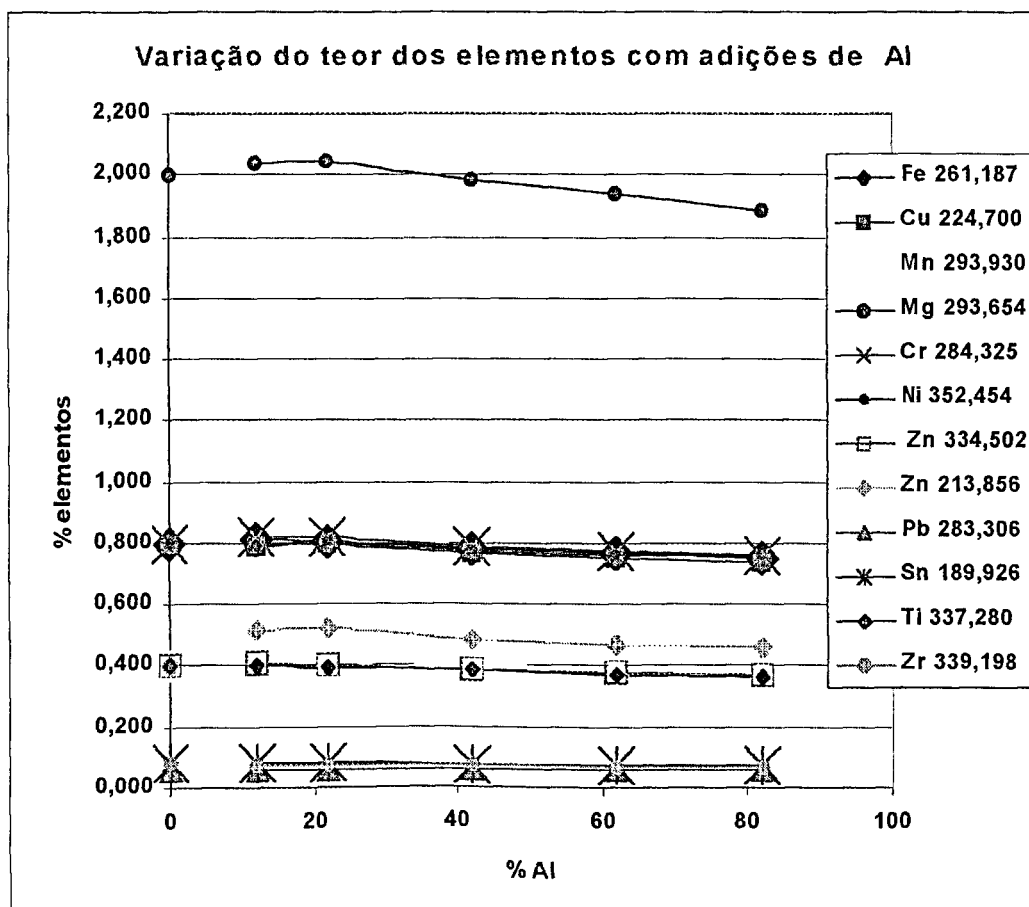


Figura 27: Resultados dos elementos, referentes à Tabela 30 (adição de Al às soluções usadas na calibração do ICP-OES).

TABELA 30: Interferência do aumento da concentração de alumínio em soluções padrões sintéticas, sobre os resultados nominais dos elementos adicionados (equivalentes aos teores nas ligas de Al no caso de se dissolver 1g em 100 ml).

% na liga sólida	Al	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn %	Zn %	Pb	Sn	Ti	Zr
n° solução padrão sintética	%	%	%	%	%	%	%	334,502 nm	213,856 nm	%	%	%	%
Al inicial (John. Matthey)		0,011	<0,0005	<0,0006	0,012	<0,0008	<0,0007	<0,004	<0,010	0,003	0,0001	<0,0008	<0,0007
nominal 1	2,0	0,80	0,80	0,40	2,00	0,80	0,80	0,40	0,40	0,060	0,080	0,40	0,080
2	12	0,82	0,79	0,40	2,04	0,82	0,79	0,41	0,52	0,058	0,080	0,40	0,078
3	22	0,81	0,80	0,41	2,05	0,82	0,81	0,41	0,52	0,061	0,082	0,40	0,077
4	42	0,79	0,77	0,39	1,99	0,80	0,78	0,39	0,49	0,059	0,077	0,39	0,076
5	62	0,77	0,76	0,39	1,94	0,77	0,77	0,38	0,47	0,063	0,076	0,38	0,072
6	82	0,76	0,74	0,38	1,89	0,76	0,76	0,37	0,47	0,058	0,074	0,37	0,069
Média		0,79	0,77	0,396	1,98	0,79	0,78	0,39	0,49	0,060	0,078	0,39	0,074
Desvio padrão (±)		0,025	0,024	0,010	0,07	0,028	0,02	0,02	0,026	0,002	0,003	0,015	0,004
Desvio padrão relativo(%)		3,17	3,15	2,65	3,41	3,52	2,50	4,08	5,35	3,14	4,17	3,91	5,08
erro relativo (6-2)x100/2(%)		-7,34	-6,59	-5,45	-7,35	-7,32	-4,17	-9,07	-10,2	0	-7,88	-8,91	-11,5
erro relativo entre média e nominal (%)		-1,6	-3,8	-1,0	-0,90	-1,25	-2,6	-2,0	23,4	-0,27	-2,93	-3,3	-7,5

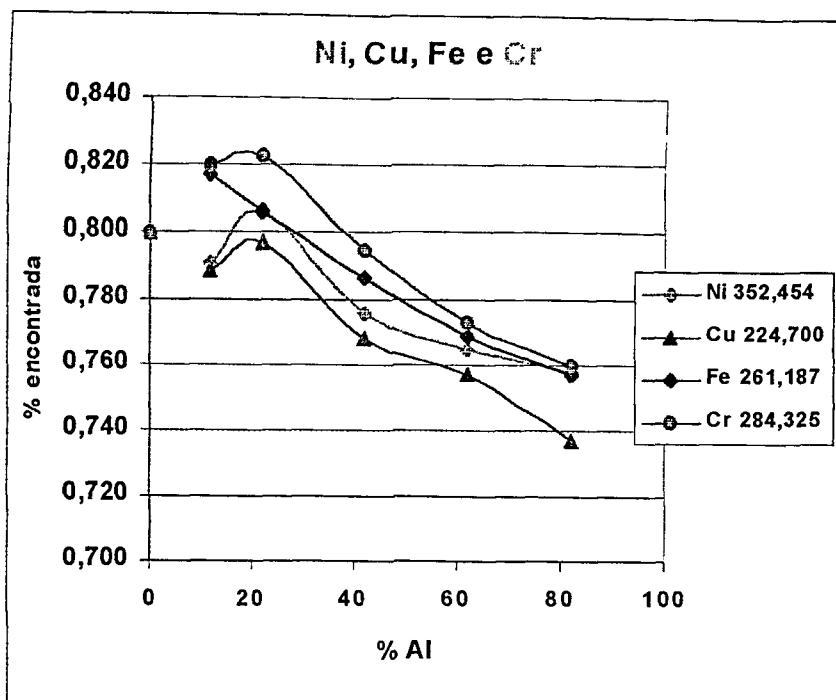


Figura 28: Resultados referentes à Tabela 30, para os elementos Fe, Cu, Cr e Ni, com a escala expandida.

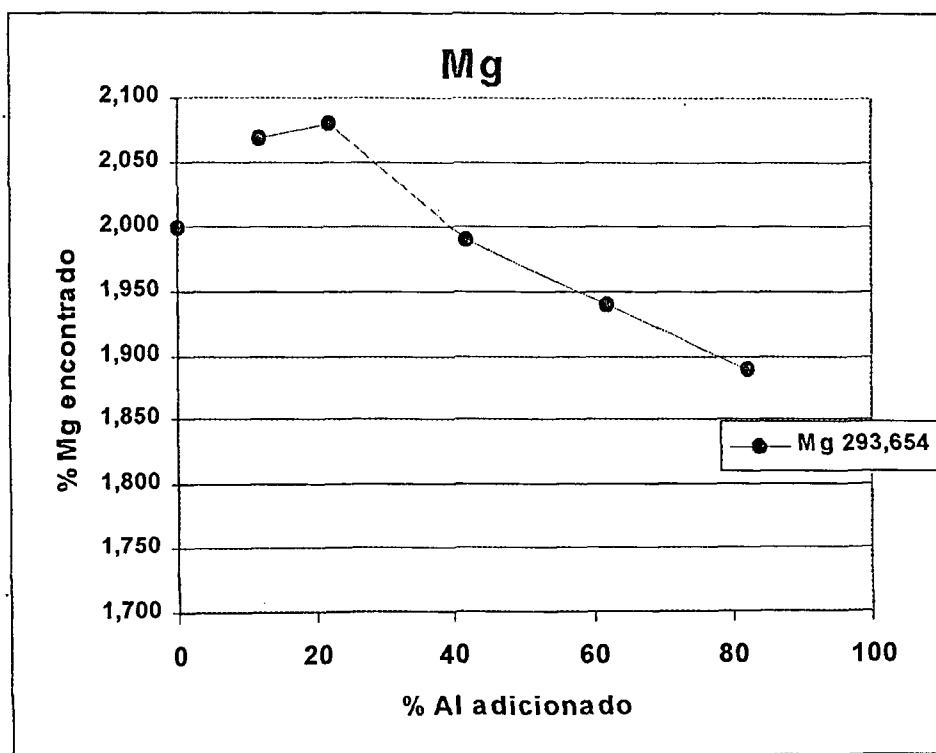


Figura 29: Resultados referentes à Tabela 30, para o elemento Mg, com a escala expandida.

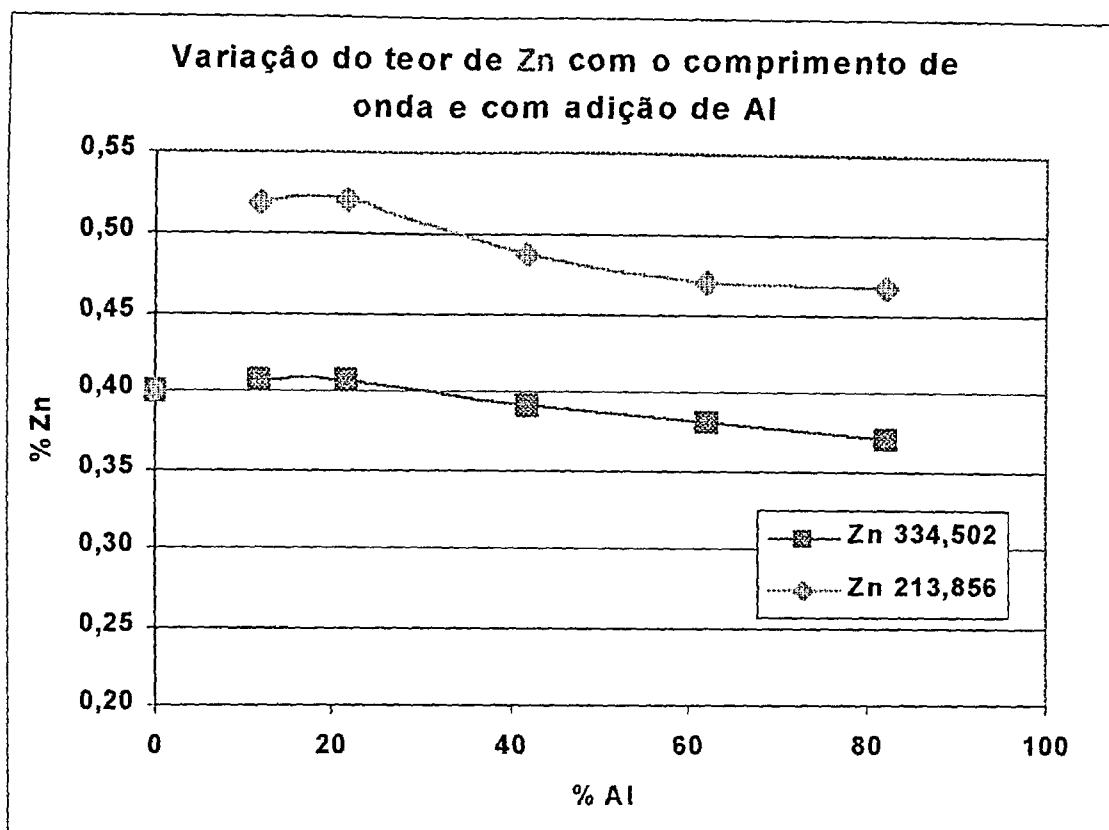


Figura 30: Resultados referentes à Tabela 30, para o elemento Zn nos dois comprimentos de ondas, com a escala expandida.

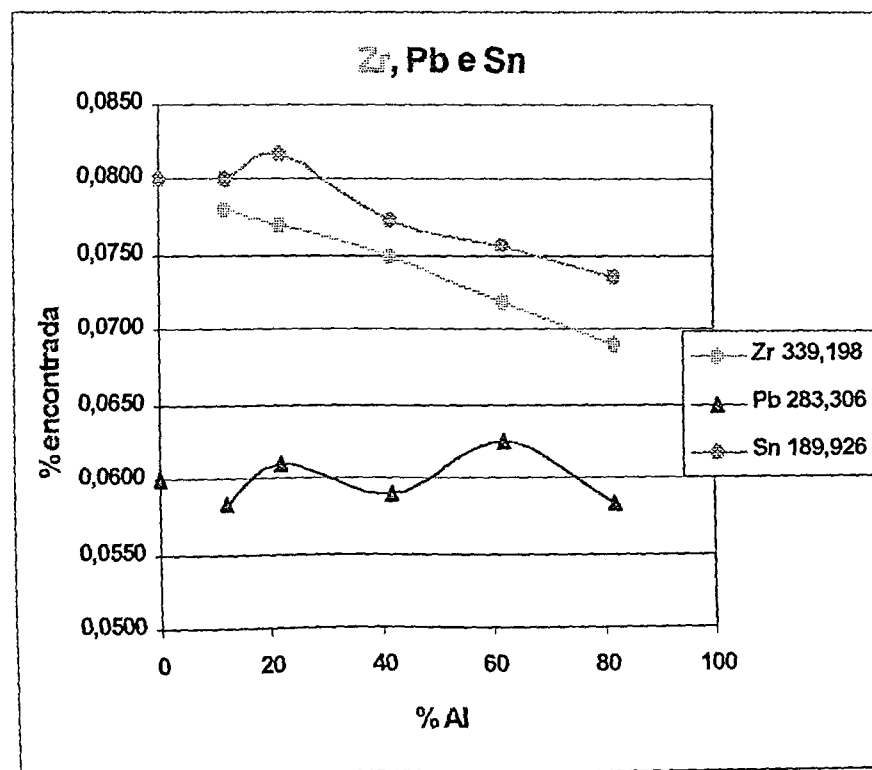


Figura 31: Resultados referentes à Tabela 30, para os elementos Pb, Sn e Zr, com a escala expandida.

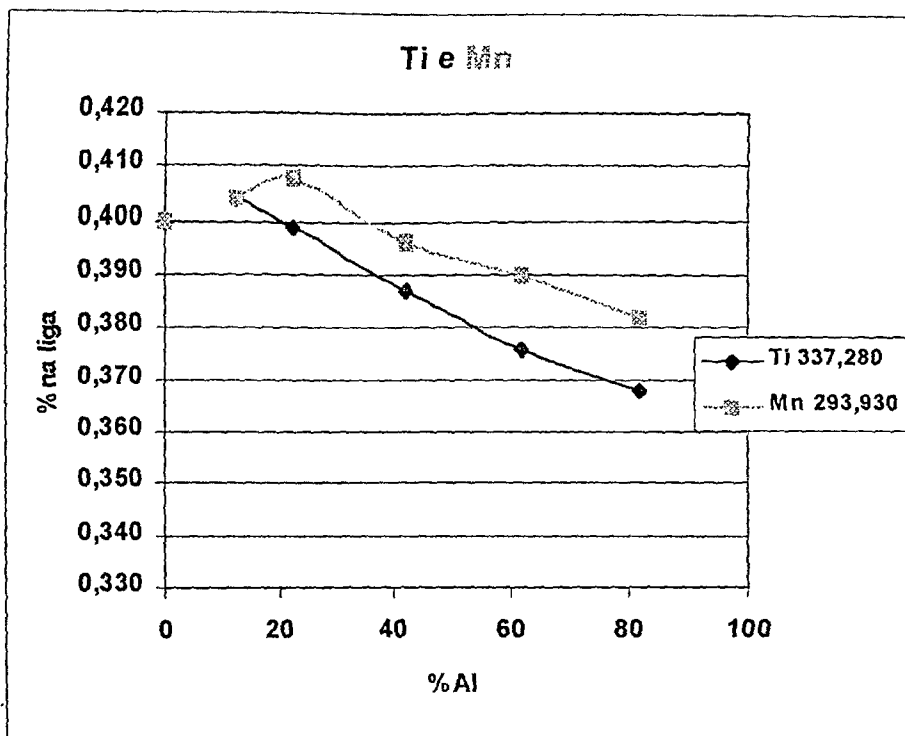


Figura 32: Resultados referentes à Tabela 30, para os elementos Mn e Ti, com a escala expandida.

III.3-) VERIFICAÇÃO DA POSSÍVEL INTERFERÊNCIA DO COBRE NA DETERMINAÇÃO DE Zn PELO ICP-OES:

III.3.1-) Em soluções sintéticas de Cu e Zn:

Os resultados das determinações de Zn e Cu, nas quinze soluções discriminadas na Tabela 8, com o ICP-OES, em três comprimentos de onda para cada um deles, estão nas Tabelas 31 e 32.

Com esses estudos, verifica-se que a linha espectral 213,856 nm do Zn sofre interferência (aumento de intensidade) com a adição de quantidades crescentes da solução de cobre, enquanto que as outras não apresentam esse aumento. Nota-se também que para concentrações menores de Zn o valor encontrado com a maior concentração de Cu na solução é o dobro do nominal.

Quanto às linhas examinadas do Cu, verifica-se que só a de $\lambda = 224,700$ nm responde coerentemente desde baixas concentrações até altas (de 1 a 500 mg mL⁻¹).

TABELA 31: Resultados das determinações por ICP-OES, em três λ para cada elemento, das soluções 1 a 8 (Tabela 8), preparadas com Zn: 1 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e concentrações variadas de Cu.

n° da solução	Cu adicionado ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Zn adicionado ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Zn	Zn	Zn	Cu	Cu	Cu
			334,502 nm ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	213,856 nm ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	330,259 nm ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	327,396 nm ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	324,754 nm ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	224,700 nm ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
1	1	1	1,0	1,1	1,2	1,1	1,1	1,0
2	2	1	0,9	1,0	0,8	2,2	2,1	2,1
3	10	1	1,1	1,1	0,8	10,4	10,6	9,9
4	20	1	1,2	1,1	1,0	20,3	21,3	20,3
5	50	1	1,0	1,2	1,1	51,4	52,2	50,5
6	100	1	0,9	1,4	1,1	100	102	101
7	200	1	0,7	1,5	0,8	187	191	189
8	500	1	1,1	2,2	1,0	371	203	486

TABELA 32: Resultados das determinações por ICP-OES, em três λ para cada elemento, das soluções 9 a 15 (Tabela 8), preparadas com Zn $20 \mu\text{g mL}^{-1}$ e concentrações variadas de Cu.

n° da solução	Cu adicionado	Zn adicionado	Zn 334,502 nm	Zn 213,856 nm	Zn 330,259 nm	Cu 327,396 nm	Cu 324,754 nm	Cu 224,700 nm
	($\mu\text{g mL}^{-1}$)	($\mu\text{g mL}^{-1}$)	($\mu\text{g mL}^{-1}$)	($\mu\text{g mL}^{-1}$)	($\mu\text{g mL}^{-1}$)	($\mu\text{g mL}^{-1}$)	($\mu\text{g mL}^{-1}$)	($\mu\text{g mL}^{-1}$)
9	2	20	18,4	20,5	18,5	2,1	2,3	2,2
10	10	20	18,6	20,3	18,3	9,5	10,3	10,1
11	20	20	18,3	20,9	19,2	20,3	21,7	21,1
12	50	20	18,5	21,6	18,2	50,0	53,2	51,4
13	100	20	18,1	21,7	18,3	98,1	107	105
14	200	20	18,5	21,8	19,0	190	191	192
15	500	20	19,1	23,1	18,9	370	203	490

III.3.2 -) Separação de cobre por deposição eletrolítica:

As determinações, pelo ICP-OES, dos elementos nas soluções tratadas com ácido nítrico, antes e após as deposições de cobre sobre a rede de platina e as das redissoluções do cobre da rede, estão na Tabela 33. Os gráficos correspondentes estão representados nas Figuras de 33 a 40.

A deposição do cobre é bastante seletiva, não ocorrendo as dos outros elementos presentes nas soluções, como pode ser visto comparando-se nos gráficos as colunas correspondentes a antes e **após** as deposições.

Analisando-se os valores para o cobre antes das deposições (secos com HNO_3), os **após as deposições** e os das *reversões do Cu*, constata-se que os rendimentos das deposições eletrolíticas do cobre com potencial aplicado fixo de 3 V e tempo de 5 minutos, foram maiores do que 50%. Já quando esse potencial foi aplicado por 10 minutos, foi superior a 80%.

Nas dissoluções das ligas de alumínio, a linha espectral do Zn de comprimento de onda de 213,856 nm, como já foi dito, sempre proporciona valores mais altos para os teores deste elemento. Isto já não acontece com a raia de λ 334,502 nm. Pelos resultados, verifica-se que a deposição do cobre não modifica os valores dos teores de Zn obtidos.

TABELA 33: Resultados das determinações dos elementos (% m/m, na liga) antes da deposição do cobre, após secagem com ácido nítrico, após a deposição eletrolítica do cobre e na solução de reversão do cobre depositado. Elemento Zn em dois λs: 334,502 e 213,856 nm.

% na liga	Fe %	Cu %	Mn %	Mg %	Cr %	Ni %	Zn % 334,502	Zn % 213,856	Pb %	Sn %	Ti %	Zr %
216/2 nominal	0,28	4,56	0,71	0,75	0	0,17	0,20	0,25	0,040	0,048	0,037	0
216/2 S	0,26	4,41	0,71	0,70	0	0,16	0,20	0,27	0,032	0,047	0,03	0
S seca (HNO ₃ 10%)	0,29	4,40	0,72	0,73	0	0,157	0,20	0,25	0,031	0,047	0,015	0
Após deposição 3V, 10 min.	0,29	0,062	0,72	0,73	0	0,152	0,20	0,23	0,035	0,045	0,015	0
Reversão do Cu	<0,003	4,60	<0,0006	<0,004	<0,0008	<0,0007	<0,004	<0,010	0,005	<0,0001	<0,0008	<0,0007
268/1 nominal	0,47	1,35	0,24	0,49	<0,0008	0,16	0,028	0,028	0,028	0,031	<0,0008	<0,0007
268/1 S	0,38	1,35	0,20	0,45	<0,0008	0,14	0,024	0,033	0,022	0,015	<0,0008	0,00010
268/1 R	0,44	1,37	0,23	0,46	<0,0008	0,15	0,024	0,032	0,022	0,028	<0,0008	<0,0007
S seca (HNO ₃ 10%)	0,38	1,35	0,21	0,49	<0,0008	0,14	0,022	0,028	0,022	0,016	<0,0008	<0,0007
Após deposição 3V, 10 min.	0,385	0,019	0,215	0,50	<0,0008	0,14	0,025	0,033	0,0255	0,0166	<0,0008	<0,0007
Reversão do Cu	<0,003	1,40	<0,0006	<0,004	<0,0008	<0,0007	<0,004	<0,010	<0,003	<0,0001	<0,0008	<0,0007
380 nominal	1,15	0,90	0,018	0,18	<0,0008	0,91	0,011	0,013	<0,003	<0,0001	0,22	<0,0007
380 S	1,09	0,86	0,014	0,17	<0,0008	0,85	0,0099	<0,010	<0,003	<0,0001	0,20	0,0005
380 R	1,10	0,87	0,015	0,18	<0,0008	0,86	0,0089	<0,010	<0,003	<0,0001	0,21	<0,0007
S seca (HNO ₃ 10%)	1,09	0,86	0,010	0,19	<0,0008	0,916	0,0089	<0,010%	<0,003	<0,0001	0,18	<0,0007
Após deposição 3V, 10 min.	1,11	0,14	0,0099	0,19	<0,0008	0,912	0,0081	<0,010%	<0,003	<0,0001	0,17	<0,0007
Reversão do Cu	<0,003	0,80	<0,0006	<0,004	<0,0008	<0,0007	<0,004	<0,010	<0,003	<0,0001	<0,0008	<0,0007

Continua →

TABELA 33: Continuação

% na liga	Fe %	Cu %	Mn %	Mg %	Cr %	Ni %	Zn % 334,502	Zn % 213,856	Pb %	Sn %	Ti %	Zr %
2024 R *	0,16	3,12	0,33	1,54	0,035	0,041	0,59	0,66	0,0127	0,0005	<0,0008	<0,0007
R seca (HNO ₃ 10%)	0,14	3,02	0,30	1,51	0,030	0,037	0,53	0,64	<0,003	<0,0001	<0,0008	0,0021
Após deposição 3V, 5 min. 1ª vez	0,14	0,46	0,30	1,51	0,030	0,038	0,53	0,62	<0,003	<0,0001	<0,0008	0,0021
Reversão do Cu (1ª vez)	<0,003	2,94	0,0013	0,013	<0,0008	<0,0007	<0,004	<0,010	<0,003	<0,0001	<0,0008	<0,0007
Após deposição 3V, 5 min. 2ª vez	0,14	0,60	0,29	1,49	0,029	0,037	0,53	0,61	<0,003	<0,0001	<0,0008	0,0022
Reversão do Cu (2ª vez)	<0,003	2,84	<0,0006	0,006	<0,0008	<0,0007	<0,004	<0,010	<0,003	<0,0001	<0,0008	<0,0007
2024/20 R *	0,14	3,71	0,38	1,60	0,026	0,048	0,43	0,48	0,0125	0,0006	<0,0008	0,00089
R seca (HNO ₃ 10%)	0,13	3,59	0,35	1,58	0,022	0,044	0,39	0,46	<0,003	<0,0001	<0,0008	0,0015
Após deposição 3V, 5 min.	0,12	1,02	0,34	1,47	0,020	0,044	0,39	0,46	<0,003	<0,0001	<0,0008	0,0015
Reversão do Cu	<0,003	2,58	0,0009	0,014	<0,0008	<0,0007	<0,004	<0,010	<0,003	<0,0001	<0,0008	<0,0007
Após deposição 3V, 10 min.	0,12	0,33	0,33	1,40	0,020	0,044	0,40	0,48	<0,003	<0,0001	<0,0008	0,0015
Reversão do Cu	<0,003	3,37	<0,0006	0,012	<0,0008	<0,0007	<0,004	<0,010	<0,003	<0,0001	<0,0008	<0,0007

* = Tabela 26

Continua →

TABELA 33: Continuação

% na liga	Fe %	Cu %	Mn %	Mg %	Cr %	Ni %	Zn % 334,502	Zn % 213,856	Pb %	Sn %	Ti %	Zr %
7075 R *	0,17	2,39	0,058	2,42	0,29	0,014	4,93^{☆☆}	5,50^{☆☆}	0,0201	0,0009	<0,0008	0,001
R seca (HNO ₃ 10%)	0,13	2,06	0,044	1,88	0,21	0,012	4,50 ^{☆☆}	5,00 ^{☆☆}	<0,003	<0,0001	<0,0008	0,0018
Após deposição 3V, 5 min.	0,13	0,092	0,043	1,82	0,20	0,012	4,49^{☆☆}	4,94^{☆☆}	<0,003	<0,0001	<0,0008	0,0017
Reversão do Cu	<0,003	2,11	<0,0006	<0,004	<0,0008	<0,0007	<0,004	<0,010	<0,003	<0,0001	<0,0008	<0,0007
6061< 20 S *	0,16	0,23	0,042	0,86	0,099	0,0016	0,019	0,021	<0,003	<0,0001	0,0089	0,0016
S seca (HNO ₃ 10%)	0,15	0,22	0,038	0,90	0,095	0,0019	0,017	0,021	<0,003	<0,0001	0,0074	0,0028
Após deposição 3V, 5 min.	0,15	0,017	0,038	0,87	0,094	0,0020	0,016	0,021	<0,003	<0,0001	0,0072	0,0028
Reversão do Cu	<0,003	0,24	<0,0006	<0,004	<0,0008	<0,0007	<0,004	<0,010	<0,003	<0,0001	<0,0008	<0,0007
Padrão nominal (μ mL⁻¹)	80	200	100	200	100	100	100	100	<0,003	<0,0001	100	0
Padrão (μ mL ⁻¹)	81,4	201,2	99,7	205,3	100,1	101,3	101,2	>99	<0,003	<0,0001	100,4	0
Padrão seco (HNO ₃ 10%) (μ mL ⁻¹)	76,7	191,4	98,2	193,9	100,9	98,1	97,3	>99	<0,003	<0,0001	73,3	0
Após deposição 3V, 5 min. (μ mL⁻¹)	77,1	97,7	97,8	194,2	102,0	98,5	97,4	>99,2	<0,003	<0,0001	70,0	0
Reversão do Cu (μ mL ⁻¹)	<0,3	84,1	<0,06	<0,4	<0,08	<0,07	<0,4	<1,0	<0,003	<0,0001	<0,08	<0,07

☆☆ = Obtido com diluição de 10 x.

* = Tabela 26.

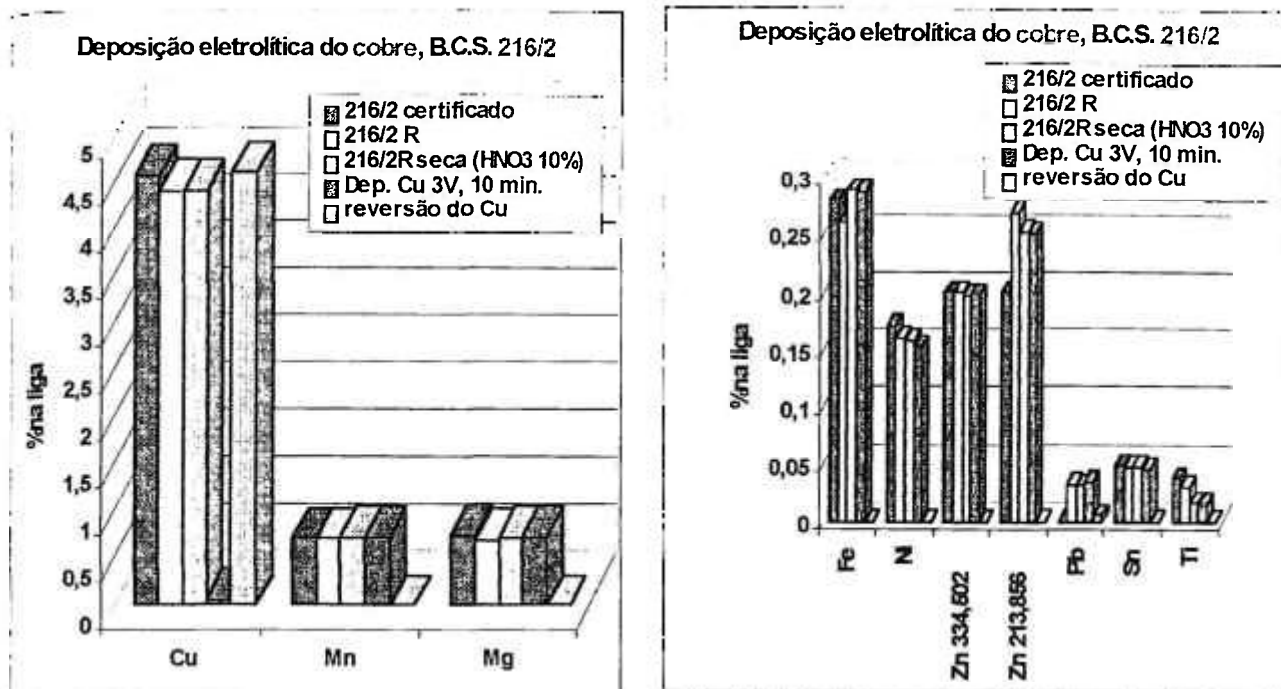


Figura 33: Representações dos dados da Tabela 33, referentes à deposição eletrolítica do Cu nas soluções da liga B.C.S. 216/2.

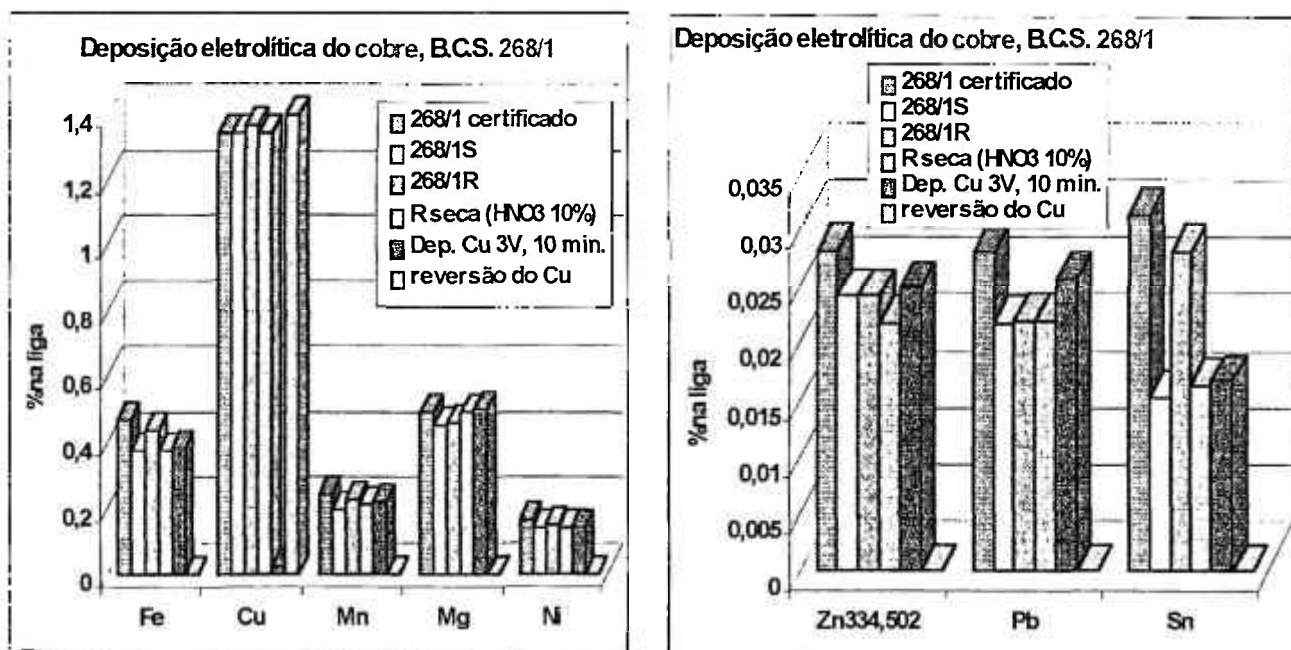


Figura 34: Representações dos dados da Tabela 33, referentes à deposição eletrolítica do Cu nas soluções da liga B.C.S. 268/1.

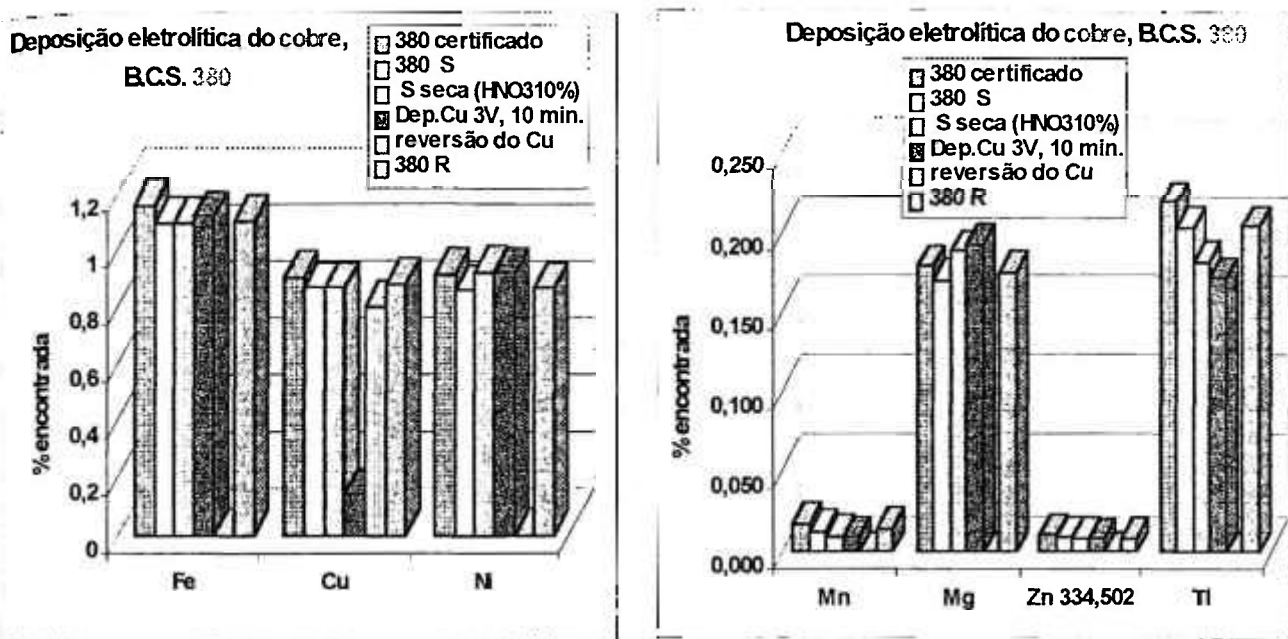


Figura 35: Representações dos dados da Tabela 33, referentes à deposição eletrolítica do Cu nas soluções da liga B.C.S. 380.

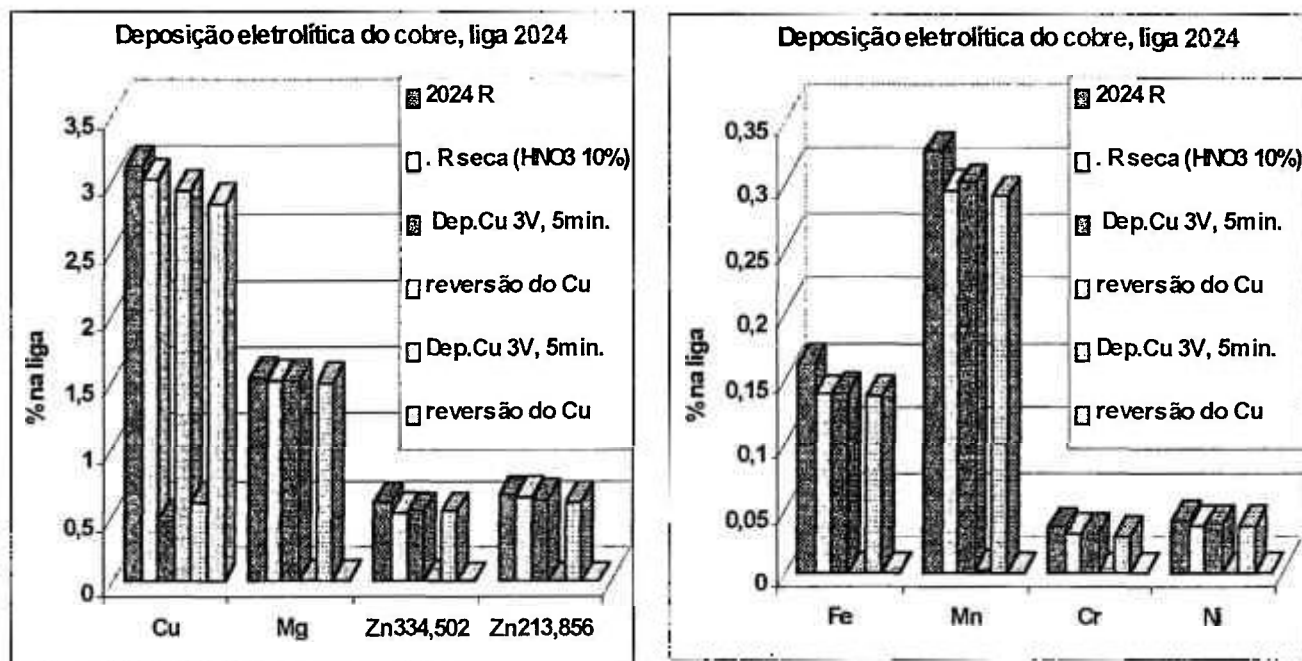


Figura 36: Representações dos dados da Tabela 33, referentes à deposição eletrolítica do Cu nas soluções da liga 2024.

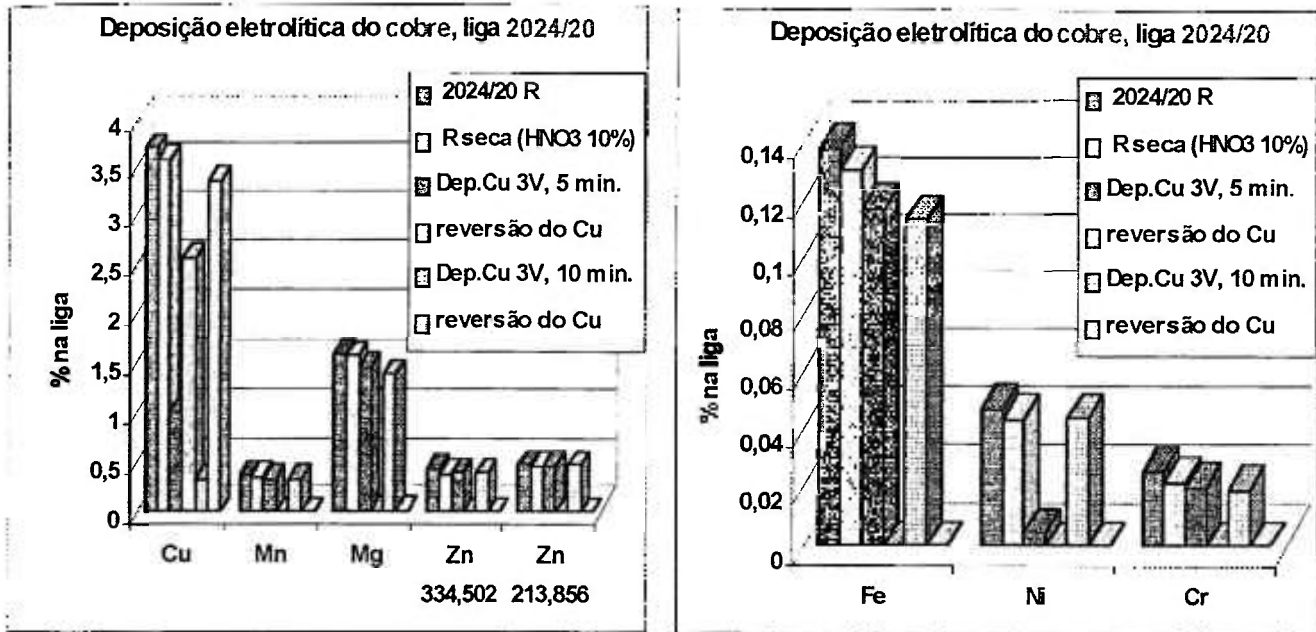


Figura 37: Representações gráficas dos dados da Tabela 33, referentes à deposição eletrolítica do cobre nas soluções da liga 2024/20.

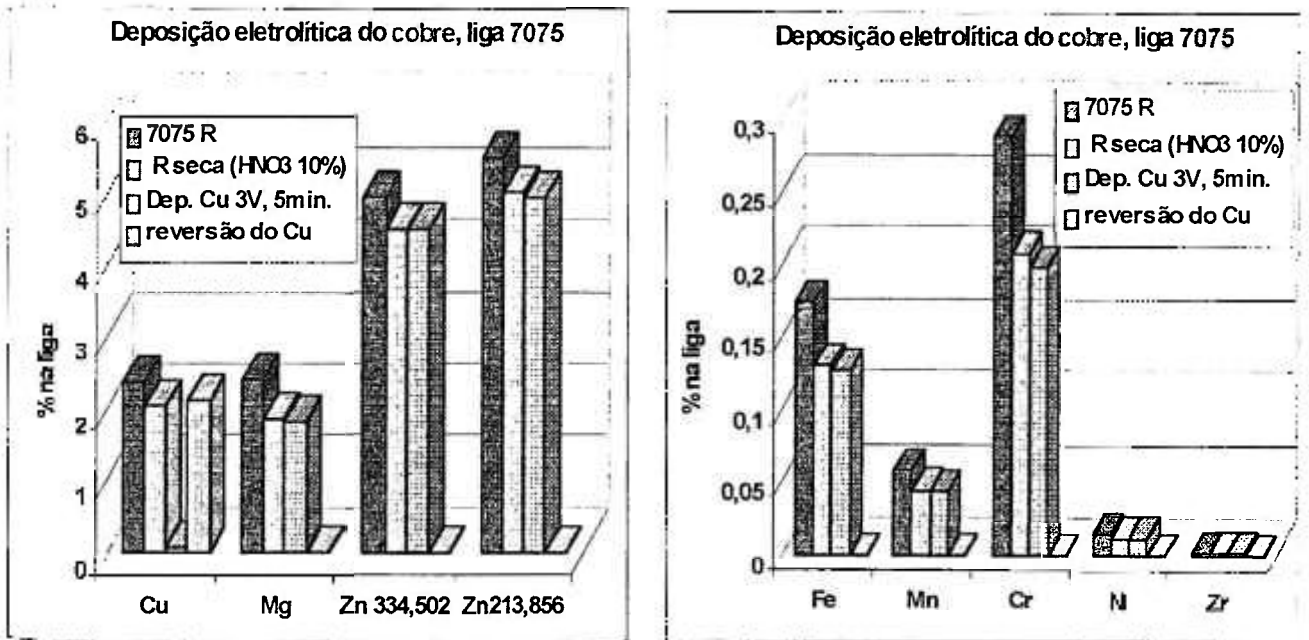


Figura 38: Representações dos dados da Tabela 33, referentes à deposição eletrolítica do Cu nas soluções da liga 7075.

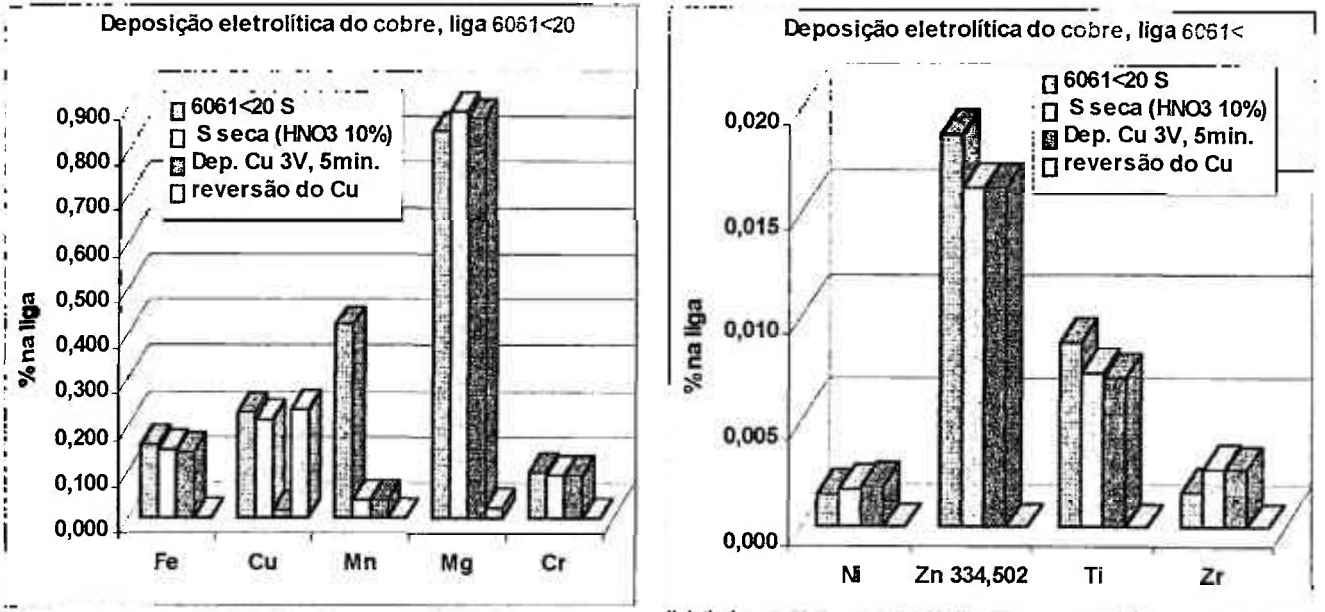


Figura 39: Representações dos dados da Tabela 33, referentes à deposição eletrolítica do Cu nas soluções da liga 7075/50.

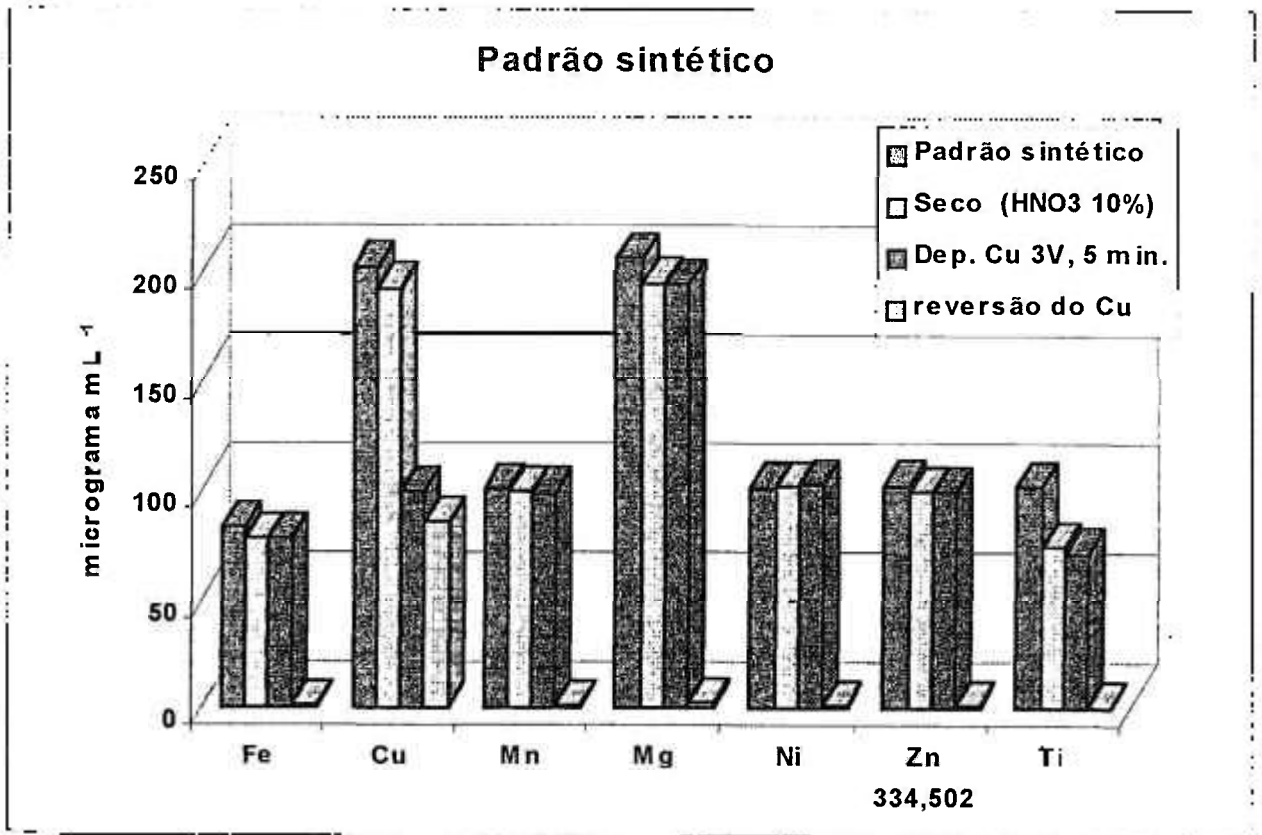


Figura 40: Representações dos dados da Tabela 33, referentes à deposição eletrolítica do Cu nas soluções do padrão sintético.

III.4-) ANÁLISE COM DISSOLUÇÃO ELETROLÍTICA DAS LIGAS:

III.4.1-) Estudos feitos com o sistema de dissolução:

III.4.1.1-) Variação da corrente, do tempo, da massa dos cavacos e do volume de ácido nítrico 1 mol L^{-1} :

A idéia inicial foi a de se obter dissolução total de uma massa de 100 mg de liga de Al, conforme os tempos teóricos para Al^0 descritos na Tabela 1 (segundo as leis de Faraday). Partiu-se de massas de 0,1000 ou 0,0500g ($\pm 0,0003\text{g}$) e com volume da solução eletrolítica de 15 ou 20 mL de HNO_3 1 mol L^{-1} . Porém, mesmo com tempos longos de 35 minutos ($i = 0,6\text{A}$), a dissolução foi parcial, permanecendo como metal cerca de 10% (m/m) dos cavacos.

Com os dados obtidos nas determinações com o ICP-OES das concentrações dos elementos $[E]$ ($\mu\text{g mL}^{-1}$), nos vários estudos das dissoluções eletrolíticas, foram calculados os teores (% m/m) dos elementos que se solubilizaram da massa m (g) de cavacos submetida à eletrólise, levando-se em conta o volume da solução eletrolítica V (mL) adicionado ao béquer (que não é o volume final, como será explicado adiante). A equação utilizada nos cálculos foi: teor eletrodissolvido (% m/m) = $[E] V \text{ m}^{-1} 10^{-4}$.

Nas Tabelas de 34 a 44 estão os teores eletrodissolvidos, calculados como descrito acima, dos vários elementos. Os elementos estudados que não aparecem (Ti, Pb e Sn) são os que estão abaixo do LOD em todos os ensaios.

Cada tabela corresponde a uma corrente aplicada, a um tipo de liga, e está relacionada em função do tempo. O ácido nítrico 1 mol L^{-1} possui força iônica apropriada para manter a eletrólise pelo tempo desejado (a concentração do ácido diminui durante a eletrólise, devido à sua decomposição).

Nas eletrólises com correntes altas, os cavacos perdem contato com a platina, pois as reações provocam muito desprendimento de gases. Só foi possível aplicar a corrente de 1,5 A, neste sistema, por 4,5 minutos (Tabela 41).

Observando-se os valores obtidos para tempos mais altos (veja Tabelas 34, 35, 36, etc.), nota-se que há valores maiores do que os nominais, ou próximos deles, mesmo não sendo as dissoluções totais. Isso ocorre porque nestes cálculos, dos teores dos elementos nas ligas, levou-se em conta o volume da solução, que pode diminuir, por evaporação ao longo do tempo, mesmo com o banho de gelo, e por ficar retida ao longo do caminho e na lâ sintética.

Observa-se, ainda, que os resultados para as duas eletrodissoluções com o tempo de 20 minutos (Figura 41) não estão próximos, isto é, a quantidade de material eletrodissolvido varia de eletrólise para eletrólise, mesmo nas mesmas condições, e isso deve ocorrer pelo fato do contato da plaquinha de Pt com os cavacos variar de experiência para experiência.

TABELA 34: Teores (% m/m) eletrodissolvidos dos elementos, da liga 2024/50, em função do tempo de eletrólise (minutos). Corrente: 0,6 A. Volume: 15 ml. Massa dos cavacos: 0,100g.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Zr (%)
nominal	0,174	2,57	0,215	1,76	0,108	0,030	1,78	0,0022
5	0,0655	0,925	0,0613	0,774	0,0322	0,00752	0,767	<
10	0,0963	1,37	0,112	0,981	0,0528	0,0129	0,992	0,00096
15	0,104	1,56	0,133	1,10	0,0571	0,0168	1,05	0,00113
20	0,0966	1,45	0,103	1,04	0,0578	0,0141	1,1	0,00076
20	0,155	2,29	0,223	1,59	0,0996	0,028	1,8	0,00195
25	0,131	1,90	0,169	1,29	0,0851	0,0213	1,4	0,00126
30	0,137	2,14	0,201	1,36	0,0827	0,0231	1,31	0,00161
35	0,175	2,96	0,219	1,61	0,0974	0,0285	1,89	0,00188

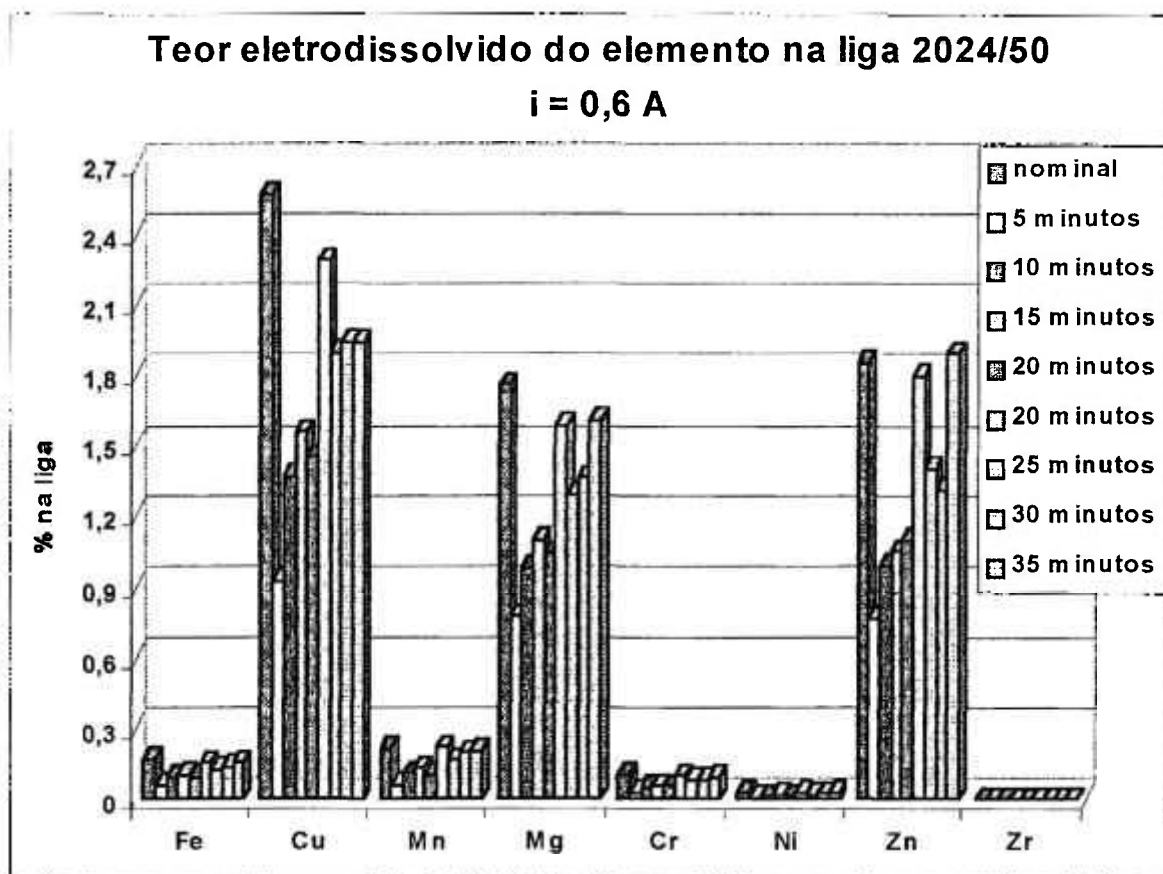


Figura 41: Teores eletrodissolvidos dos elementos da liga 2024/50 com vários tempos de eletrólise, relativos à Tabela 34.

TABELA 35: Teores (% , m/m) eletrodissolvidos dos elementos, da liga 2024/50, em função do tempo de eletrólise (minutos). Corrente: 0,6A. Volume: 20 ml. Massa dos cavacos: 0,100g.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Zr (%)
nominal	0,174	2,57	0,215	1,76	0,108	0,030	1,85	0,0022
15	0,118	1,34	0,0836	1,08	0,0440	0,0212	0,974	<
20	0,107	1,58	0,110	1,25	0,0610	0,0210	1,16	0,00087
25	0,131	2,03	0,177	1,56	0,0946	0,0272	1,48	0,00160
30	0,161	2,40	0,216	1,84	0,113	0,032	1,77	0,00204

TABELA 36: Teores (% , m/m) eletrodissolvidos dos elementos, da liga 2024/50, em função do tempo de eletrólise (minutos). Corrente: 0,6A. Volume: 20 ml. Massa: 0,0500g.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Zr (%)
nominal	0,174	2,57	0,215	1,76	0,108	0,030	1,85	0,0022
15	0,0964	1,30	0,106	1,20	0,062	0,0178	1,13	0,00116
20	0,116	1,70	0,113	1,40	0,0632	0,0217	1,33	0,00104
25	0,0932	1,29	0,0940	1,17	0,0596	0,0160	1,11	0,00097

TABELA 37: Teores (% , m/m) eletrodissolvidos dos elementos, da liga 2024/50, em função do tempo de eletrólise (minutos). Corrente: 0,8A e 1A. Volume: 15 ml. Massa dos cavacos: 0,100g.

i (A)	t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Zr (%)
	Nominal	0,174	2,57	0,215	1,76	0,108	0,030	1,85	0,0022
1	5	0,127	2,03	0,150	1,67	0,0870	0,0189	1,71	0,00146
1	10	0,167	2,01	0,233	1,60	0,116	0,0289	2,04	0,00204
0,8	10	0,129	2,09	0,182	1,61	0,0846	0,0220	1,43	0,00166
1	15	0,187	2,41	0,281	1,89	0,118	0,0345	2,08	0,00244

TABELA 38: Teores (% , m/m) eletrodissolvidos dos elementos, da liga 2024/20, em função do tempo de eletrólise (minutos). Corrente: 0,6A. Volume: 15 ml. Massa dos cavacos: 0,100g.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Zr (%)
nominal	0,135	3,76	0,388	1,63	0,030	0,048	0,475	0,0013
5	0,0312	0,968	0,0987	0,58	0,0045	0,00749	0,212	<
10	0,0656	1,79	0,200	0,87	0,0098	0,0209	0,248	0,00109
15	0,123	2,69	0,414	1,57	0,0169	0,0483	0,386	0,00146
20	0,0986	2,98	0,305	1,30	0,0267	0,0334	0,432	0,00116
30	0,115	2,98	0,414	1,45	0,0154	0,0459	0,381	0,00184
35	0,144	3,65	0,498	1,50	0,0165	0,0580	0,431	0,00227

TABELA 39: Teores (% m/m) eletrodissolvidos dos elementos, da liga 2024/20, em função do tempo de eletrólise (minutos). Corrente: 0,8A. Volume: 15 ml. Massa dos cavacos: 0,100g.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Zr (%)
nominal	0,135	3,76	0,388	1,63	0,030	0,048	0,475	0,0013
5	0,0430	1,33	0,152	0,71	<	0,0147	0,0944	<
10	0,0994	2,51	0,274	1,25	0,0309	0,0308	0,351	<
15	0,0975	3,37	0,308	1,49	0,0289	0,0346	0,490	0,00110
22,5	0,116	3,83	0,356	1,70	0,0297	0,0406	0,486	0,00118
25	0,153	3,48	0,463	2,00	0,0312	0,0534	0,582	0,00201
30	0,145	3,65	0,480	2,22	0,0474	0,0562	0,567	0,00152

TABELA 40: Teores (% m/m) eletrodissolvidos dos elementos, da liga 2024/20, em função do tempo de eletrólise (minutos). Corrente: 1A. Volume: 15 ml. Massa dos cavacos: 0,100g.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Zr (%)
nominal	0,135	3,76	0,388	1,63	0,030	0,048	0,475	0,0013
2,5	0,0274	0,855	0,0818	0,58	0,00345	0,0073	0,173	<
5	0,0800	1,83	0,277	1,02	0,0141	0,0307	0,175	<
7,5	0,0684	1,83	0,254	0,95	0,0129	0,0275	0,258	0,00085
9	0,0784	1,99	0,206	1,22	0,0186	0,0225	0,283	0,00079

TABELA 41: Teores (% m/m) eletrodissolvidos dos elementos, da liga 2024/20, em função do tempo de eletrólise (minutos). Corrente: 1,5 A. Volume: 15 ml. Massa dos cavacos: 0,100g.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Zr (%)
nominal	0,135	3,76	0,388	1,63	0,030	0,048	0,475	0,0013
1	0,0154	0,508	0,0498	0,27	<	0,00308	<	<
2,5	0,0441	1,00	0,090	0,79	0,0188	0,00909	0,457	<
4,5	0,0647	1,54	0,163	1,07	0,0341	0,0177	0,462	<

TABELA 42: Teores (% m/m) eletrodissolvidos dos elementos, da liga 7075/50, em função do tempo de eletrólise (minutos). Corrente: 0,6A. Volume: 15 ml. Massa dos cavacos: 0,100g.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Zr (%)
nominal	0,178	2,14	0,017	2,54	0,337	0,011	5,48	0,0052
3,5	0,0448	0,532	<	1,44	0,0395	<	1,2	<
5	0,0427	0,493	<	1,40	0,0338	<	1,13	<
10	0,122	1,33	0,00631	2,05	0,164	0,00303	3,49	<
15	0,111	1,17	0,00419	1,93	0,117	0,00222	2,82	<
20	0,142	1,66	0,00861	2,36	0,231	0,00512	4,36	<
30	0,156	1,70	0,00903	2,51	0,265	0,00598	4,87	<

TABELA 43: Teores (% m/m) eletrodissolvidos dos elementos, da liga 7075/20, em função do tempo de eletrólise (minutos). Corrente: 0,6A. Volume: 15 ml. Massa dos cavacos: 0,100g.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Zr (%)
nominal	0,154	2,75	0,147	2,26	0,227	0,023	3,76	0,0011
5	0,0393	0,896	0,0424	1,09	0,0434	0,00324	1,08	<
10	0,0846	1,30	0,0499	1,68	0,124	0,00679	2,47	<
15	0,120	2,54	0,146	1,93	0,133	0,0177	2,55	<
20	0,120	2,10	0,129	2,03	0,159	0,0169	3,83	<

TABELA 44: Teores (% m/m) eletrodissolvidos dos elementos, da liga (Metal Leve), em função do tempo de eletrólise (minutos). Corrente: 0,6A. Volume: 15 ml. Massa dos cavacos: 0,100g.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Zr (%)
nominal	0,518	1,05	0,0035	1,36	0,00641	0,882	0,0100	0,0012
2,5	0,0854	0,194	<	0,29	<	0,124	<	<
5	0,140	0,335	<	0,47	<	0,214	<	<
10	0,309	0,656	0,00148	0,93	0,000911	0,485	0,00485	<
15	0,411	0,891	0,00319	1,19	0,00268	0,648	0,00712	<
20	0,414	0,866	0,0035	1,22	0,00280	0,655	0,00768	<
30	0,156	1,70	0,00903	2,51	0,265	0,00598	4,87	<

Nesta etapa dos experimentos não estávamos determinando a concentração do alumínio nas soluções das dissoluções. Porém, calculando-se as relações dos elementos com a soma de todos os elementos ($[E] \sum [y]^{-1}$) (Tabelas de 45 a 55), verifica-se que a proporção da dissolução, de cada elemento em relação aos demais da liga, é constante, principalmente para os presentes em teores maiores e após 10 minutos de eletrólise. Isto é melhor constatado nas ligas com 50 mesh, como a 2024/50, cujos cavacos são menores do que as de 20 mesh da 2024/20, facilitando o contato com a platina e, portanto, a eletrólise. A Figura 42 representa os dados da Tabela 45.

Nas Tabelas de 45 a 55 foram calculadas, muitas vezes, as médias das proporções das eletrólises nos diversos tempos, apenas para se poder verificar as dimensões das variações em função do tempo, por curiosidade.

Caso se deseje saber quanto daria em teor do elemento na liga, segundo equação 3 da Tabela 10, devemos multiplicar os valores das Tabelas de 45 a 55 pela constante igual ao valor nominal da soma das % dos elementos/100 para determinada liga. No caso da liga 2024/50 (Tabelas de 45 a 48) este valor seria 0,06709.

Pode-se comparar os dados obtidos para a mesma liga em diversas condições, como os relacionados nas Tabelas 45, 46 e 47, e verificamos que nem o volume da solução eletrolítica nem a massa inicial dos cavacos interferem nas proporções dos elementos dissolvidos.

TABELA 45: *Relações das saídas dos elementos (%) com a soma de todos os elementos (%). Liga 2024/50. Corrente: 0,6A.*

t (min.)	Σ (%)	ΣI $\Sigma_{nom.}$	Fe / Σ (%)	Cu / Σ (%)	Mn / Σ (%)	Mg / Σ (%)	Cr / Σ (%)	Ni / Σ (%)	Zn / Σ (%)	Zr / Σ (%)
nominal	6,709		2,59	38,3	3,20	26,2	1,61	0,447	27,6	0,0328
5	2,633	0,3925	2,49	35,1	2,33	29,4	1,22	0,286	29,1	<
10	3,618	0,5393	2,66	37,9	3,10	27,1	1,46	0,357	27,4	0,0264
15	4,022	0,5995	2,59	38,8	3,31	27,3	1,42	0,418	26,1	0,0281
20	3,862	0,5757	2,50	37,5	2,67	26,9	1,50	0,365	28,5	0,0196
20	6,188	0,9222	2,68	37,0	3,85	27,5	1,72	0,484	31,1	0,0337
25	4,998	0,7449	2,62	38,0	3,38	25,8	1,70	0,426	28,0	0,0252
30	5,055	0,7535	2,71	38,4	3,98	26,9	1,64	0,457	25,9	0,0318
35	5,932	0,8841	2,61	32,7	3,52	27,1	1,64	0,480	31,9	0,0317
	média		2,61	36,9	3,27	27,3	1,54	0,409	28,5	0,0278
	d.p.		0,08	2,04	0,56	1,00	0,17	0,069	2,15	0,0045
	d.p.r.(%)		3,1	5,5	17,2	3,7	11,1	16,9	7,5	16,2
	média	s/ 5min.	2,62	37,2	3,40	27,0	1,58	0,427	28,4	0,0278
	d.p.		0,07	2,06	0,45	0,55	0,12	0,051	2,30	0,0045
	d.p.r.(%)		2,6	5,5	13,1	2,0	7,7	12,1	8,1	16,2

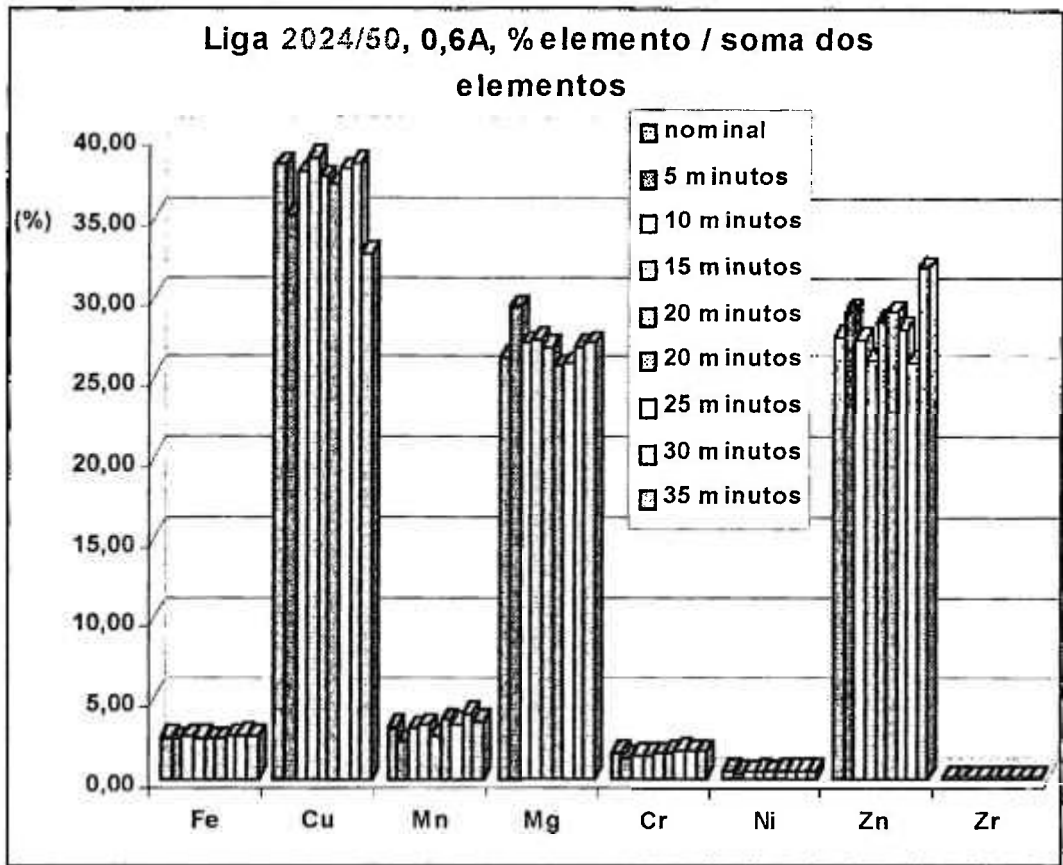


Figura 42: Proporções das saídas dos elementos com relação à soma, referente à Tabela 45.

TABELA 46: Relações das saídas dos elementos (%) com a soma de todos os elementos (%). Liga 2024/50. Corrente: 0,6A. Volume: 20 ml.

t (min.)	Σ (%)	$\Sigma / \Sigma_{nom.}$	Fe / Σ (%)	Cu / Σ (%)	Mn / Σ (%)	Mg / Σ (%)	Cr / Σ (%)	Ni / Σ (%)	Zn / Σ (%)	Zr / Σ (%)
nominal	6,709		2,59	38,3	3,20	26,2	1,61	0,45	27,6	0,033
15	3,479	0,5186	3,39	38,5	2,40	25,8	1,26	0,61	28,0	<
20	4,080	0,6081	2,62	38,7	2,70	25,5	1,50	0,51	28,4	0,021
25	5,231	0,7797	2,50	38,8	3,38	24,7	1,81	0,52	28,3	0,031
30	6,214	0,9262	2,59	38,6	3,48	24,5	1,82	0,51	28,5	0,033
	média		2,78	38,7	2,99	25,1	1,60	0,54	28,3	0,028
	d.p.		0,41	0,13	0,52	0,65	0,27	0,05	0,22	0,006
	d.p.r.(%)		14,9	0,33	17,5	2,58	16,7	8,61	0,78	21,5

TABELA 47: Relações das saídas dos elementos (%) com a soma de todos os elementos (%). Liga 2024/50. Corrente: 0,6A. Volume: 20 mL. Massa: 0,0500 g

t (min.)	Σ (%)	ΣI Σ nom.	Fe / Σ (%)	Cu / Σ (%)	Mn / Σ (%)	Mg / Σ (%)	Cr / Σ (%)	Ni / Σ (%)	Zn / Σ (%)	Zr / Σ (%)
nominal	6,7092		2,59	38,3	3,20	26,2	1,61	0,45	27,6	0,033
15	3,7070	0,5525	2,60	35,0	2,85	27,0	1,67	0,48	30,4	0,031
20	4,4996	0,6707	2,59	37,8	2,52	25,7	1,40	0,48	29,5	0,023
25	3,6398	0,5425	2,56	35,5	2,58	26,7	1,64	0,44	30,6	0,027
	média		2,58	36,1	2,65	26,5	1,57	0,47	30,2	0,027
	d.p.		0,02	1,50	0,18	0,68	0,15	0,02	0,57	0,004
	d.p.r.(%)		0,79	4,15	6,65	2,56	9,27	5,23	1,88	15,2

TABELA 48: Relações das saídas dos elementos (%) com a soma de todos os elementos (%). Liga 2024/50. Corrente: 0,8 e 1A.

t (min.) / i (A)	Σ (%)	ΣI Σ nom.	Fe / Σ (%)	Cu / Σ (%)	Mn / Σ (%)	Mg / Σ (%)	Cr / Σ (%)	Ni / Σ (%)	Zn / Σ (%)	Zr / Σ (%)
nominal	6,709		2,59	38,3	3,20	26,2	1,61	0,447	27,6	0,0328
5 / 1A	5,504	0,820	2,31	36,9	2,73	25,1	1,58	0,343	31,1	0,0265
10 / 1A	6,247	1,135	2,67	32,2	3,73	26,4	1,86	0,463	32,7	0,0327
10 / 0,8A	5,269	0,785	2,45	39,7	3,45	25,2	1,61	0,418	27,1	0,0315
15 / 1A	6,733	1,078	2,78	32,8	4,17	27,0	1,75	0,512	30,9	0,0362

TABELA 49: Relações das saídas dos elementos (%) com a soma de todos os elementos (%). Liga 2024/20. Corrente: 0,6A.

t (min.)	Σ (%)	ΣI Σ nom.	Fe / Σ (%)	Cu / Σ (%)	Mn / Σ (%)	Mg / Σ (%)	Cr / Σ (%)	Ni / Σ (%)	Zn / Σ (%)	Zr / Σ (%)
nominal	6,467		2,09	58,1	6,00	25,2	0,464	0,742	7,3	0,0201
5	1,901	0,2941	1,64	50,9	5,19	30,5	0,237	0,394	11,2	<
10	3,209	0,4956	2,04	55,8	6,23	27,2	0,305	0,651	7,73	0,0340
15	5,140	0,8117	2,39	52,3	8,06	28,4	0,329	0,940	7,51	0,0284
20	5,177	0,8005	1,90	57,6	5,89	25,1	0,516	0,645	8,34	0,0224
30	5,393	0,8355	2,13	55,3	7,68	26,9	0,100	0,851	7,06	0,0341
35	6,300	0,9122	2,29	57,9	7,91	23,8	0,262	0,921	6,84	0,0360
	média		2,07	55,0	6,83	27,0	0,291	0,734	8,11	0,0258
	d.p.		0,27	2,81	1,21	2,36	0,136	0,2104	1,58	0,0136
	d.p.r.(%)		13,1	5,12	17,7	8,73	46,6	28,7	19,5	52,7
	média	s/ 5 min.	2,15	55,8	7,15	26,3	0,30	0,80	7,50	0,03
	d.p.		0,19	2,23	1,01	1,82	0,15	0,14	0,59	0,01
	d.p.r.(%)		9,0	4,0	14,1	6,9	49,3	18,0	7,9	18,0

TABELA 50: Relações das saídas dos elementos (%) com a soma de todos os elementos (%). Liga 2024/20. Corrente: 0,8A.

t (min.)	Σ (%)	$\Sigma /$ $\Sigma_{nom.}$	Fe / Σ (%)	Cu / Σ (%)	Mn / Σ (%)	Mg / Σ (%)	Cr / Σ (%)	Ni / Σ (%)	Zn / Σ (%)	Zr / Σ (%)
nominal	6,467		2,09	58,1	6,00	25,2	0,464	0,742	7,3	0,0201
5	2,226	0,3616	1,84	56,7	6,50	30,3	<	0,629	4,04	<
10	4,417	0,7033	2,19	55,2	6,02	27,5	0,679	0,677	7,72	<
15	5,560	0,8994	1,68	57,9	5,29	25,6	0,497	0,595	8,42	0,0189
22,5	6,359	1,0290	1,74	59,1	5,35	25,5	0,446	0,610	7,30	0,0177
25	6,765	1,0571	2,13	48,4	6,43	33,8	0,434	0,742	8,09	0,0279
30	7,167	1,1224	1,90	47,7	6,28	35,3	0,620	0,734	7,41	0,0199
	média		1,91	54,2	5,98	29,7	0,45	0,665	7,16	0,0211
	d.p.		0,21	4,92	0,54	4,21	0,24	0,064	1,59	0,0046
	d.p.r.(%)		10,7	9,1	8,9	14,2	53,7	9,56	22,2	21,9
	média	s/ 5 min.	1,93	53,6	5,88	29,5	0,54	0,672	7,79	0,0211
	d.p.		0,23	5,32	0,53	4,69	0,11	0,068	0,47	0,0046
	d.p.r.(%)		11,7	9,9	9,0	15,9	20,4	10,2	6,0	21,9

TABELA 51: Relações das saídas dos elementos (%) com a soma de todos os elementos (%). Liga 2024/20. Corrente: 1A.

t (min.)	Σ (%)	$\Sigma /$ $\Sigma_{nom.}$	Fe / Σ (%)	Cu / Σ (%)	Mn / Σ (%)	Mg / Σ (%)	Cr / Σ (%)	Ni / Σ (%)	Zn / Σ (%)	Zr / Σ (%)
nominal	6,467		2,09	58,1	6,00	25,2	0,464	0,742	7,3	0,0201
2,5	1,728	0,267	1,58	49,3	4,72	33,7	0,199	0,420	9,99	<
5	3,354	0,519	2,34	53,6	8,11	29,8	0,119	0,899	5,13	<
7,5	3,475	0,537	2,01	53,8	7,47	27,9	0,379	0,808	7,58	0,0250
9	3,799	0,587	2,04	51,9	5,37	31,7	1,006	0,587	7,38	0,0207
	média		1,99	52,2	6,42	30,8	0,426	0,679	7,52	0,0114
	d.p.		0,31	2,06	1,63	2,50	0,402	0,217	1,99	0,0133
	d.p.r.(%)		15,7	3,9	25,4	8,1	94,3	31,9	26,4	116,5

TABELA 52: *Relações das saídas dos elementos (%) com a soma de todos os elementos (%). Liga 2024/20. Corrente: 1,5A.*

t (min.)	Σ (%)	$\Sigma /$ $\Sigma_{nom.}$	Fe / Σ (%)	Cu / Σ (%)	Mn / Σ (%)	Mg / Σ (%)	Cr / Σ (%)	Ni / Σ (%)	Zn / Σ (%)	Zr / Σ (%)
nominal	6,467		2,09	58,1	6,00	25,2	0,464	0,742	7,3	0,0201
1	0,846	0,131	1,82	60,0	5,88	31,9	<	0,364	<	<
2,5	2,411	0,373	1,83	41,5	3,73	32,8	0,780	0,377	18,9	<
4,5	3,555	0,550	1,82	43,3	4,59	30,2	0,959	0,498	18,6	<
	média		1,82	48,3	4,73	31,6	0,58	0,41	18,8	<
	d.p.		0,01	10,2	1,08	1,35	0,51	0,07	0,23	
	d.p.r.(%)		0,29	21,2	22,9	4,27	88,0	17,9	1,24	

TABELA 53: *Relações das saídas dos elementos (%) com a soma de todos os elementos (%). Liga 7075/50. Corrente: 0,6A.*

t (min.)	Σ (%)	$\Sigma /$ $\Sigma_{nom.}$	Fe / Σ (%)	Cu / Σ (%)	Mn / Σ (%)	Mg / Σ (%)	Cr / Σ (%)	Ni / Σ (%)	Zn / Σ (%)	Zr / Σ (%)
nominal	10,71		1,66	20,0	0,162	23,7	3,15	0,103	51,2	0,0486
3,5	3,006	0,281	1,49	17,7	<	39,6	1,31	<	39,9	<
5	2,860	0,267	1,49	17,2	<	40,6	1,18	<	39,5	<
10	6,806	0,636	1,79	19,5	0,063	24,8	2,41	0,0445	51,3	<
15	5,856	0,547	1,91	20,1	0,0072	27,4	2,01	0,0382	48,5	<
20	8,347	0,779	1,70	19,9	0,103	23,2	2,77	0,0613	52,2	<
30	9,066	0,847	1,72	18,8	0,100	22,7	2,92	0,0660	53,7	<
	média	s / 3,5 e 5 min.	1,78	19,6	0,07	24,5	2,53	0,0525	51,4	<
	d.p.	d.p.	0,09	0,60	0,04	2,09	0,40	0,0133	2,18	
	d.p.r.(%)	d.p.r. (%)	5,31	3,08	65,2	8,50	16,0	25,2	4,24	

TABELA 54: *Relações das saídas dos elementos (%) com a soma de todos os elementos (%). Liga 7075/20. Corrente: 0,6A.*

t (min.)	Σ (%)	$\Sigma /$ $\Sigma_{nom.}$	Fe / Σ (%)	Cu / Σ (%)	Mn / Σ (%)	Mg / Σ (%)	Cr / Σ (%)	Ni / Σ (%)	Zn / Σ (%)	Zr / Σ (%)
nominal	9,32		1,65	29,5	1,58	24,2	2,44	0,247	40,3	0,0118
5	3,01	0,323	1,31	29,8	1,41	30,0	1,44	0,108	35,9	<
10	5,43	0,582	1,56	24,0	0,92	25,6	2,29	0,125	45,5	<
15	7,10	0,761	1,69	35,8	2,06	22,4	1,87	0,249	35,9	<
20	8,02	0,861	1,50	26,2	1,61	20,8	1,98	0,211	47,7	<
	média	s / 5min.	1,51	28,9	1,50	24,7	1,90	0,173	41,3	<
	d.p.		0,16	5,2	0,47	4,07	0,35	0,068	6,25	
	d.p.r.(%)		10,6	17,9	31,5	16,5	18,4	39,2	15,1	

TABELA 55: *Relações das saídas dos elementos (%) com a soma de todos os elementos (%). Liga T (Metal Leve). Corrente: 0,6A.*

t (min.)	Σ (%)	$\Sigma /$ $\Sigma_{nom.}$	Fe / Σ (%)	Cu / Σ (%)	Mn / Σ (%)	Mg / Σ (%)	Cr / Σ (%)	Ni / Σ (%)	Zn / Σ (%)	Zr / Σ (%)
nominal	3,836		13,5	27,4	0,224	35,5	0,167	23,0	0,261	0,0313
2,5	0,661	0,172	12,9	29,3	<	39,0	<	18,7	<	<
5	1,090	0,284	12,8	30,7	<	36,8	<	19,6	<	<
10	2,233	0,582	13,8	29,4	0,066	34,7	0,041	21,7	0,217	<
15	2,949	0,769	13,9	30,2	0,108	33,4	0,091	22,0	0,241	<
20	2,959	0,771	14,0	29,3	0,118	34,1	0,095	22,1	0,260	<
	média	s/ 5 min.	13,5	29,8	0,059	35,6	0,075	20,8	0,239	<
	d.p.		0,57	0,66	0,06	2,27	0,030	1,55	0,021	
	d.p.r.(%)		4,25	2,21	97,2	6,37	39,8	7,42	8,9	

⊙

O aumento da corrente facilita a dissolução dos elementos, porém produz mais bolhas, emissão de gases (como o NO_2) e aquecimento. Para tempos mais longos, a dissolução foi feita em capela devido aos gases liberados. Deste modo, optou-se pela corrente de 0,6A, que é eficiente na dissolução e proporciona uma eletrólise tranqüila.

Analisando-se os dados das Tabelas anteriores, verificamos que o tempo de 10 minutos é recomendável para as dissoluções eletrolíticas neste sistema em função das proporções das saídas dos elementos, para que possamos detectar, principalmente, os elementos Fe, Mg, Cu, Ni e Zn, e por não ser um tempo muito longo. Os elementos Mn, Cr e Zr são os que apresentam maiores variações. A massa de cavacos eletrodissolvida após 10 minutos de se aplicar corrente de 0,6A a uma massa de 100 mg, com solução eletrolítica de 1mol L^{-1} , é de cerca de 50 mg.

III.4.1.2-) Separação do cátodo:

Os teores dos elementos calculados com os dados obtidos para o cátodo separado e dentro do béquer, junto com o ânodo, estão na Tabela 56, Figura 43. As proporções de cada elemento com relação ao total dissolvido estão na Tabela 57, Figura 44.

Pode-se verificar que, uma vez que deixamos três minutos para os depósitos do cátodo se dissolverem, não há a necessidade de se separar o cátodo.

TABELA 56: Teores dos elementos (% m/m) eletrosolubilizados da liga 2024/50, em função do tempo (minutos). Cátodo dentro e separado (sep.) da solução eletrolítica. Corrente: 0,6A.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Zr (%)
nominal	0,174	2,57	0,215	1,76	0,108	0,030	1,78	0,0022
10	0,0963	1,37	0,112	1,18	0,0528	0,0129	0,992	<
10/sep.	0,132	1,72	0,14	1,30	0,058	0,0146	1,26	<
20	0,093	1,41	0,058	0,99	0,080	0,0112	1,19	<
20/sep.	0,170	2,376	0,24	1,55	0,102	0,0304	1,62	0,00250
30	0,17	2,50	0,23	1,64	0,116	0,0324	1,85	0,00224
30/sep.	0,139	1,92	0,16	1,38	0,107	0,0212	1,61	0,00184
40	0,15	2,07	0,19	1,36	0,088	0,0260	1,43	0,00184
40/sep.	0,15	2,12	0,20	1,42	0,099	0,0256	1,57	0,00236

TABELA 57: Relações das saídas dos elementos (%) com a soma de todos os elementos (%). Liga 2024/50. Corrente: 0,6A.

t (min.)	Σ (%)	$\Sigma / \Sigma_{nom.}$	Fe / Σ (%)	Cu / Σ (%)	Mn / Σ (%)	Mg / Σ (%)	Cr / Σ (%)	Ni / Σ (%)	Zn / Σ (%)	Zr / Σ (%)
nominal	6,889		2,53	39,9	3,12	25,5	1,57	0,44	26,9	0,032
10	3,817	0,5540	2,52	35,9	2,93	30,9	1,38	0,34	26,0	<
10/sep.	4,629	0,6720	2,85	37,2	3,11	28,1	1,25	0,32	27,2	<
20	3,836	0,5569	2,41	36,8	1,51	25,9	2,09	0,29	31,1	<
20/sep.	6,103	0,8859	2,78	38,9	4,00	25,5	1,68	0,50	26,6	0,041
30	6,547	0,9503	2,67	38,2	3,54	25,1	1,77	0,49	28,2	0,034
30/sep.	5,349	0,7765	2,61	36,0	3,06	25,8	2,01	0,40	30,2	0,034
40	5,315	0,7715	2,73	38,9	3,62	25,6	1,65	0,49	27,0	0,035
40/sep.	5,578	0,8097	2,69	38,0	3,55	25,5	1,77	0,46	28,1	0,042

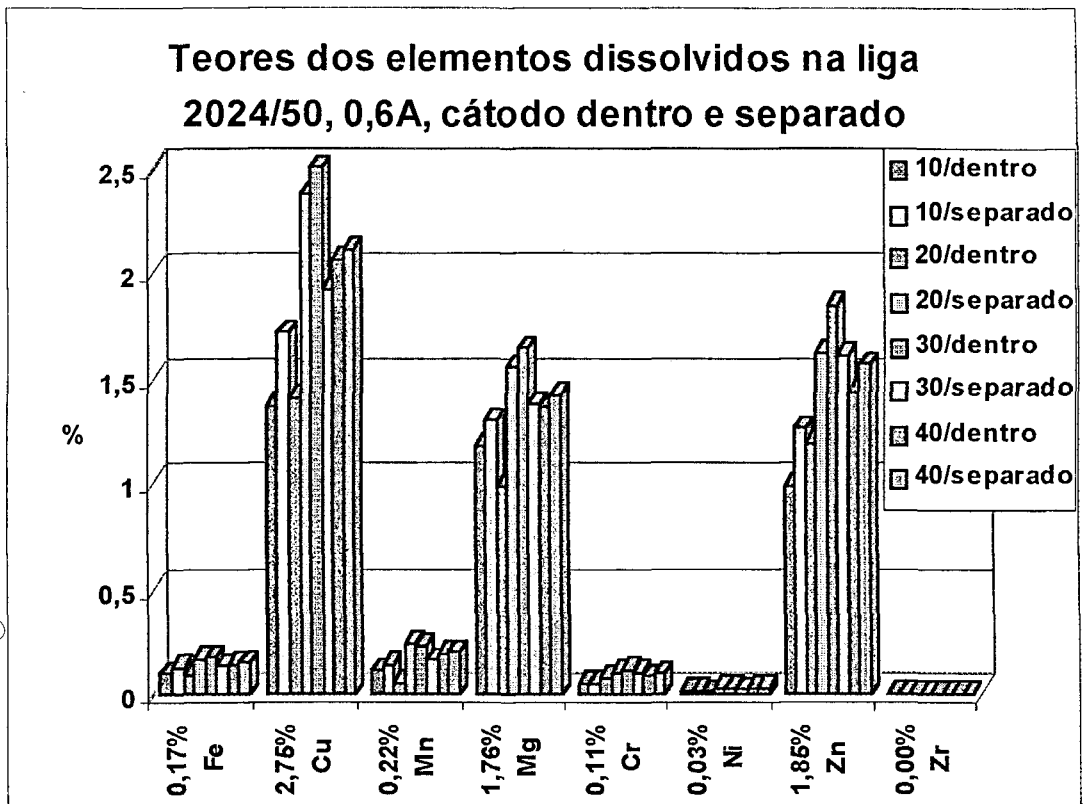


Figura 43: Teores dos elementos (% m/m) eletrodissolvidos da liga 2024/50, em relação ao tempo de eletrólise, com o cátodo dentro da solução ou separado, relativos à Tabela 56.

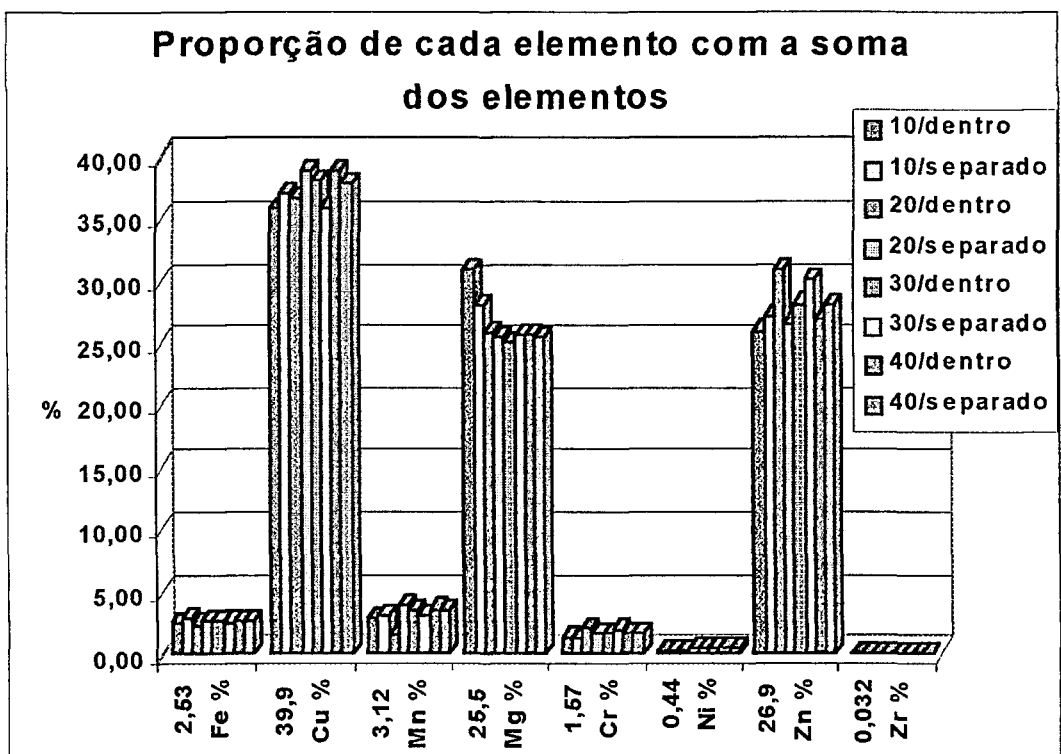


Figura 44: Comparação das relações das saídas dos elementos com a Σ de todos os elementos (%), com o cátodo dentro da solução ou separado, relativos à Tabela 57.

III.4.1.3-) Adição de eletrólito à solução eletrolítica:

A adição de uma pequena quantidade de eletrólito ($0,050\text{g } 15\text{mL}^{-1}$), com corrente aplicada de $0,6\text{A}$ (Tabela 58, Figura 45), aparentemente propiciou uma maior dissolução para a maioria dos elementos nesses experimentos, mas o mesmo não ocorreu nas eletrólises com correntes maiores (Tabela 59, Figura 46). Por isso, e pela dificuldade de aumentarmos a concentração do eletrólito sem causar problemas de entupimento no nebulizador e formação de cristais na tocha do ICP-OES, não levamos adiante os estudos.

TABELA 58: Teores dos elementos (%*m/m*) eletrodissolvidos da liga 2024/50 em função do tempo (minutos), c/ $0,05\text{g } 15\text{mL}^{-1} \text{KNO}_3$. Corrente: $0,6\text{A}$.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Zr (%)
nominal	0,174	2,57	0,215	1,76	0,108	0,030	1,85	0,0022
5 sem [*]	0,0655	0,925	0,0613	0,93	0,0322	0,00752	0,767	<
5 com	0,0806	0,906	0,0529	0,87	0,0312	0,00770	0,6801	<
10 sem [*]	0,0963	1,37	0,112	1,18	0,0528	0,0129	0,992	<
10 com	0,114	1,56	0,112	1,33	0,0677	0,0133	1,18	0,00126

^{*} = Tabela 38

TABELA 59: Teores dos elementos (%*m/m*) eletrodissolvidos da liga 2024/20 em função do tempo (minutos), c/ $0,05\text{g } 15\text{mL}^{-1} \text{KNO}_3$. Correntes: 1A e $1,5\text{A}$.

i (A)	t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Zr (%)
	nominal	0,135	3,76	0,388	1,63	0,030	0,048	0,475	0,0013
1	1 com	0,0035	0,273	0,0188	0,29	<	<	0,110	<
1	5 sem [*]	0,0800	1,83	0,277	1,18	0,0141	0,0307	0,175	<
1	5 com	0,0481	1,27	0,148	0,71	<	0,0143	0,0905	<
1,5	1 com	0,0101	0,448	0,0377	0,32	<	<	0,105	<
1,5	2,5 sem ^{**}	0,0441	1,00	0,090	0,79	0,0188	<	0,457	<
1,5	2,5 com	0,0442	0,95	0,0968	0,68	0,0105	<	0,298	<
1,5	3,5 com	0,0655	1,46	0,158	1,03	0,0299	0,0169	0,587	<

^{*} = Tabela 36

^{**} = Tabela 37

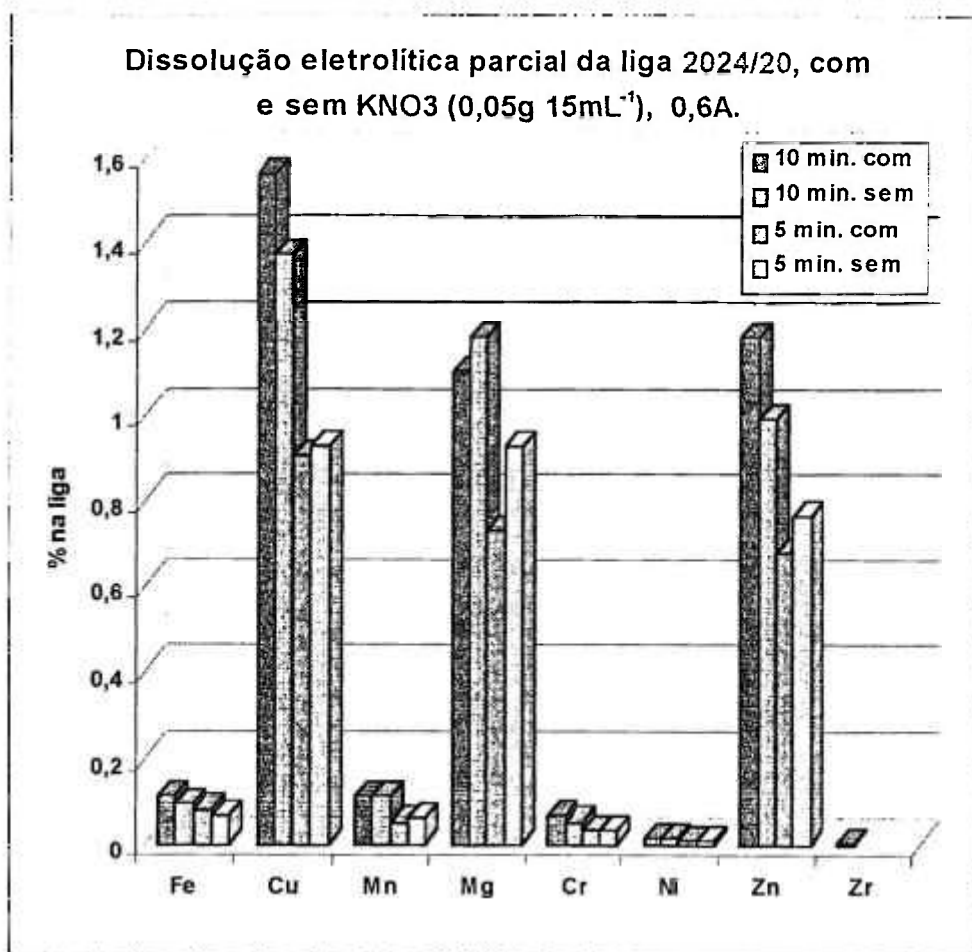


Figura 45: Adição de eletrólito, referente à Tabela 58.

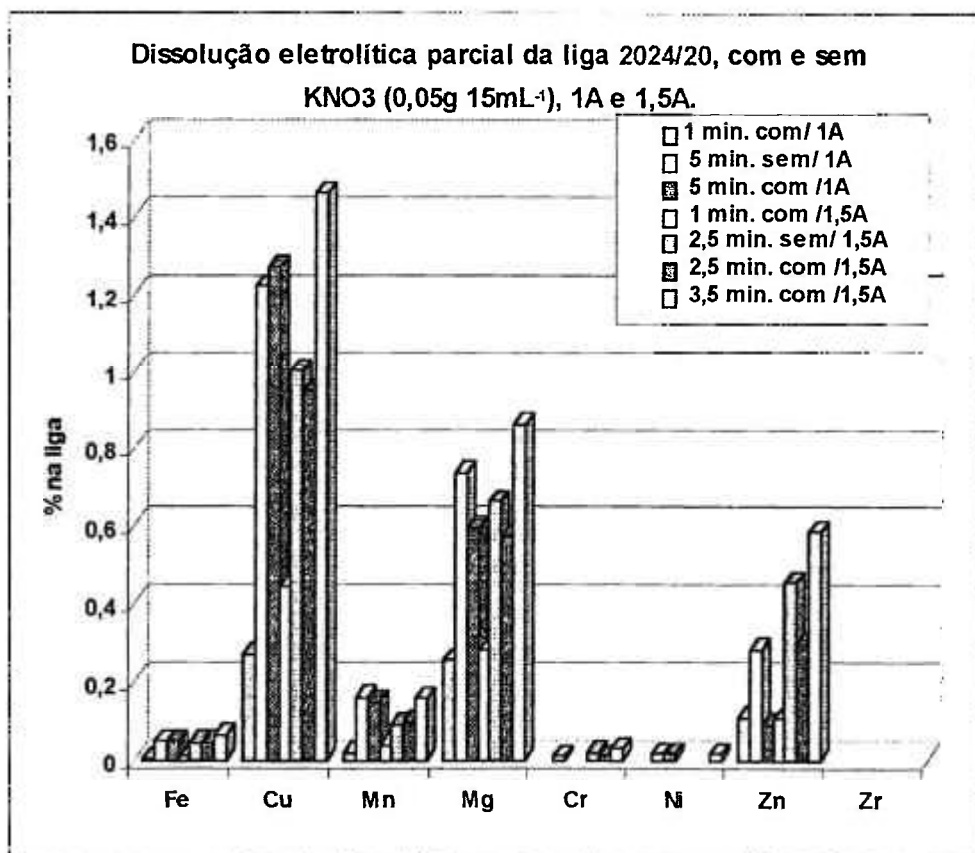


Figura 46: Adição de eletrólito, referente à Tabela 59.

III.4.1.4-) Análises de ligas de Al com dissoluções eletrolíticas:

Foram feitas várias dissoluções com este sistema, em duas, três ou mais replicatas para cada liga, e nas condições experimentais: corrente de 0,6A, volume de 15 mL de ácido nítrico 1 mol L^{-1} , cátodo dentro da solução e tempo de 10 minutos. Filtrou-se, quando necessário, após cerca de 1 hora.

A partir deste momento começamos a determinar também o Al dissolvido eletroliticamente, diluindo-se 10 vezes a solução, para a concentração do Al estar na faixa de 100 até $1000\ \mu\text{g mL}^{-1}$.

As Tabelas de 60 a 70 relacionam os teores eletrodissolvidos dos elementos (% em massa, na liga) calculados levando-se em conta a massa total dos cavacos e o volume da solução eletrolítica, conforme descrito anteriormente no item III.5.1.1. As três tabelas que seguem a cada uma dessas citadas, correspondem aos teores reais normalizados dos elementos calculados dos três modos (1, 2 e 3) descritos na Tabela 10.

Assim, as Tabelas 60-1 a 70-1 relacionam os teores calculados em relação ao alumínio dissolvido e também determinado, segundo equação 1 da Tabela 10. Nas Tabelas de 60-2 a 70-2 estão os teores calculados em relação à soma do alumínio com todos os outros elementos determinados, segundo equação 2. E, finalmente, as Tabelas de 60-3 a 70-3 relacionam os teores calculados em relação só à soma dos elementos determinados, sem o Al, segundo equação 3 da Tabela 10.

Com a liga T2 (Tyler 14) foi feita eletrólise de 10 e de 15 minutos (Tabelas 62 e 63), a fim de verificarmos se as detecções dos menores constituintes melhoravam.

Os gráficos comparativos dos três tipos de cálculos, correspondentes às Tabelas de 60-1, -2 e -3 a 70-1, -2 e -3, estão nas Figuras de 47 a 56.

TABELA 60: Teores dos elementos (% m/m) eletrodissolvidos da liga 2024. Corrente: 0,6A. Massa dos cavacos: 0,100g.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Zr (%)	Al (%)
nominal	0,159	3,17	0,340	1,54	0,036	0,043	0,570	0,00220	93,61
10	0,097	2,08	0,219	0,926	0,019	0,024	0,354	0,00143	60,7
10	0,100	2,13	0,214	0,981	0,0316	0,022	0,410	0,00137	58,0
10	0,109	2,42	0,262	1,01	0,0201	0,027	0,354	0,00159	62,3

TABELA 60-1: Teores normalizados dos elementos (% , m/m) da liga 2024, calculados segundo equação-1 da Tabela 10.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Zr (%)
nominal	0,159	3,17	0,340	1,54	0,036	0,043	0,570	0,00220
10	0,150	3,36	0,353	1,50	0,0307	0,0391	0,572	0,00231
10	0,162	3,44	0,346	1,58	0,0510	0,0357	0,662	0,00221
10	0,164	3,64	0,393	1,52	0,0302	0,0398	0,532	0,00239
média (%)	0,158	3,48	0,364	1,53	0,0373	0,038	0,589	0,00230
d.p.	0,008	0,143	0,026	0,05	0,0119	0,0022	0,067	0,00009
d.p.r.(%)	4,78	4,10	7,05	3,02	31,9	5,76	11,3	3,84
erro rel. (%)	-0,42	9,74	7,10	-0,48	3,64	-11,2	3,27	4,72

TABELA 60-2: Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na liga 2024, calculados segundo equação-2 da Tabela 10.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Zr (%)
nominal	0,159	3,17	0,340	1,54	0,036	0,043	0,570	0,00220
10	0,150	3,21	0,338	1,43	0,0293	0,0374	0,547	0,00221
10	0,161	3,43	0,344	1,58	0,0508	0,0356	0,660	0,00220
10	0,163	3,62	0,392	1,51	0,0301	0,0397	0,530	0,00238
média (%)	0,158	3,42	0,358	1,51	0,0367	0,038	0,579	0,00226
d.p.	0,007	0,205	0,029	0,074	0,0122	0,0021	0,071	0,00010
d.p.r.(%)	4,46	5,99	8,22	4,93	33,2	5,47	12,2	4,42
erro rel. (%)	-0,65	7,88	5,28	-2,18	2,08	-12,7	1,51	2,89

TABELA 60-3: Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na liga 2024, calculados segundo equação-3 da Tabela 10.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Zr (%)
nominal	0,159	3,17	0,340	1,54	0,036	0,043	0,570	0,00220
10	0,153	3,28	0,345	1,46	0,0299	0,0381	0,558	0,00225
10	0,151	3,21	0,322	1,48	0,0476	0,0333	0,618	0,00206
10	0,152	3,37	0,365	1,41	0,0280	0,0369	0,494	0,00222
média (%)	0,152	3,29	0,344	1,53	0,0352	0,036	0,556	0,00218
d.p.	0,001	0,083	0,021	0,173	0,011	0,003	0,062	0,000
d.p.r.(%)	0,76	2,53	6,21	11,23	30,7	6,97	11,2	4,60
erro rel. (%)	-4,50	3,67	1,2	-0,44	-2,27	-16,0	-2,41	-1,02

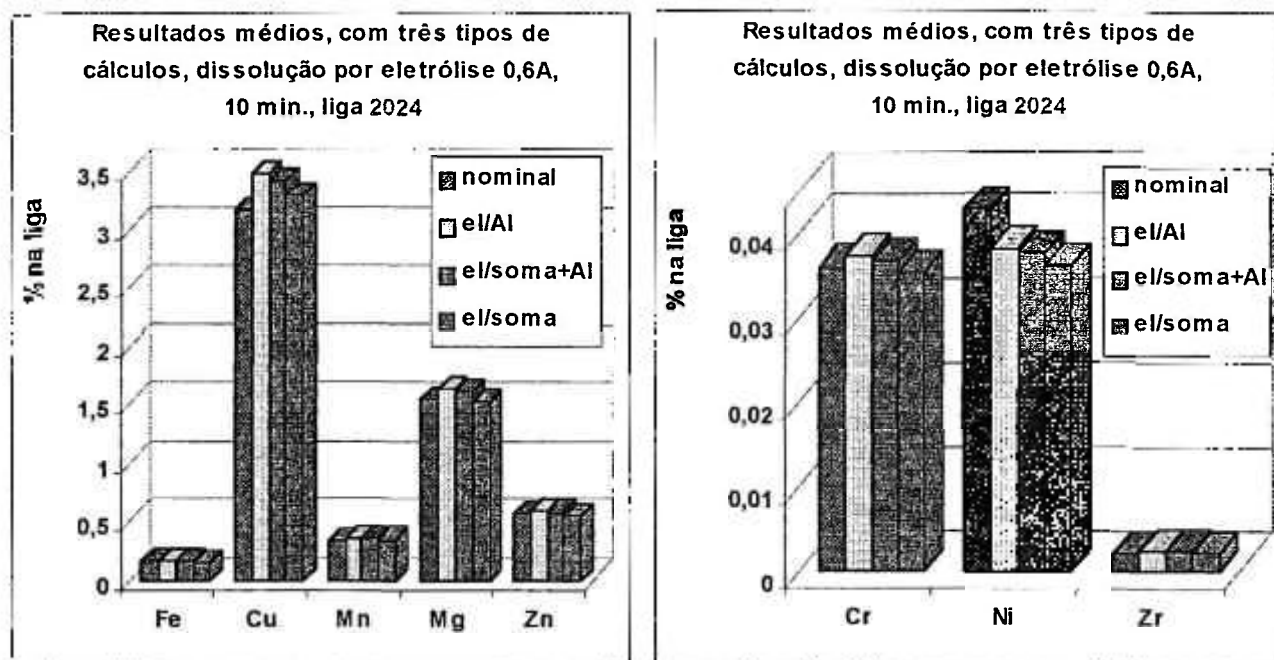


Figura 47: Gráficos comparativos das médias referentes às Tabelas 60-1, -2 e -3, liga 2024.

TABELA 61: Teores dos elementos (%*m/m*) eletrodissolvidos da liga 7075. Corrente: 0,6A. Massa dos cavacos: 0,100g.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Zr (%)	Al (%)
nominal	0,169	2,28	0,060	2,41	0,296	0,015	4,79	0,0010	89,82
10	0,119	1,52	0,0349	1,66	0,154	0,0082	3,02	<	61,2
10	0,140	1,76	0,0327	1,83	0,221	0,0083	4,05	<	72,1
10	0,113	1,30	0,0237	1,53	0,135	0,0055	2,69	<	64,4

TABELA 61-1: Teores normalizados dos elementos (%*m/m*) na eletrólise da liga 7075, calculados segundo equação 1 da Tabela 10.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Zr (%)
nominal	0,169	2,28	0,060	2,41	0,296	0,015	4,79	0,0010
10	0,174	2,22	0,051	2,43	0,225	0,0121	4,42	<
10	0,174	2,19	0,041	2,27	0,274	0,0104	5,03	<
10	0,157	1,81	0,033	2,13	0,188	0,0076	3,74	<
média (%)	0,168	2,07	0,042	2,28	0,229	0,0100	4,40	<
d.p.	0,010	0,23	0,009	0,15	0,043	0,0022	0,64	
d.p.r.(%)	5,76	11,1	21,9	6,61	18,9	22,3	14,6	
erro rel. (%)	-0,34	-9,07	-30,7	-5,5	-22,6	-33,2	-8,19	

TABELA 61-2: Teores normalizados dos elementos (%m/m) na eletrólise da liga 7075, calculados segundo equação 2 da Tabela 10.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Zr (%)
nominal	0,169	2,28	0,060	2,41	0,296	0,015	4,79	0,0010
10	0,175	2,24	0,051	2,44	0,227	0,0121	4,44	<
10	0,174	2,19	0,041	2,27	0,275	0,0104	5,03	<
10	0,160	1,85	0,034	2,17	0,192	0,0078	3,82	<
média (%)	0,170	2,09	0,042	2,30	0,231	0,0101	4,43	<
d.p.	0,008	0,21	0,009	0,14	0,042	0,0022	0,607	
d.p.r.(%)	4,80	10,2	21,3	5,94	18,0	21,7	13,7	
erro rel.(%)	0,46	-8,38	-30,2	-4,8	-22,0	-32,8	-7,51	

TABELA 61-3: Teores normalizados dos elementos (%m/m) na eletrólise da liga 7075, calculados segundo equação 3 da Tabela 10.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Zr (%)
nominal	0,169	2,28	0,060	2,41	0,296	0,015	4,79	0,0010
10	0,183	2,34	0,054	2,55	0,237	0,0127	4,64	<
10	0,174	2,19	0,041	2,28	0,275	0,0104	5,05	<
10	0,195	2,25	0,041	2,64	0,233	0,0095	4,65	<
média (%)	0,184	2,26	0,045	2,49	0,249	0,0108	4,78	<
d.p.	0,010	0,07	0,007	0,190	0,023	0,0016	0,231	
d.p.r.(%)	5,70	3,23	16,4	7,60	9,38	15,2	4,82	
erro rel.(%)	9,02	-0,92	-24,8	3,42	-16,0	-27,7	-0,21	

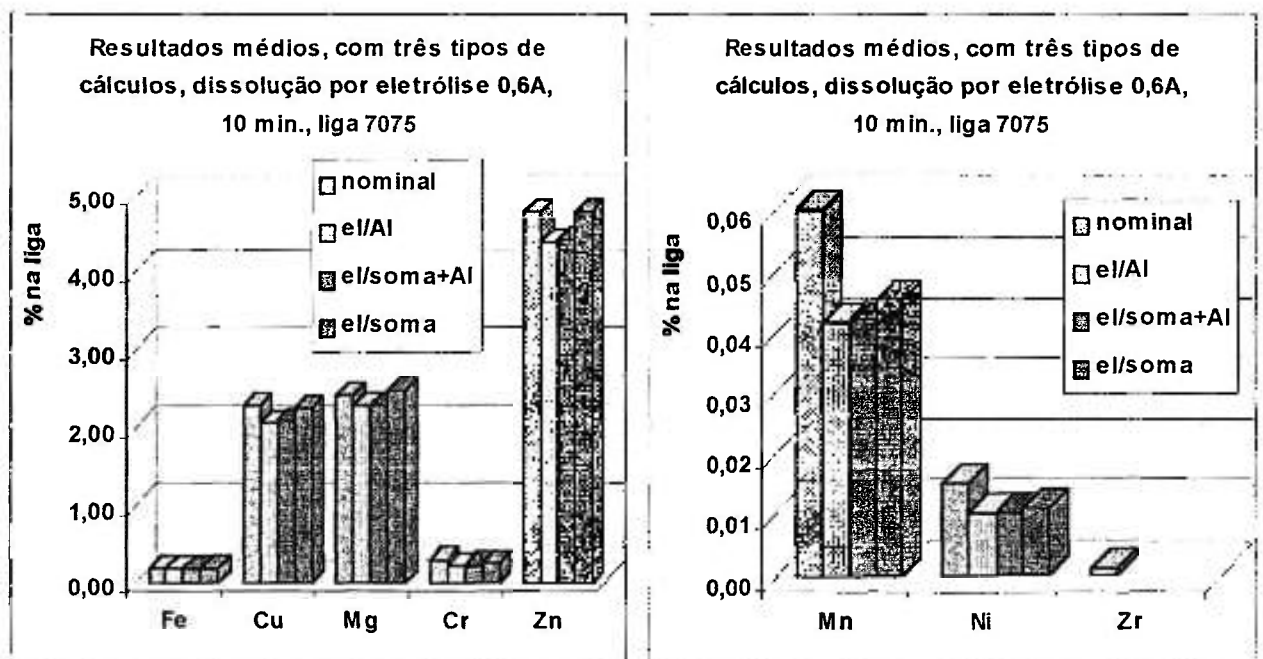


Figura 48: Gráficos comparativos das médias referentes às Tabelas 61-1, -2 e -3, liga 7075.

TABELA 62: Teores dos elementos (% m/m) eletrodissolvidos da liga T2 (Tyler 14). Corrente: 0,6A. Tempo: 10 minutos. Massa dos cavacos: 0,100g.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Al (%)
nominal	0,557	1,19	0,0104	1,30	0,0072	0,902	0,0126	84,02
10	0,295	0,675	0,00169	0,75	<	0,449	0,00582	43,43
10	0,318	0,752	0,00223	0,81	0,0012	0,484	0,00535	46,53
10	0,324	0,685	0,00215	0,81	0,0012	0,486	0,00461	48,68

TABELA 63: Teores dos elementos (% m/m) eletrodissolvidos da liga T2 (Tyler 14). Corrente: 0,6A. Tempo: 15 minutos. Massa dos cavacos: 0,100g.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Al (%)
nominal	0,557	1,19	0,0104	1,30	0,0072	0,902	0,0126	84,02
15	0,378	0,872	0,0038	0,88	0,0019	0,651	0,0086	55,31
15	0,396	0,884	0,0038	0,90	0,0017	0,660	0,0077	56,81
15	0,405	0,897	0,0041	0,94	0,0020	0,698	0,0086	58,31

TABELA 62-1: Teores normalizados dos elementos (% m/m) na eletrólise da liga T2 (Tyler 14), 10 minutos, calculados segundo equação 1 da Tabela 10.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)
nominal	0,557	1,19	0,0104	1,30	0,0072	0,902	0,0126
10	0,571	1,31	0,0033	1,44	<	0,869	0,0113
10	0,574	1,36	0,0040	1,47	0,0020	0,874	0,0097
10	0,559	1,18	0,0037	1,40	0,0017	0,839	0,0080
média (%)	0,568	1,28	0,0037	1,44	0,0019	0,861	0,0096
d.p.	0,008	0,09	0,0004	0,03	0,00015	0,019	0,0017
d.p.r.(%)	1,38	7,0	10,4	2,4	7,9	2,2	17,2
erro rel.(%)	1,99	7,74	-64,7	10,6	-74,4	-4,6	-23,6

TABELA 63-1: Teores normalizados dos elementos (% m/m) na eletrólise da liga T2 (Tyler 14), 15 minutos, calculados segundo equação 1 da Tabela 10.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)
nominal	0,557	1,19	0,0104	1,30	0,0072	0,902	0,0126
15	0,574	1,32	0,0058	1,34	0,00290	0,989	0,013
15	0,586	1,34	0,0058	1,30	0,00247	0,955	0,011
15	0,584	1,36	0,0062	1,31	0,00280	0,976	0,012
média (%)	0,581	1,34	0,0059	1,32	0,0027	0,973	0,012
d.p.	0,006	0,02	0	0,021	0,00022	0,017	0,001
d.p.r.(%)	1,05	1,41	3,55	1,59	8,18	1,76	7,71
erro rel.(%)	4,35	12,9	-42,9	1,24	-62,2	7,92	-3,9

TABELA 62-2: Teores normalizados dos elementos (% m/m) na eletrolise da liga T 2 (Tyler 14), 10 minutos, calculados segundo equação 2 da Tabela 10.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)
nominal	0,557	1,19	0,0104	1,30	0,0072	0,902	0,0126
10	0,569	1,30	0,0033	1,44	<	0,867	0,0112
10	0,572	1,35	0,0040	1,46	0,00194	0,871	0,0096
10	0,559	1,18	0,0037	1,40	0,00174	0,839	0,0080
média (%)	0,567	1,28	0,0037	1,43	0,0018	0,859	0,0096
d.p.	0,007	0,09	0,0004	0,031	0,00014	0,017	0,002
d.p.r.(%)	1,21	6,86	10,3	2,19	7,7	2,03	17,1
erro rel.(%)	1,78	7,51	-64,8	10,4	-74,4	-4,80	-23,8

TABELA 63-2: Teores normalizados dos elementos (% m/m) na eletrolise da liga T 2 (Tyler 14), 15 minutos, calculados segundo equação 2 da Tabela 10.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)
nominal	0,557	1,19	0,0104	1,30	0,0072	0,902	0,0126
15	0,573	1,32	0,0058	1,34	0,00289	0,986	0,0130
15	0,584	1,30	0,0056	1,32	0,00252	0,974	0,0114
15	0,582	1,29	0,0058	1,35	0,00287	1,003	0,0124
média (%)	0,579	1,30	0,0058	1,34	0,0028	0,987	0,0123
d.p.	0,006	0,02	0,0001	0,011	0,00021	0,015	0,001
d.p.r.(%)	1,06	1,23	2,0	0,82	7,54	1,48	6,60
erro rel.(%)	4,04	9,6	-44,6	2,7	-61,6	9,47	-2,54

TABELA 62-3: Teores normalizados dos elementos (% m/m) na eletrolise da liga T 2 (Tyler 14), 10 minutos, calculados segundo equação 3 da Tabela 10.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)
nominal	0,557	1,19	0,0104	1,30	0,0072	0,902	0,0126
10	0,540	1,24	0,0031	1,37	<	0,822	0,0107
10	0,533	1,26	0,0037	1,36	0,00181	0,811	0,0090
10	0,557	1,18	0,0037	1,40	0,00174	0,836	0,0079
média (%)	0,543	1,22	0,0035	1,37	0,0018	0,823	0,0092
d.p.	0,013	0,04	0,000	0,018	0,00005	0,012	0,001
d.p.r.(%)	2,30	3,44	10,3	1,33	2,9	1,51	15,00
erro rel.(%)	-2,45	2,90	-66,3	5,76	-75,4	-8,77	-27,1

TABELA 63-3: Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na eletrólise da liga T 2 (Tyler 14), 15 minutos, calculados segundo equação 3 da Tabela 10.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)
nominal	0,557	1,19	0,0104	1,30	0,0072	0,902	0,0126
15	0,538	1,24	0,0055	1,25	0,00272	0,926	0,0122
15	0,553	1,23	0,0053	1,25	0,00239	0,921	0,0108
15	0,546	1,21	0,0055	1,26	0,00270	0,941	0,0116
média (%)	0,546	1,23	0,0054	1,26	0,0026	0,930	0,012
d.p.	0,007	0,02	0,0001	0,006	0,00019	0,010	0,001
d.p.r.(%)	1,37	1,34	1,54	0,44	7,12	1,11	6,22
erro rel.(%)	-2,04	3,21	-47,8	-3,31	-63,9	3,07	-8,25

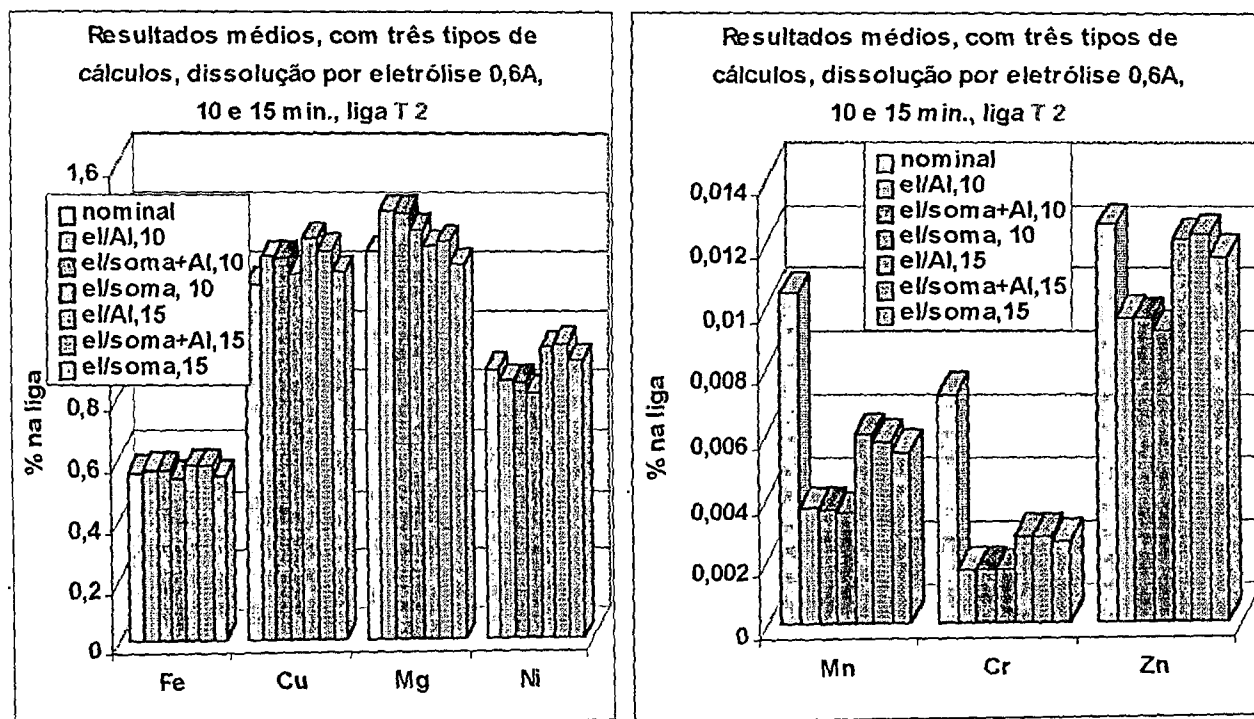


Figura 49: Gráficos comparativos das médias referentes às Tabelas 62-1, -2 e -3, e 63-1, -2 e -3, liga T2 (Tyler 14).

TABELA 64: Teores dos elementos (% m/m) eletrodissolvidos da liga T (Metal Leve). Corrente: 0,6A. Massa dos cavacos: 0,100g.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Al (%)
nominal	0,527	1,09	0,0091	1,18	0,0056	0,902	0,0140	84,27
10	0,255	0,592	0,00092	0,58	<	0,435	0,0059	39,87
10	0,248	0,560	0,00077	0,56	<	0,405	0,0052	37,95
10	0,261	0,604	0,00115	0,61	<	0,438	0,0063	39,08

TABELA 64-1: Teores normalizados dos elementos (% m/m) na eletrólise da liga T (Metal Leve), calculados segundo equação 1 da Tabela 10.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)
nominal	0,527	1,09	0,0091	1,18	0,0056	0,902	0,0140
10	0,540	1,25	0,0019	1,22	<	0,919	0,013
10	0,550	1,24	0,0017	1,24	<	0,900	0,012
10	0,564	1,30	0,0025	1,31	<	0,945	0,014
média (%)	0,551	1,27	0,0020	1,25	<	0,921	0,013
d.p.	0,012	0,03	0,00040	0,046		0,022	0,001
d.p.r.(%)	2,21	2,52	19,4	3,65		2,43	8,0
erro rel. (%)	4,58	16,1	-77,5	6,28		2,16	-10,0

TABELA 64-2: Teores normalizados dos elementos (% m/m) na eletrólise da liga T (Metal Leve), calculados segundo equação 2 da Tabela 10.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)
nominal	0,527	1,09	0,0091	1,18	0,0056	0,902	0,0140
10	0,538	1,25	0,0019	1,22	<	0,917	0,013
10	0,549	1,24	0,0017	1,23	<	0,898	0,012
10	0,561	1,30	0,0025	1,30	<	0,941	0,014
média (%)	0,549	1,26	0,0020	1,25	<	0,919	0,013
d.p.	0,012	0,03	0,000	0,044		0,021	0,001
d.p.r.(%)	2,10	2,39	19,3	3,53		2,32	7,84
erro rel. (%)	4,25	15,7	-77,6	5,94		1,83	-10,3

TABELA 64-3: Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na eletrólise da liga T (Metal Leve), , calculados segundo equação 3 da Tabela 10.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)
nominal	0,527	1,09	0,0091	1,18	0,0056	0,902	0,0140
10	0,509	1,18	0,0018	1,15	<	0,867	0,0118
10	0,519	1,17	0,0016	1,17	<	0,850	0,0110
10	0,508	1,17	0,0022	1,18	<	0,851	0,0123
média (%)	0,512	1,17	0,0019	1,16	<	0,856	0,012
d.p.	0,006	0,01	0,0003	0,013		0,010	0,001
d.p.r.(%)	1,21	0,42	16,7	1,11		1,13	5,64
erro rel. (%)	-2,89	7,79	-79,2	-1,34		-5,14	-16,5

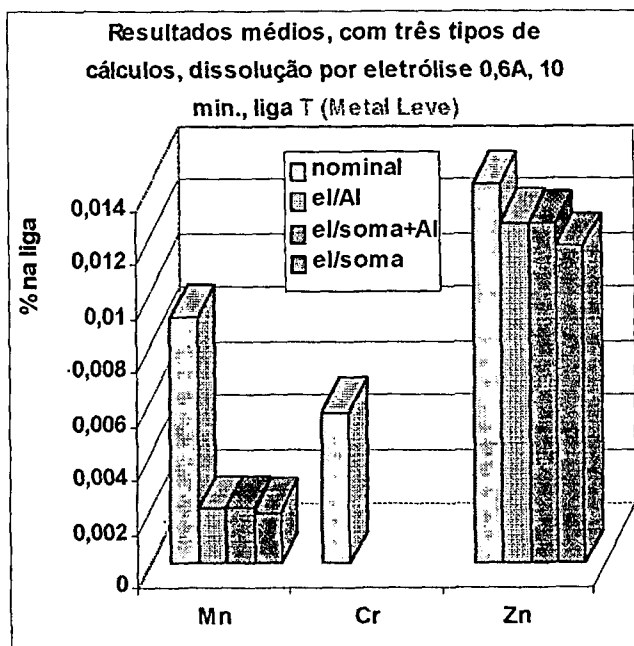
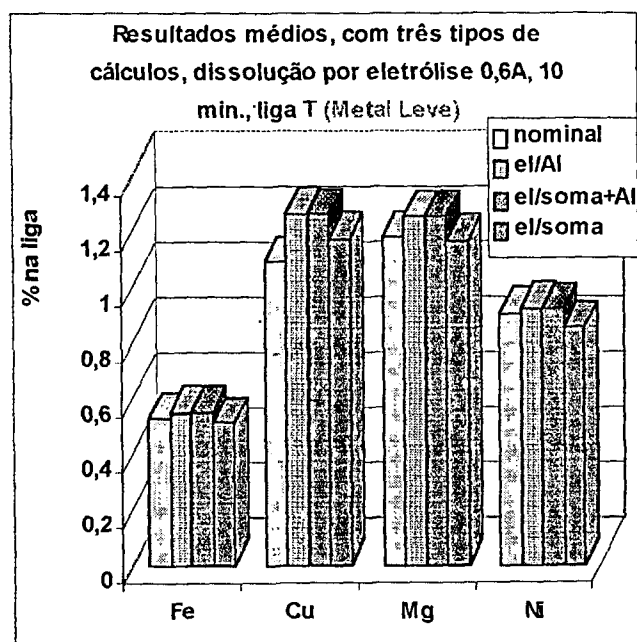


Figura 50: Gráficos comparativos das médias referentes às Tabelas 64-1, -2 e -3, liga T (Metal Leve).

TABELA 64-3: Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na eletrólise da liga T (Metal Leve), , calculados segundo equação 3 da Tabela 10.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)
nominal	0,527	1,09	0,0094	1,18	0,0088	0,802	0,0146
10	0,509	1,18	0,0018	1,15	<	0,867	0,0118
10	0,519	1,17	0,0016	1,17	<	0,850	0,0110
10	0,508	1,17	0,0022	1,18	<	0,851	0,0123
média (%)	0,512	1,17	0,0019	1,16	<	0,856	0,012
d.p.	0,006	0,01	0,0003	0,013		0,010	0,001
d.p.r.(%)	1,21	0,42	16,7	1,11		1,13	5,64
erro rel. (%)	-2,89	7,79	-79,2	-1,34		-5,14	-16,5

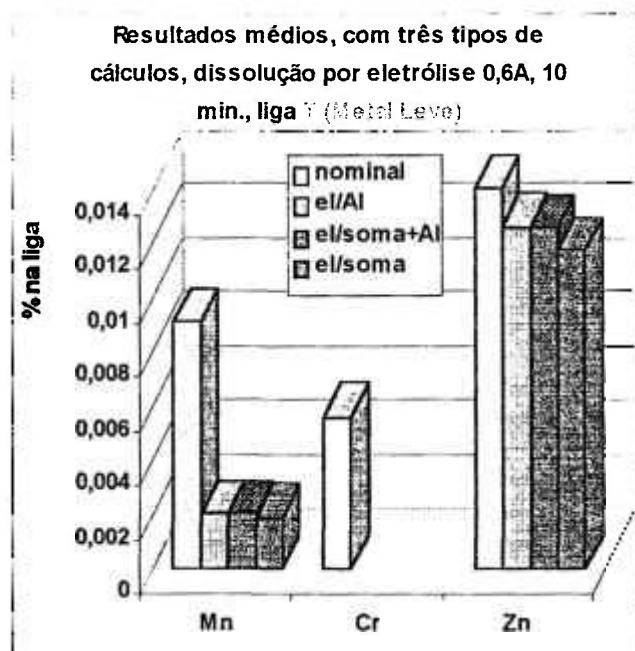
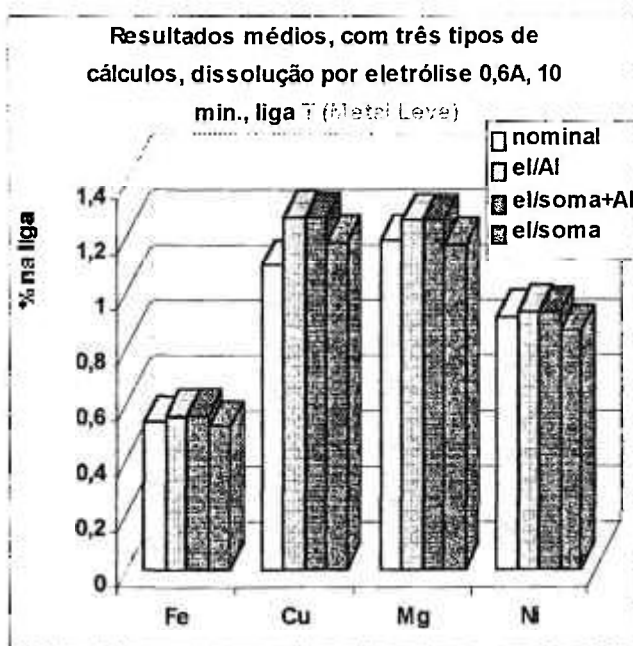


Figura 50: Gráficos comparativos das médias referentes às Tabelas 64-1, -2 e -3, liga T (Metal Leve).

TABELA 65: Teores dos elementos (% m/m) eletrodissolvidos da liga 6061. Corrente: 0,6A. Massa dos cavacos: 0,100g.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Zr (%)	Al (%)
nominal	0,168	0,232	0,041	0,85	0,099	0,0018	0,019	0,0018	97,9
10	0,114	0,181	0,0248	0,64	0,0672	<	0,0134	0,00116	73,44
10	0,0768	0,120	0,0162	0,45	0,0458	<	0,0087	0,00079	50,98
10	0,0857	0,136	0,0188	0,49	0,0500	<	0,0091	0,00092	56,04
10	0,0771	0,125	0,0163	0,43	0,0456	<	0,0082	0,00076	49,92
10	0,0725	0,118	0,0154	0,42	0,0428	<	0,0080	0,00074	47,77
10	0,0756	0,121	0,0161	0,42	0,0442	<	0,0073	0,00071	48,48

TABELA 65-1: Teores normalizados dos elementos (% m/m) na eletrólise da liga 6061, calculados segundo equação 1 da Tabela 10.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Zr (%)
nominal	0,168	0,232	0,041	0,85	0,099	0,0018	0,019	0,0018
10	0,172	0,273	0,037	0,960	0,101	<	0,0202	0,00175
10	0,158	0,246	0,033	0,928	0,094	<	0,0179	0,00163
10	0,146	0,232	0,032	0,838	0,085	<	0,0155	0,00157
10	0,186	0,301	0,039	1,043	0,110	<	0,0199	0,00182
10	0,146	0,237	0,031	0,841	0,086	<	0,0160	0,00136
10	0,148	0,236	0,031	0,820	0,086	<	0,0142	0,00138
média (%)	0,159	0,254	0,034	0,905	0,094	<	0,017	0,00158
d.p.	0,016	0,027	0,003	0,088	0,010		0,002	0,00019
d.p.r.(%)	10,4	10,8	10,1	9,68	10,7		14,1	11,9
erro rel.(%)	3,36	9,64	-12,6	4,83	-4,55		-7,58	-8,93

TABELA 65-2: Teores normalizados dos elementos (% m/m) na eletrólise da liga 6061, calculados segundo equação 2 da Tabela 10.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Zr (%)
nominal	0,168	0,232	0,041	0,85	0,099	0,0018	0,019	0,0018
10	0,172	0,273	0,037	0,960	0,101	<	0,0202	0,00175
10	0,158	0,246	0,033	0,928	0,0940	<	0,0179	0,00163
10	0,146	0,232	0,032	0,839	0,0854	<	0,0155	0,00157
10	0,186	0,301	0,039	1,04	0,110	<	0,0198	0,00182
10	0,146	0,238	0,031	0,840	0,0860	<	0,0160	0,00136
10	0,148	0,236	0,031	0,821	0,0864	<	0,0143	0,00138
média (%)	0,159	0,254	0,0341	0,905	0,0938	<	0,0173	0,00159
d.p.	0,016	0,027	0,0034	0,086	0,0099		0,0024	0,00019
d.p.r.(%)	10,2	10,6	10,0	9,5	10,6		14,0	11,8
erro rel.(%)	3,38	9,7	-12,62	4,9	-4,53		-7,57	-8,90

TABELA 65-3: Teores normalizados dos elementos (% m/m) na eletrólise da liga 6061, calculados segundo equação 3 da Tabela 10.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Zr (%)
nominal	0,168	0,232	0,041	0,85	0,099	0,0018	0,019	0,0018
10	0,155	0,246	0,034	0,866	0,0915	<	0,0182	0,00158
10	0,151	0,235	0,032	0,887	0,0898	<	0,0171	0,00156
10	0,153	0,243	0,034	0,877	0,0892	<	0,0162	0,00164
10	0,154	0,250	0,033	0,866	0,0913	<	0,0165	0,00151
10	0,152	0,247	0,032	0,874	0,0896	<	0,0166	0,00141
10	0,156	0,250	0,033	0,867	0,0912	<	0,0151	0,00146
média (%)	0,153	0,245	0,033	0,873	0,0904	<	0,0166	0,0015
d.p.	0,002	0,006	0,001	0,008	0,0010		0,0011	0,0001
d.p.r.(%)	1,34	2,26	2,37	0,94	1,11		6,3	5,51
erro rel.(%)	-0,33	5,71	-15,7	1,14	-7,99		-11,1	-12,2

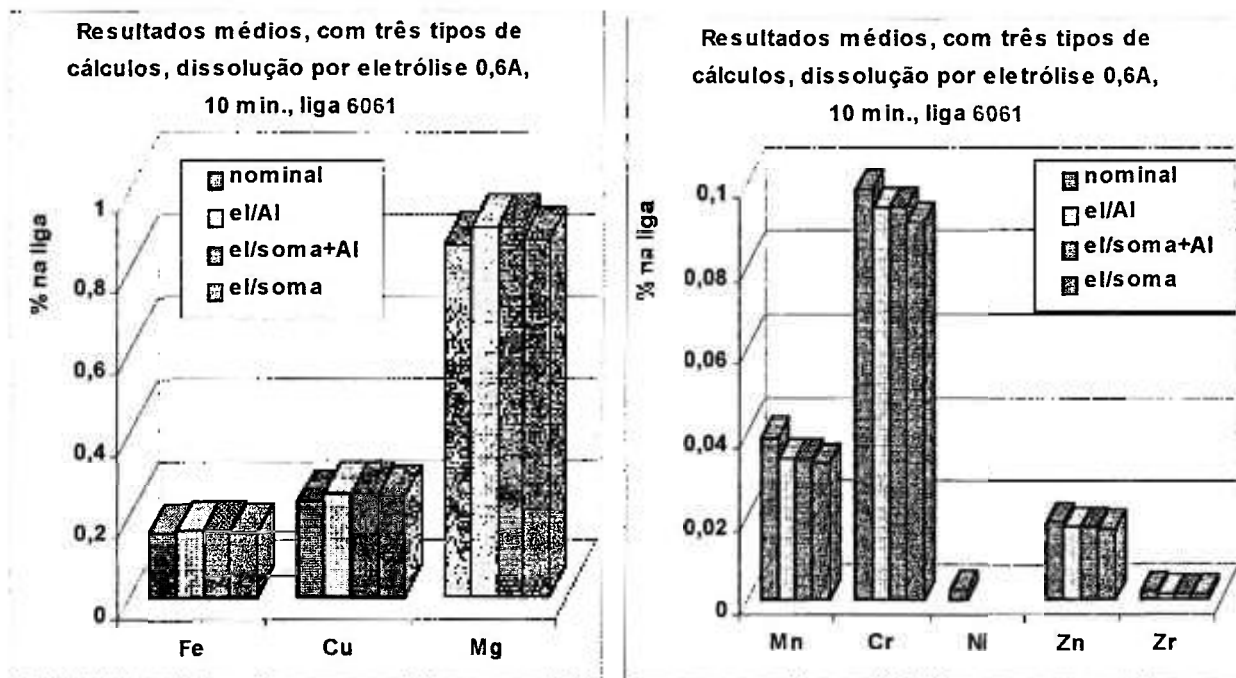


Figura 51: Gráficos comparativos das médias referentes às Tabelas 65-1, -2 e -3, liga 6061.

TABELA 66: Teores dos elementos (%*m/m*) eletrodissolvidos da liga B.C.S. 182/2. Corrente: 0,6A. Massa: 0,1003g (primeira) e 0,0802g (última).

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Ni (%)	Zn (%)	Pb (%)	Sn (%)	Ti (%)	Al (%)
10	0,231	0,022	0,091	0,054	0,0243	0,049	0,025	0,007	0,046	40,19
10	0,172	0,012	0,066	0,045	0,0167	0,039	0,015	0,006	0,034	32,81

= linha espectral usada: 293,654 nm

TABELA 66-1: Teores normalizados dos elementos (%*m/m*) na eletrólise da liga B.C.S. 182/2, calculados segundo equação 1 da Tabela 10.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Ni (%)	Zn (%)	Pb (%)	Sn (%)	Ti (%)
10	0,504	0,049	0,198	0,119	0,0532	0,108	0,0540	0,015	0,100
10	0,461	0,031	0,176	0,121	0,0448	0,105	0,0395	0,016	0,091
média (%)	0,482	0,040	0,187	0,120	0,0490	0,106	0,0468	0,015	0,096
d.p.	0,031	0,013	0,016	0,001	0,0060	0,002	0,0103	0,001	0,007
d.p.r.(%)	6,33	31,2	8,36	1,16	12,2	1,72	22,0	4,70	7,00
erro rel. (%)	2,55	-11,1	-10,9	60,6	-10,9	6,05	-6,40	-40,2	-12,7

TABELA 66-2: Teores normalizados dos elementos (%*m/m*) na eletrólise da liga B.C.S. 182/2, calculados segundo equação 2 da Tabela 10.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Ni (%)	Zn (%)	Pb (%)	Sn (%)	Ti (%)
10	0,504	0,049	0,198	0,118	0,0532	0,108	0,0540	0,015	0,100
10	0,461	0,031	0,176	0,121	0,0448	0,105	0,0395	0,016	0,091
média (%)	0,482	0,040	0,187	0,120	0,0490	0,106	0,0468	0,015	0,096
d.p.	0,030	0,012	0,015	0,001	0,0059	0,002	0,0102	0,001	0,007
d.p.r.(%)	6,24	31,1	8,27	1,25	12,1	1,63	21,9	4,82	6,93
erro rel. (%)	2,55	-11,1	-10,9	60,0	-10,9	6,00	6,40	-40,0	-12,8

TABELA 66-3: Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na eletrólise da liga B.C.S. 182/2, calculados segundo equação 3 da Tabela 10.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Ni (%)	Zn (%)	Pb (%)	Sn (%)	Ti (%)
nominal	0,47	0,045	0,210	0,07 _s	0,05 _s	0,10 ₀	0,050	0,02 _s	0,11-
10	0,479	0,046	0,188	0,113	0,0506	0,102	0,0513	0,0142	0,095
10	0,485	0,033	0,185	0,127	0,0471	0,111	0,0415	0,0168	0,096
média (%)	0,482	0,040	0,187	0,120	0,0488	0,106	0,0464	0,0155	0,096
d.p.	0,004	0,010	0,002	0,010	0,0025	0,006	0,0069	0,0018	0,0001
d.p.r.(%)	0,85	24,3	1,19	8,33	5,03	5,46	14,9	11,9	0,20
erro rel. (%)	2,55	-11,1	-10,9	60,8	-11,3	6,00	7,20	-38,0	-12,7

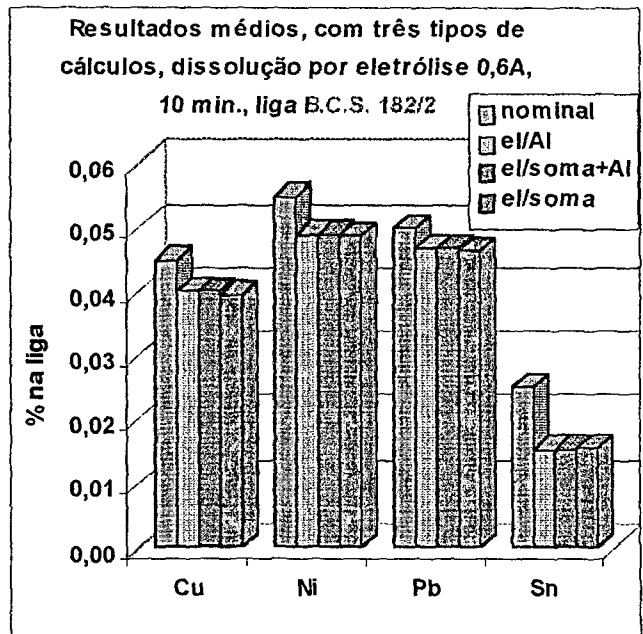
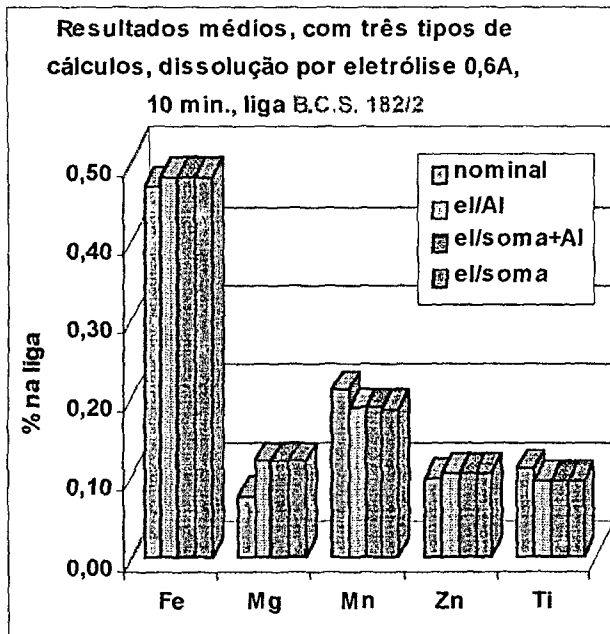


Figura 52: Gráficos comparativos das médias referentes às Tabelas 66-1, -2 e -3, liga B.C.S.182/2.

TABELA 67: Teores dos elementos (% m/m) eletrodissolvidos da liga B.C.S. 216/2. Corrente: 0,6A. Massa: 0,0997g (primeira); 0,0500g (duas do meio) e 0,1003g (quarta).

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Ni (%)	Zn (%)	Pb (%)	Sn (%)	Ti (%)	Al (%)
nominal	0,28	4,56	0,71	0,75	0,17	0,20	0,04 ₀	0,048	0,037	92,47
10	0,160	2,38	0,384	0,37	0,097	0,127	0,017	0,025	0,012	46,4
10	0,149	2,49	0,379	0,43	0,084	0,105	0,016	0,020	<	53,9
10	0,162	2,72	0,424	0,55	0,096	0,116	0,030	0,022	<	63,3
10	0,135	2,31	0,343	0,44	0,080	0,095	0,029	0,018	0,036	49,8

TABELA 67-1: Teores normalizados dos elementos (% m/m) na eletrolise da liga B.C.S. 216/2, calculados segundo equação 1 da Tabela 10.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Ni (%)	Zn (%)	Pb (%)	Sn (%)	Ti (%)
nominal	0,28	4,56	0,71	0,75	0,17	0,20	0,040	0,048	0,037
10	0,320	4,74	0,771	0,730	0,192	0,220	0,033	0,050	0,025
10	0,276	4,62	0,703	0,688	0,155	0,195	0,029	0,037	<
10	0,256	4,30	0,670	0,733	0,151	0,183	0,047	0,035	<
10	0,271	4,64	0,689	0,751	0,161	0,190	0,059	0,036	0,072
média (%)	0,280	4,57	0,707	0,73	0,165	0,198	0,042	0,039	0,048
d.p.	0,027	0,19	0,041	0,027	0,005	0,006	0,015	0,001	0,033
d.p.r.(%)	9,5	4,2	5,87	3,7	2,93	2,92	35,3	2,54	68,5
erro rel. (%)	0,15	0,28	-0,45	-3,13	-2,86	-1,07	5,41	-18,4	30,2

TABELA 67-2: Teores normalizados dos elementos (% m/m) na eletrolise da liga B.C.S. 216/2, calculados segundo equação 2 da Tabela 10.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Ni (%)	Zn (%)	Pb (%)	Sn (%)	Ti (%)
nominal	0,28	4,56	0,71	0,75	0,17	0,20	0,040	0,048	0,037
10	0,32	4,72	0,763	0,73	0,193	0,252	0,033	0,049	0,025
10	0,277	4,62	0,704	0,689	0,155	0,195	0,029	0,037	<
10	0,257	4,32	0,673	0,736	0,152	0,184	0,047	0,035	<
10	0,271	4,64	0,688	0,751	0,161	0,190	0,059	0,036	2
média (%)	0,280	4,57	0,707	0,727	0,165	0,205	0,042	0,039	0,048
d.p.	0,026	0,19	0,040	0,027	0,019	0,032	0,014	0,007	0,0330
d.p.r.(%)	9,23	3,89	5,60	3,67	11,5	15,4	32,1	17,6	68,6
erro rel. (%)	0,16	0,3	-0,43	-3,10	-2,8	2,67	5,5	-18,4	30,1

TABELA 67-3: Teores normalizados dos elementos (% m/m) na eletrólise da liga B.C.S. 216/2, calculados segundo equação 3 da Tabela 10.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Ni (%)	Zn (%)	Pb (%)	Sn (%)	Ti (%)
nominal	0,28	4,56	0,71	0,75	0,17	0,20	0,040	0,048	0,037
10	0,300	4,53	0,731	0,700	0,192	0,240	0,032	0,047	0,024
10	0,280	4,68	0,713	0,698	0,157	0,197	0,030	0,037	<
10	0,273	4,58	0,714	0,782	0,161	0,195	0,050	0,037	<
10	0,268	4,59	0,682	0,743	0,159	0,188	0,058	0,036	0,071
média (%)	0,281	4,60	0,710	0,73	0,17	0,21	0,043	0,039	0,047
d.p.	0,016	0,06	0,021	0,039	0,013	0,025	0,014	0,006	0,033
d.p.r.(%)	5,71	1,38	2,96	5,40	7,92	11,9	32,9	14,0	70,3
erro rel. (%)	0,51	0,80	0,03	-2,5	-2,55	2,89	6,3	-18,3	27,7

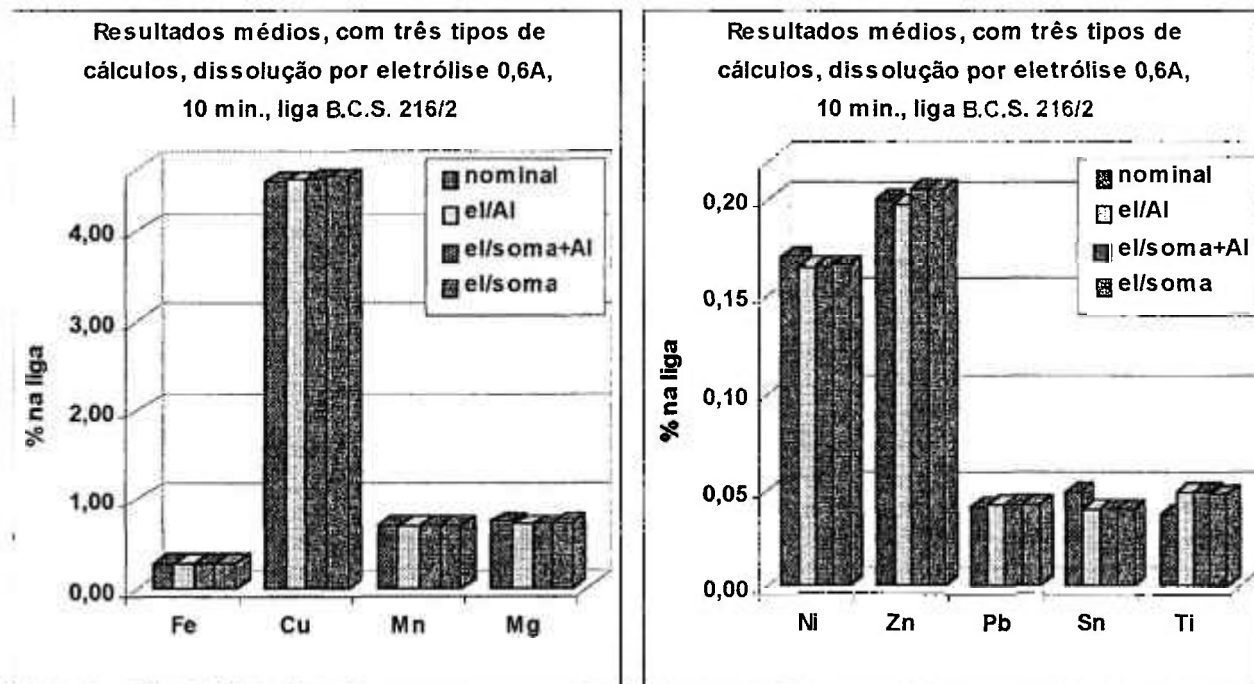


Figura 53: Gráficos comparativos das médias referentes às Tabelas 67-1, -2 e -3, liga B.C.S.216/2.

TABELA 68: Teores dos elementos (% m/m) eletrodissolvidos da liga B.C.S. 263/2. Corrente: 0,6A. Massa: 0,1013g (primeira) e 0,1020g (última).

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Zn (%)	Ti (%)	Al (%)
nominal	0,26	0,019	0,36	4,67	0,074	0,056	0,022	94,40
10	0,128	0,0100	0,170	2,38	0,0344	0,030	0,0047	46,12
10	0,099	0,0086	0,138	1,91	0,0284	0,026	0,0032	38,33

TABELA 68-1: Teores normalizados dos elementos (% m/m) na eletrólise da liga B.C.S. 263/2, calculados segundo equação 1 da Tabela 10.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Zn (%)	Ti (%)
nominal	0,26	0,019	0,36	4,67	0,074	0,0562	0,022
10	0,263	0,0205	0,347	4,88	0,0704	0,0618	0,0097
10	0,245	0,0178	0,339	4,70	0,0699	0,0652	0,0078
média (%)	0,254	0,0192	0,343	4,79	0,0701	0,0635	0,0088
d.p.	0,013	0,0019	0,006	0,13	0,0003	0,0024	0,0013
d.p.r.(%)	5,06	10,1	1,67	2,64	0,467	3,82	14,9
erro rel. (%)	-2,47	0,93	-4,69	2,60	-5,21	12,9	-60,1

TABELA 68-2: Teores normalizados dos elementos (% m/m) na eletrólise da liga B.C.S. 263/2, calculados segundo equação 2 da Tabela 10.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Zn (%)	Ti (%)
nominal	0,26	0,019	0,36	4,67	0,074	0,0562	0,022
10	0,262	0,0205	0,346	4,87	0,0702	0,0616	0,0097
10	0,244	0,0213	0,339	4,70	0,0699	0,0652	0,0078
média (%)	0,253	0,0209	0,343	4,79	0,0701	0,0634	0,0088
d.p.	0,013	0,0006	0,005	0,12	0,0002	0,0025	0,0013
d.p.r.(%)	4,95	2,68	1,56	2,52	0,35	3,94	14,8
erro rel. (%)	-1,07	42,1	-10,8	2,47	-14,9	12,8	-47,5

TABELA 68-3: Teores normalizados dos elementos (% m/m) na eletrólise da liga B.C.S. 263/2, calculados segundo equação 3 da Tabela 10.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Zn (%)	Ti (%)
nominal	0,26	0,019	0,36	4,67	0,074	0,0562	0,022
10	0,253	0,0198	0,335	4,71	0,0679	0,0596	0,0094
10	0,243	0,0211	0,337	4,67	0,0694	0,0647	0,0078
média (%)	0,248	0,0205	0,336	4,69	0,0686	0,0621	0,0086
d.p.	0,007	0,0009	0,001	0,03	0,0011	0,0037	0,0011
d.p.r.(%)	3,00	4,62	0,38	0,58	1,59	5,88	12,9
erro rel. (%)	-4,63	7,8	-6,8	0,35	-7,3	10,6	-61,0

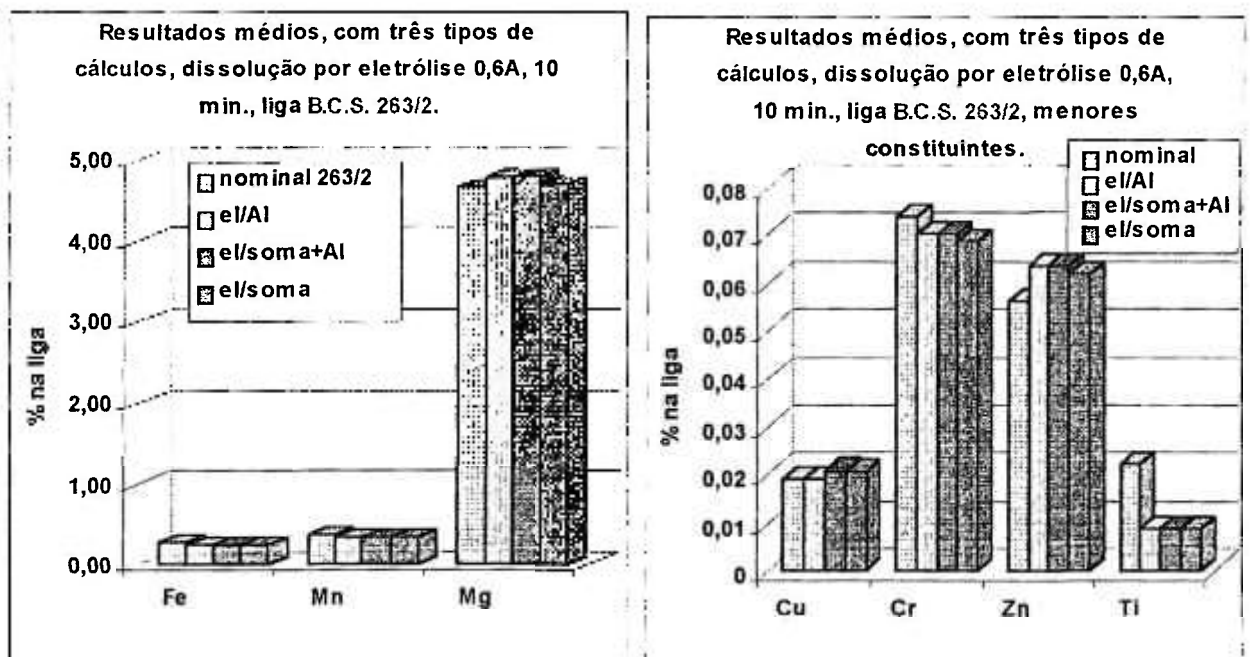


Figura 54: Gráficos comparativos das médias referentes às Tabelas 68-1, -2 e -3, liga B.C.S. 263/2.

TABELA 69: Teores dos elementos (% m/m) eletrodissolvidos da liga B.C.S. 268/1. Corrente: 0,6A. Massa: 0,1003g (primeira); 0,0500g (duas do meio) e 0,1002 g (última).

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Ni (%)	Zn (%)	Pb (%)	Sn (%)	Al (%)
nominal	0,47	1,35	0,24	0,49	0,16	0,028	0,028	0,031	91,71
10	0,049	0,58	0,041	0,229	0,059	0,014	0,0120	0,0080	40,53
10	0,046	0,84	0,065	0,317	0,083	0,018	0,0295	0,0126	60,42
10	0,045	0,94	0,069	0,356	0,087	0,018	0,0299	0,0126	67,84
10	0,041	0,69	0,054	0,265	0,071	0,015	0,0155	0,0097	50,26

TABELA 69-1: Teores normalizados dos elementos (% m/m) na eletrólise da liga B.C.S. 268/1, calculados segundo equação 1 da Tabela 10.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Ni (%)	Zn (%)	Pb (%)	Sn (%)
nominal	0,47	1,35	0,24	0,49	0,16	0,028	0,028	0,031
10	0,112	1,30	0,093	0,518	0,134	0,032	0,027	0,019
10	0,076	1,39	0,107	0,525	0,137	0,030	0,049	0,021
10	0,066	1,38	0,102	0,525	0,128	0,027	0,044	0,019
10	0,081	1,37	0,108	0,527	0,141	0,029	0,031	0,019
média (%)	0,084	1,36	0,103	0,524	0,135	0,030	0,038	0,019
d.p.	0,020	0,040	0,007	0,004	0,005	0,002	0,010	0,001
d.p.r.(%)	23,6	2,95	6,96	0,792	4,01	6,81	27,6	5,29
erro rel.(%)	-82,2	0,71	-57,3	6,85	-15,7	5,66	34,6	-37,5

Quando esta amostra B.C.S. 268/1 foi filtrada, após a dissolução eletrolítica, notou-se que o resíduo era de cor marrom e não de cor preta como sempre (Si). Como pode ser comprovado com os dados das Tabelas 69 e 69-1, o ferro e o manganês desta amostra não se eletrodissolveram nas mesmas proporções dos outros elementos, permanecendo no resíduo. Deste modo, nos cálculos dos outros elementos pelas equações 2 e 3 (Tabela 10), estes dois elementos não foram levados em conta.

TABELA 69-2: Teores normalizados dos elementos (% m/m) na eletrólise da liga B.C.S. 268/1, calculados segundo equação 2^o da Tabela 10.

t (min.)	Fe ^o (%)	Cu (%)	Mn ^o (%)	Mg (%)	Ni (%)	Zn (%)	Pb (%)	Sn (%)
nominal	0,47	1,35	0,24	0,49	0,16	0,028	0,028	0,031
10		1,30		0,517	0,13	0,032	0,027	0,019
10		1,39		0,524	0,137	0,030	0,049	0,021
10		1,32		0,525	0,128	0,027	0,044	0,019
10		1,37		0,527	0,141	0,029	0,031	0,019
média (%)		1,34		0,523	0,135	0,030	0,038	0,019
d.p.		0,04		0,004	0,005	0,002	0,010	0,001
d.p.r.(%)		3,06		0,82	4,01	6,79	27,6	5,28
erro rel.(%)		-0,38		6,79	-15,7	5,59	34,6	-37,5

^o = estes dois elementos não foram considerados no cálculo da soma dos elementos.

TABELA 69-3: Teores normalizados dos elementos (% m/m) na eletrólise da liga B.C.S. 268/1, calculados segundo equação 3^o da Tabela 10.

t (min.)	Fe ^o (%)	Cu (%)	Mn ^o (%)	Mg (%)	Ni (%)	Zn (%)	Pb (%)	Sn (%)
nominal	0,47	1,35	0,24	0,49	0,16	0,028	0,028	0,031
10		1,30		0,52	0,13	0,032	0,027	0,019
10		1,34		0,505	0,13	0,029	0,047	0,0201
10		1,36		0,516	0,13	0,027	0,043	0,0183
10		1,35		0,519	0,14	0,029	0,030	0,0189
média (%)		1,35		0,51	0,13	0,028	0,040	0,019
d.p.		0,01		0,01	0,01	0,001	0,009	0,0009
d.p.r.(%)		0,71		1,44	4,85	4,41	21,7	4,80
erro rel.(%)		-0,15		4,8	-17,3	0,42	43,8	-38,4

^o = estes dois elementos não foram considerados no cálculo da soma dos elementos.

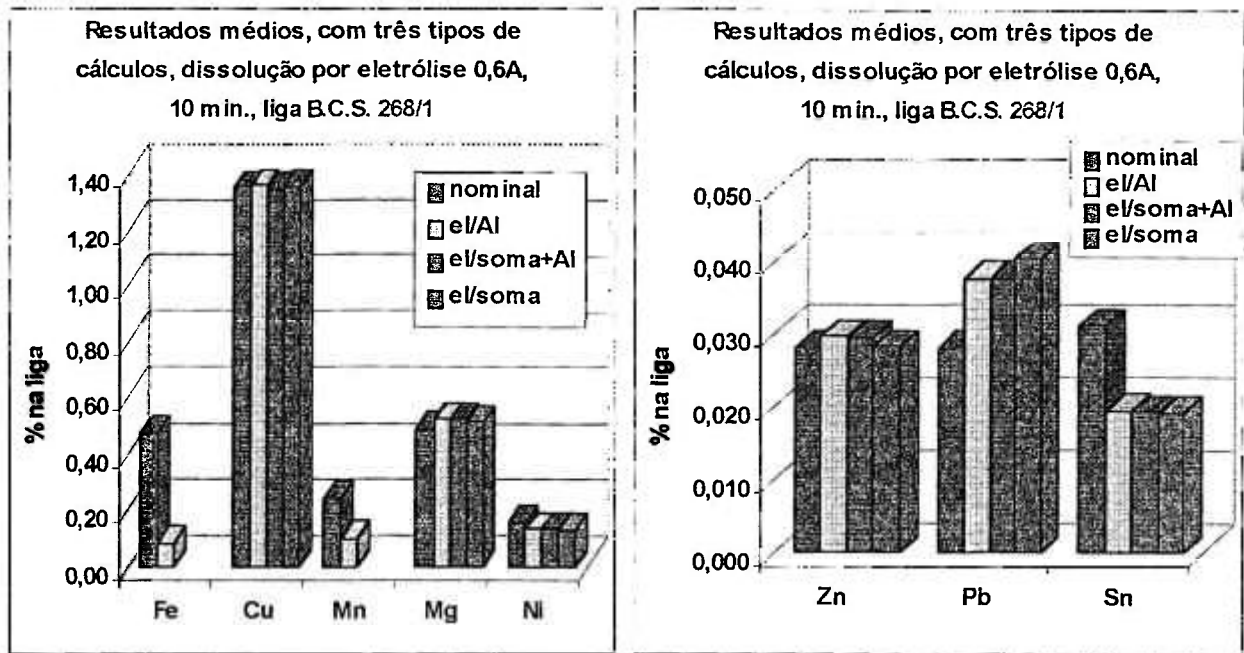


Figura 55: Gráficos comparativos das médias referentes às Tabelas 69-1, -2 e -3, liga B.C.S.268/1.

TABELA 70: Teores dos elementos (% m/m) eletrodissolvidos da liga B.C.S. 380. Corrente: 0,6A. Massa: 0,1000g (primeira); 0,0500g (duas do meio) e 0,0801 g (última).

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Ni (%)	Zn (%)	Ti (%)	Al (%)
nominal	1,15	0,90	0,018	0,18	0,91	0,011	0,22	94,61
10	0,510	0,410	0,0038	0,107	0,425	0,0085	0,099	42,08
10	0,748	0,634	0,00573	0,16	0,647	0,00757	0,121	67,35
10	0,800	0,654	0,00624	0,16	0,698	0,00836	0,140	69,25
10	0,506	0,434	0,00416	0,10	0,436	0,00348	0,091	36,47

TABELA 70-1: Teores normalizados dos elementos (% m/m) na eletrólise da liga B.C.S. 380, calculados segundo equação 1 da Tabela 10.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Ni (%)	Zn (%)	Ti (%)
nominal	1,15	0,90	0,018	0,18	0,91	0,011	0,22
10	1,21	0,97	0,0089	0,254	1,01	0,020	0,240
10	1,11	0,94	0,0085	0,232	0,96	0,011	0,180
10	1,16	0,94	0,0090	0,238	1,01	0,012	0,202
10	1,11	0,95	0,0091	0,204	0,96	0,010	0,200
média (%)	1,15	0,95	0,0089	0,232	0,98	0,013	0,20
d.p.	0,026	0,014	0,0003	0,021	0,03	0,005	0,023
d.p.r.(%)	2,24	1,51	3,04	8,95	2,97	35,9	11,5
erro rel.(%)	-0,24	5,85	-50,6	29,0	8,15	20,7	-6,97

TABELA 70-2: Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na eletrólise da liga B.C.S. 380, calculados segundo equação 2 da Tabela 10.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Ni (%)	Zn (%)	Ti (%)
nominal	1,15	0,90	0,018	0,18	0,91	0,011	0,22
10	1,21	0,970	0,0089	0,25	1,01	0,020	0,24
10	1,11	0,941	0,0085	0,23	0,960	0,0112	0,180
10	1,15	0,943	0,0090	0,24	1,01	0,0120	0,202
10	1,11	0,951	0,0091	0,20	0,957	0,0095	0,200
média (%)	1,15	0,951	0,0089	0,23	0,983	0,0132	0,204
d.p.	0,05	0,013	0,0003	0,02	0,028	0,0047	0,023
d.p.r.(%)	4,08	1,39	3,02	8,83	2,85	35,7	11,3
erro rel. (%)	-0,40	5,67	-50,7	28,7	7,97	20,5	-7,14

TABELA 70-3: Teores normalizados dos elementos (% , m/m) na eletrólise da liga B.C.S. 380, calculados segundo equação 3 da Tabela 10.

t (min.)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Ni (%)	Zn (%)	Ti (%)
nominal	1,15	0,90	0,018	0,18	0,91	0,011	0,22
10	1,10	0,88	0,0081	0,23	0,92	0,014	0,21
10	1,09	0,93	0,0084	0,23	0,95	0,011	0,18
10	1,10	0,90	0,0086	0,23	0,96	0,011	0,19
10	1,09	0,93	0,0089	0,21	0,94	0,009	0,20
média (%)	1,09	0,91	0,0085	0,22	0,94	0,011	0,19
d.p.	0,01	0,02	0,0004	0,01	0,02	0,002	0,02
d.p.r.(%)	0,51	2,57	4,22	3,65	1,78	15,8	7,96
erro rel. (%)	-4,83	1,06	-52,8	24,6	3,22	3,7	-11,4

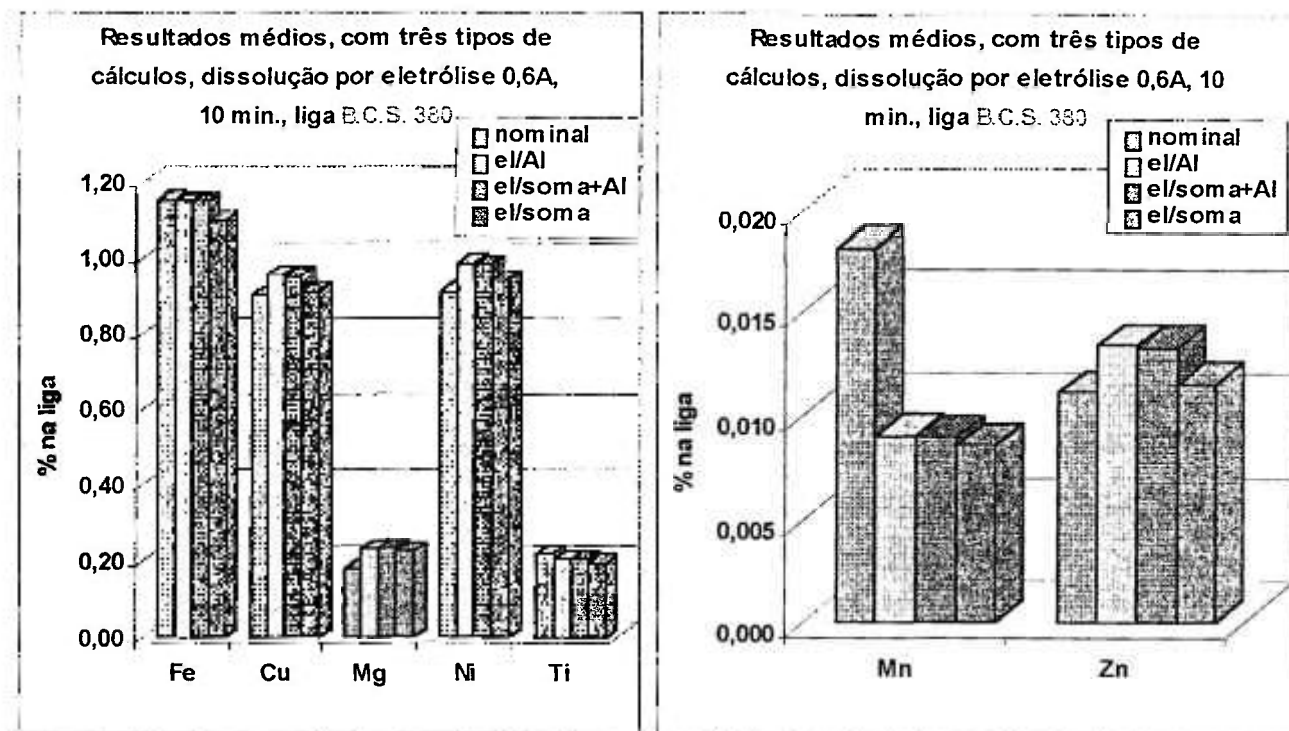


Figura 56: Gráficos comparativos das médias referentes às Tabelas 70-1, -2 e -3, liga B.C.S.380.

Analisando-se as tabelas anteriores, observa-se que os teores calculados com a equação 3 da Tabela 10, no geral são os que apresentam menores erros relativos. Isso decorre da não utilização do teor do Al nos cálculos, pois na sua determinação introduzimos mais uma fonte de erro, a diluição da solução obtida na eletrólise.

Os elementos Fe, Cu e Mg, em concentrações maiores de 0,1%, são os que apresentam menores erros e desvios padrões relativos. Os teores do Mn, ao contrário, são os que apresentam os maiores erros, talvez por que este não se solubiliza totalmente, como foi constatado na liga B.C.S. 268/1 (Tabelas 69-). Os teores encontrados de Zn, quando maiores de 0,2%, possuem desvio padrão e erro relativo <15%, mas entre 0,02 e 0,2%, desvio padrão relativo < 10% e erro relativo < 15% (Tabela 68-). Para teor de Ni menor de 0,05% e de Cr menor do que 0,3%, os erros relativos também foram grandes, maiores de 10% (Tabelas 61-, 62-, 63-, 66-). O mesmo acontece para teor baixo de Mg (Tabela 66-). Isso, talvez, poderia ser melhorado utilizando-se outras linhas espectrais mais intensas para os elementos, quando em baixas concentrações (com exceção do Zn). Já o elemento Zr, mesmo em baixos teores (0,001%) ficou com desvios padrões relativos < 10%, mas no material de referência B.C.S. 263/2 (Tabela 68-) o erro relativo é grande (cerca de 30%).

Alguns materiais de referência B.C.S. analisados possuem também Ti (182/2, 216//2, 263/2 e o 380), Pb (182/2, 216//2 e 268/1) e o Sn (182/2, 216//2 e o 268/1). O Ti, quando seu teor está na ordem de 0,1% teve erro relativo de cerca de 15%, e erros bem maiores para teores menores (Tabelas 67- e 68-). Os elementos Pb e Sn nunca tiveram erros e desvios menores do que 10% (Tabelas 66-, 67- e 69-).

A dissolução eletrolítica de cavacos de ligas de alumínio aqui apresentada é um método fácil, e é mais rápido e limpo do procedimento tradicional de dissolução química com ácidos. Utiliza uma massa pequena de amostra, não há projeções de material devido ao aquecimento e tem duração total de 13 minutos por amostra, mais um tempo de espera para filtração de 15 minutos. Apesar de ser dissolução parcial, pode ser utilizado em controle de processos.

III.5-) ESTUDO DA DISSOLUÇÃO QUÍMICA DAS LIGAS POR ÁCIDO NÍTRICO DILUÍDO:

Na Tabela 71 estão os valores obtidos para os rendimentos η (%) dos elementos nas dissoluções químicas, determinados pelo ICP-OES, dos testes relacionados na Tabela 11. Esses rendimentos foram calculados pela fórmula: $\eta(\%) = \frac{[E] V}{m} 10^{-2} (\%y)^{-1}$, onde: [E] é a concentração dos elementos em $\mu\text{g mL}^{-1}$; V é o volume (mL) do ácido nítrico; m (g) é a massa inicial dos cavacos; (%y) é o teor nominal do elemento na liga (determinado com dissolução ácida total, Tabelas 27 e 28). Nas Figuras de 57 a 63, esses dados estão representados graficamente em barras.

Constatou-se dissolução química dos componentes da liga pelo ácido nítrico. Esta não varia muito com o aumento da concentração do ácido, mas aumenta com o aumento da temperatura (banho de gelo < temperatura ambiente < banho a 50°C). Há exceções para certos elementos em determinadas circunstâncias, como para a dissolução do Mg na liga 7075, que não diminui muito com a diminuição da temperatura.

Comparando-se os valores para as ligas 2024 e 7075 de mesmo tipo, mas com granulometrias diferentes (Figuras 57 e 58, Figuras 59 e 60), pode-se notar que, além das composições dessas amostras estarem diferentes, também a dissolução é maior para aquelas de granulometrias menores (maiores áreas). A diferença de dissolução química já não é tão grande para uma liga mais homogênea, como a 6061 (Figuras 62 e 63). Para a liga 7075, a dissolução do elemento Mg é maior do que 40%, indicando que está presente, provavelmente como elemento ligante puro, na superfície da liga.

TABELA 71: *Rendimento (η) por elemento da dissolução sem eletrolise das ligas e condições especificadas na Tabela 11 (ácido nítrico em diferentes concentrações; à temperatura ambiente (Ta), com banho de gelo e aquecido à 50°C. Divisão por liga (1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7). Valores nominais referentes às médias das dissoluções ácidas (Tabelas 26 e 27).*

1														
Liga	204	[HNO ₃]	T	Fe %	Cu %	Mn %	Mg %	Cr %	Ni %	Zn %	Pb %	Sn %	Zr %	Al %
nominal	(mol L ⁻¹)	(°C)												
η (%)	1.0	Ta	23,8	2,56	0	15,7	1,4	0	0	12,8	0	0	0	0,97
η (%)	1.5	Ta	26,8	4,97	0	19,0	3,3	0	0	19,2	0	0	0	1,16
η (%)	2.0	Ta	25,3	4,59	0,10	22,5	3,5	0	0	23,9	0	0	0	1,05
η (%)	1.0	Gelo	14,3	0,026	0,25	9,75	0	0	0	4,63	0	0	0	0,21
η (%)	1.0	50°	25,9	8,04	1,54	21,1	4,1	2,0	0	33,4	0	0	0	3,34
2														
Liga	2024/20	[HNO ₃]	T	Fe %	Cu %	Mn %	Mg %	Cr %	Ni %	Zn %	Sn %	Zr %	Al %	
nominal	(mol L ⁻¹)	(°C)												
η (%)	1.0	Ta	1,25	1,16	0	10,3	0	0	0	7,82	0	0	0,48	
η (%)	1.0	Gelo	1,23	0,122	0	4,71	0	0	0	0,858	0	0	0,05	
3														
Liga	7075	[HNO ₃]	T	Fe %	Cu %	Mn %	Mg %	Cr %	Ni %	Zn %	Pb %	Sn %	Zr %	Al %
nominal	(mol L ⁻¹)	(°C)												
η (%)	1.0	Ta	17,0	11,2	0	44,9	0,960	<0,05	<0,05	13,0	0	0	0	3,38
η (%)	1.5	Ta	19,5	14,7	0	47,6	1,63	<0,05	<0,05	15,2	0	0	0	4,00
η (%)	2.0	Ta	29,4	20,2	0	50,7	3,67	<0,05	<0,05	19,3	0	0	0	6,52
η (%)	1.0	Gelo	1,42	2,70	0	40,0	<0,06	<0,05	<0,05	7,02	0	0	0	0,572
η (%)	2.0	Gelo	2,78	4,77	0	42,1	<0,06	<0,05	<0,05	7,81	0	0	0	0,677
η (%)	1.0	50°	48,0	26,6	0	62,0	15,7	10,8	37,1	0	0	0	0	18,2

Continua →

TABELA 71: Continuação

4													
Liga 7075/20 nominal	[HNO ₃] (mol L ⁻¹)	T (°C)	Fe % 0,154	Cu % 2,75	Mn % 0,147	Mg % 2,26	Cr % 0,227	Ni % 0,023	Zn % 3,76	Pb % 0,021	Sn % 0,001	Zr % 0,0011	Al % 90,25
η (%)	1	Ta	14,0	4,90	0	31,33	0,60	0	9,53	0	0	0	
η (%)	1	Gelo	8,67	1,82	0	28,55	0	0	5,77	0	0	0	0,291
5													
Liga T (M.L.) nominal	[HNO ₃] (mol L ⁻¹)	T (°C)	Fe % 0,527	Cu % 1,09	Mn % 0,0091	Mg % 1,18	Cr % 0,0056	Ni % 0,902	Zn % 0,014	Pb % 0,0145	Sn % 0,0089	Al % 83,26	
η (%)	1.0	Ta	0,553	0,019	0	4,23	0	1,56	0	0	0	0,294	
η (%)	2.0	Ta	0,340	0,087	0	3,59	0	1,44	0	0	0	0,093	
η (%)	1.0	Gelo	0,283	0,019	0	2,41	0	0	0	0	0	0,016	
η (%)	1.0	50°	5,04	1,55	0	10,9	0	6,16	0	0	0	1,80	
6													
Liga 6061>20 nominal	[HNO ₃] (mol L ⁻¹)	T (°C)	Fe % 0,153	Cu % 0,23	Mn % 0,039	Mg % 0,83	Cr % 0,098	Ni % 0,0020	Zn % 0,019	Ti % 0,0088	Zr % 0,0019	Al % 98,08	
η (%)	1	Ta	9,48	0	0	1,71	0	0	17,9	0,188	0	0	
η (%)	1	Gelo	7,12	0	0	1,04	0	0	12,9	0,112	0	0	
7													
Liga 6061<20 nominal	[HNO ₃] (mol L ⁻¹)	T (°C)	Fe % 0,162	Cu % 0,232	Mn % 0,042	Mg % 0,86	Cr % 0,099	Ni % 0,0016	Zn % 0,019	Ti % 0,0089	Zr % 0,0016	Al % 98,07	
η (%)	1	Ta	10,1	0	0	4,32	0	0	14,8	0,360	0	0	
η (%)	1	Gelo	8,20	0	0	0	0	0	11,2	0,161	0	0	

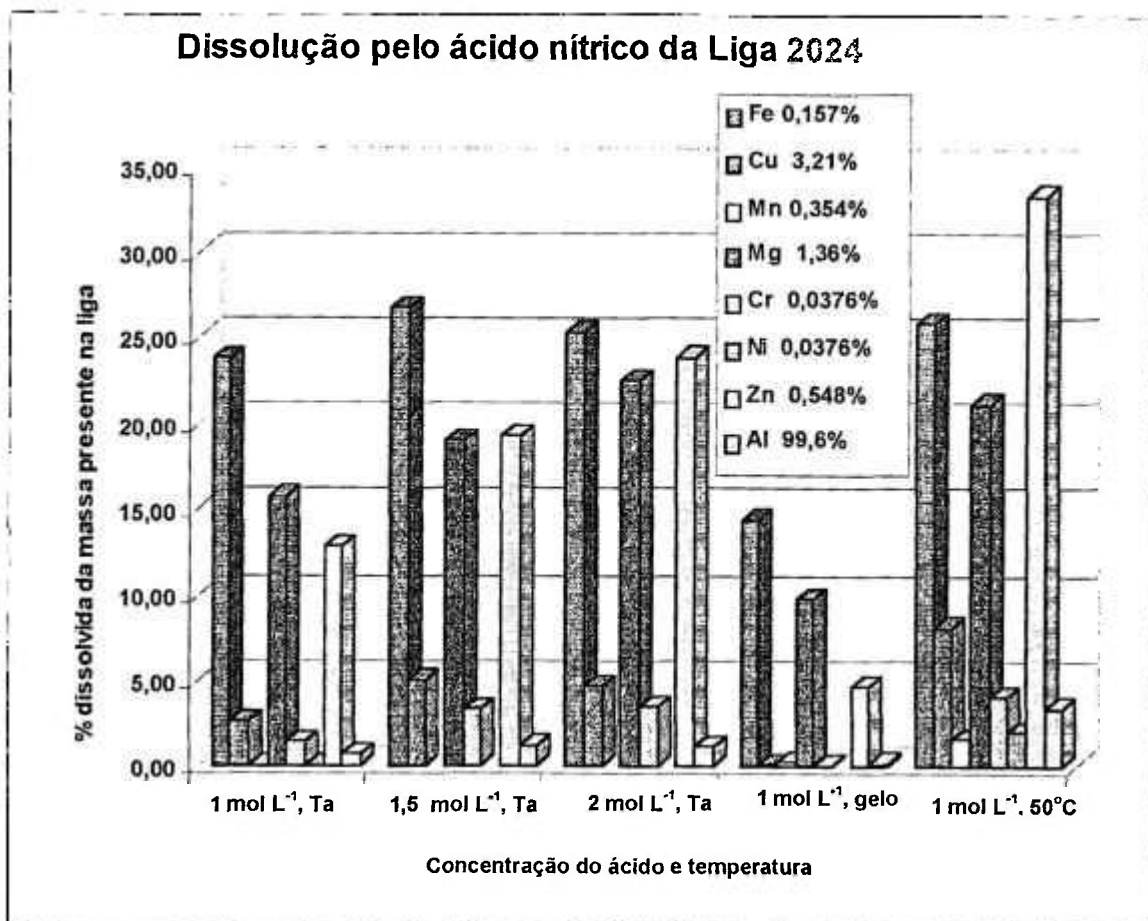


Figura 57: Representação gráfica dos dados da Tabela 71 para a dissolução química da liga 1 (2024) pelo ácido nítrico com diferentes concentrações e temperaturas.

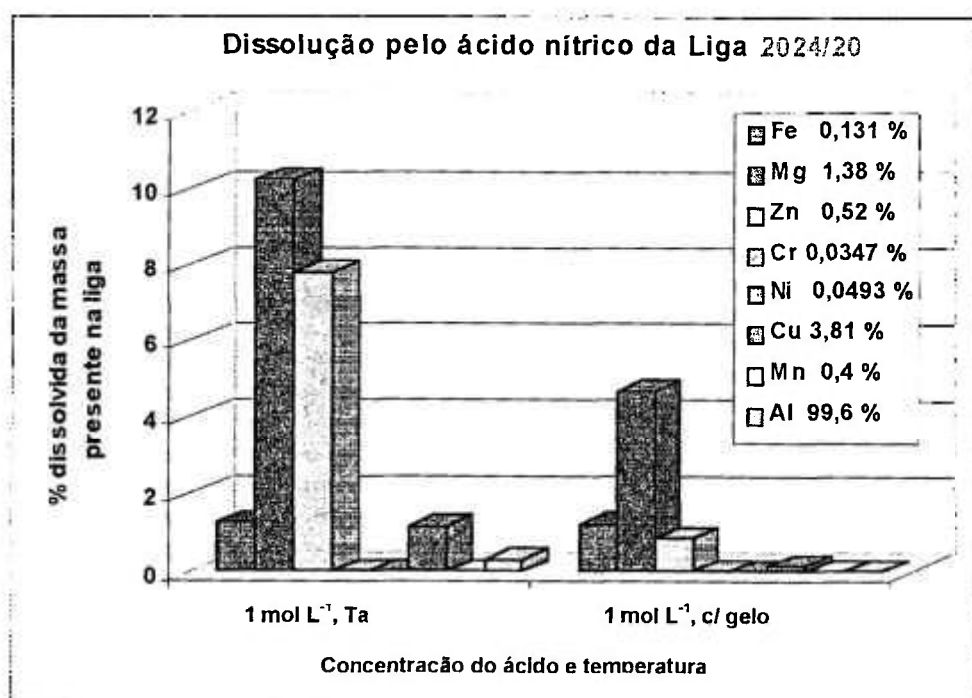


Figura 58: Representação gráfica dos dados da Tabela 71 para a dissolução química da liga 2 (2024/20) pelo ácido nítrico com diferentes temperaturas.

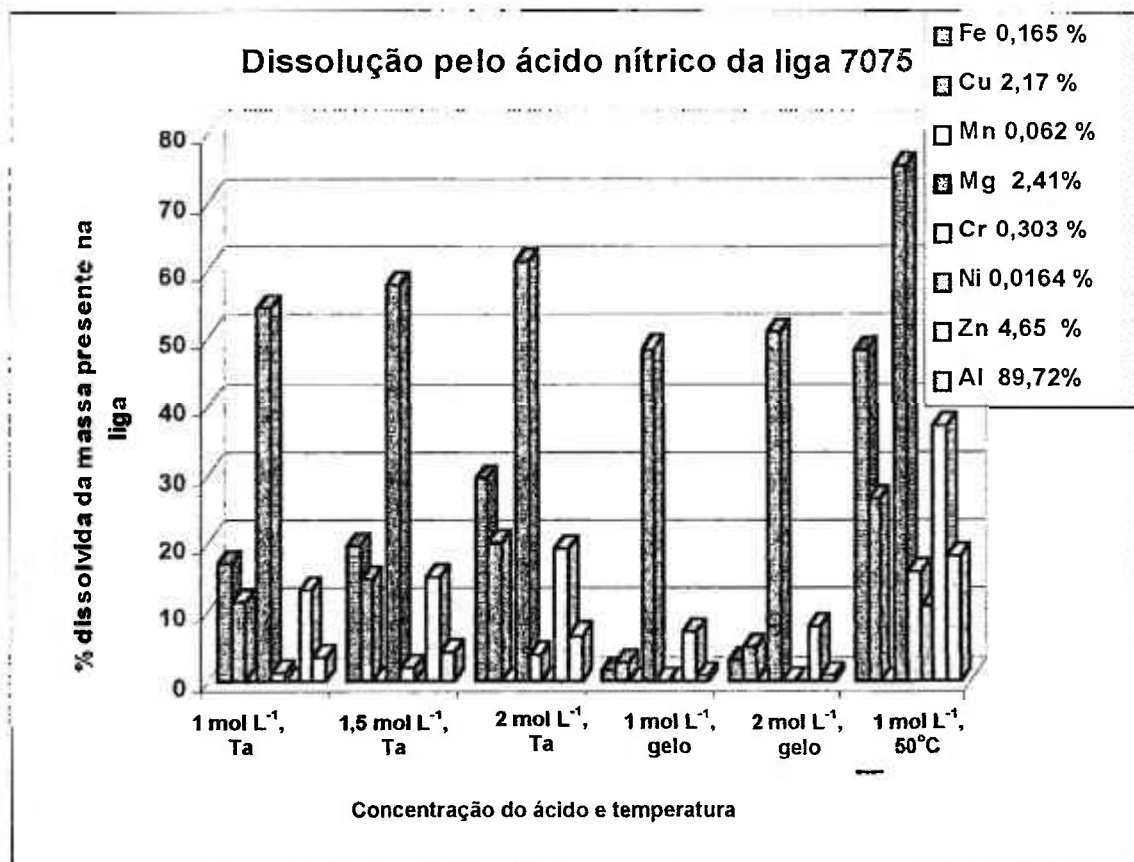


Figura 59: Representação gráfica dos dados da Tabela 71 para a dissolução química da liga 3 (7075) pelo ácido nítrico com diferentes concentrações e temperaturas.

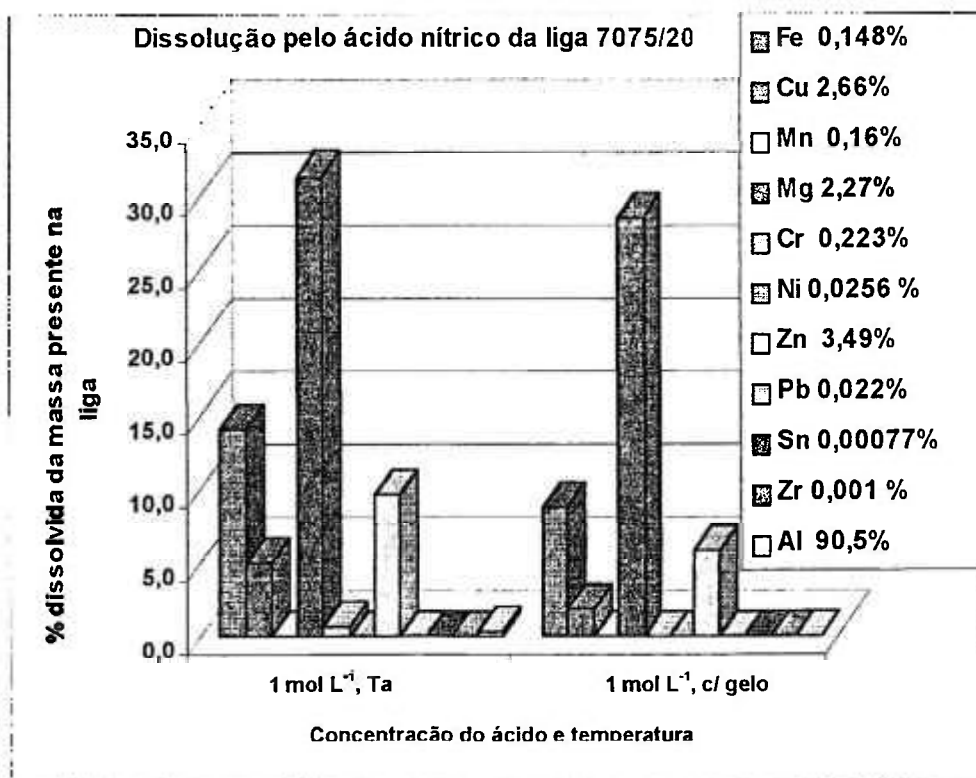


Figura 60: Representação gráfica dos dados da Tabela 71 para a dissolução química da liga 4 (7075/20) pelo ácido nítrico com diferentes temperaturas.

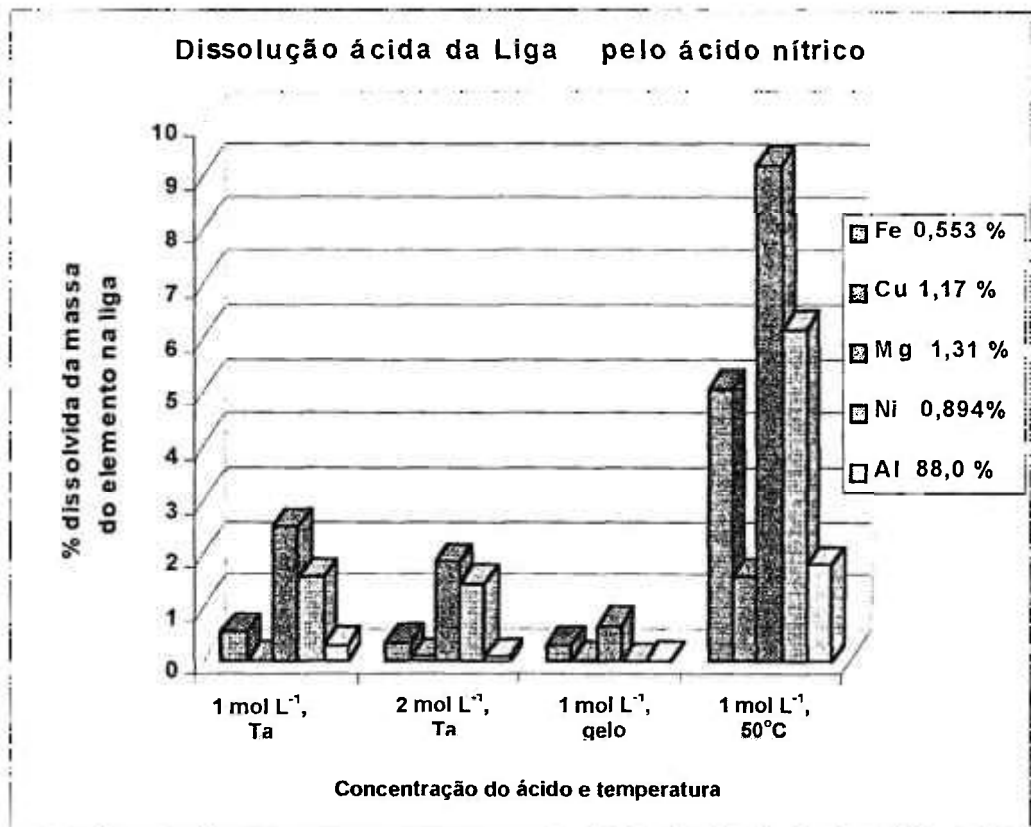


Figura 61: Representação gráfica dos dados da Tabela 71 para a dissolução química da liga 6 (6061) pelo ácido nítrico com diferentes concentrações e temperaturas.

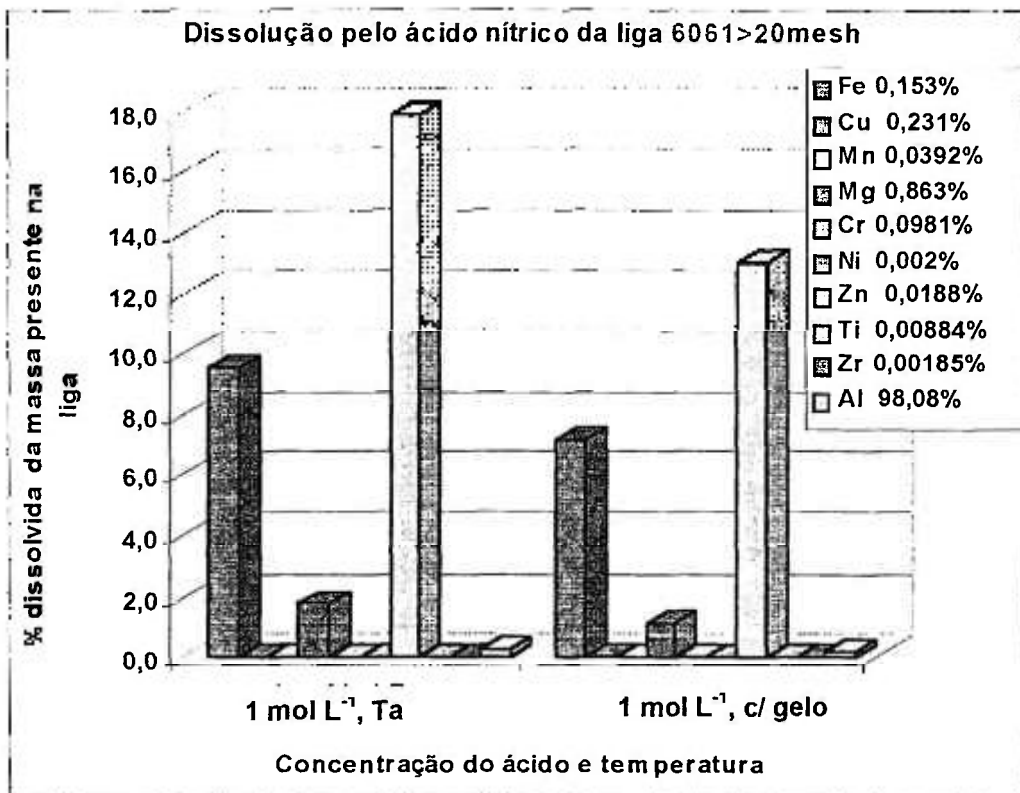


Figura 62: Representação gráfica dos dados da Tabela 71 para a dissolução química da liga 6 (6061>20) pelo ácido nítrico com diferentes temperaturas.

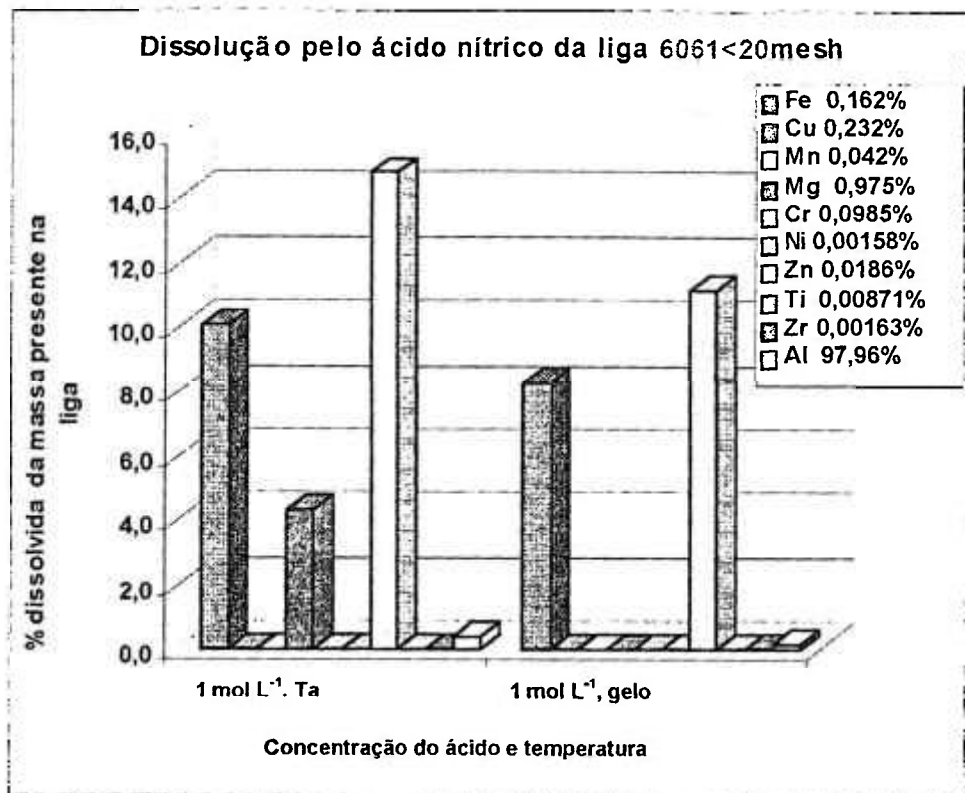


Figura 63: Representação gráfica dos dados da Tabela 71 para a dissolução química da liga 7 (6061<20) pelo ácido nítrico com diferentes temperaturas.

III.6-) DISSOLUÇÃO ELETROLÍTICA “ON-LINE” COM A DETECÇÃO:

III.6.1-) Eletrodissoluções, sob várias correntes, de ligas de Al:

Em cada um dos próximos itens (III.6.1.1, III.6.1.2 e III.6.1.3) são apresentados os gráficos (Figuras de 64 a 68) relativos às concentrações ($\mu\text{g mL}^{-1}$) obtidas para cada elemento no ICP-OES, nos 20 experimentos “on-line” relacionados na Tabela 13, para as duas duplicatas (1^a e 2^a vez), em função do tempo (minuto) e da corrente (A):

- ☆ As Figuras 64 e 65, do *item III.6.1.1.*, referem-se às eletrodissoluções “on-line” da liga **2024** (sob várias correntes);
- ☆ As Figuras 66 e 67, do *item III.6.1.2.*, referem-se às eletrodissoluções “on-line” da liga **7075** (sob duas correntes);
- ☆ Na Figura 68, do *item III.6.1.3.*, está a concentração obtida para cada elemento, por minuto, nas eletrodissoluções “on-line” da liga **T2 (Tyler 14)**, em duas amperagem).

Nos gráficos que seguem a cada um dos já mencionados, estão os dos teores (% na liga) dos elementos calculados para cada minuto pelas equações 1 e 3 da Tabela 10, respectivamente. Não apresentamos os gráficos dos valores obtidos pelos cálculos com a equação 2 da Tabela 10 (relação da concentração de cada elemento com a soma das concentrações de todos os elementos determinados pelo ICP-OES, inclusive o Al, em determinado minuto), anteriormente apresentados com sufixo -2, uma vez que, sendo o alumínio a matriz, seus valores dão muito próximos aos valores obtidos pelo cálculo com a equação 1 (relação da concentração de cada elemento só com a concentração do alumínio, em determinado minuto).

As concentrações do Zn nos tempos 3, 4, 5 e 6 minutos estavam acima do padrão de calibração do ICP-OES ($200 \mu\text{g mL}^{-1}$). Por este motivo, não se aplicou o tipo de cálculo pela equação 3 (Tabela 10) para a liga **7075**.

Nestes gráficos (sufixos -1 e -3) os dois últimos pontos correspondem às relações da soma das concentrações obtidas de cada elemento de 1 a 5 minutos e de 1 a 10 minutos, respectivamente, com: a soma das concentrações do alumínio (sufixo -1) no mesmo período; ou da soma das concentrações de todos os elementos, exceto o Al (sufixo -3) no período estabelecido.

III.6.1.1-) Liga 2024:

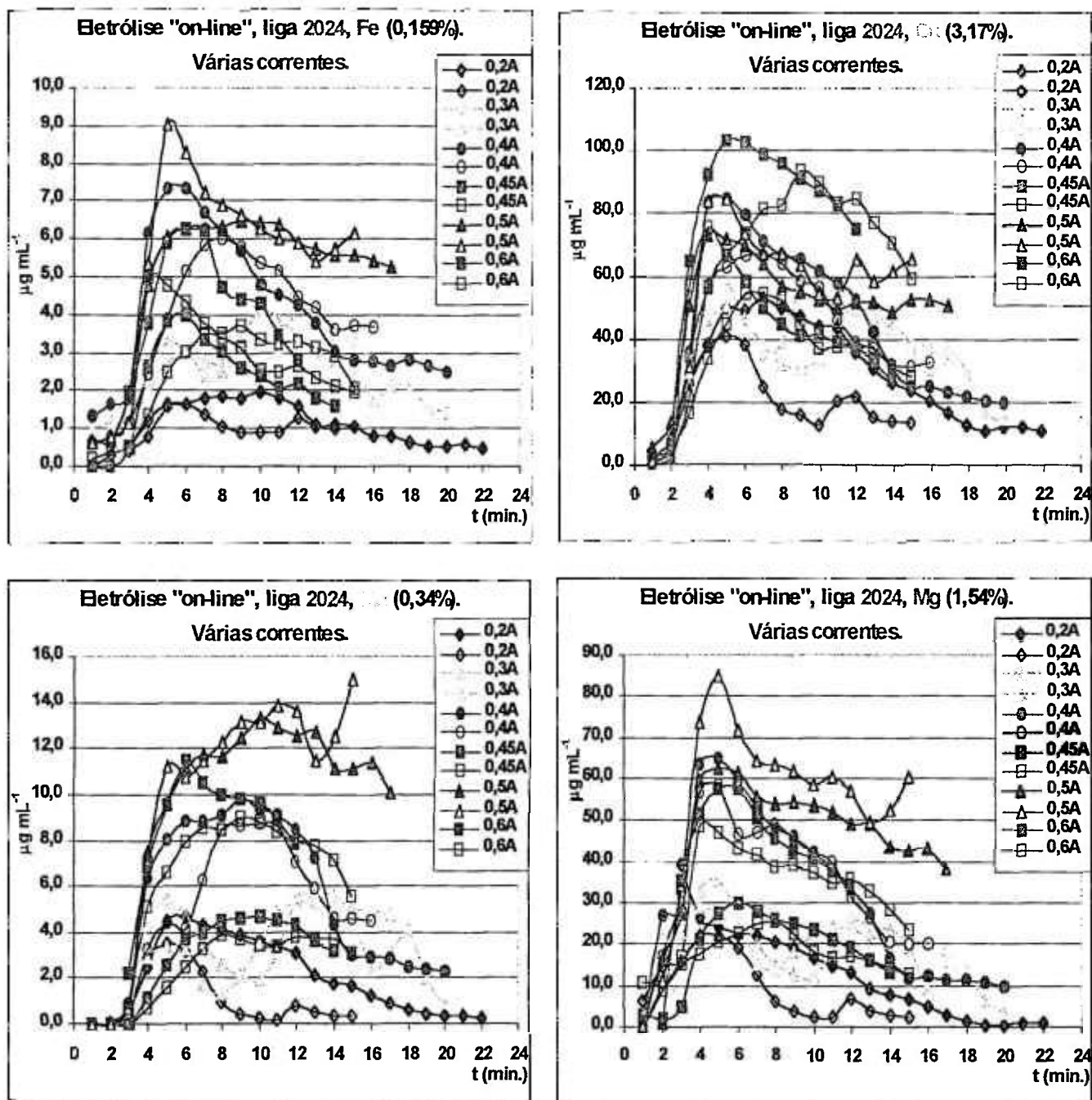


Figura 64: Gráficos para os elementos Fe, Cu, Mn e Mg das concentrações obtidas, pelo ICP-OES, em função do tempo e da corrente aplicada, nas eletrodissoluções "on-line" da liga 2024.

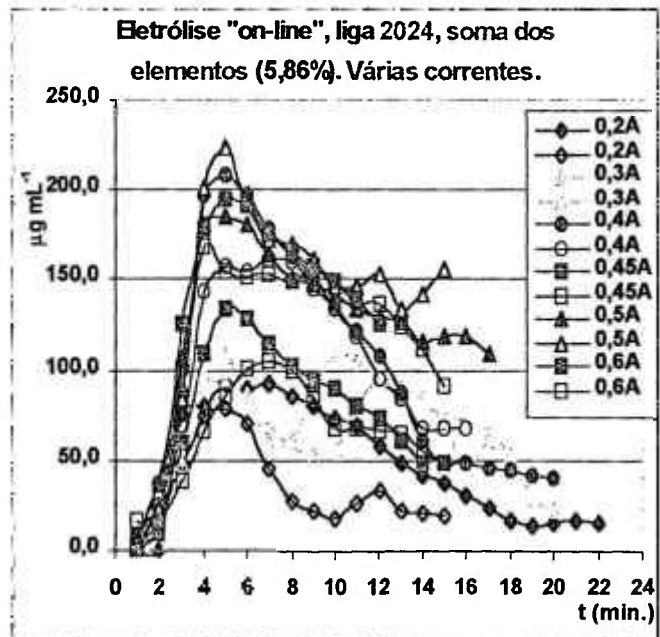
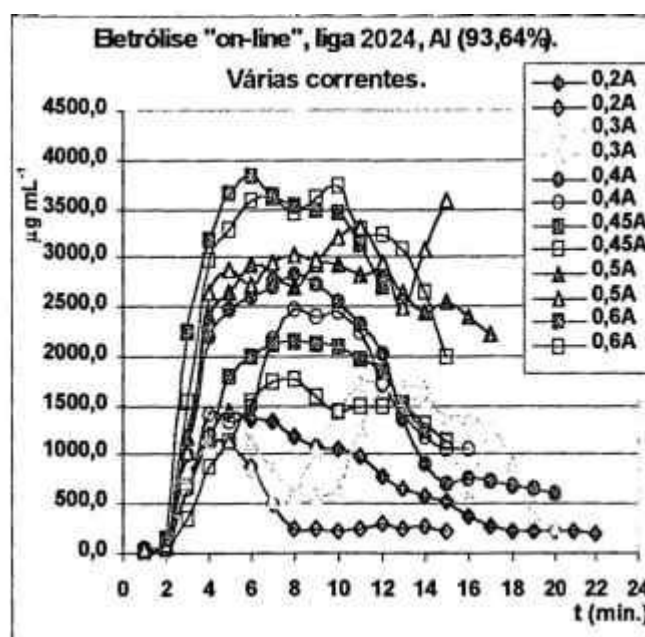
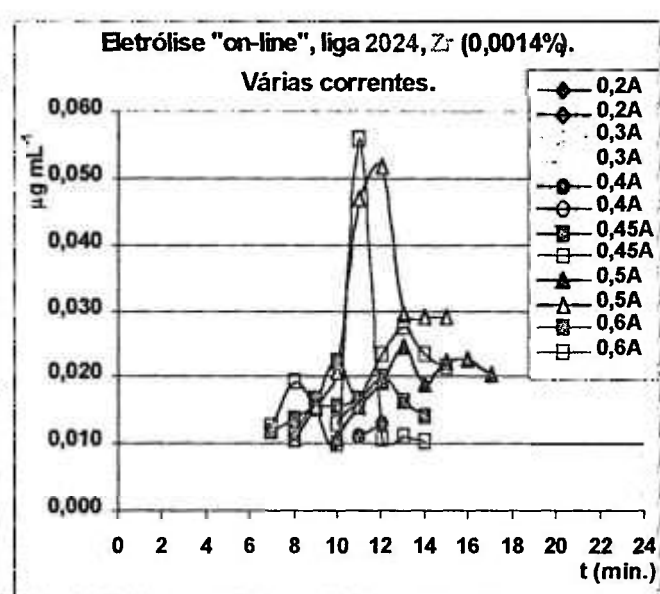
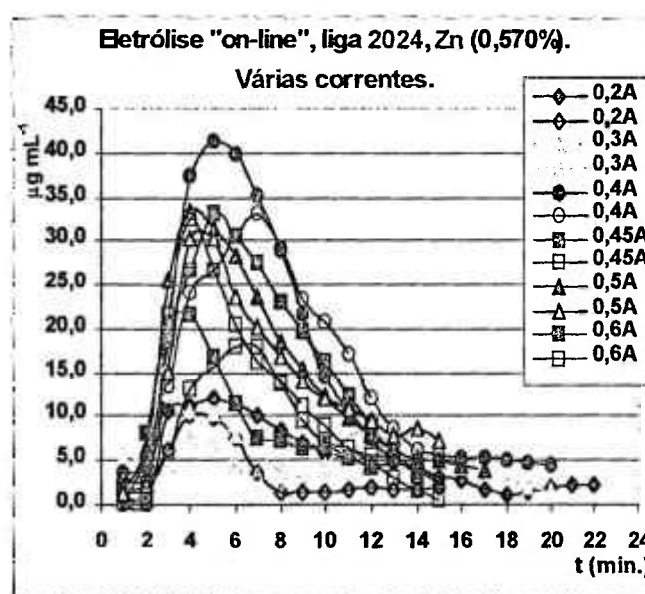
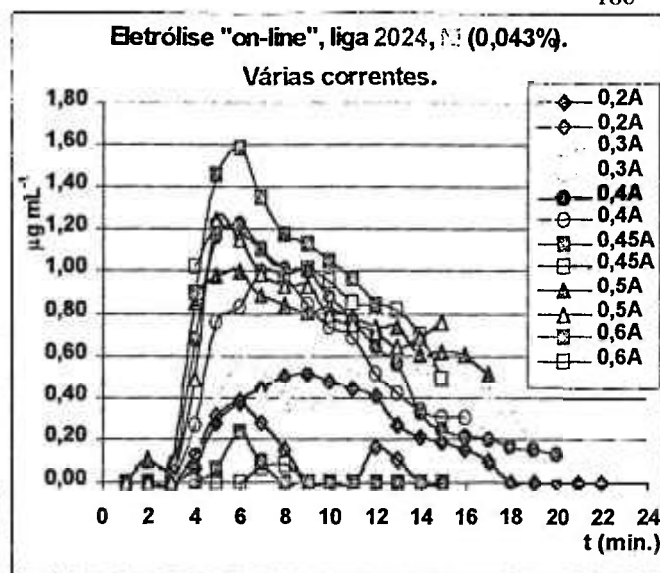
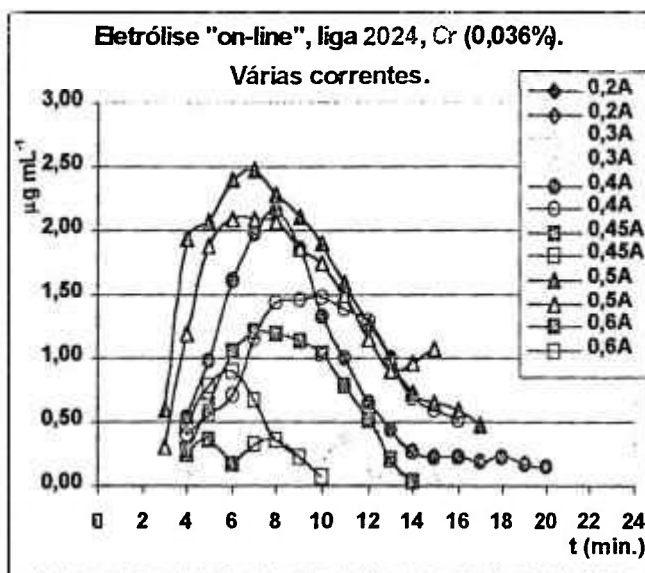


Figura 65: Gráficos para os elementos Cr, Ni, Zn, Zr, Al e a soma dos elementos das concentrações obtidas pelo ICP-OES, em função do tempo e da corrente aplicada nas eletrodissoluções "on-line" da liga 2024.

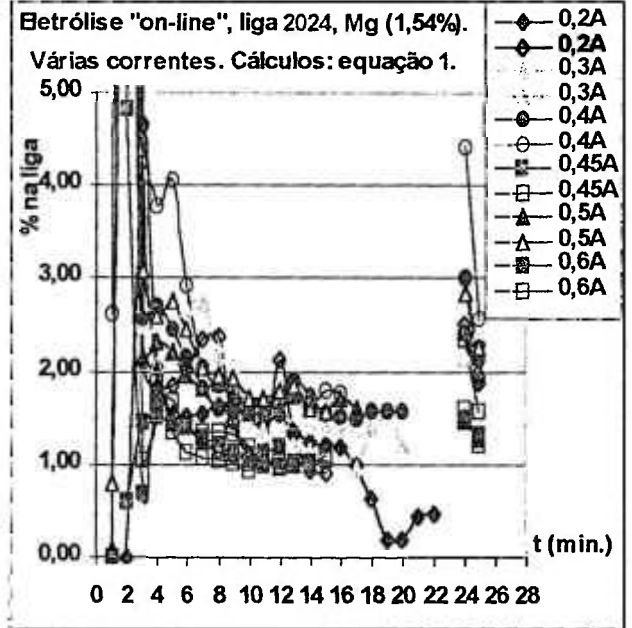
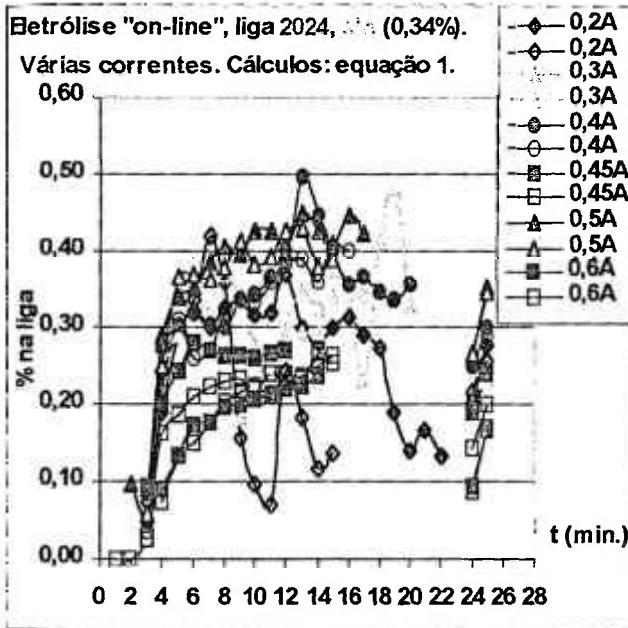
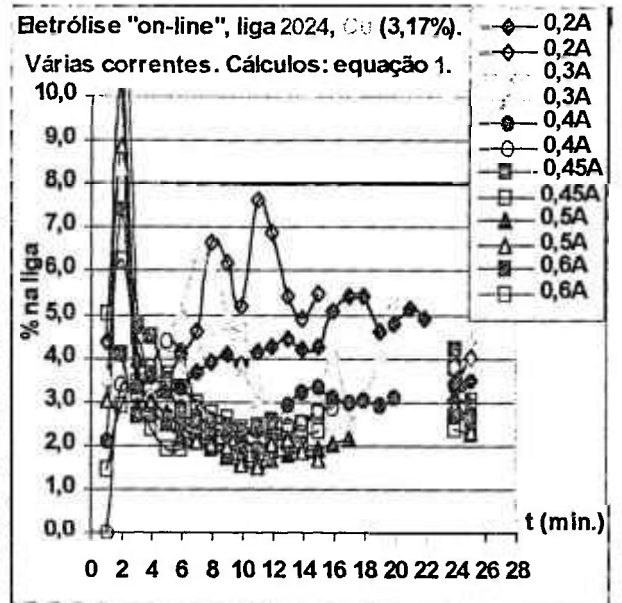
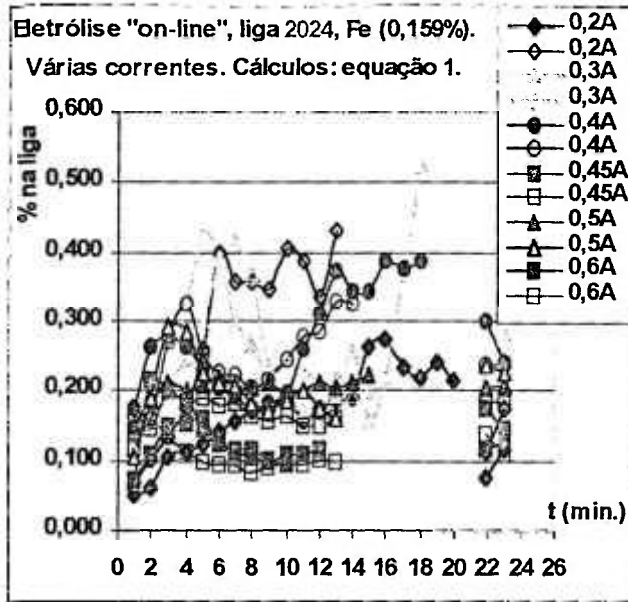


Figura 64-1: Gráficos dos teores (% na liga) obtidos em função do tempo, por elemento (Fe, Cu, Mn e Mg) e por corrente aplicada, calculados pela equação 1 da Tabela 10.

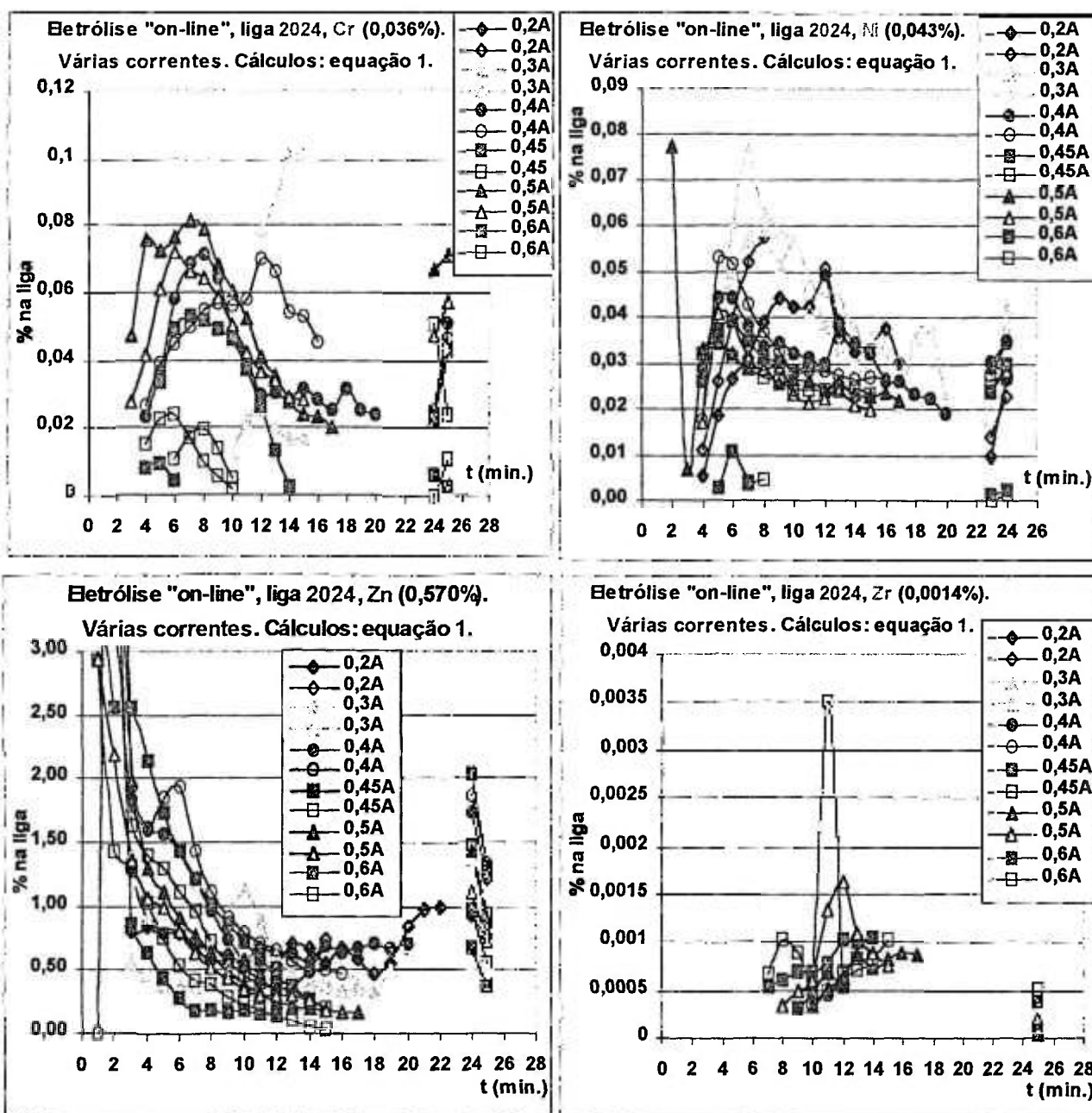


Figura 65-1: Gráficos dos teores (% na liga) obtidos em função do tempo, por elemento (Cr, Ni, Zn e Zr) e por corrente aplicada, calculados pela equação 1 da Tabela 10.

No início da obtenção dos dados (aos 2 minutos), elementos como Cu, Mg e Zn já começaram a se dissolver, encontrando-se concentrações de 3, 5, 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ou maior, e, do alumínio, menos de $100\mu\text{g mL}^{-1}$. Por isso, pelos cálculos dos teores com a equação 1 da Tabela 10 (relação entre a concentração do elemento com a do Al) os valores obtidos para os elementos em que isso acontece são extremamente altos. O que já não acontece quando se calcula os teores com a equação 3 da Tabela 10 (relação entre a concentração do elemento com a soma dos outros elementos, sem a do Al)

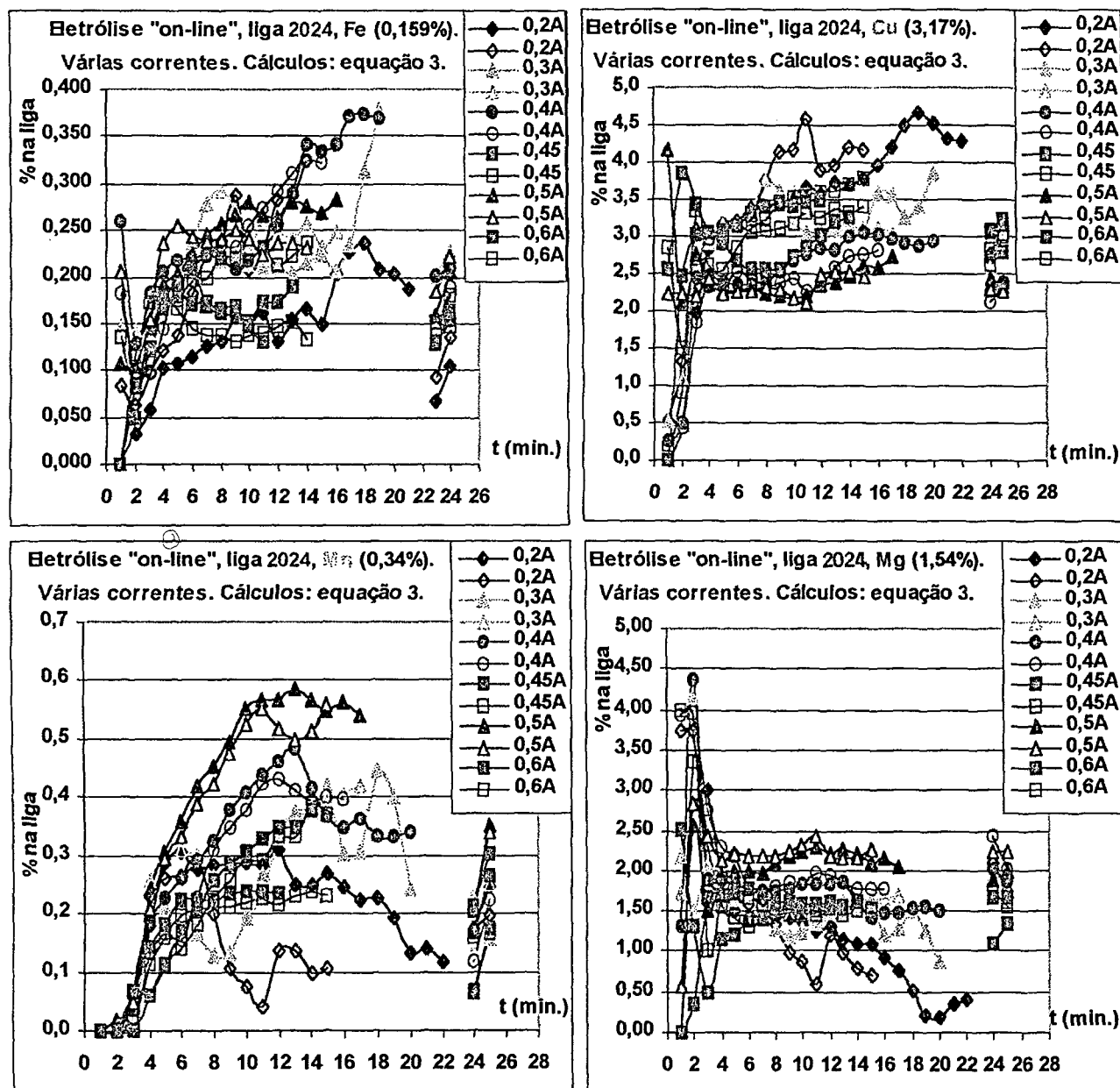


Figura 64-3: Gráficos dos teores (% na liga) obtidos em função do tempo (Tabelas de 72-3 a 83-3), por elemento (Fe, Cu, Mn e Mg) e por corrente aplicada, calculados pela equação 3 da Tabela 10.

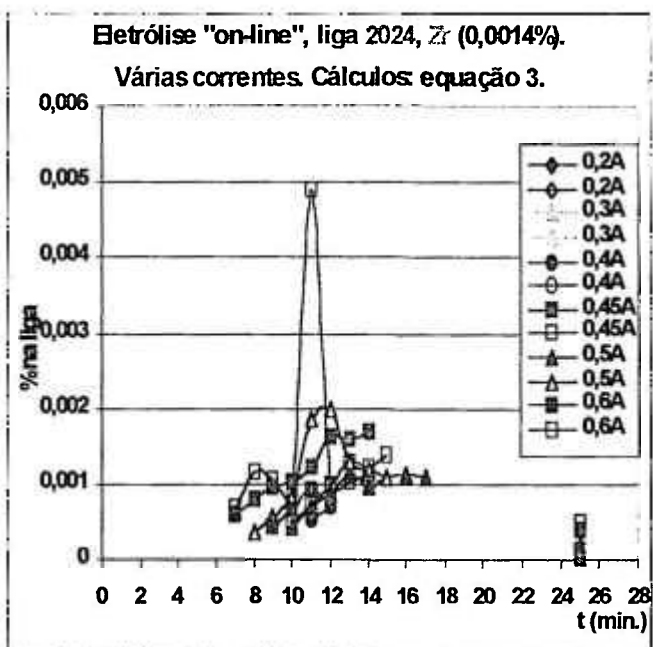
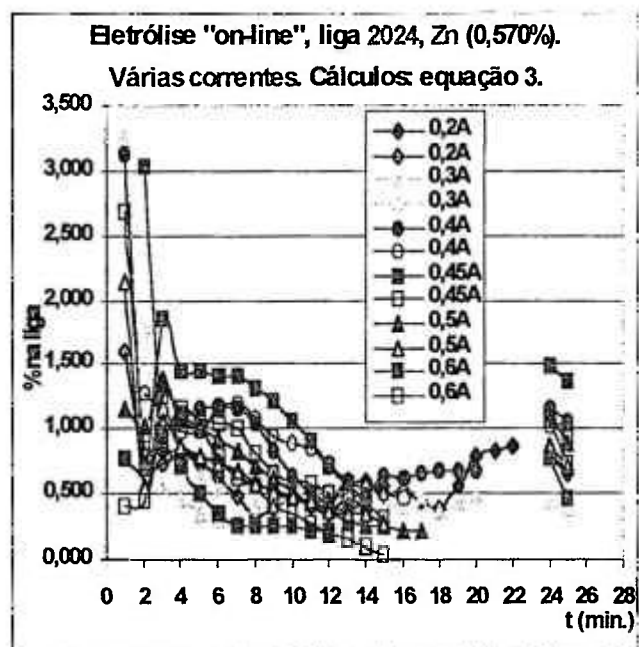
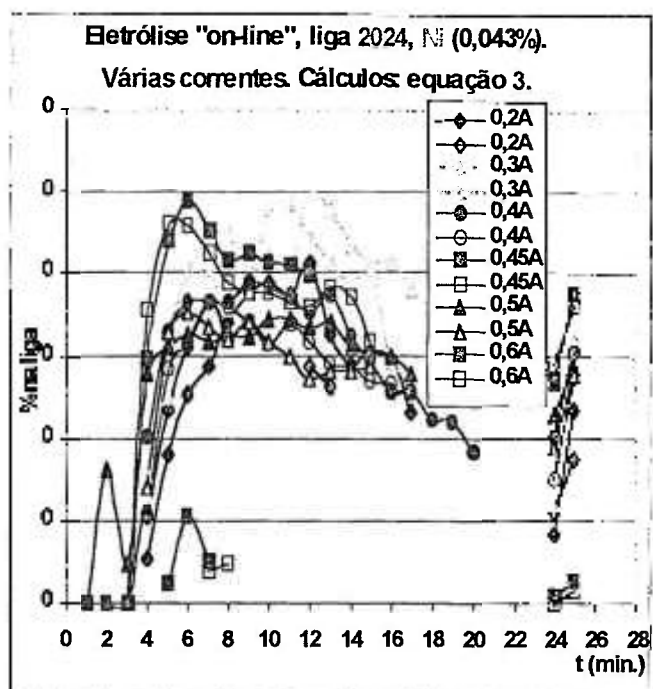
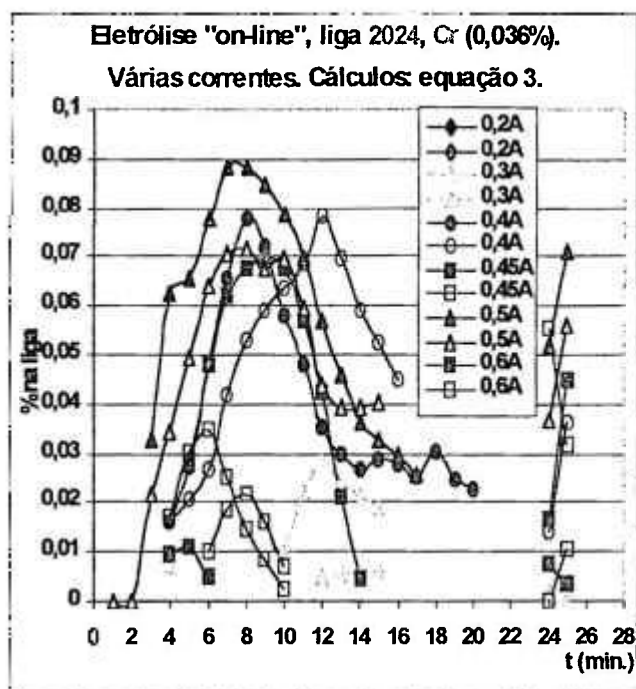


Figura 65-3: Gráficos dos teores (% na liga) obtidos em função do tempo, por elemento (Cr, Ni, Zn e Zr) e por corrente aplicada, calculados pela equação 3 da Tabela 10.

III.6.1.2-) Liga 7075:

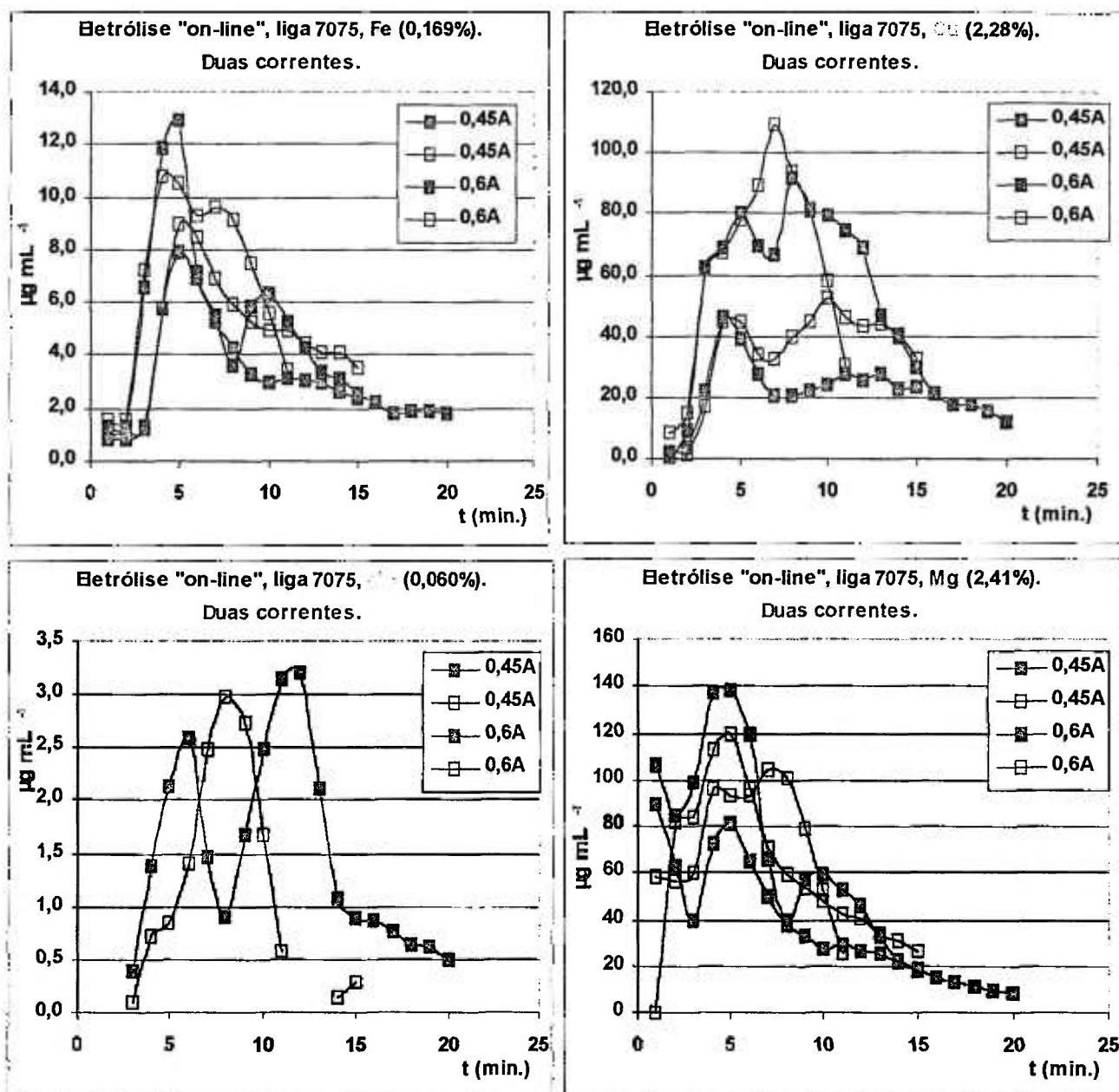


Figura 66: Gráficos para os elementos Fe, Cu, Mn e Mg das concentrações obtidas, pelo ICP-OES, por elemento em função do tempo e da corrente aplicada, nas eletrodissoluções "on-line" da liga 7075.

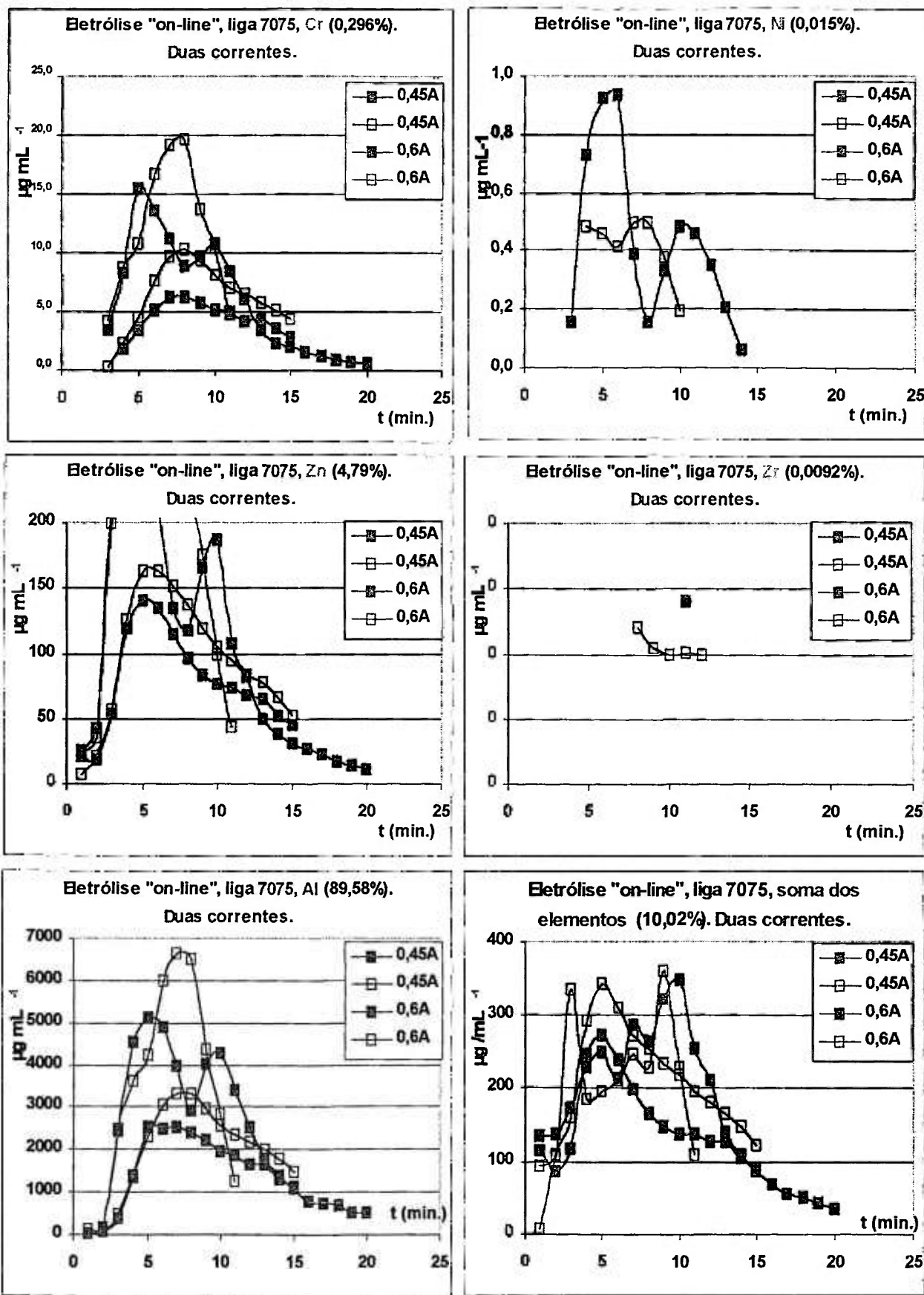


Figura 67: Gráficos para os elementos Cr, Ni, Zn, Zr, Al e a soma dos elementos, das concentrações obtidas pelo ICP-OES, por elemento em função do tempo e da corrente aplicada nas eletrodissoluções "on-line" da liga 7075.

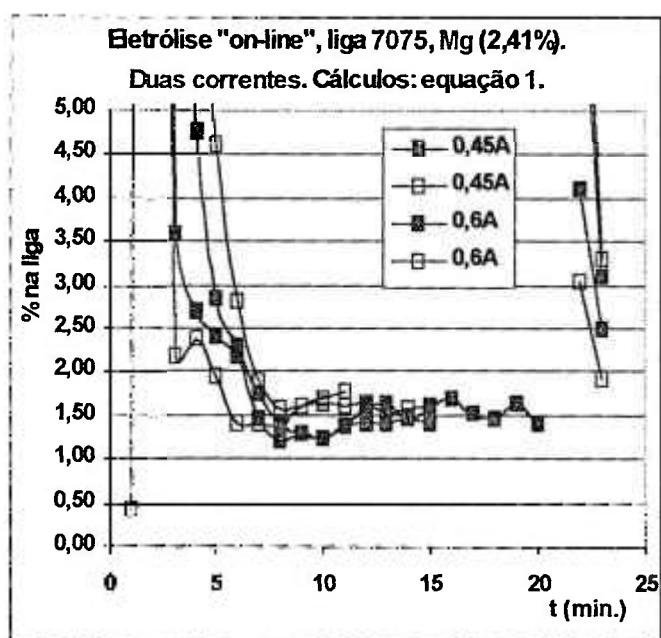
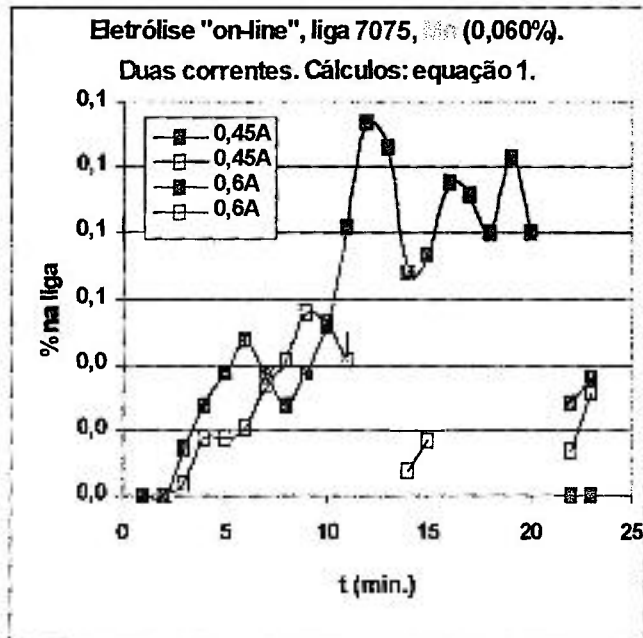
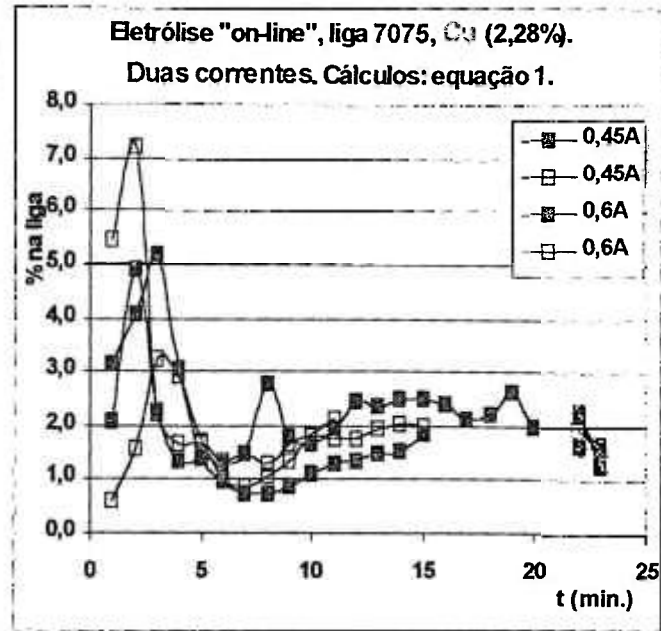
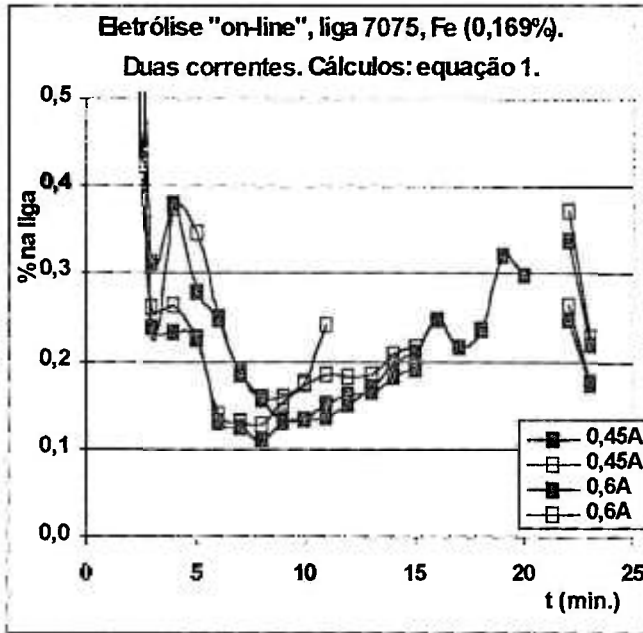


Figura 66-1: Gráficos dos teores (% na liga) obtidos em função do tempo, por elemento (Fe, Cu, Mn e Mg) e por corrente aplicada, calculados pela equação 1 da Tabela 10, liga 7075.

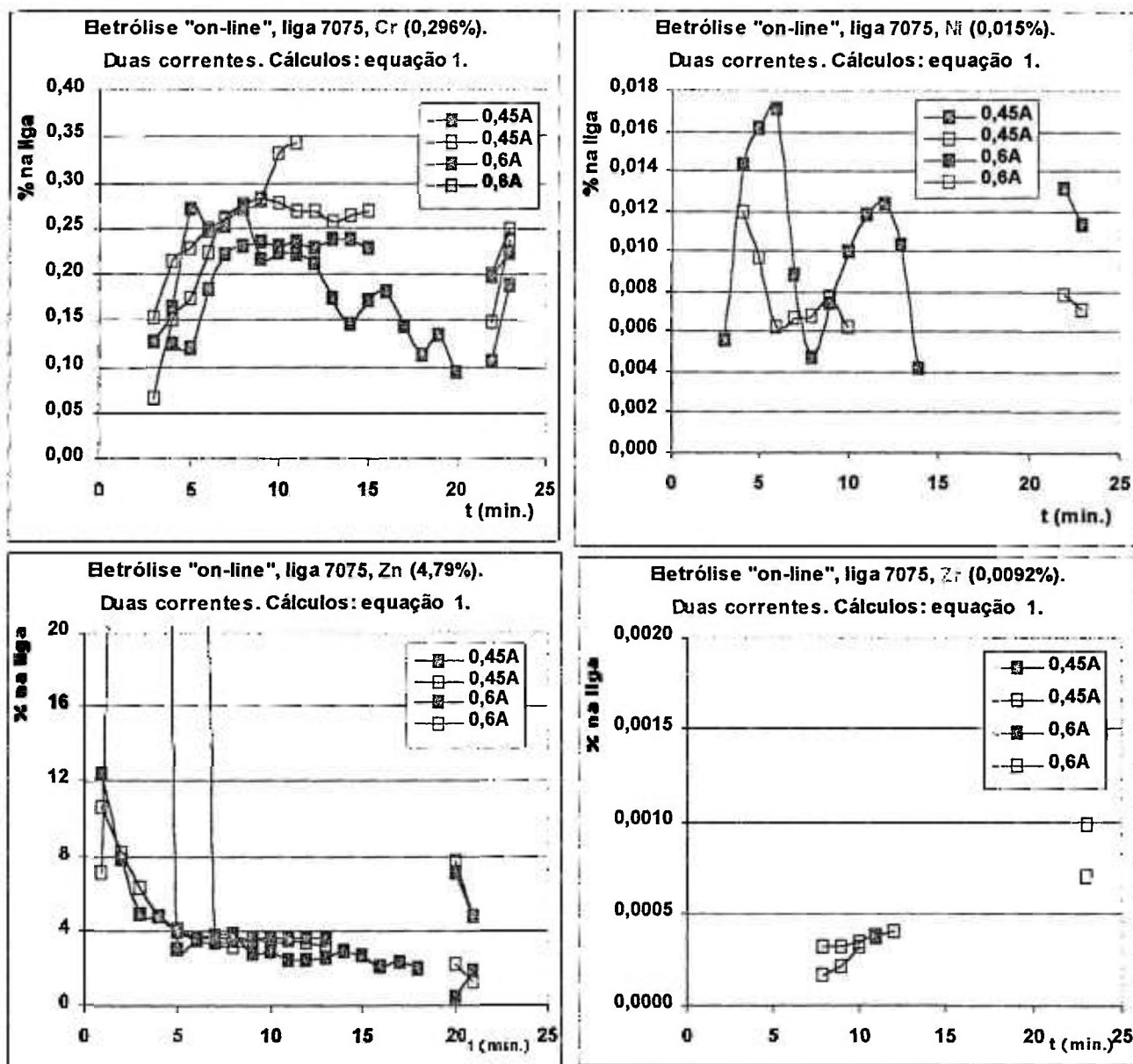


Figura 67-1: Gráficos dos teores (% na liga) obtidos em função do tempo, por elemento (Cr, Ni, Zn e Zr) e por corrente aplicada, calculados pela equação 1 da Tabela 10, liga 7075.

III.6.1.2-) Liga T2 (tyler 14):

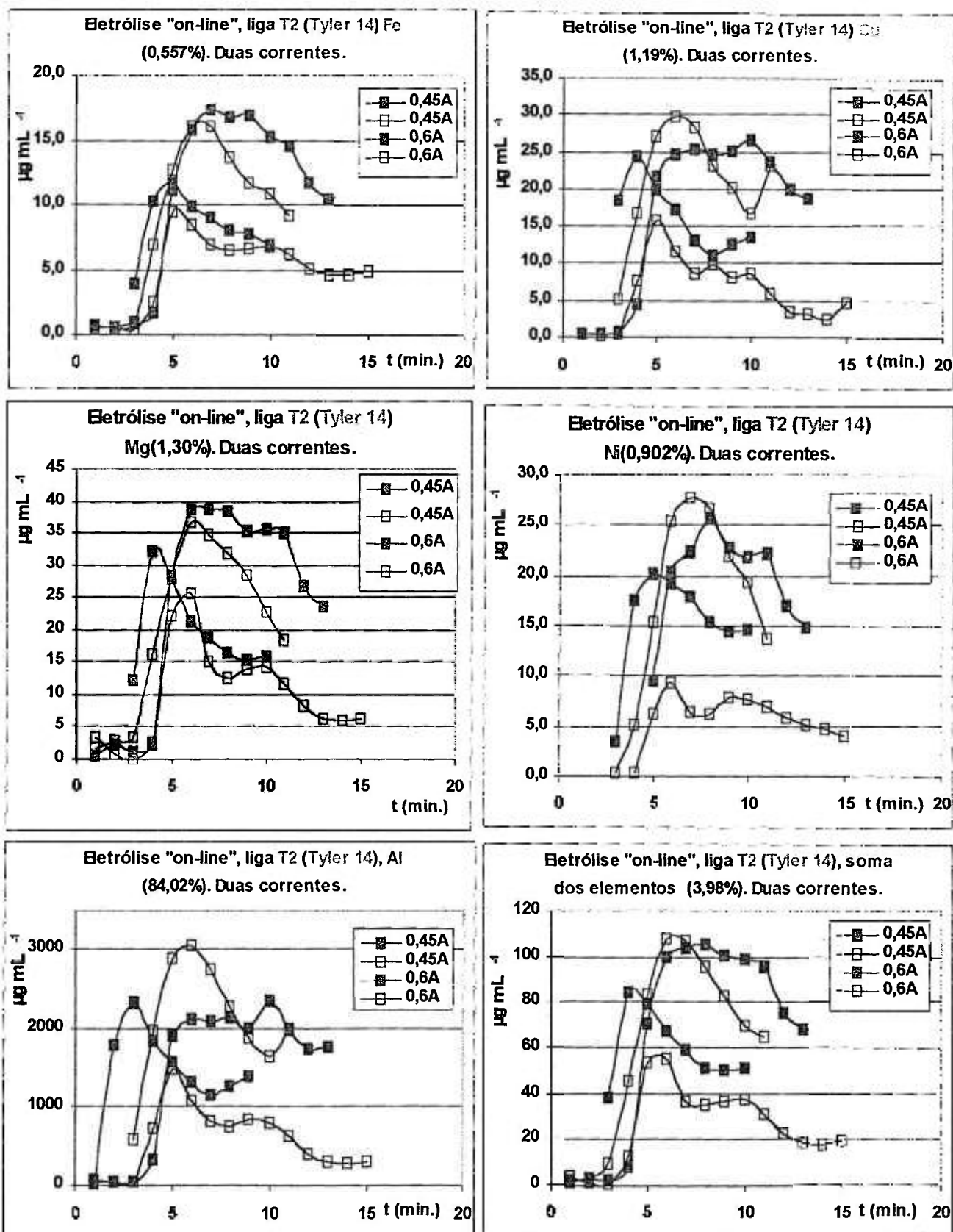


Figura 68: Gráficos das concentrações obtidas, por elemento (Fe, Cu, Mg, Ni, Al e a soma dos elementos) em função do tempo e da corrente aplicada, nas eletrodissoluções "on-line" da liga T2 (Tyler 14).

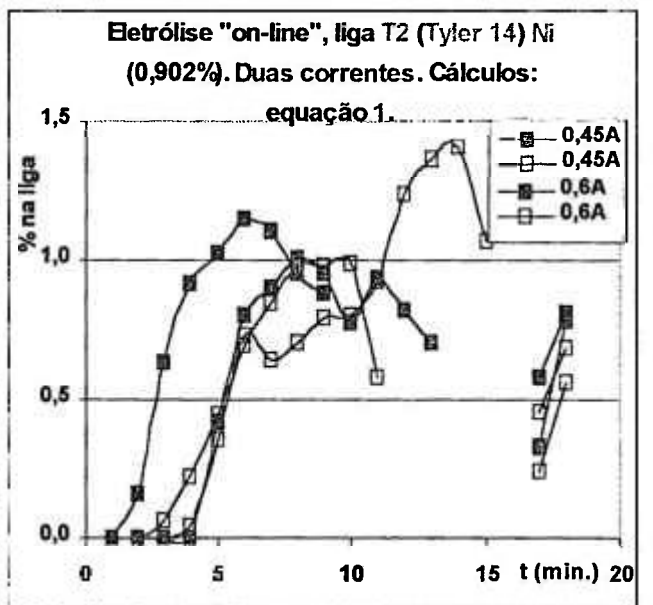
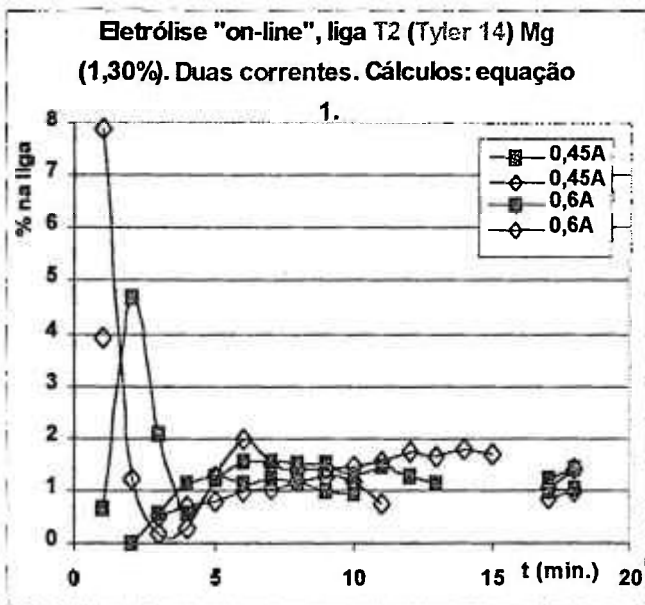
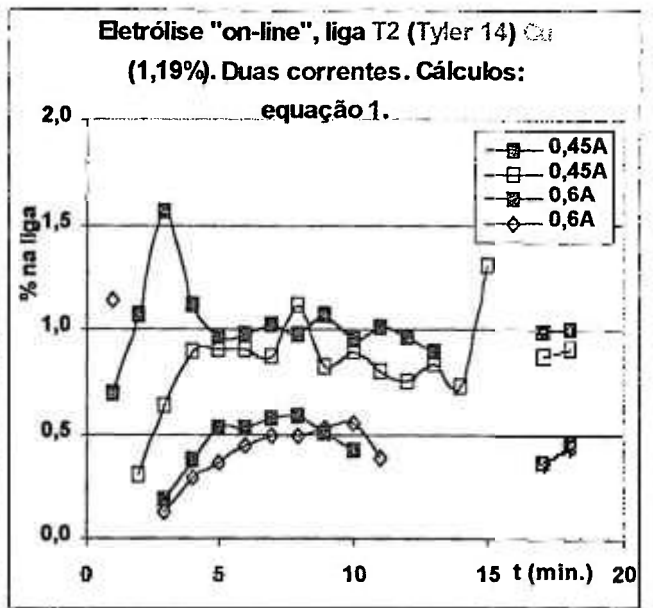
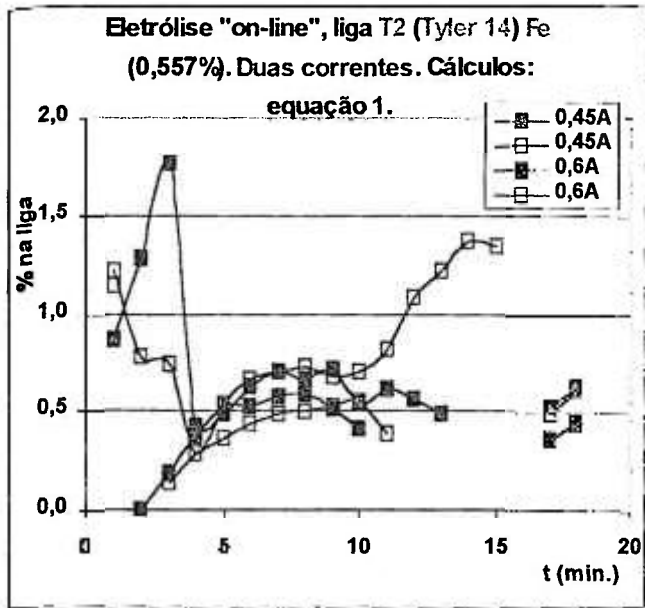


Figura 68-1: Gráficos dos teores (% na liga) obtidos em função do tempo, por elemento (Fe, Cu, Mg e Ni) e por corrente aplicada, calculados pela equação 1 da Tabela 10, liga T2 (Tyler 14).

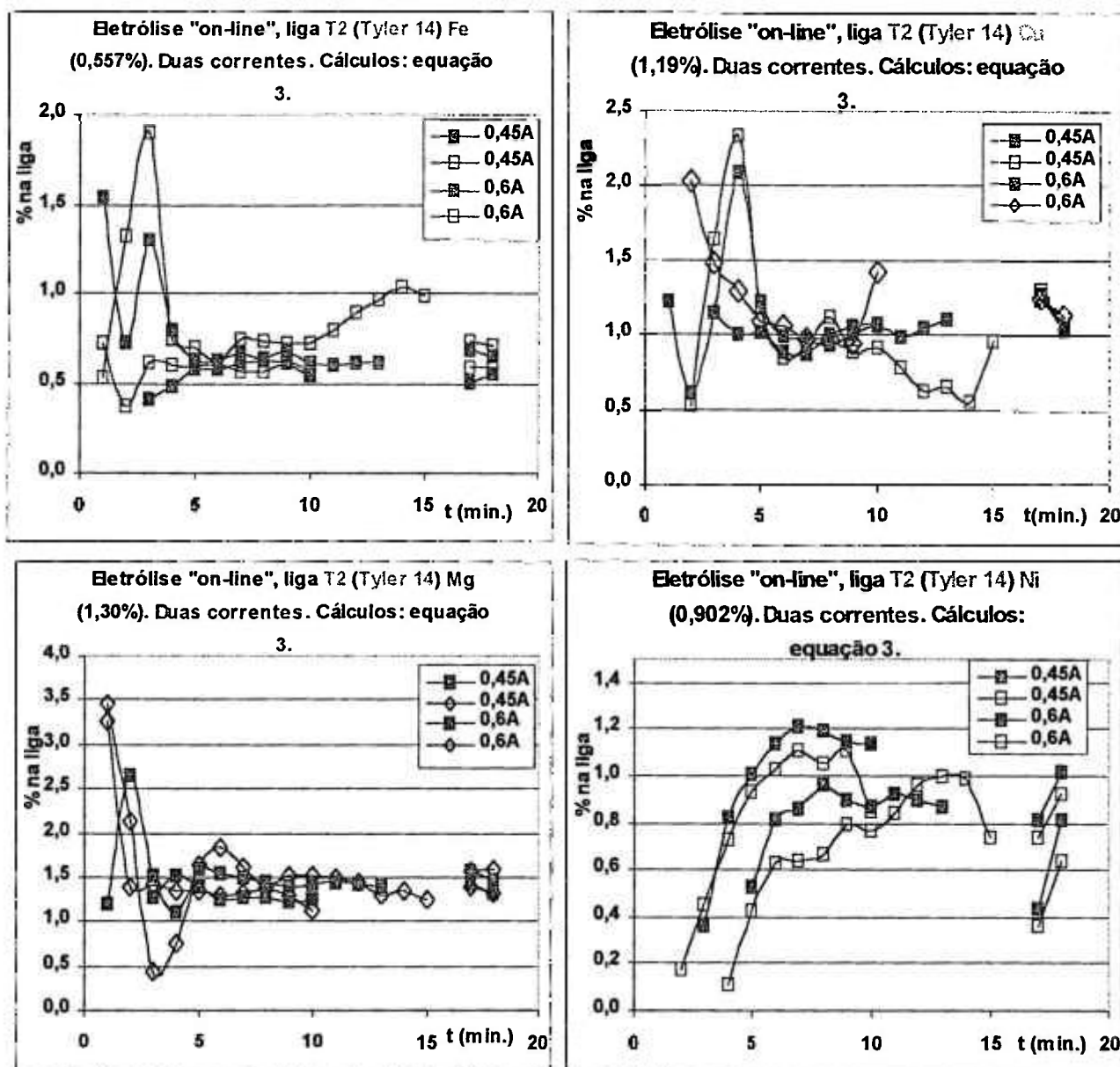


Figura 68-3: Gráficos dos teores (% na liga) obtidos em função do tempo, por elemento (Fe, Cu, Mg e Ni) e por corrente aplicada, calculados pela equação 3 da Tabela 10, liga T2 (Tyler 14).

A célula utilizada, de pequenas dimensões, não favorece a saída das bolhas desprendidas, principalmente, do cátodo.

O ICP-OES utilizado é seqüencial e isto é uma dificuldade adicional em determinações "on-line".

No geral, com o aumento da corrente elétrica aumenta-se a quantidade de material dissolvido. O Mn, o Cr, o Ni e o Zr necessitam de maior corrente e de maior período de eletrólise para solubilização do que o Fe, o Cu, o Mg e o Zn.

Os elementos Mg e Zn, na amostra da liga 7075, em todas as amperagens, são solubilizados logo no início. Estes elementos talvez estejam mais disponíveis na liga, fato que também pode explicar suas maiores dissoluções químicas pelo ácido nítrico (*item III.5*).

A liga T2(Tyler 14) é mais homogênea quanto à distribuição dos seus elementos constituintes em relação à liga 2024 ou à 7075, como pode ser constatado pelos resultados anteriormente obtidos: nas dissoluções ácidas totais (*item III.1*); e nos testes de solubilização da liga com ácido nítrico 1 mol L⁻¹ (*item III.5*). Isso pode ser uma justificativa da eletrodissolução mais constante dos seus elementos e dos melhores resultados obtidos com a relação da soma das concentrações de cada elemento de 1 a 10 minutos com a soma das concentrações de todos os elementos, exceto o Al, no período estabelecido (Figura 68-3). Quanto ao alumínio, como pode ser constatado pela Figura 68, a sua dissolução se inicia antes e, conseqüentemente, os resultados obtidos são menores do que os esperados, quando se calcula o teor com relação ao Al.

Entretanto, para uma dissolução "on-line" o período de aplicação de corrente precisaria ser pequeno. Com este sistema estudado, constata-se que, para estas ligas testadas, a eletrodissolução e/ou a aquisição de dados no período inicial é irregular, não permitindo, portanto, sua utilização como método analítico "on-line".

III.6.3-) Dissolução “on-line” com câmara de mistura:

Relacionamos na Tabela 72, as concentrações obtidas ($\mu\text{g mL}^{-1}$) para os elementos no ICP-OES, nos experimentos com a câmara de mistura referente à Tabela 14. Não medimos os volumes finais das soluções recolhidas, e, para as determinações do Al, retiramos uma alíquota e diluímos 10 vezes.

Nas Tabelas 72-1 e 72-3 estão os valores obtidos para os teores dos elementos calculados pelas equações 1 e 3 da Tabela 10, relativas à Tabela 72.

As Figuras 69 e 70 representam os gráficos relativos à Tabela 72-1, para os elementos com maiores e os com menores teores, respectivamente. As Figuras 71 e 72 representam os gráficos relativos à Tabela 72-3, para os elementos com maiores e os com menores teores, respectivamente.

Como podemos observar pelos dados obtidos, nenhum dos experimentos conduziu aos valores esperados, sendo que os que mais se aproximam são os do teste nº 2 (com exceção do Mn), no qual aplicamos corrente de 0,6A por 8 minutos usando vazão máxima controlada pela bomba peristáltica. As dissoluções com um tempo menor, como era desejado, não se mostraram viáveis.

TABELA 72: Valores obtidos no ICP-OES ($\mu\text{g mL}^{-1}$) nos experimentos de dissoluções da liga 2024 com câmara de mistura, segundo a Tabela 14. O valor da Σ elementos (%) / Al(%) da linha de título é o nominal.

Exp.	Fe ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Mg ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Zr ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Al ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Σ elem. ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Σ elem. / Al 0,0626
s-1	<0,3	1,27	<0,06	4,92	<0,08	<0,07	2,00	<0,07	10,49	8,181	
s-2	<0,3	1,60	<0,06	4,28	<0,08	<0,07	1,82	<0,07	10,6	7,693	
1	0,533	4,87	<0,06	6,50	<0,08	<0,07	1,18	<0,07	277,1	13,08	0,0472
2	1,53	30,1	<0,06	15,2	<0,08	<0,07	6,24	<0,07	886	53,07	0,0599
3	0,950	29,3	2,51	16,1	<0,08	<0,07	6,50	<0,07	1034	55,34	0,0535
4	1,70	34,7	1,93	18,2	<0,08	<0,07	14,7	<0,07	1013	71,16	0,0702
5	2,56	52,4	5,74	29,0	0,219	0,224	13,7	<0,07	1984	103,8	0,0523
6	2,44	66,7	6,36	26,3	<0,08	0,331	10,0	<0,07	2216	112,2	0,0506
7	1,78	34,3	2,66	18,9	<0,08	<0,07	12,0	<0,07	1276	69,62	0,0546
8	3,59	67	6,40	33,9	0,454	0,468	18,4	<0,07	2320	130,2	0,0561
9	3,07	65,2	5,92	32,9	0,693	0,573	21,4	<0,07	2048	129,8	0,0634
10	1,30	24,6	1,41	17,5	<0,08	<0,07	11,8	<0,07	716	56,58	0,0790
11	2,99	66,1	6,17	33,5	0,470	0,422	18,3	<0,07	2314	128,0	0,0553
12	2,14	53,2	4,60	24,5	0,0819	0,173	13,2	<0,07	1726	97,84	0,0567
13	2,56	51,6	4,39	27,5	0,230	0,206	16,7	<0,07	1822	103,2	0,0566
14	1,60	23,6	1,30	17,8	<0,08	<0,07	8,78	<0,07	666	53,08	0,0797

TABELA 72-1: Teores calculados nos experimentos da Tabela 14 com câmara de mistura, segundo equação 1 da Tabela 10.

Experimento	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Zr (%)
nominal	0,159	3,17	0,34	1,54	0,036	0,043	0,57	0,00220
s-1	<	11,3	<	43,9	<	<	17,9	<
s-2	<	14,1	<	37,8	<	<	16,1	<
1	0,180	1,64	<	2,20	<	<	0,398	<
2	0,162	3,18	<	1,61	<	<	0,659	<
3	0,086	2,65	0,227	1,46	<	<	0,589	<
4	0,158	3,20	0,178	1,68	<	<	1,35	<
5	0,121	2,47	0,271	1,37	0,0103	0,0106	0,645	<
6	0,103	2,82	0,269	1,11	<	0,0140	0,423	<
7	0,130	2,52	0,195	1,38	<	<	0,883	<
8	0,145	2,70	0,258	1,37	0,0183	0,0189	0,744	<
9	0,141	2,98	0,271	1,50	0,0317	0,0262	0,980	<
10	0,170	3,21	0,184	2,29	<	<	1,54	<
11	0,121	2,67	0,250	1,36	0,0190	0,0171	0,742	<
12	0,116	2,89	0,249	1,33	0,0044	0,0094	0,715	<
13	0,132	2,65	0,226	1,41	0,0118	0,0106	0,858	<
14	0,225	3,32	0,182	2,50	<	<	1,23	<

TABELA 72-3: Teores calculados nos experimentos da Tabela 14 com câmara de mistura, segundo equação 3 da Tabela 10.

Experimento	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Zr (%)
nominal	0,159	3,17	0,34	1,54	0,036	0,043	0,57	0,00220
s-1	<	0,91	<	3,52	<	<	1,43	<
s-2	<	1,22	<	3,26	<	<	1,39	<
1	0,239	2,18	<	2,91	<	<	0,528	<
2	0,169	3,32	<	1,68	<	<	0,689	<
3	0,101	3,10	0,266	1,70	<	<	0,688	<
4	0,140	2,85	0,159	1,50	<	<	1,21	<
5	0,144	2,96	0,324	1,64	0,0124	0,0126	0,771	<
6	0,128	3,48	0,332	1,38	<	0,0173	0,523	<
7	0,149	2,89	0,224	1,59	<	<	1,01	<
8	0,161	3,01	0,288	1,53	0,0204	0,0211	0,829	<
9	0,139	2,94	0,267	1,49	0,0313	0,0259	0,97	<
10	0,135	2,54	0,146	1,81	<	<	1,22	<
11	0,137	3,03	0,282	1,54	0,0215	0,0193	0,840	<
12	0,128	3,19	0,275	1,47	0,0049	0,0104	0,790	<
13	0,146	2,93	0,250	1,56	0,0131	0,0117	0,949	<
14	0,177	2,61	0,143	1,96	<	<	0,969	<

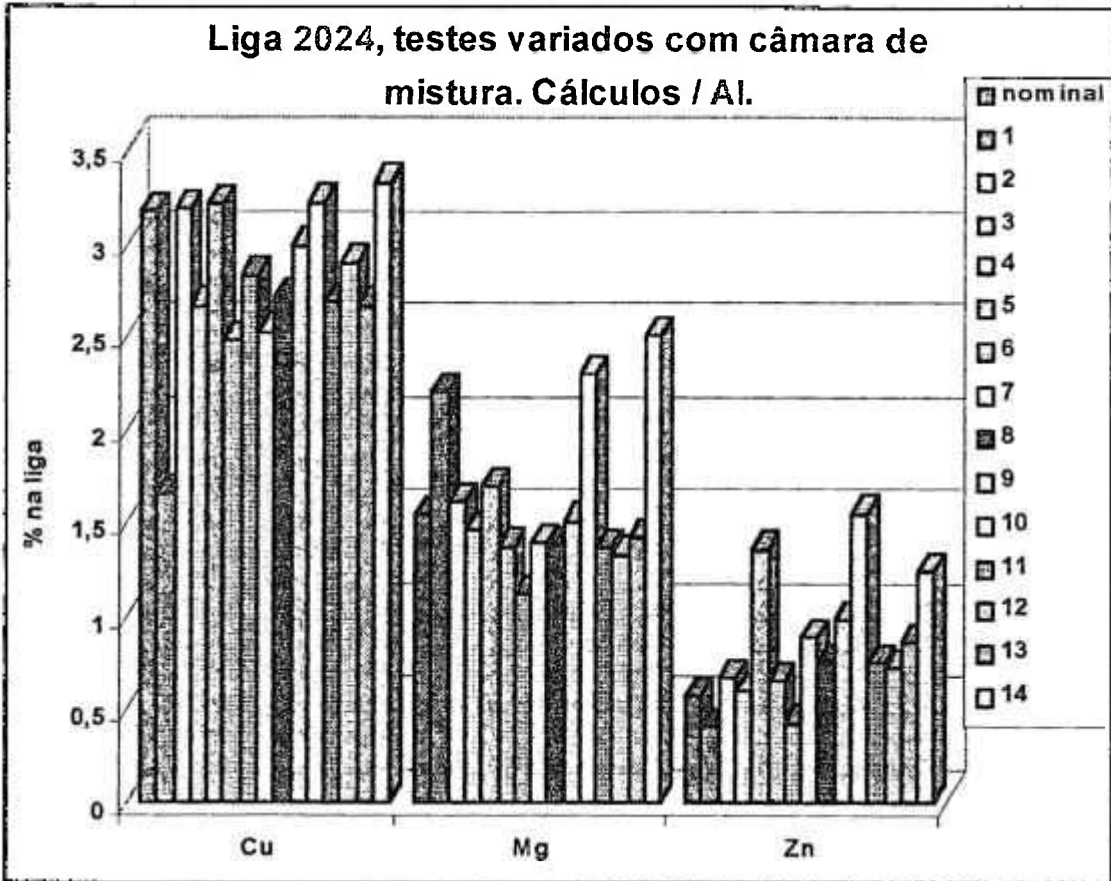


Figura 69: Gráfico referente à Tabela 72-1, dissolução com a câmara de mistura, elementos com maiores teores.

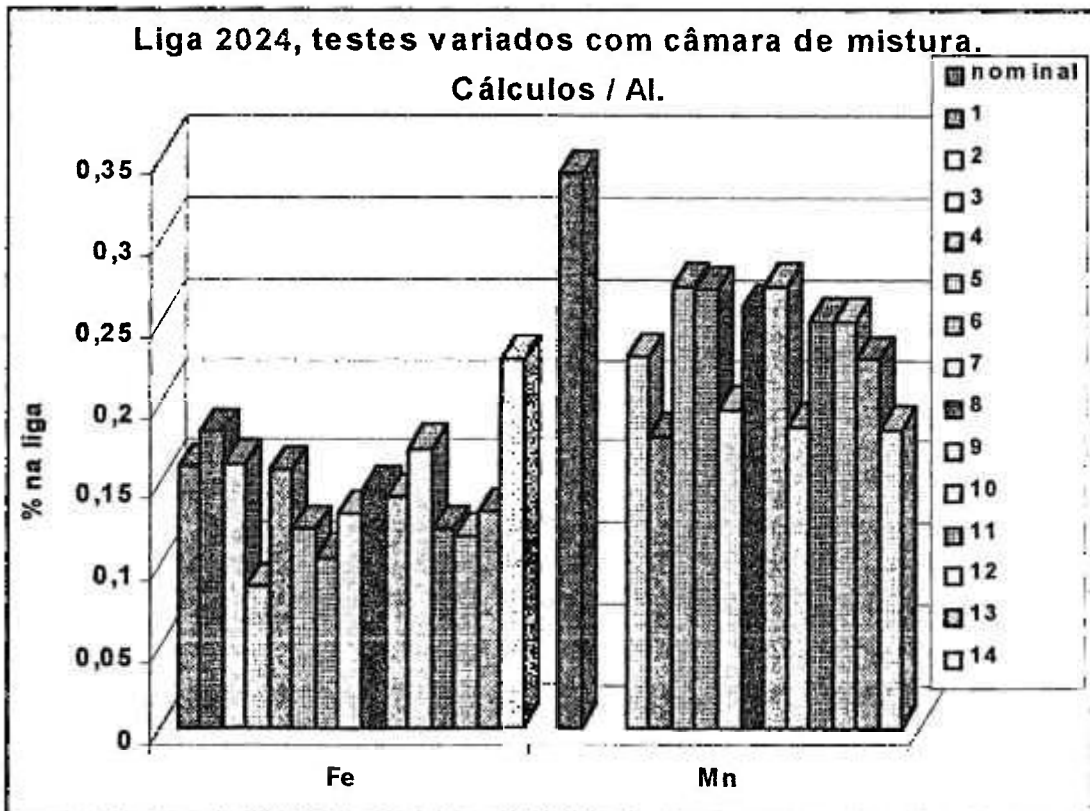


Figura 70: Gráfico referente à Tabela 72-1, dissolução com a câmara de mistura, elementos com menores teores.

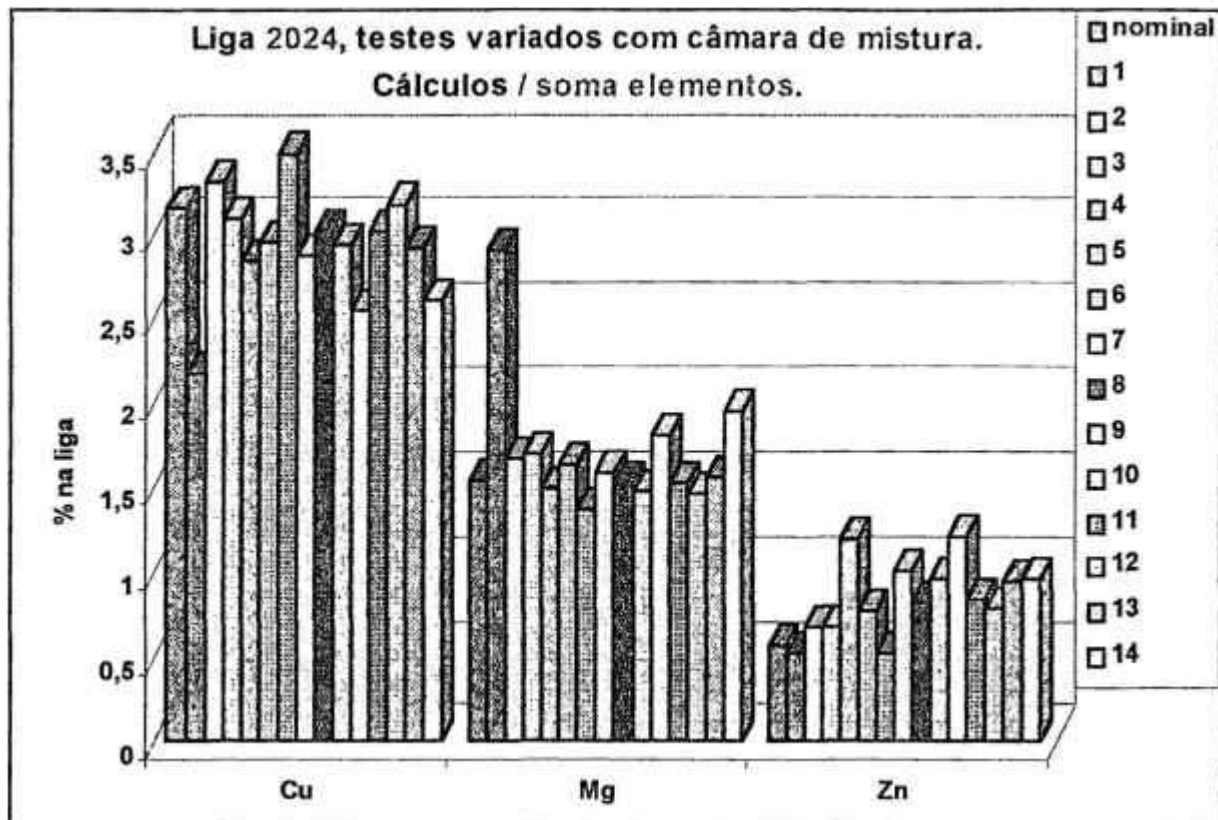


Figura 71: Gráfico referente à Tabela 72-3, dissolução com a câmara de mistura, elementos com maiores teores.

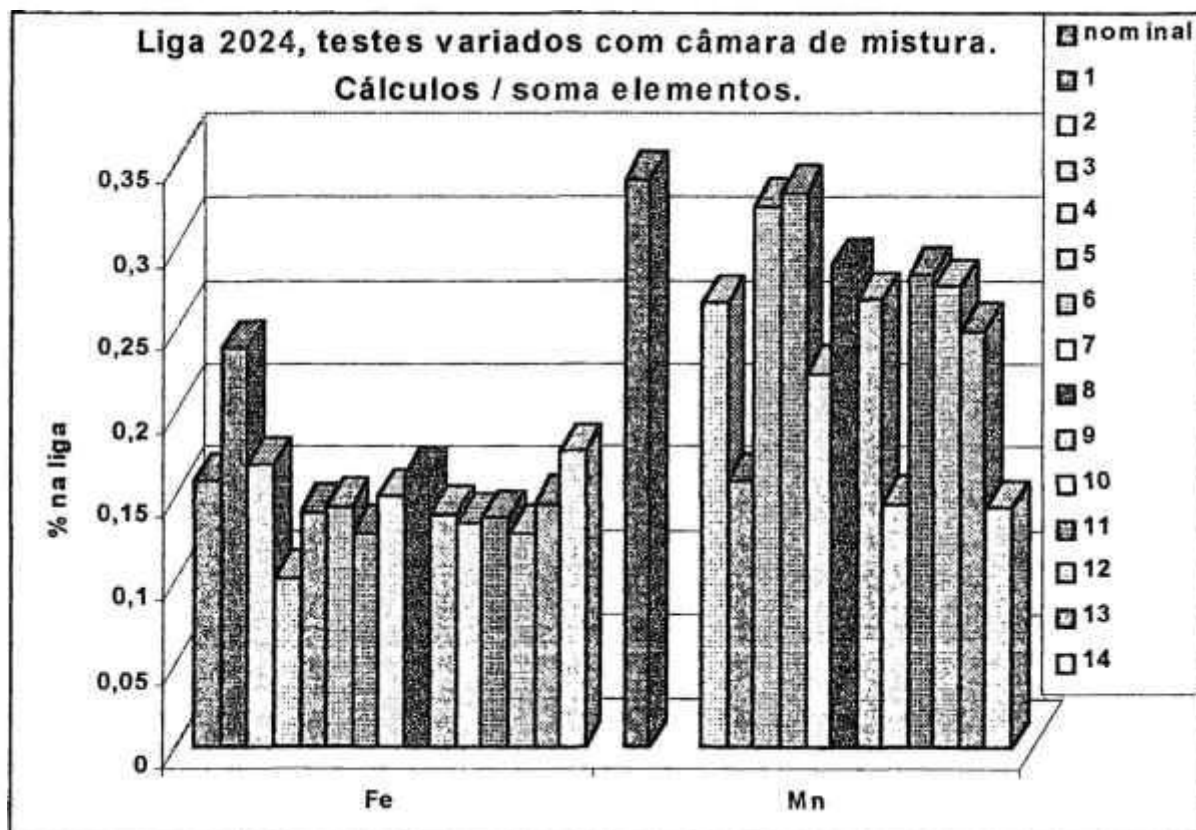


Figura 72: Gráfico referente à Tabela 72-3, dissolução com a câmara de mistura, elementos com menores teores.

III.6.4-) Dissolução "on-line" com banho de ultra-som:

Relacionamos na Tabela 73, 74, 75 e 76, as concentrações obtidas ($\mu\text{g mL}^{-1}$) para os elementos pelo ICP-OES, nos experimentos de eletrodissoluções da liga 2024 com banho de ultra-som referentes às Tabelas 15, 16, 17 e 18. Nestes métodos com a célula em fluxo, não conhecemos os volumes finais das soluções. Para as determinações do Al diluímos 10 vezes as soluções.

Nas Tabelas 73-1, 74-1, 75-1 e 76-1, e nas Tabelas 73-3, 74-3, 75-3 e 76-3 estão os valores obtidos para os teores dos elementos (% na liga) calculados pelas equações 1 e 3 da Tabela 10, relativas, respectivamente, às Tabelas 73, 74, 75 e 76. Os elementos estudados que não aparecem (Pb, Sn, Ti e Zr na maioria) são os que estão abaixo do LOD em todos os ensaios.

TABELA 73: Valores obtidos nos experimentos de dissoluções com banho de ultra-som da liga 2024, segundo o planejamento fatorial fracionário 2^{4-1} da Tabela 15. O valor da Σ elementos (%) / Al (%) da linha de título é o nominal.

Exp.	Fe ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Mg ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Zr ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Al ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Σ elem. ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Σ elem. / Al 0,0626
sem i	0,303	0,274	<0,06	3,48	<0,08	<0,07	0,62	<0,07	4,59	4,67	
1° = - - - -	3,34	54,2	5,75	45,5	1,16	0,877	22,1	<0,07	1700	132,9	0,0782
2° = + - - +	4,63	70,1	6,51	48,9	1,80	0,970	26,3	<0,07	2673	159,2	0,0596
3° = - + - +	6,75	99,6	11,2	67,3	2,18	1,48	31,0	0,070	3550	219,6	0,0619
4° = + + - -	6,99	102	10,7	72,0	2,27	1,61	32,7	<0,07	3200	228,3	0,0714
5° = - - + +	2,92	56,1	4,80	34,1	1,01	0,703	13,3	<0,07	1245	112,9	0,0907
6° = + - + -	3,26	53,7	3,41	33,7	0,70	0,722	10,4	<0,07	855,0	105,9	0,124
7° = - + + -	4,36	49,7	4,30	39,6	1,46	0,725	22,8	<0,07	1283	122,9	0,0958
8° = + + + +	4,91	74,5	7,44	47,0	1,59	0,977	20,0	0,078	2647	156,5	0,0591

TABELA 73-1: Teores calculados nos experimentos da Tabela 15 com banho de ultra-som, segundo equação 1 da Tabela 10.

Exp.	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Zr (%)
nominal	0,159	3,17	0,34	1,54	0,036	0,043	0,57	0,00220
1° = - - - -	0,184	2,99	0,317	2,50	0,0638	0,0483	1,22	<
2° = + - - +	0,162	2,46	0,228	1,71	0,0632	0,0340	0,92	<
3° = - + - +	0,178	2,63	0,296	1,78	0,0575	0,0391	0,818	0,00185
4° = + + - -	0,205	2,98	0,314	2,11	0,0663	0,0471	0,96	<
5° = - - + +	0,220	4,22	0,361	2,56	0,0762	0,0529	1,00	<
6° = + - + -	0,357	5,88	0,373	3,69	0,0768	0,0791	1,14	<
7° = - + + -	0,318	3,62	0,313	2,89	0,107	0,0529	1,66	<
8° = + + + +	0,174	2,64	0,263	1,66	0,0561	0,0346	0,708	0,00240

TABELA 73-3: Teores calculados nos experimentos da Tabela 15 com banho de ultra-som, segundo equação 3 da Tabela 10.

Exp.	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Zr (%)
nominal	0,159	3,17	0,34	1,54	0,036	0,043	0,57	0,00220
1° = - - - -	0,148	2,40	0,255	2,02	0,0513	0,0389	0,981	<
2° = + - - +	0,170	2,58	0,240	1,80	0,0664	0,0357	0,966	<
3° = - + - +	0,180	2,66	0,300	1,80	0,0582	0,0395	0,828	0,00187
4° = + + - -	0,179	2,62	0,275	1,85	0,0582	0,0413	0,839	<
5° = - - + +	0,152	2,91	0,249	1,77	0,0526	0,0365	0,688	<
6° = + - + -	0,180	2,97	0,189	1,86	0,0388	0,0400	0,576	<
7° = - + + -	0,208	2,37	0,205	1,89	0,0697	0,0346	1,087	<
8° = + + + +	0,184	2,79	0,279	1,76	0,0594	0,0366	0,750	0,00254

TABELA 74: Valores obtidos nos experimentos de dissoluções com banho de ultra-som da liga 2024, segundo o planejamento fatorial fracionário 2^3 da Tabela 16. O valor da Σ elementos(%) / Al(%) da linha de título é o nominal.

Exp.	Fe ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Mg ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Al ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Σ elem. ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Σ elem. / Al 0,0626
1 ^o = - - -	4,39	65,1	5,71	55,1	1,88	1,07	38,0	2418,8	171,3	0,0708
2 ^o = + - -	2,27	37,8	2,06	35,8	0,777	0,557	17,6	975	100,9	0,0994
3 ^o = - + -	3,34	54,2	5,75	45,5	1,16	0,877	22,1	1700	132,9	0,0782
4 ^o = + + -	4,18	51,5	4,163	35,4	1,06	0,71	15,9	1168	112,9	0,0967
5 ^o = - - +	3,79	64,4	6,81	48,8	1,86	1,08	31,0	2583,8	157,7	0,0610
6 ^o = + + +	3,05	60,2	5,32	37,5	0,968	0,908	14,7	2422,5	122,7	0,0506
7 ^o = - + +	4,41	79,9	8,26	52,1	1,65	1,11	22,8	3080	170,2	0,0553
8 ^o = + + +	2,92	56,1	4,80	34,1	1,01	0,703	13,3	1245	112,9	0,0907

TABELA 74-1: Teores calculados nos experimentos da Tabela 16 com banho de ultra-som, segundo equação 1 da Tabela 10.

Exp.	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)
nominal	0,159	3,17	0,34	1,54	0,036	0,043	0,57
1 ^o = - - -	0,170	2,52	0,221	2,14	0,0729	0,0415	1,47
2 ^o = + - -	0,219	3,63	0,198	3,45	0,0747	0,0536	1,68
3 ^o = - + -	0,184	2,99	0,317	2,50	0,0638	0,0483	1,22
4 ^o = + + -	0,335	4,13	0,334	2,84	0,0850	0,0569	1,27
5 ^o = - - +	0,138	2,34	0,247	1,77	0,0675	0,0392	1,12
6 ^o = + - +	0,118	2,33	0,206	1,45	0,0375	0,0352	0,568
7 ^o = - + +	0,134	2,43	0,252	1,59	0,0502	0,0337	0,815
8 ^o = + + +	0,220	4,23	0,362	2,57	0,0763	0,0530	1,30

TABELA 74-3: Teores calculados nos experimentos da Tabela 16 com banho de ultra-som, segundo equação 3 da Tabela 10.

Exp.	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)
nominal	0,159	3,17	0,34	1,54	0,036	0,043	0,57
1° = - - -	0,146	2,17	0,190	1,84	0,0627	0,0357	1,27
2° = + - -	0,129	2,14	0,117	2,03	0,0440	0,0315	0,981
3° = - + -	0,148	2,40	0,255	2,02	0,0513	0,0389	0,981
4° = + + -	0,217	2,67	0,216	1,84	0,0550	0,0368	0,825
5° = - - +	0,137	2,33	0,247	1,77	0,0674	0,0392	1,12
6° = + - +	0,142	2,80	0,248	1,75	0,0451	0,0423	0,683
7° = - + +	0,145	2,62	0,271	1,71	0,0540	0,0363	0,878
8° = + + +	0,143	2,74	0,235	1,67	0,0495	0,0344	0,844

TABELA 75: Valores obtidos nos experimentos de dissoluções com banho de ultra-som da liga 2024, segundo o planejamento fatorial fracionário 2^3 da Tabela 17. O valor da Σ elementos (%) / Al (%) da linha de título é o nominal.

Exp.	Fe ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Mg ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Al ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Σ elem. ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Σ elem. / Al 0,0626
1° = - - -	<0,3	25,8	1,80	38,6	0,172	0,246	8,63	554	75,3	0,136
2° = + - -	<0,3	15,4	1,11	25,8	0,170	0,119	3,67	383,3	46,2	0,121
3° = - + -	<0,3	16,2	0,944	29,8	0,139	0,142	5,87	394,8	53,1	0,135
4° = + + -	<0,3	16,7	1,09	24,5	0,210	0,153	4,86	372,1	47,5	0,128
5° = - - +	1,67	42,8	2,96	43,7	0,475	0,666	16,0	938,00	106,5	0,114
6° = + - +	<0,3	16,4	1,13	19,1	0,174	0,177	2,01	411,9	39,0	0,0947
7° = - + +	1,23	35,1	1,78	39,2	0,346	0,526	13,3	681,00	90,2	0,132
8° = + + +	<0,3	16,4	1,13	19,1	0,17	0,18	2,01	411,9	39,0	0,0947

TABELA 75-1: Teores calculados nos experimentos da Tabela 17 com banho de ultra-som, segundo equação 1 da Tabela 10.

Exp.	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)
nominal	0,159	3,17	0,34	1,54	0,036	0,043	0,57
1° = ---	<	4,37	0,305	6,54	0,0291	0,0417	1,46
2° = +--	<	3,77	0,273	6,31	0,0415	0,0290	0,90
3° = -+-	<	3,84	0,224	7,09	0,0329	0,0337	1,39
4° = ++-	<	4,20	0,275	6,17	0,0529	0,0386	1,22
5° = --+	0,166	4,28	0,296	4,36	0,0475	0,0666	1,60
6° = +-+	<	3,74	0,258	4,35	0,0396	0,0402	0,458
7° = -++	0,170	4,83	0,245	5,39	0,0476	0,0724	1,83
8° = +++	<	3,83	0,278	4,33	0,0502	0,0442	0,875

TABELA 75-3: Teores calculados nos experimentos da Tabela 17 com banho de ultra-som, segundo equação 3 da Tabela 10.

Exp.	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)
nominal	0,159	3,17	0,34	1,54	0,036	0,043	0,57
1° = ---	<	1,96	0,137	2,93	0,0131	0,0187	0,65
2° = +--	<	1,90	0,138	3,18	0,0210	0,0147	0,45
3° = -+-	<	1,74	0,102	3,21	0,0149	0,0153	0,63
4° = ++-	<	2,01	0,131	2,95	0,0252	0,0184	0,59
5° = --+	0,088	2,26	0,156	2,30	0,0251	0,0352	0,85
6° = +-+	<	2,40	0,166	2,80	0,0255	0,0259	0,29
7° = -++	0,077	2,19	0,111	2,45	0,0216	0,0329	0,83
8° = +++	<	2,33	0,169	2,63	0,0305	0,0269	0,53

TABELA 76: Valores obtidos nos experimentos da Tabela 18 das dissoluções da liga 2024 com banho de ultra-som. O valor da Σ elementos(%) / Al(%) da linha de título é o nominal.

Exp.	Fe ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Mg ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Al ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Σ elem. ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Σ elem. / Al 0,063
1	<0,3	19,3	1,41	30,6	0,10	0,17	4,43	444,1	55,9	0,126
2	<0,3	10,9	0,633	21,6	0,0376	0,0652	0,98	255,4	34,2	0,134
3	0,765	30,5	1,72	35,8	0,393	0,378	12,9	637	81,7	0,128
4	1,47	34,3	2,04	42,6	0,605	0,474	21,2	817	101,2	0,124
5	4,88	44,0	4,65	50,5	1,65	0,795	29,4	1960	131,0	0,0668
6	2,9	55,6	4,89	32,4	0,867	0,703	7,12	1236	101,6	0,0822
7	0,263	23,3	1,32	17,0	0,097	0,115	2,93	419,2	44,8	0,107
8	0,77	29,1	1,82	22,5	0,181	0,227	6,22	568	60,1	0,106

TABELA 76-1: Teores calculados nos experimentos da Tabela 18 com banho de ultra-som, segundo equação 1 da Tabela 10.

Exp.	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)
nominal	0,159	3,17	0,34	1,54	0,036	0,043	0,57
1	<	4,07	0,297	6,46	0,0221	0,0356	0,936
2	<	3,99	0,232	7,93	0,0138	0,0239	0,359
3	0,113	4,49	0,253	5,26	0,0578	0,0556	1,90
4	0,168	3,94	0,234	4,89	0,0694	0,0544	2,43
5	0,233	2,10	0,222	2,41	0,0788	0,0380	1,40
6	0,220	4,21	0,370	2,46	0,0657	0,0533	0,539
7	0,155	2,81	0,327	2,32	0,0677	0,0430	1,14
8	0,127	4,80	0,300	3,71	0,0299	0,0375	1,03

TABELA 76-3: Teores calculados nos experimentos da Tabela 18 com banho de ultra-som, segundo equação 3 da Tabela 10.

Exp.	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)
nominal	0,159	3,17	0,34	1,54	0,036	0,043	0,57
1	<	1,97	0,144	3,12	0,0107	0,0172	0,45
2	<	1,82	0,106	3,61	0,0063	0,0109	0,16
3	0,053	2,11	0,119	2,48	0,0272	0,0262	0,90
4	0,082	1,91	0,113	2,37	0,0337	0,0264	1,18
5	0,210	1,90	0,201	2,18	0,0712	0,0343	1,27
6	0,163	3,12	0,274	1,82	0,0486	0,0394	0,399
7	0,133	2,41	0,281	2,00	0,0582	0,0369	0,977
8	0,075	2,82	0,176	2,18	0,0176	0,0220	0,603

Analisando-se as Tabelas de 73- a 76- (sufixos -1 e -3) nota-se que nenhum dos valores calculados para os teores proporcionaram resultados razoáveis para mais de um elemento ao mesmo tempo. Os teores calculados, principalmente, para o Mg e o Zn são quase sempre maiores do que os esperados e o do Cu é sempre menor. Os piores resultados foram os relativos à Tabela 17 e 18, com tempos de 1 ou 2 minutos de eletrólise (veja Tabelas 75- e 76-).

Conforme pode ser visto pelos dados relativos à passagem do fluxo de ácido nítrico pela amostra sem a aplicação de corrente (Tabela 73), a dissolução apenas química da liga, com este sistema, é muito pequena.

Verificamos, também, que não é suficiente que, na solução da eletrodissolução da liga de Al, a relação entre a soma das concentrações dos elementos ($\mu\text{g mL}^{-1}$) com a da concentração do alumínio ($\mu\text{g mL}^{-1}$) seja próxima à da relação nominal da soma dos teores dos elementos (%) com o do Al (%). Isso ocorre nos experimentos: 3º da Tabela 73, 5º da Tabela 74, 5º da Tabela 76. Porém, os teores reais calculados diferem muito dos nominais. Aparentemente, nas dissoluções da liga 2024 com este sistema, elementos que se eletrodissolvem mais compensam na soma os que se eletrodissolvem menos.

Diante destes péssimos resultados, não se prosseguiu à análise dos dados pela estatística, e, assim, não se calcularam os efeitos ou os contrastes dos fatores estudados.

III.7-) ELETRODISSOLUÇÃO COM CÉLULA "SANDUÍCHE":

III.7.1-) Dissoluções de ligas em cavaco:

A Tabela 77 traz os dados obtidos ($\mu\text{g mL}^{-1}$) para a série de experimentos com a liga 2024 relacionados na Tabela 19. Os elementos estudados que não aparecem (Ti, Zr, Pb e Sn) são os que estão abaixo do LOD em todos os ensaios. Os valores das relações entre as Σ s dos elementos determinados(%) / Al(%) da linha de título da tabela são os nominais (cores correspondentes às cores atribuídas às ligas).

Na Tabela 77-1 e na 77-3 estão os teores calculados (% na liga), segundo a equação 1 e a 3 da Tabela 10, relativas à Tabela 77.

Nas Figuras 73 e 74 estão as representações gráficas dos dados obtidos para a liga 2024 das Tabelas 77-1, e 77-3.

A Tabela 78 traz os dados obtidos ($\mu\text{g mL}^{-1}$) para a série de experimentos com as ligas 7075 e T (Metal Leve) relacionados na Tabela 20. As Tabelas 78-1 e 78-3 relacionam os teores calculados (% na liga), segundo a equação 1 e a equação 3 da Tabela 10, relativas à Tabela 78.

TABELA 77: Valores obtidos nos experimentos de dissoluções, com a célula "sanduíche", da liga 2024, em cavaco, da Tabela 19. O valor da Σ elementos(%) / Al(%) da linha de título é o nominal.

Exp.	Fe ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Mg ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Al ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Σ elem. ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Σ elem. / Al 0,0626
1	0,897	13,1	0,644	8,64	0,158	0,039	6,43	252,1	29,88	0,119
2	<0,3	1,69	<0,06	3,13	<0,08	<0,07	1,10	65,2	5,92	0,0908
3	<0,3	8,86	<0,06	5,35	<0,08	<0,07	2,45	226,0	16,66	0,0737
4	0,926	14,6	0,972	11,9	<0,08	0,039	5,24	338,8	33,67	0,0994
5	0,611	8,93	0,429	6,24	<0,08	<0,07	4,59	215,7	20,85	0,0967
6	0,643	9,34	0,464	10,1	0,098	<0,07	5,86	256,5	26,55	0,104
7	0,443	9,55	0,377	4,81	<0,08	<0,07	3,91	186,7	19,11	0,102
8	0,952	19,5	1,38	13,8	0,162	0,070	6,97	413,3	42,81	0,104
9	<0,3	4,57	<0,06	3,66	<0,08	<0,07	2,08	97,8	10,31	0,105
10	0,311	16,3	0,238	4,62	<0,08	<0,07	3,55	297,2	25,02	0,0842
11	0,769	20,7	1,373	7,83	<0,08	0,088	3,23	352,9	34,00	0,0963
12	<0,3	4,55	<0,06	2,35	<0,08	<0,07	0,982	85,0	7,88	0,0927
13	0,543	13,6	0,403	7,57	<0,08	<0,07	3,95	382,8	26,02	0,0680
14	1,625	25,0	0,543	21,3	<0,08	<0,07	13,6	436,0	62,08	0,142
15	0,587	15,2	0,917	7,68	<0,08	0,071	3,42	288,8	27,89	0,0966
16	0,144	10,4	<0,06	7,3	<0,08	<0,07	2,45	122,7	20,24	0,165

TABELA 77-1: Teores calculados dos elementos na liga 2024, em cavaco, nos experimentos da Tabela 19, com a célula "sanduíche", segundo equação 1 da Tabela 10.

Experimento	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)
nominal	0,159	3,17	0,34	1,54	0,036	0,043	0,57
1	0,337	4,91	0,242	3,24	0,0595	0,0145	2,41
2	<	2,45	<	4,54	<	<	1,60
3	<	3,71	<	2,24	<	<	1,03
4	0,259	4,07	0,272	3,32	<	0,0108	1,46
5	0,268	3,92	0,188	2,74	<	<	2,01
6	0,237	3,45	0,171	3,74	0,0362	<	2,16
7	0,224	4,84	0,191	2,44	<	<	1,98
8	0,218	4,46	0,315	3,16	0,0372	0,0157	1,60
9	<	4,42	<	3,54	<	<	2,01
10	0,099	5,19	0,076	1,47	<	<	1,13
11	0,204	5,55	0,368	2,10	<	0,0235	0,86
12	<	5,07	<	2,62	<	<	1,09
13	0,134	3,35	0,100	1,87	<	<	0,98
14	0,353	5,43	0,118	4,61	<	<	2,96
15	0,192	4,99	0,301	2,52	<	0,0201	1,12
16	0,111	7,98	<	5,63	<	<	1,89

TABELA 77-3: Teores calculados dos elementos na liga 2024, em cavaco, nos experimentos da Tabela 19, com a célula “sanduíche”, segundo equação 3 da Tabela 10.

Experimento	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)
nominal	0,159	3,17	0,34	1,54	0,036	0,043	0,57
1	0,176	2,56	0,126	1,69	0,0311	0,0076	1,26
2	<	1,67	<	3,10	<	<	1,09
3	<	3,12	<	1,88	<	<	0,862
4	0,161	2,53	0,169	2,07	<	0,0067	0,91
5	0,172	2,51	0,121	1,75	<	<	1,29
6	0,142	2,06	0,103	2,24	0,0216	<	1,29
7	0,136	2,93	0,116	1,47	<	<	1,20
8	0,130	2,66	0,188	1,89	0,0222	0,0094	0,95
9	<	2,60	<	2,08	<	<	1,18
10	0,0727	3,82	0,056	1,08	<	<	0,832
11	0,133	3,57	0,237	1,35	<	0,0151	0,56
12	<	3,38	<	1,75	<	<	0,730
13	0,122	3,05	0,091	1,71	<	<	0,890
14	0,153	2,36	0,051	2,01	<	<	1,29
15	0,123	3,20	0,193	1,61	<	0,0129	0,72
16	0,0415	3,00	<	2,11	<	<	0,709

TABELA 78: Valores obtidos nos experimentos de dissoluções, com a célula "sanduíche", das ligas 7075 e T (Metal Leve), em cavaco, da Tabela 20. Os valores das Σ elementos (%) / Al (%) da linha de título são os nominais (cores correspondentes às cores atribuídas às ligas).

Experi- mento - Liga	Fe ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Mg ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Cr ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Al ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Σ elem. ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Σ elem. / Al 0,112 0,0474
1 - 7075	1,86	15,5	<0,06	14,7	0,670	<0,07	31,4	494,5	64,1	0,232
2 - 7075	1,40	15,2	<0,06	36,2	0,477	<0,07	32,7	446,8	86,0	0,361
3 - 7075	0,334	5,86	<0,06	25,7	<0,08	<0,07	17,4	151,6	49,4	1,62
4 - 7075	1,61	17,9	<0,06	38,7	0,413	<0,07	34,3	430,2	92,9	0,412
5 - T	4,27	10,3	<0,06	11,8	<0,08	6,43	<0,04	1021	32,9	0,0768
6 - T	1,80	4,16	<0,06	6,27	<0,08	2,49	<0,04	464,3	14,8	0,167

TABELA 78-1: Teores calculados dos elementos nas ligas 7075 e T (Metal Leve), em cavacos, nos experimentos da Tabela 20, com a célula "sanduíche", segundo equação 1 da Tabela 10.

Experimento - Liga	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)
Nominal 7075	0,169	2,28	0,060	2,41	0,296	0,015	4,79
1	0,376	3,13	<	2,97	0,136	<	6,35
2	0,312	3,40	<	8,11	0,107	<	7,32
3	0,221	3,87	<	17,0	<	<	11,5
4	0,373	4,17	<	8,99	0,0960	<	7,97
Nominal T	0,557	1,19	0,0104	1,30	0,0072	0,902	0,0126
5	0,418	1,00	<	1,15	<	0,630	<
6	0,387	0,90	<	1,35	<	0,536	<

TABELA 78-3: Teores calculados dos elementos nas ligas 7075 e T (Metal Leve), em cavacos, nos experimentos da Tabela 20, com a célula "sanduíche", segundo equação 3 da Tabela 10.

Experimento - Liga	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)
Nominal 7075	0,169	2,28	0,060	2,41	0,296	0,015	4,79
1	0,271	2,26	<	2,14	0,0977	<	4,58
2	0,152	1,65	<	3,94	0,0518	<	3,56
3	0,063	1,11	<	4,87	<	<	3,30
4	0,161	1,80	<	3,89	0,0416	<	3,45
Nominal T	0,557	1,19	0,0104	1,30	0,0072	0,902	0,0126
5	0,483	1,16	<	1,33	<	0,727	<
6	0,453	1,05	<	1,58	<	0,627	<

Observando-se as Tabelas 77-1, 78-1, 77-3, 78-3 ou as Figuras 73 e 74 abaixo, verifica-se que nenhum dos experimentos alcançou os valores esperados. Os tipos de cálculos por normalização empregado para obtenção dos resultados ou das Tabelas sufixo-1, pela equação 1 da Tabela 10 ou das Tabelas sufixo-3, pela equação 3 da Tabela 10, só fornecem resultados válidos quando a dissolução da liga não é seletiva nem quanto à matriz (Al) nem quanto aos outros constituintes da liga.

que não parece ter ocorrido nestes casos. Uma causa disto pode ser a retenção mecânica (constatada visualmente) de material pela lã sintética que segura os cavacos.

Pode-se, também, perceber que os teores de Mg e de Zn são sempre mais elevados do que os esperados.

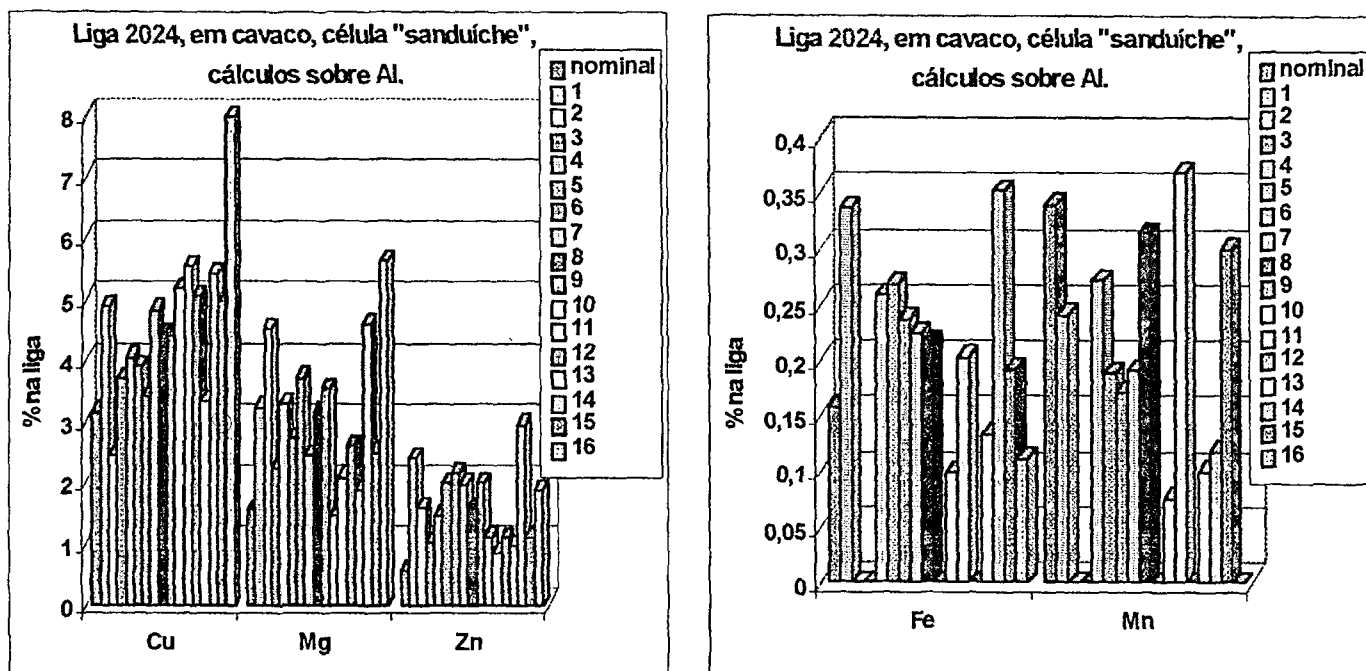


Figura 73: Gráfico referente à Tabela 78-1, dissolução da liga 2024, em cavaco, com a célula "sanduíche".

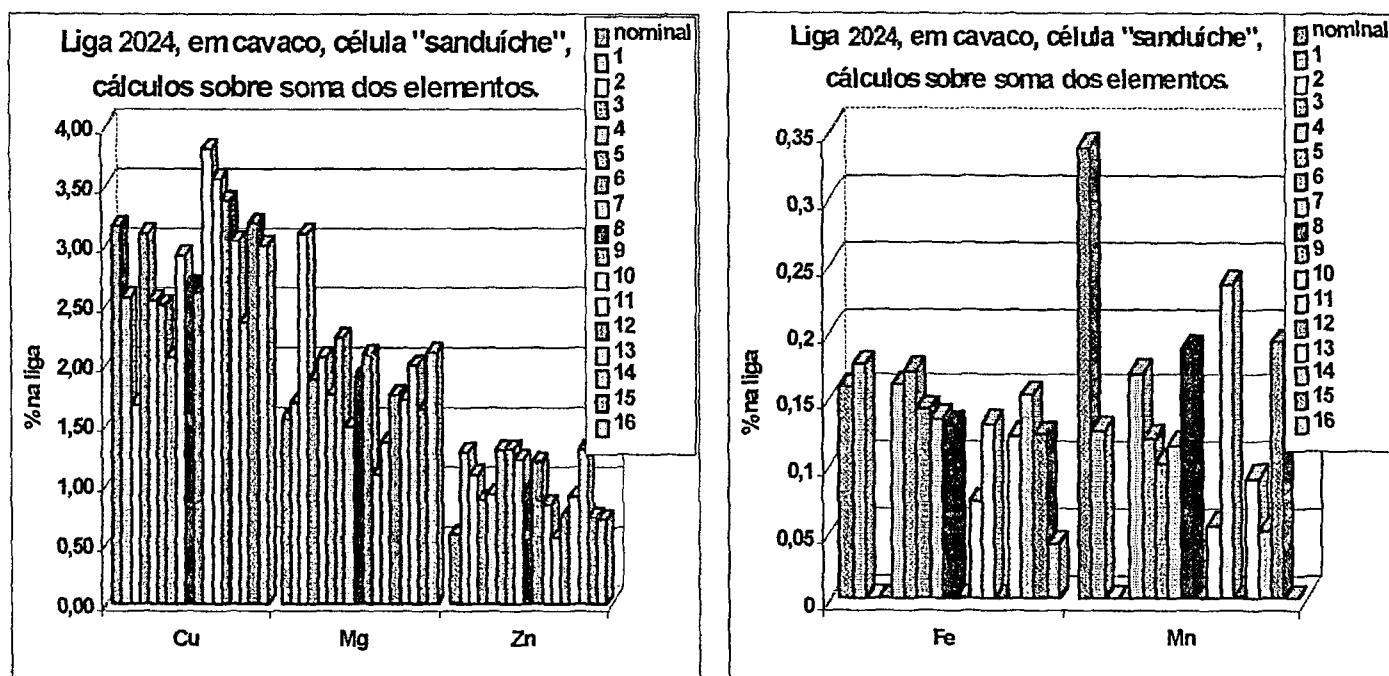


Figura 74: Gráfico referente à Tabela 78-3, dissolução da liga 2024 em cavaco, com a célula "sanduíche".

III.7.2-) Dissoluções de ligas em pedaço:

Na Tabela 79 estão relacionados os dados obtidos ($\mu\text{g mL}^{-1}$) para a série de experimentos (Tabela 21) com as ligas 2024 e 6061 em pedaços grandes, nas determinações com o ICP-OES. Os valores das relações entre as Σ s dos elementos determinados(%) / Al(%) da linha de título da tabela são os nominais (cores correspondentes às cores atribuídas às ligas).

Os elementos estudados que não aparecem (Cr, Ni, Zn, Pb, Sn, Ti e Zr) são os que estão abaixo do LOD em todos os ensaios. O elemento Zn nessa liga 2024 está em baixo teor (0,066%, Tabela 26, item III.1), e, como o LOD da linha espectral usada é alto ($0,4 \mu\text{g mL}^{-1}$), não conseguimos quantificá-lo.

Na Tabela 79-1 e na 79-3 estão os teores calculados (% na liga), segundo a equação 1 e a 3 da Tabela 10, relativas à Tabela 79. Os gráficos relativos a essas tabelas estão nas Figuras 75 e 76.

TABELA 79: Valores obtidos nos experimentos de dissoluções, com a célula "sanduíche", das ligas 2024 e 6061, em pedaço, da Tabela 21.

Experi- mento - Liga	Fe ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Mg ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Al ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Σ elem. ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Σ elem. / Al
							0,0732 0,0132
1 - 2024	0,338	7,57	0,902	3,04	175,1	11,85	0,0677
2 - 2024	0,634	11,3	1,16	3,52	209,1	16,57	0,0793
3 - 2024	0,541	10,2	1,33	4,24	201,0	16,33	0,0812
4 - 2024	0,502	9,84	1,14	4,05	189,2	15,53	0,0821
5 - 6061	0,146	0,070	<0,06	1,14	153,9	1,36	0,0088
6 - 6061	0,263	0,282	<0,06	1,91	166,9	2,46	0,0147
7 - 6061	0,210	0,150	<0,06	2,43	217,3	2,79	0,0129
8 - 6061	0,409	0,131	<0,06	1,37	155,9	1,91	0,0122

TABELA 79-1: Teores calculados dos elementos nas ligas 2024 e 6061, em pedaço, nos experimentos da Tabela 21, com a célula “sanduíche”, segundo equação 1 da Tabela 10.

Liga Experimento	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)
Nominal 2024 *	0,258	4,35	0,61	1,57
1	0,179	4,00	0,48	1,61
2	0,281	4,99	0,51	1,56
3	0,249	4,70	0,61	1,95
4	0,246	4,82	0,56	1,98
Nominal 6061 *	0,182	0,214	0,053	0,843
5	0,094	0,045	<	0,74
6	0,158	0,168	<	1,15
7	0,097	0,0690	<	1,12
8	0,262	0,0834	<	0,88

* = valores da Tabela 26 (item III.1).

TABELA 79-3: Teores calculados dos elementos nas ligas 2024 e 6061, em pedaço, nos experimentos da Tabela 21, com a célula “sanduíche”, segundo equação 3 da Tabela 10.

Liga Experimento	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)
Nominal 2024 *	0,258	4,35	0,61	1,57
1	0,195	4,38	0,521	1,75
2	0,261	4,64	0,477	1,45
3	0,226	4,26	0,557	1,77
4	0,221	4,32	0,501	1,78
Nominal 6061 *	0,182	0,214	0,053	0,843
5	0,156	0,075	<	1,215
6	0,161	0,171	<	1,169
7	0,114	0,081	<	1,318
8	0,326	0,104	<	1,090

* = valores da Tabela 26 (item III.1).

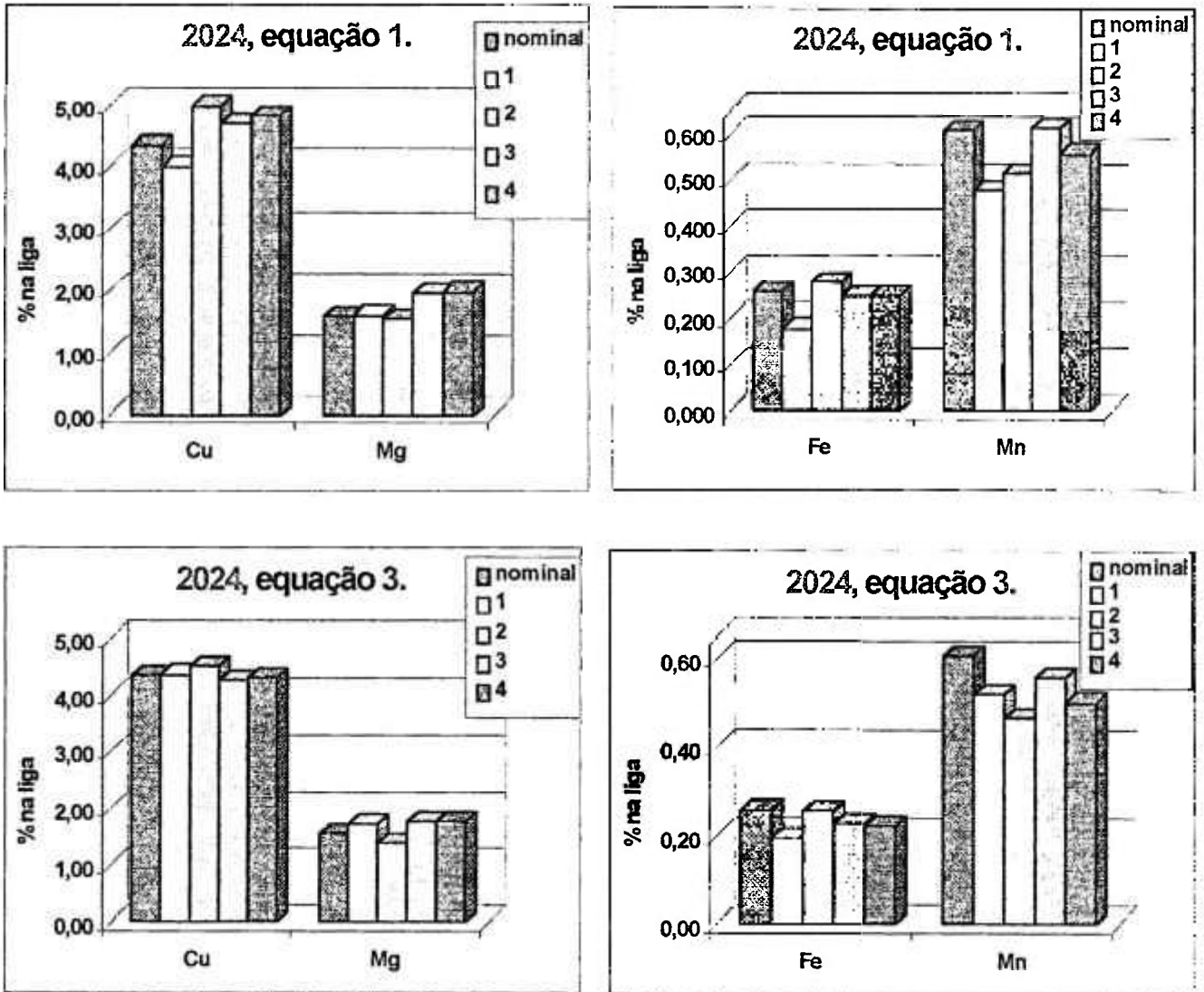


Figura 75: Gráficos referentes às Tabelas 79-1 e 79-3, dissoluções da liga 2024 em pedaço, com a célula “sanduíche”.

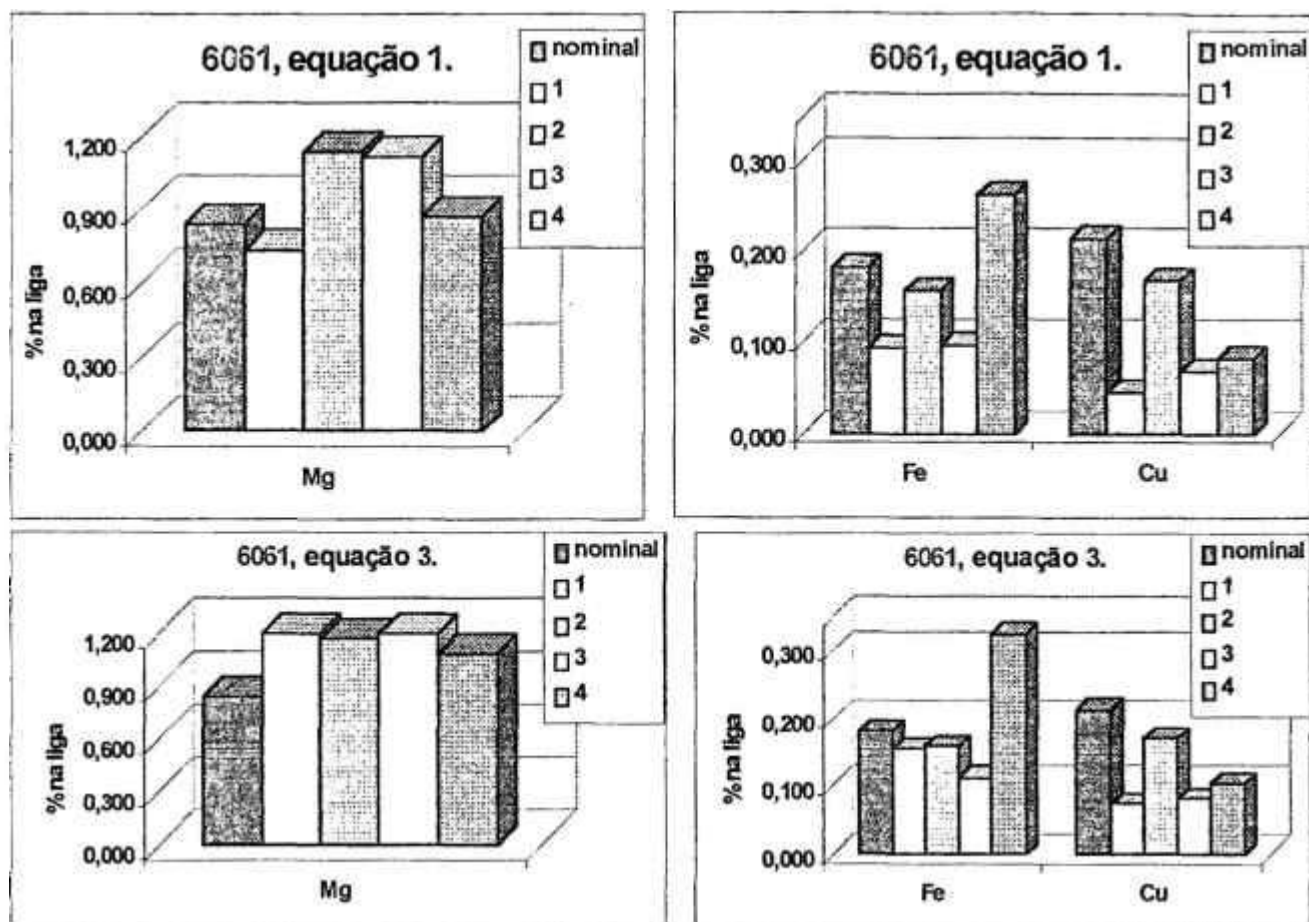


Figura 76: Gráficos referentes às Tabelas 79-3 e 79-1, dissoluções da liga 6061 em pedaço, com a célula “sanduíche”.

Nestas dissoluções, de pedaços de ligas de Al com a célula “sanduíche”, apesar da aplicação de corrente por menos de 1 minuto, na maioria dos casos, conseguimos detectar os elementos com maiores teores nas duas ligas (Fe, Cu e Mg nas 6061 e Fe, Cu, Mn e Mg nas 2024). Em muitos experimentos, os resultados não estão muito longe dos esperados. Não pudemos seguir com os estudos por falta de material. Porém, testou-se esse sistema mais algumas vezes prensando-se os cavacos das ligas de alumínio, obtendo-se pastilhas.

III.7.3-) Dissoluções de ligas em pastilhas de cavacos prensados.

A Tabela 80 traz os dados obtidos ($\mu\text{g mL}^{-1}$) para a série de experimentos com a liga 2024/50 em pastilhas de cavacos prensados, relacionados na Tabela 22. Foi feita mais uma série de testes com as mesmas pastilhas anteriores da liga 2024/50, relacionados na Tabela 23, após a superfície que sofre a dissolução (externa à platina, a que fica em contato com a solução eletrolítica) ser lixada com lixa d'água. Os dados obtidos estão na Tabela 81. E, finalmente, a Tabela 82, apresenta os obtidos nos testes listados na Tabela 24, com pastilhas de cavacos prensados das ligas 6061, T2 e T3 (Tyler 14) e as B.C.S.: 182-2, 262/1, 263-2, 268/1 e 380. Os elementos estudados (Mn, Cr, Ni, Pb, Sn, Ti e Zr) que não aparecem em algumas tabelas são os que estão abaixo do LOD em todos os ensaios.

Nas Tabelas 80-1, 81-1, e 82-1 e nas 80-3, 81-3, e 82-3 estão os teores dos elementos calculados (% na liga), segundo as equações 1 e 3 da Tabela 10, relativas, respectivamente, às Tabelas 80, 81, e 82.

Os gráficos relativos a essas tabelas estão nas Figuras 77, 78 e 79.

Nos primeiros experimentos (Tabela 80) com a liga 2024/50, onde aplicamos correntes de 0,45 a 0,6A por tempos curtos (máximo de 30 segundos), já se verifica que apenas os elementos com teores maiores é que podem ser detectados, por este tipo de dissolução, devido ao fator de diluição. Mesmo para estes elementos, os resultados obtidos ora são maiores ora são menores, sem indicação de um fator que os melhore.

Aplicando-se correntes maiores (Tabela 81) as concentrações dos elementos dissolvidos aumentam, mas ainda não é possível detectarmos os elementos menores constituintes (< de 0,17%, m/m) das ligas de Al. Determinamos poucos elementos, porém, os valores obtidos não se distanciam muito dos nominais como podemos visualizar pelas Figuras 79 e 80.

TABELA 80: Valores obtidos nos experimentos de dissoluções, com a célula "sanduíche", da liga 2024/50, em pastilha de cavacos prensados, da Tabela 22.

Experimento	Fe	Cu	Mg	Zn	Al	Σ elem.	Σ elem. / Al
	($\mu\text{g mL}^{-1}$)	($\mu\text{g mL}^{-1}$)	($\mu\text{g mL}^{-1}$)	($\mu\text{g mL}^{-1}$)	($\mu\text{g mL}^{-1}$)	($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0,0685
1	<	1,38	2,02	1,17	63,5	4,36	0,0687
2	0,206	2,87	2,00	2,03	88,1	6,73	0,0764
3	<	1,68	1,04	1,85	90,2	4,36	0,0484
4	0,235	3,98	3,17	3,59	167,1	10,5	0,0627
5	<	0,555	1,64	1,22	117,4	3,21	0,0273
6	<	1,15	1,46	1,31	67,3	3,71	0,0552
7	<	2,23	1,02	2,22	110,6	5,08	0,0459
8	<	2,81	2,73	3,31	118,7	8,37	0,0705
09	<	1,54	2,34	1,98	100,2	5,65	0,0564
10	0,180	2,26	2,54	2,07	88,6	6,85	0,0773

TABELA 80-1: Teores calculados dos elementos na liga 2024/50, pastilha de cavacos prensados, nos experimentos da Tabela 22, com a célula "sanduíche", segundo equação 1 da Tabela 10.

Experimento	Fe (%)	Cu (%)	Mg (%)	Zn (%)
Nominal*	0,174	2,57	1,76	1,85
1	<	2,02	2,95	1,71
2	0,217	3,03	2,10	2,13
3	<	1,73	1,07	1,91
4	0,130	2,21	1,76	1,99
5	<	0,44	1,30	0,96
6	<	1,58	2,02	1,81
7	<	1,87	0,86	1,86
8	<	2,19	2,13	2,59
9	<	1,43	2,17	1,83
10	0,188	2,37	2,7	2,17

* = valores da Tabela 26 (item III.1).

TABELA 80-3: Teores calculados dos elementos na liga 2024/50, pastilha de cavacos prensados, nos experimentos da Tabela 22, com a célula "sanduíche", segundo equação 3 da Tabela 10.

Experimento	Fe (%)	Cu (%)	Mg (%)	Zn (%)
Nominal	0,174	2,57	1,76	1,85
1	<	2,01	2,94	1,71
2	0,195	2,71	1,89	1,91
3	<	2,45	1,51	2,70
4	0,142	2,42	1,92	2,17
5	<	1,10	3,26	2,41
6	<	1,97	2,50	2,25
7	<	2,79	1,28	2,77
8	<	2,13	2,07	2,51
9	<	1,74	2,63	2,23
10	0,167	2,10	2,36	1,92

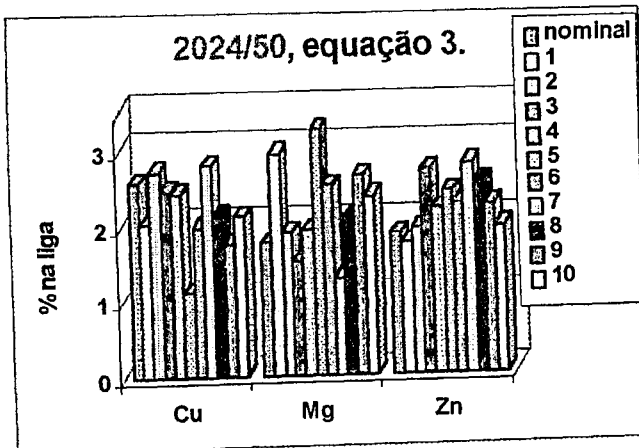
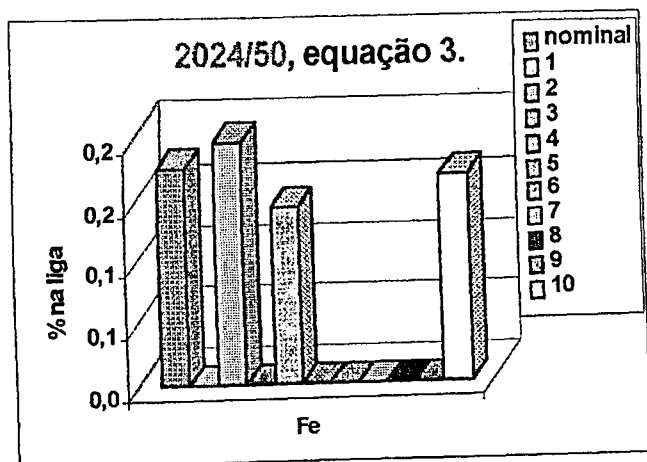
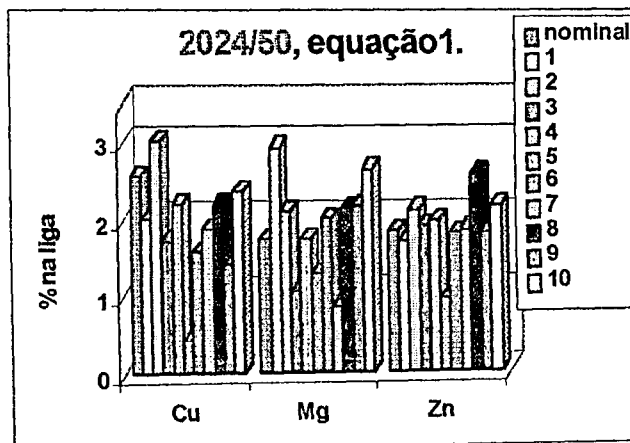
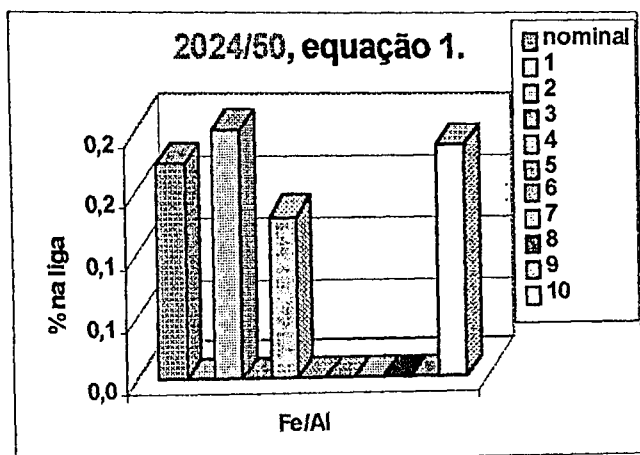


Figura 77: Gráficos referentes às Tabelas 80-1 e 80-3, dissoluções da liga 2024/50 (pastilha de cavacos prensados, célula "sanduíche").

TABELA 81: Valores obtidos nos experimentos de dissoluções, com a célula “sanduíche”, da liga 2024/50, em pastilha de cavacos prensados, da Tabela 23.

Experimento	Fe	Cu	Mg	Zn	Al	Σ elem.	Σ elem. / Al
	($\mu\text{g mL}^{-1}$)	($\mu\text{g mL}^{-1}$)	($\mu\text{g mL}^{-1}$)	($\mu\text{g mL}^{-1}$)	($\mu\text{g mL}^{-1}$)	($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0,0685
1	<0,30	2,63	2,25	1,90	105,7	6,48	0,0613
2	0,362	2,31	1,70	2,15	91,5	6,23	0,0681
3	0,377	3,29	3,50	3,10	136	10,0	0,0733
4	0,390	3,85	3,19	3,18	153,7	10,3	0,0670
5	0,426	4,21	3,48	4,19	194,2	12,0	0,0618
6	0,344	4,71	4,73	4,45	190,7	13,9	0,0731
7	<0,30	3,65	3,03	2,97	156,8	9,34	0,0596
8	0,512	3,04	2,70	2,99	114,6	8,94	0,0780
9	0,624	3,46	2,90	2,95	122,6	9,6	0,0785

TABELA 81-1: Teores calculados dos elementos na liga 2024/50, pastilha de cavacos prensados, nos experimentos da Tabela 23, com a célula “sanduíche”, segundo equação 1 da Tabela 10.

Experimento	Fe (%)	Cu (%)	Mg (%)	Zn (%)
Nominal*	0,174	2,57	1,76	1,85
1	<	2,31	1,98	1,67
2	0,367	2,35	1,72	2,18
3	0,257	2,25	2,39	2,12
4	0,235	2,33	1,92	1,92
5	0,204	2,01	1,66	2,00
6	0,167	2,29	2,30	2,16
7	<	2,16	1,79	1,75
8	0,415	2,46	2,19	2,42
9	0,472	2,62	2,19	2,23

* = valores da Tabela 26 (item III.1).

TABELA 82: Valores obtidos nos experimentos de dissoluções, com a célula "sanduíche", das ligas 6061, T2 e T3 (Tyler 14) e das B.C.S.: 182-2, 262/1, 263-2, 268/1 e 380 em pastilhas de cavacos prensados, da Tabela 24.

Exper. - Liga	Fe $\mu\text{g mL}^{-1}$	Cu $\mu\text{g mL}^{-1}$	Mn $\mu\text{g mL}^{-1}$	Mg $\mu\text{g mL}^{-1}$	Cr $\mu\text{g mL}^{-1}$	Ni $\mu\text{g mL}^{-1}$	Zn $\mu\text{g mL}^{-1}$	Pb $\mu\text{g mL}^{-1}$	Sn $\mu\text{g mL}^{-1}$	Ti $\mu\text{g mL}^{-1}$	Zr $\mu\text{g mL}^{-1}$	Al $\mu\text{g mL}^{-1}$	Σ elem. $\mu\text{g mL}^{-1}$
1-6061	<0,30	<0,05	<0,06	2,37	<0,08	<0,07	<0,4	<0,28	<0,011	<0,07	<0,07	251,7	2,37
2-6061	<0,30	<0,05	<0,06	1,59	<0,08	<0,07	<0,4	<0,28	<0,011	<0,07	<0,07	209,1	1,59
3-6061	<0,30	<0,05	<0,06	2,01	<0,08	<0,07	<0,4	<0,28	<0,011	<0,07	<0,07	246,3	2,01
4 - T2 Tyler14	0,468	0,911	<0,06	1,01	<0,08	0,789	<0,4	<0,28	<0,011	<0,07	<0,07	80,8	3,98
5 - T3 Tyler14	0,603	1,17	<0,06	1,47	<0,08	1,40	<0,4	<0,28	<0,011	<0,07	<0,07	122,7	5,04
6 - T3 Tyler14	0,477	1,07	<0,06	1,07	<0,08	1,08	<0,4	<0,28	<0,011	<0,07	<0,07	97,9	4,22
7-182/2	0,712	<0,05	<0,06	<0,04	<0,08	<0,07	<0,4	<0,28	<0,011	<0,07	<0,07	118,7	0,750
8- 262/1	0,519	<0,05	<0,06	22,3	<0,08	<0,07	<0,4	<0,28	<0,011	<0,07	<0,07	246,7	23,3
9- 263-2	0,32	<0,05	<0,06	12,7	<0,08	<0,07	<0,4	<0,28	<0,011	<0,07	<0,07	246,7	13,0
10- 268/1	0,407	1,91	<0,06	1,07	<0,08	<0,07	0,442	<0,28	<0,011	<0,07	<0,07	173,2	3,10
11- 380	0,971	0,741	<0,06	0,28	<0,08	0,336	<0,4	<0,28	<0,011	<0,07	<0,07	92,7	2,33

TABELA 82-1: Teores calculados dos elementos nas ligas 6061<20, T2 e T3 (Tyler 14) e nas B.C.S.: 182-2, 262/1, 263-2, 268/1 e 380 em pastilhas de cavacos prensados, da Tabela 24, com a célula "sanduíche", segundo equação 1 da Tabela 10.

Exper. - Liga	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Pb (%)	Sn (%)	Ti (%)	Zr (%)
Nominal*	0,162	0,232	0,042	0,86	0,099	0,0016	0,019	<0,003	<0,0001	0,0089	0,0016
1 - 6061<	<	<	<	0,921	<	<	<	<	<	<	<
2 - 6061<	<	<	<	0,747	<	<	<	<	<	<	<
3 - 6061<	<	<	<	0,801	<	<	<	<	<	<	<
Nominal*	0,557	1,19	0,0104	1,30	0,0072	0,902	0,013	0,017	0,0025	0	0,0012
4 - T2 Tyler14	0,481	0,936	<	1,04	<	0,811	<	<	<	<	<
Nominal*	0,536	1,05	0,0100	1,17	0,0063	0,895	0,014	0,015	0,0087	0	0,0013
5 - T3 Tyler14	0,408	0,792	<	0,99	<	0,950	<	<	<	<	<
6 - T3 Tyler14	0,405	0,907	<	0,91	<	0,919	<	<	<	<	<
Nominal*	0,47	0,045	0,210	0,075	0	0,055	0,100	0,05	0,025	0,11	0
7 - 182/2	0,527	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Nominal*	0,20	0,039	0,084	10,7	0	0,071	0,085	0	0	0,0050	0
8 - 262/1	0,26	<	<	11,3	<	<	<	<	<	<	<
Nominal*	0,26	0,019	0,36	4,67	0,074	0	0,056	0	0	0,022	0
9 - 263-2	0,12	<	<	4,84	<	<	<	<	<	<	<
Nominal*	0,47	1,35	0,24	0,49	0	0,16	0,028	0,028	0,031	0	0
10 - 268/1	<	1,01	<	0,56	<	<	<	<	<	<	<
Nominal*	1,15	0,90	0,018	0,18	0	0,91	0,011	0	0	0,22	0
11 - 380	0,99	0,76	<	0,29	<	0,34	<	<	<	<	<

* = valores nas Tabelas 25, 26 e 27 (item III.1).

TABELA 82-3: Teores calculados dos elementos nas ligas 6061, T2 e T3 (Tyler 14) e nas B.C.S.: 182-2, 262/1, 263-2, 268/1 e 380 em pastilhas de cavacos prensados, da Tabela 24, com a célula "sanduíche", segundo equação 3 da Tabela 10.

Exper. - Liga	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Pb (%)	Sn (%)	Ti (%)	Zr (%)
Nominal	0,162	0,232	0,042	0,86	0,099	0,0016	0,019	<0,003	<0,0001	0,0089	0,0016
1 - 6061<	<	<	<	0,86	<	<	<	<	<	<	<
2 - 6061<	<	<	<	0,86	<	<	<	<	<	<	<
3 - 6061<	<	<	<	0,86	<	<	<	<	<	<	<
Nominal	0,557	1,19	0,0104	1,30	0,0072	0,902	0,013	0,017	0,0025	0	0,0012
4 - T2 Tyler14	0,532	1,04	<	1,15	<	0,897	<	<	<	<	<
Nominal	0,536	1,05	0,0100	1,17	0,0063	0,895	0,014	0,015	0,0087	0	0,0013
5 - T3 Tyler14	0,715	1,39	<	1,74	<	1,67	<	<	<	<	<
6 - T3 Tyler14	0,545	1,39	<	1,39	<	1,41	<	<	<	<	<
Nominal	0,47	0,045	0,210	0,075	0	0,055	0,100	0,050	0,025	0,11	0
7 - 182/2	0,494	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
Nominal	0,20	0,039	0,084	10,7	0	0,071	0,085	0	0	0,0050	0
8 - 262/1	0,25	<	<	10,7	<	<	<	<	<	<	<
Nominal	0,26	0,019	0,36	4,67	0,074	0	0,056	0	0	0,022	0
9 - 263-2	0,12	<	<	4,55	<	<	<	<	<	<	<
Nominal	0,47	1,35	0,24	0,49	0	0,16	0,028	0,028	0,031	0	0
10 - 268/1	<	1,17	<	0,75	<	<	<	<	<	<	<
Nominal	1,15	0,90	0,018	0,18	0	0,91	0,011	0	0	0,22	0
11 - 380	1,31	1,00	<	0,38	<	0,45	<	<	<	<	<

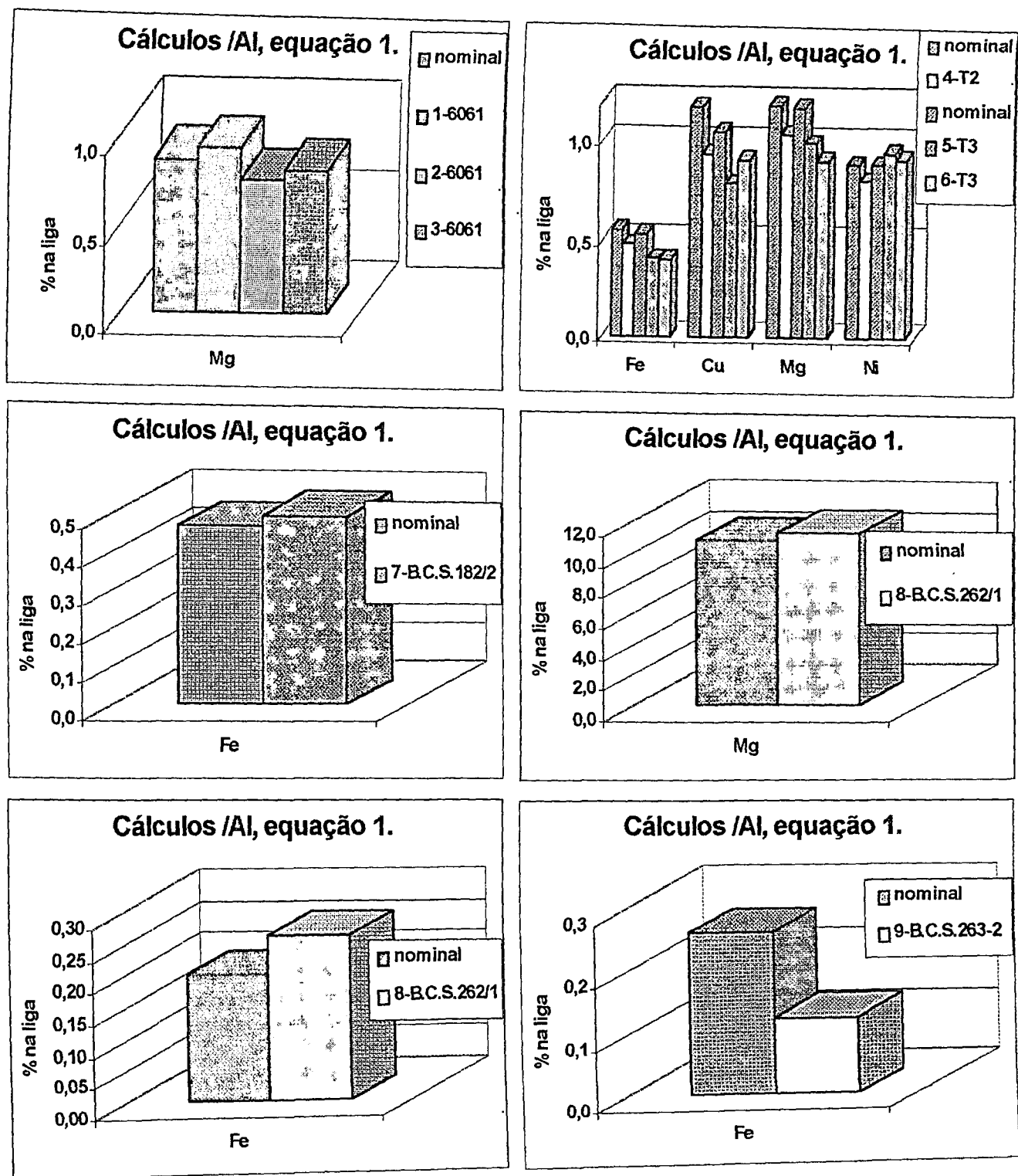


Figura 79: Gráficos referentes às Tabelas 82-1, dissoluções das ligas 6061, T2 e T3 (Tyler 14) e das B.C.S.: 182-2, 262/1 e 263-2 (pastilha de cavacos prensados, célula "sanduíche").

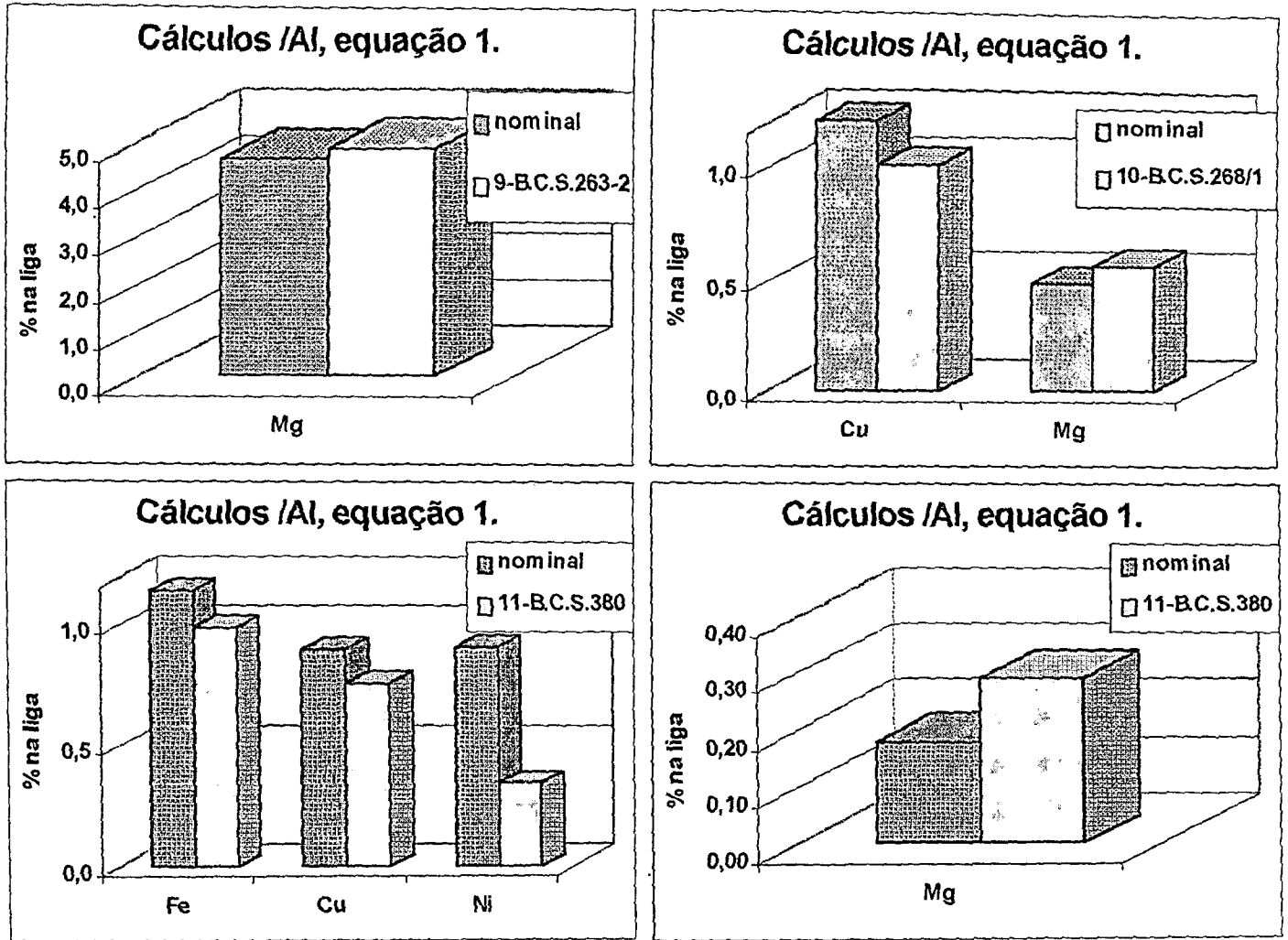


Figura 80: Gráficos referentes às Tabelas 82-1, dissoluções das ligas B.C.S.: 263-2 (continuação), 268/1 e 380 (pastilha de cavacos prensados, célula "sanduíche").

IV -) Conclusões:

☆ O resíduo insolúvel obtido com o 1º procedimento de dissolução ácida (S) é praticamente só Si, uma vez que a adição do resíduo (R) de sua posterior decomposição com HF não teve grande influência nos resultados das determinações. Portanto, para essas ligas estudadas, a etapa da eliminação do silício não é necessária.

☆ As composições das ligas 2024 e 7075, analisadas em várias granulometrias, apresentaram variações dos teores dos constituintes entre si. Portanto essas ligas não são homogêneas. Já as várias amostragens da liga T mostraram-se mais reprodutivas e homogêneas.

☆ A linha espectral do Zn utilizada (334,502nm) não apresentou interferências do Cu na faixa de concentração estudada, como se constatou em todos os estudos feitos para esta verificação.

☆ O Al (matriz) causa uma ligeira interferência negativa nas determinações, provocando um pequeno decréscimo nas concentrações obtidas dos elementos. Porém, mesmo estando em teor alto como 80% da massa dissolvida, o decréscimo da concentração é inferior a 10%.

☆ A dissolução por oxidação dos metais das ligas pelo HNO_3 , sem eletrólise, varia: com o elemento, com o tipo da liga, com a granulometria dos cavacos e com a temperatura da solução. Varia pouco com a concentração do ácido nítrico, sendo que as dissoluções das ligas 2024 e 7075 são um pouco mais eficientes com o aumento da concentração do ácido ($1,0 \text{ mol L}^{-1} < 1,5 \text{ mol L}^{-1} < 2,0 \text{ mol L}^{-1}$) e a da liga T é menos eficiente para: Fe, Mg, Ni e Al, e aumenta para o Cu. No geral, com o aumento da temperatura e da diminuição do tamanho dos cavacos (em particular para a liga 2024/20 ou 50) a

dissolução aumenta bastante.

☆ *A eletrólise dos cavacos das ligas de Al com o ânodo desenvolvido e o sistema com circulação da solução eletrolítica empregado, mostrou-se viável de ser aplicado em dissolução, sendo o método fácil, rápido e limpo comparado com a dissolução química.*

☆ *Na dissolução eletrolítica das ligas que contém alto teor de Si (como a T, da Metal Leve, e as B.C.S. 380 e 268/1), este permanece insolúvel (na forma metálica, como resíduo preto), como também acontece na dissolução ácida total, sendo necessário a sua filtração antes de sua introdução no ICP-OES.*

☆ *O método de eletrodissolução estudado (item II.6.3) deve ser empregado nas seguintes condições: corrente de 0,6A; massa de cavacos da liga da ordem de 100mg (não precisa ser conhecida); aplicação da corrente por 10 minutos; circulação da solução (15 mL) de ácido nítrico 1 mol L^{-1} ($4,5 \text{ mL min.}^{-1}$) durante a eletrólise e por mais três minutos após se desligar a corrente (tempo necessário para dissolução química dos depósitos sobre o cátodo); e tempo de espera, para filtração (quando necessário) ou para a leitura, de cerca de 20 minutos (a solução obtida torna-se mais límpida).*

☆ *O gelo colocado ao redor do compartimento da eletrólise, além de conservar o tubinho da bomba peristáltica e diminuir a evaporação da solução, minimiza, também, a dissolução química da liga pelo HNO_3 diluído.*

☆ *Apesar de se utilizar solução padrão sintética na calibração do ICP-OES, é necessário que se tenha uma liga que seja material de referência certificado semelhante à liga a ser analisada ou que se determine previamente os teores dos componentes dessa liga após uma dissolução total, a fim de se normalizar os resultados ou pela*

soma dos teores dos menores constituintes ou pelo teor do Al (ou ainda pela soma de ambos), como, neste trabalho, ficou demonstrado ser eficiente.

☆ O desvio-padrão e o erro relativo para os elementos Fe, Cu, Mg, Ni e Cr, quando em teores $> 0,1\%$, foram $< 10\%$; para o Zn com teores $< 0,2\%$ foram $< 10\%$ e para teor de $4,8\%$ foram $< 15\%$. Já para o Mn, quando em teores $> 0,2\%$ foram $< 10\%$ (exceto para a liga B.C.S.268/1). O desvio padrão relativo para o Zr, com teor ao redor de $0,002\%$ é $< 10\%$. Os resultados para o elemento Pb nas ligas B.C.S. 216/1 e 380 tiveram desvio padrão e o erro relativo $< 10\%$, mas o mesmo não ocorreu na liga B.C.S. 268/1. O elemento Sn apresentou resultados piores, ao redor de 20% de desvio padrão e do erro relativo. O elemento Ti só deu bons resultados quando em teor de cerca de $0,2\%$. No geral, o desvio padrão relativo dos valores calculados pela relação (3) do elemento apenas com a soma dos elementos, sem o Al, foram menores daqueles calculados levando em conta o Al. Uma das explicações é que para a determinação do Al foi necessário a diluição da solução antes da leitura, sendo, portanto, introduzida mais uma fonte de erro.

☆ Comparando-se a dissolução eletrolítica com outros métodos descritos na literatura, que utilizam dissolução ácida tradicional nas análises de ligas de Al (ASTM[20] variadas, Ariza [22], Ward and Marciello[25] e Barnes et al[26] todos por ICP-OES) este aqui apresentado, de eletrodissolução e determinação pelo ICP-OES, é rápido e limpo, não necessitando aquecimento ou evaporação, o que evita perdas de material.

☆ O método apresentado por Yuan et al [29] utiliza o primeiro modelo de célula "on-line" desenvolvido por Bergamin F et al[37,38] e determina Zn, Si, Fe, Mn, Cr, Mg e Cu em liga de Al por

ICP-OES com desvio padrão entre 1 e 6%. Foram apresentados os resultados para apenas três ligas e recomendado para a faixa de concentração de 10 a 100 $\mu\text{g g}^{-1}$. É mais rápido do que o aqui descrito (aplicam corrente de 1,15A por 20 segundos, fluxo da solução eletrolítica de 2,5 ml min^{-1}), porém, nesse tipo de dissolução a área atacada da amostra (peça) é muito pequena e não leva em conta a falta de homogeneidade das ligas de alumínio, o que se minimiza quando estas são dissolvidas em cavacos.

☆ As eletrólises “on-line” de cavacos das ligas de Al estudadas com a célula do cátodo interno, em espiral, sem ou com a câmara de mistura ou com a aplicação de banho de ultra-som, não se mostraram adequadas devido: à dissolução preferencial inicial de alguns elementos; ao maior tempo requerido para dissolução de outros; ao longo tempo aparentemente necessário para uma estabilização; à quantidade de bolhas produzidas com amperagens maiores; etc..

☆ As eletrólises com a célula denominada “sanduíche” não apresentaram bons resultados para os cavacos e para as ligas em peças, quando se empregou a lã sintética que as mantinham em contato com as placas de Pt, talvez porque estas retém muito material dissolvido.

☆ Já as eletrólises com as peças das ligas ou com as pastilhas de cavacos prensados lixadas, apoiadas e seguras por uma rebarba levantada do ânodo de Pt da célula “sanduíche”, apresentaram resultados promissores, mas apenas para os maiores constituintes.

IV.1-) TRABALHOS FUTUROS:

* O sistema para dissolução eletrolítica com a célula denominada "sanduíche" pode ter, caso haja interesse, sua viabilidade melhor estudada com peças de material de referência certificado (ligas de Al).

* A eletrodissolução de ligas de Al aqui descrita pode ser estudada para se analisar boro (de grande interesse na indústria nuclear), uma vez que não necessita de aquecimento, ou melhor, a temperatura da solução é mantida baixa pelo banho de gelo, o que deve evitar a perda deste elemento volátil.

V-) *Bibliografia citada:*

- [1] Oliveira, E. "Espectrometria de Emissão Atômica: ICP - AES". Apostila de aula. IQUSP (1997).
- [2] Salin, E. D. and Horlick, G. "Direct sample insertion device for inductively coupled plasma emission spectrometry" *Anal.Chem.*, **51**(13), 2264 (1979).
- [3] Blades, M.W. and Horlick, G. "Interference from easily ionizable elements matrices in inductively coupled plasma emission spectrometry – a spatial study" *Spectrochimica Acta*, **36B**(9), 881 (1981).
- [4] Yoshimura, E.; Suzuki, H.; Yamazaki, S. and Toda, S. "Interference by mineral acids in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry" *Analyst*, **115**(2), 167 (1990).
- [5] Santos, T. D. S. "Um século de processo Hall/Heroult de produção de alumínio" *Metalúrgica ABM*, **42**(342), 295 (1986).
- [6] Lide, D.R., ed. "CRC - Handbook of chemistry and physics" ed.75th, (1995).
- [7] Gnudi, T. "Roteiro econômico para obter alumina" *Química e Derivados*, n.304 (ano XXVII), p.28 (1993).
- [8] Associação Brasileira de Normas Técnicas. "Alumínio e suas ligas" (Norma ABNT-CB-32/79), setembro (1981).
- [9] Rooy, E. L. "Introduction to aluminum and aluminum alloys" In: *ASM Handbook, Formerly Tenth Edition, Metals Handbook. V.2: Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials*. ASM International, U.S.A., p.3-28 (1990).
- [10] Monteiro, S.N. "Novas ligas de alumínio". *Metalúrgica-ABM*, **44**(369), 774 –778 (1988).
- [11] Jenny, A. "The anodic oxidation of aluminium and its alloys", Charles Griffin and Company, Limited, 2º impressão, translated by Lewis, W., London (1950).
- [12] Bradaschia, C. "Técnica de fundição de ligas de alumínio - estado da arte no Brasil". In: "Tecnologia da indústria do alumínio", II Seminário da Associação Brasileira do alumínio - ABAL e da Associação Brasileira de Metais - ABM, realizado de 2 a 7 de abril de 1989 em São Paulo / SP.

- [13] Davis, J.R., ed. "Aluminum and aluminum alloys" In: *ASM Specialty Handbook*, ASM International, U.S.A., p. 31 - 46 (1993).
- [14] Coutinho, T. A. "Análise e prática. Metalografia de não-ferrosos", Ed. Edgard Blücher Ltda.: São Paulo/SP, Brasil (1980).
- [15] Van Lancker, M. "Metallurgy of aluminium alloys", Chapman and Hall Ltd, London, p.128 (1967).
- [16] Bockris, J.O'M. "Surface Electrochemistry – A Molecular Level Approach" Plenum Press: New York, U.S.A. (1993).
- [17] Kusel'man, I.I. ; Malykhina, L. A. and Kozhanov, V. A. "Prediction of nonuniformity in the material of standard specimens for spectrum analysis of aluminum alloys" *Ind. Lab.*, **56**, 1440 (1990).
- [18] Groteke, D.E. "Improving Your Spectrometric Analysis of Aluminum" *Mod. Cast.*, **19**, 36 (1994).
- [19] American Society for Testing and Materials. "Standard Practices for sampling aluminum and aluminum alloys for Spectrochemical analysis" (ASTM E-716). In: "1980 ANNUAL Book of ASTM Standards, Part 42: Analytical methods-spectroscopy; cromatography; computadorized systems" (1980).
- [20] American Society for Testing and Materials. "Standard test methods for chemical analysis of aluminum and aluminum base alloys" (ASTM E 34). In: 1983 ANNUAL Book of ASTM Standards. Section 3: Metals Test Methods and Analytical Procedures. V. **03.05: Chemical Analysis of Metals and Metal-Bearing Ores** (1983).
- [21] American Society for Testing and Materials. "Standard method for optical emission spectrometric analysis of aluminum and aluminum alloys by the point-to-plane technique" (ASTM E 227-67). In: "1980 ANNUAL Book of ASTM Standards. Part 42: Analytical methods-spectroscopy; chromatography; computarized systems" (1980).
- [22] Ariza, M. I. "Estudo de ligas de alumínio por espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma de argônio induzido (ICP-AES)" Dissertação de Mestrado, IQUSP (1994).

- [23] Teixeira, L.S.G.; Reis, J. O.N.; Costa, A.C.S.; Ferreira, S. L. C.; Korn, M. G. A. and Andrade, J. B. "ICP-AES determination of small amounts of zinc in copper-base alloys after separation by adsorption of the zinc-TAN complex on Sep Pak C18 cartridges" *Talanta*, **46**, 1279 (1998).
- [24] Korn, M. G. A. and Oliveira, E. "Determinação de zinco em baixas concentrações por espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio indutivamente acoplado – uma comparação crítica entre diferentes linhas de emissão e possibilidade de uso de meio aquoso-orgânico" *Quim. Nova*, **19**(5), 488 (1996).
- [25] Ward, A.F. and Marciello, L.F. "Analysis of metal alloys by inductively coupled argon plasma optical emission spectrometry" *Anal. Chem.* 1979, **51**(13),2264.
- [26] Barnes, R.M.; Fernando, L.; Jing, Lu S. and Mahanti, H.S. "Analysis of aluminum by inductively coupled plasma - atomic emission spectroscopy" *Appl. Spect.*, **37**(4), 389 (1983).
- [27] Chakraborti, D.; Burguera, M. and Burguera, J.L. "Analysis of standard reference materials after micro-oven digestion in open vessels using graphite furnace atomic absorption spectrometry and Zeeman-effect background correction". *Fresenius J. Anal. Chem.*, **347**, 233 (1993).
- [28] Yuan, D.; Wang, X.; Yang, P. and Huang, B. "On-line electrolytic dissolution of solid metal samples and determination of copper in aluminium alloys by flame atomic absorption spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, **243**, 65 (1991).
- [29] Yuan, D.; Wang, X.; Yang, P. and Huang, B. "On-line electrolytic dissolution of alloys and multi-element determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, **251**, 187 (1991).
- [30] Sabsabi, M. and Cielo, P. "Quantitative analysis of aluminum alloys by laser-induced breakdown spectroscopy and plasma characterization" *Appl. Spect.*, **49**(4), 499 (1995).
- [31] Brett, C.M.A. and Brett, A.M.O. "*Eletrochemistry: principles, methods, and applications*", Oxford University Press, Inc., Great Britain (1994).
- [32] Coutinho, C.A.; Azevedo, J. C. and Arruda, E. C. "Análise rápida de alumínio solúvel para controle de processo de fabricação de aços acalmados ao alumínio e alumínio-silício". *Metalúrgica ABM*, **37**(289), 683 (1981).

- [33] Coutinho, C. A.; Arruda, E. C. and Etrusco, G. S. P. "Análise rápida de alumínio solúvel no controle de fabricação de aço acalmado". *Metalúrgica ABM*, **39**(303), 87 (1983).
- [34] Hiraide, M.; Tschöpel, P. and Günther Tölg "Separation of trace elements from high-purity metals by simultaneous electrolytic dissolution and electrodeposition of the matrix on a mercury cathode". *Anal. Chim. Acta*, **186**, 261 (1986).
- [35] Giolito, I. "*Métodos eletrométricos e eletroanalíticos: fundamentos e aplicações*", Multitec coordenadoria de treinamento técnico, São Paulo/SP (1980).
- [36] Chrnside, R. C.; Cluley, H. J. and Proffitt, P. M. C. "The determination of traces of boron in nickel". *Analyst*, **82**, 18 (1957).
- [37] Bergamin F^o, H.; Krug, F. J.; Zagatto, E.A.G.; Arruda, E. C. and Coutinho, C. A. "On-line electrolytic dissolution of alloys in flow-injection analysis. Part 1. Principles and application in the determination of soluble aluminium in steels". *Anal. Chim. Acta*, **190**, 177 (1986).
- [38] Bergamin F^o, H.; Krug, F. J.; Reis, B. F.; Nobrega, J. A.; Mesquita, M. and Souza, I. G. "On-line electrolytic dissolution of alloys in flow-injection analysis. Part 2. Spectrophotometric determination of molybdenum in steels". *Anal. Chim. Acta*, **214**, 397 (1988).
- [39] Souza, I. G.; Bergamin F^o, H.; Krug, F. J.; Nobrega, J. A.; Oliveira, P. V.; Reis, B. F. and Giné, M. F. "On-line electrolytic dissolution of alloys in flow-injection analysis. Part 3. Multi-elemental analysis of stainless steels by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, **245**, 211 (1991).
- [40] Souza, I. G.; Bergamin F^o, H.; Krug, F. J.; Reis, B. F.; Oliveira, P. V. and Nobrega, J. A. "Análise de aços por espectrometria de emissão atômica com plasma após eletrodissolução em sistema de injeção em fluxo". *Química Nova*, **15**(3), 204(1992).
- [41] Gervásio, A.P.G.; Luca, C.; Menegário, A.A.; Bergamin F^o, H.; Reis, B.F. and Souza, I.G. "Eletrodissolução de ligas de latão empregando sistemas de análise em fluxo para a determinação de cobre, zinco e chumbo por ICP-AES" *Química Nova*, **22**(5), 669 (1999).

- [42] Gervásio, A.P.G.; Luca, C.; Menegário, A.A.; Reis, B.F. and Bergamin F^o,H.; "On-line electrolytic dissolution of alloys in flow injection analysis. Determination of iron, tungsten, molybdenum, vanadium and chromium in tool steels by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry" *Anal. Chim. Acta*, **405**, 213 (2000).
- [43] Silva, J.B.B.; Giacomelli, M.B.O.; Lehmkuhl, A.; Curtius, A.J.; Queiróz, R.R.U. and Souza, I.G. "Sistema automático para análise direta de ligas metálicas por eletrodissolução anódica e espectrometria de absorção atômica". *Química Nova*, **22**(1), 18 (1999).
- [44] Kondo, H.; Aimoto, M.; Ono, A. and Chiba, K. "Rapid determination of sulfur in steel by electrolytic dissolution – inductively coupled plasma atomic emission spectrometry" *Anal. Chim. Acta*, **394**, 293 (1999).
- [45] Beinrohr, E. "Electrochemical sample pretreatment in atomic spectrometry: a review". *Mikrochim..Acta*, **120**, 39 (1995).
- [46] Sioda, R. E.; Batley, G. E.; Lund, W.; Wang, J. and Leach, S. C. "Electrochemical preconcentration in instrumental analysis". *Talanta*, **33**(5), 421 (1986).
- [47] Krasil'shchik, V. Z.; Kuz'min, N. M. and Neiman, E.Ya. "Electrochemical preconcentration methods in emission-spectrographic and atomic absorption analysis". *J. of Anal. Chem. of USSR*, **34**(10), 1585 (1979).
- [48] Silva, J.B.B.; Souza, I.G. and Gervásio, A.P. "Eletrodissolução anódica em sistema de injeção em fluxo: uma alternativa rápida e eficiente para dissolução de ligas metálicas". *Química Nova*, **23**(2), 244 (2000).
- [49] Ogle, K. and Weber, S. "Anodic dissolution of 304 stainless steel using atomic emission spectroelectrochemistry". *J. Electrochem. Soc.*, **147**(5), 1770 (2000).
- [50] Grebneva, O.N. and Kuz'min, N.M. "Flow determination of elements by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry". *J. Anal. Chem.*, **53**(5), 398 (1998).
- [51] Fairless, C. and Bard, A. J. "Hanging mercury drop electrodeposition technique for carbon filament flameless atomic absorption analysis. Application to the determination of copper in sea water". *Anal. Chem.*, **45**(13), 2289 (1973).
- [52] Fairless, C. and Bard, A. J. "Electrodeposition techniques for carbon rod flameless atomic absorption analysis". *Analytical Letters*, **5**(7), 433 (1972).

- [53] Jensen, F. O.; Dolezal, J. and Langmyhr, F. J. "Atomic-absorption spectrometric determination of cadmium, lead, and zinc in salts or salt solutions by hanging mercury drop electrodeposition and atomization in a graphite furnace". *Anal. Chim. Acta*, **72**, 245 (1974).
- [54] Thomassen, Y.; Larsen, B. V. and Langmyhr, F. J. "The application of electrodeposition techniques to flameless atomic absorption spectrometry. Part IV. Separation and preconcentration on graphite". *Anal. Chim. Acta*, **83**, 103 (1976).
- [55] Batley, G. E. and Matousek, J. P. "Determination of chromium speciation in natural waters by electrodeposition of graphite tubes for electrothermal atomization". *Anal. Chem.*, **52**, 1570 (1980).
- [56] Habib, M. M. and Salin, E. D. "Controlled potential electrolysis coupled with a direct sample insertion device for multielementar determination of heavy metals by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *Anal. Chem.*, **57**, 2055 (1985).
- [57] Pasullean, B.; Cooksey, B. G. and Littlejohn, D. "Electrodeposition of lead on to a graphite probe for electrothermal atomic absorption spectrometry". *Mikrochim. Acta*, **III**, 213 (1990).
- [58] Frick, D.A. and Tallman, D.E. "Flow cell for the determination of mercury in water by electrodeposition followed by atomic absorption spectrometry". *Anal. Chem.*, **54**, 1217 (1982).
- [59] Batley, G. E. "In situ electrodeposition for the determination of lead and cadmium in sea water". *Anal. Chim. Acta*, **124**, 121 (1981).
- [60] Batley, G. E. and Matousek, J. P. "Determination of heavy metals in sea water by atomic absorption spectrometry after electrodeposition on pyrolytic graphite-coated tubes". *Anal. Chem.*, **49**(13), 2031 (1977).
- [61] Dawson, J. B.; Ellis, D.J.; Haetley, T. F.; Evans, M. E. A. and Metcalf, K. W. "Electrolytic extraction combined with flame atomic-absorption for the determination of metal ions in aqueous solution". *Analyst*, **99**, 602 (1974).
- [62] Newton, M. P. and Davis, D. G. "Flameless atomic absorption spectrometry employing a wire loop atomizer". *Anal. Chem.*, **47**(12), 2003 (1975).

- [63] Czobik, E. J. and Matousek, J. P. "The application of electrodeposition on a tungsten wire to furnace atomic absorption spectrometry". *Spectroch. Acta*, **35(B)**, 741 (1980).
- [64] Anderson, J.L. and Sioda, R.E. "Electro-deposition as a preconcentration step in analysis of multicomponent solutions of metallic ions" *Talanta*, **30(8)**,627 (1983).
- [65] Long, S.E. and Snook, R.D. "Electrochemical pre-concentration technique for use with inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry. Part I." *Analyst*, **108**, 1331 (1983).
- [66] Ogaram, D.A. and Snook, R.D. "Electrochemical pre-concentration technique for use with inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry. Part II." *Analyst*, **109**, 1597 (1984).
- [67] Beinrohr, E.; Bulska, E.; Tschöpel, P. and Tölg, G. "Determination of lead by electrothermal vaporization microwave-induced plasma atomic emission spectrometry after flow-through electrolytic deposition in a graphite tube packed with reticulated vitreous carbon". *J. Anal. At. Spectr.*, **8**, 965 (1993).
- [68] Pretty, J.R.; Evans, E.H.; Blubaugh, E.A.; Shen, Wei-Lung; Caruso, J.A. and Davidson, T.M. "Minimisation of sample matrix effects and signal enhancement for trace analytes using anodic stripping voltammetry with detection by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry" *J. Anal. At. Spectr.*, **5**, 437 (1990). Errata: *J. Anal. At. Spectr.*, **5**, 710 (1990).
- [69] Beinrohr, E. "Electrochemical microcell for on line preconcentration of trace metals in flow systems". *Fresenius J. Anal. Chem.*, **338**, 735 (1990).
- [70] Beinrohr, E.; Raptá, M.; Lee, Maw-Lin; Tschöpel, P. and Günther Tölg. "On-line electrochemical preconcentration of manganese for graphite furnace atomic absorption spectrometry using a flow-through electrochemical cell". *Mikrochim. Acta*, **110**,1 (1993).
- [71] Coedo, A. G.; Padilla, I.; Dorado, T. and Alguacil, F. J. "A micro-scale mercury cathode electrolysis procedure for on-line flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry trace elements analysis in steel samples" *Anal. Chim. Acta*, **389**, 247 (1999).

- [72] Ritschel, A.; Wobrauschek, P.; Chinea, E.; Grass, F. and Fabjan, C. "An electrochemical enrichment procedure for the determination of heavy metals by total-reflection X-ray fluorescence spectroscopy" *Spectrochem. Acta*, **54B**, 1449 (1999).
- [73] Beer, B. and Heumann, K. G. "Trace analysis of microelectronically relevant heavy metals in high-purity titanium with isotope dilution mass spectrometry" *Anal. Chem.*, **65**, 3199 (1993).
- [74] Yamada, J. and Matsuda, H. "Limiting diffusion currents in hydrodynamic voltammetry. III. Wall jet electrodes" *Electroanal. Chem. And Interfacial Electroch.*, **44**, 189 (1973).
- [75] Wang, J. "Reticulated vitreous carbon - a new versatile electrode material" *Electroch. Acta*, **26(12)**, 1721 (1981).
- [76] Barros Neto, B.; Scarmínio, I.S. and Bruns, R.E. "*Planejamento e Otimização de Experimentos*" Editora da UNICAMP, 2.ed., Campinas/SP, Brasil (1996).
- [77] Programa computacional "SPSS (*Statistical Package for the Social Sciences*) for Windows. Release 6,0", SPSS, Inc. 1989 - 1993.
- [78] Payne, R.W. "*GenstatTM 5 Release 3 Reference manual*" Planned and written by the Genstat 5 Committee of the Statistics Department, Rothamsted Experimental Station, AFRC institute of Arable Crops Research, Harpenden, Hertfordshire, Oxford University Press Inc., New York, 1994.
- [79] Pla, L.E. "*Análisis Multivariado: método de componentes principales*", Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, Washington, D.C., 1986.
- [80] Kroschwitz, J.I. "*Concise Encyclopedia of polymer science and engineering*", John Wiley & Sons, New York, 1990.

Apêndice 1: Valores obtidos e λ s utilizados por Ariza, com a calibração sem matrizar e matrizando (matr.) (Al) as soluções [22].

Amostra	Fe(%)	Cu(%)	Mn(%)	Mg(%)	Cr(%)	Ni(%)	Zn(%)	Ti(%)	Zr(%)
	259,82nm	327,40nm	260,57nm	279,08nm	283,56nm	231,60nm	213,86nm	334,94nm	343,82nm
263-2	0,27 ± 0,01	0,027 ± 0,001	0,37 ± 0,01	4,78 ± 0,04	0,082 ± 0,002		0,069 ± 0,004	0,021 ± 0,001	0,002 ± 0,0001
263-2 (matr.)	0,26 ± 0,01	0,017 ± 0,001	0,35 ± 0,01	4,68 ± 0,05	0,072 ± 0,003		0,054 ± 0,002	0,022 ± 0,001	0,004 ± 0,0002
182-2	0,50 ± 0,01	0,063 ± 0,002	0,20 ± 0,01	0,085 ± 0,003		0,054 ± 0,002	0,106 ± 0,004	0,11 ± 0,01	0,002 ± 0,0002
182-2 (matr.)	0,47 ± 0,01	0,044 ± 0,001	0,21 ± 0,01	0,076 ± 0,003		0,051 ± 0,003	0,103 ± 0,003	0,11 ± 0,04	0,003 ± 0,0002
2024	0,147 ± 0,002	3,00 ± 0,04	0,33 ± 0,01	1,47 ± 0,02	0,039 ± 0,002	0,037 ± 0,001	0,60(*1) ± 0,01	0,0042 ± 0,0002	0,002 ± 0,000
2024 (matr.)	0,153 ± 0,002	3,13 ± 0,04	0,35 ± 0,01	1,58 ± 0,04	0,041 ± 0,001	0,036 ± 0,002	0,65(*1) ± 0,02	0,0042 ± 0,0002	0,002 ± 0,000
7075	0,158 ± 0,004	2,00 ± 0,02	0,055 ± 0,004	2,20 ± 0,02	0,278 ± 0,005	0,016 ± 0,003	4,4 ± 0,1	0,0043 ± 0,0002	0,001 ± 0,000
7075 (matr.)	0,163 ± 0,003	2,04 ± 0,03	0,057 ± 0,005	2,29 ± 0,05	0,293 ± 0,005	0,017 ± 0,003	4,8 ± 0,1	0,0046 ± 0,0003	0,002 ± 0,0005
T	0,52 ± 0,01	1,28 ± 0,01	0,010 ± 0,001	1,17 ± 0,01	0,008 ± 0,001	0,79 ± 0,02	0,018(*1) ± 0,002	0,0084 ± 0,0002	0,001 ± 0,000
T (matr.)	0,56 ± 0,01	1,36 ± 0,01	0,011 ± 0,001	1,27 ± 0,04	0,008 ± 0,001	0,86 ± 0,01	0,020(*1) ± 0,003	0,0086 ± 0,0002	0,001 ± 0,000

Continua →

262-1	0,204 ± 0,004	0,054 ± 0,002	0,083 ± 0,001	10,9 ± 0,1	0,004 ± 0,001	0,075 ± 0,002	0,093(*2) ± 0,005	0,004 ± 0,0002	0,002 ± 0,0001
262-1 (matr.)	0,192 ± 0,002	0,037 ± 0,001	0,084 ± 0,001	10,7 ± 0,1	0,003 ± 0,001	0,070 ± 0,002	0,086(*2) ± 0,003	0,004 ± 0,0004	0,003 ± 0,0002
268-1	0,47 ± 0,01	1,64 ± 0,04	0,24 ± 0,01	0,51 ± 0,01		0,15 ± 0,01	0,056(*1) ± 0,004	0,007 ± 0,001	0,001 ± 0,0002
268-1 (matr.)	0,46 ± 0,01	1,26 ± 0,02	0,23 ± 0,01	0,47 ± 0,01		0,15 ± 0,01	0,048(*1) ± 0,004	0,007 ± 0,0003	0,002 ± 0,0002
380	0,09 ± 0,02	1,10 ± 0,01	0,018 ± 0,001	0,18 ± 0,01		0,92 ± 0,02	0,035(*1) ± 0,003	0,22 ± 0,01	0,002 ± 0,0001
380 (matr.)	1,13 ± 0,01	0,84 ± 0,01	0,019 ± 0,001	0,17 ± 0,01		0,091 ± 0,01	0,027(*1) ± 0,002	0,23 ± 0,01	0,003 ± 0,0002

(*1) : O zinco só é determinado se a relação Cu/Zn \leq 2,0.

(*2) : Os melhores valores foram obtidos com as curvas matrizadas.

Apêndice 2: Potenciais padrões dos eletrodos (E°) (IUPAC), em soluções aquosas a 25°C contra eletrodo normal de hidrogênio[5,30].

Reação	Potencial (V)	Reação	Potencial (V)
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^0$	-0,44	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pt}^0$	+ 1,19
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^0$	-0,04	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$	0
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,83
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}^0$	+0,52	$\text{O}_2 + \text{e}^- \leftrightarrow \text{O}_2^-$	-0,33
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}^+$	+0,16	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}^0$	+0,34	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Mn}^0$	-1,18	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,80
$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Mn}^{2+}$	+1,51	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Mg}^0$	-2,36	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cr}^0$	-0,90	$\text{V}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{V}^0$	-1,13
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cr}^0$	-0,74	$\text{V}^{3+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{V}^{2+}$	-0,26
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,38	$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,34
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ni}^0$	-0,257	$\text{VO}^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	+1,00
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn}^0$	-0,76	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Hg}^0$	+0,80
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pb}^0$	-0,13	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Hg}^0$	+0,86
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,70	$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Hg}_2^{2+}$	+0,91
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Sn}^0$	-0,14	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Hg}^0 + 2\text{Cl}^-$	+0,27
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Sn}^{2+}$	+0,15	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag}^0$	+0,80
$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Ti}^0$	-1,63	$\text{Ag}^{2+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag}^+$	+1,98
$\text{Ti}^{3+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ti}^{2+}$	-0,37	$\text{AgCl} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ag}^0 + \text{Cl}^-$	+0,22
$\text{TiO}^{2+} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ti}^{3+}$	+0,10	$\text{Au}^+ + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Au}^0$	+1,83
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Al}^0$	-1,68	$\text{Au}^{+3} + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Au}^0$	+1,52
$\text{Zr}^{4+} + 4\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zr}^0$	-1,53	$\text{SiO}_2 + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^- \leftrightarrow \text{Si}^0 + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,86

Apêndice 3: Composições Nominais das ligas de Al utilizadas: quando não são indicados por faixas, são teores máximos.

Amostra	Si (%)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Ni (%)	Zn (%)	Pb (%)	Sn (%)	Ti (%)	Ti+Zr (%)	Sb (%)	Al ^① (%)
BCS 182-2	11,02	0,47	0,045	0,21	0,07		0,05	0,10	0,050	0,025	0,11			87,85
BCS 216/2	0,71	0,28	4,56	0,71	0,75		0,17	0,20	0,04	0,048	0,037		0,03	92,46
BCS 262-1	0,16	0,2	0,039	0,084	10,7		0,071	0,085			0,005			88,65
BCS 263-2	0,14	0,26	0,019	0,36	4,67	0,074		0,056			0,0022			94,42
BCS 268-1	5,49	0,47	1,35	0,24	0,49		0,16	0,028	0,028	0,031				91,71
BCS 380	2,00	1,15	0,90	0,018	0,18		0,91	0,011			0,22			94,61
2024 ^②	0,50	0,50	3,8 - 4,9	0,30 - 0,90	1,2-1,8	0,10		0,25			0,15	0,20		> 90,7
7075 ^②	0,40	0,50	1,2-2,0	0,30	2,1-2,9	0,18 - 0,28		5,1-6,1			0,20	0,25		> 87,1
T1 - T2 - T3 ^③	11,0-13,0	<0,70	0,80-1,50		0,80-1,30		0,80-1,30							> 82,2
6061 ^④	0,40 - 0,8	0,7	0,15 - 0,40	0,15	0,80-1,20	0,04 - 0,35		0,25			0,10			> 95,9

① = restante obtido pela diferença entre 100% e a soma dos outros elementos.

② = amostras providas do IPT. Não são ligas padrões certificadas. Valores obtidos pela referência [9]. Outros elementos não especificados: máximo de 0,05% cada e 0,15% no total.

③ = as amostras "T" foram fornecidas pela Indústria Metalúrgica Nacional (Metal Leve) com resultados de análises de alguns dos elementos das ligas. Em análise feita pelo IPT por Fluorescência de Raios - X, as amostras apresentaram traços dos elementos Mn, Zn, Ga, Zr, Cr e V [22].

④ = amostras providas do IPEN-CNEN/SP. Valores obtidos pela referência [9]. Outros elementos não especificados: máximo de 0,05% cada e 0,15% no total.

MAIN EDITION

British Chemical Standards

issued by

Bureau of Analysed Samples, Ltd.

Directors (1962-69):-

P. D. RIDSDALE, *B.Sc., A.I.M.* (Managing)
 B. BAGSHAW, *A.Met., F.I.M., M.Inst.F.*
 C. GILDON, *F.C.A.*

Certificate of Analyses**B.C.S. No. 182/2****11% SILICON ALUMINIUM ALLOY**

B.S. 1490: 1963: LM20 (REPLACEMENT OF B.C.S. No. 182/1)

Prepared under rigorous laboratory conditions and, AFTER STANDARDIZATION BY ANALYSTS
 IN GREAT BRITAIN and CANADA, issued by the Bureau of Analysed Samples, Ltd.

The standard billets were specially prepared by the British Aluminium Company Ltd.

CO-OPERATING ANALYSTS AND FIRMS**REFEREE ANALYST—INDEPENDENT**

1. COPPINS, W. C., *M.Sc., F.R.I.C.*, Ridsdale & Co.
 Ltd., Middlesbrough.

GOVERNMENT DEPARTMENT

2. NICHOLLS, H. A., *A.R.I.C.*, Chemical Inspectorate,
 Bragg Laboratory, Sheffield.

**ANALYSTS and FIRMS representing MAKERS
 and USERS**

3. ALCAN ENFIELD ALLOYS LTD., London Colney.

4. BALDWIN, R. M., Kent Alloys Ltd., Rochester.
 5. BECKETT, R. B., *B.A.Sc., M.C.I.C.*, Alcan Research
 and Development Ltd., Arvida, Canada
 6. CRAWFORD, R., International Alloys Ltd., Aylesbury.
 7. HINE, R. A., *F.R.I.C.*, Alcan Research and
 Development Ltd., Banbury.
 8. JACKSON, H., *A.M.C.T., A.R.I.C.*, British Aluminium
 Co. Ltd., Research Laboratories, Gerrards Cross.

ANALYSES

Analyst No.	Cu %	Mg %	Si %	Fe %	Mn %	Ni %	Zn %	Pb %	Sn %	Ti %
1	0.041	0.078	10.95	0.48	0.21	0.058	0.102	0.054	0.023	0.096
2	0.048	0.074	10.96	0.48	0.20	0.048	0.097	0.045	0.028	0.108
3	..	0.06 ₅	11.05	0.49	0.22	0.06 ₅	0.094	0.051	0.03 ₅	0.11-
4	0.044	0.074	10.98	0.46	0.20	0.054	0.110	0.050	0.032	0.115
5	0.047	0.074	11.09	0.46	0.20	0.060	0.099	0.046	0.023	0.104
6	0.042	0.08 ₅	10.87	0.50	0.21	0.06 ₅	0.097	0.052	0.02 ₅	0.106
7	0.050	0.082	11.03	0.46	0.20	0.060	0.102	0.048	0.025	0.100
8	0.040	0.078	11.09	0.46	0.21	0.054	0.109	0.050	0.031	0.115
Average	0.045	0.07 ₅	11.02	0.47	0.21	0.05 ₅	0.10 ₅	0.050	0.02 ₅	0.11-

The above results are those which each analyst has decided upon after careful verification.

[P.T.O.]

MAIN EDITION

British Chemical Standards

issued by

Bureau of Analysed Samples, Ltd.

Directors (1962-69):-

P. D. RIDSDALE, *B.Sc., A.I.M.* (Managing)B. BAGSHAW, *A.Mel., F.I.M., M.Inst.F.*C. GILDON, *F.C.A.***Certificate of Analyses****B.C.S. No. 216/2****DURALUMIN ALLOY**

B.S. 1470 : 1963: HS14, HS15 (REPLACEMENT OF B.C.S. No. 216/1)

Prepared under rigorous laboratory conditions and, AFTER STANDARDIZATION BY ANALYSTS IN GREAT BRITAIN and CANADA, issued by the Bureau of Analysed Samples, Ltd.

The material from which this standard was prepared was specially cast to ensure maximum homogeneity and was supplied by the British Aluminium Company Ltd.

CO-OPERATING ANALYSTS AND FIRMS**REFEREE ANALYST INDEPENDENT**

1. COPPINS, W. C., *M.Sc., F.R.I.C.*, Ridsdale & Co. Ltd., Middlesbrough.

GOVERNMENT DEPARTMENTS

2. EDWARDS, F. H., *B.Sc.*, Bragg Laboratory, Chemical Inspectorate, Sheffield.
3. NICHOLLS, H. A., *A.R.I.C.*, Ministry of Defence, Chemical Inspectorate, Woolwich.

ANALYSTS representing MAKERS and USERS

4. BECKETT, R. B., *B.A.Sc., M.C.I.C.*, Aluminium Laboratories Ltd., Arvida, Canada.
5. CHAMBERS, H. F., Ford Motor Co. Ltd., Central Laboratory Services, Basildon.
6. CRAWFORD, R., International Alloys Ltd., Aylesbury.
7. HINE, R. A., *F.R.I.C.*, Aluminium Laboratories Ltd., Banbury.
8. JACKSON, H., *A.M.C.T., A.R.I.C.*, British Aluminium Co. Ltd., Gerrards Cross.

ANALYSES

Analyst No.	Cu %	Mg %	Si %	Mn %	Fe %	Ti %	Zn %	Ni %	Pb %	Sn %	Sb %
1	4.55	0.76	0.72	0.70	0.28	0.035	0.19	0.16	0.037	0.045	0.030
2	4.54	0.74	0.70	0.72	0.28	0.035	0.21	0.16	0.032	0.045	0.04-
3	4.56	0.76	0.69	0.73	0.29	0.038	0.21	0.18	0.039	0.047	0.032
4	4.58	0.74	0.71	0.69	0.28	0.037	0.21	0.17	0.035	0.048	0.024
5	4.56	0.77	0.74	0.71	0.28	0.039	0.21	0.16	0.045	0.050	0.031
6	4.58	0.75	0.69	0.73	0.29	0.038	0.20	0.17	0.044	0.047	0.025
7	4.55	0.75	0.70	0.70	0.26	0.035	0.20	0.17	0.038	0.051	0.025
8	4.56	0.75	0.74	0.72	0.27	0.038	0.19	0.17	0.036	0.050	0.027
Average	4.56	0.75	0.71	0.71	0.28	0.037	0.20	0.17	0.040	0.048	0.03-

The above results are those which each analyst has decided upon after careful verification.

MAIN EDITION

British Chemical Standards

issued by

Bureau of Analysed Samples, Ltd.

Directors (1962-78):-

P. D. RIDSDALE, *B.Sc., M.I.M.* (Managing)
 B. BAGSHAW, *A.Met., F.I.M.*
 C. GILDON, *F.C.A.*

Certificate of Analyses

B.C.S. No. 262/1

10% MAGNESIUM ALUMINIUM ALLOY

(REPLACEMENT OF B.C.S. 262)

Specification BS 1490:LM10:1970

Prepared under rigorous laboratory conditions and, AFTER STANDARDIZATION BY ANALYSTS
 IN GREAT BRITAIN, issued by the Bureau of Analysed Samples, Ltd.

The standard billet, specially selected for its homogeneity, was supplied by the British Aluminium Company
 Ltd., Gerrards Cross.

CO-OPERATING ANALYSTS AND FIRMS

INDEPENDENT ANALYSTS

1. COPPINS, W. C., *M.Sc., C.Chem., F.R.I.C.*,
Ridsdale and Co. Ltd., Middlesbrough.
2. ROONEY, R. C., *B.Sc., C.Chem., F.R.I.C.*,
Rooney and Ward Ltd., Camberley.

GOVERNMENT DEPARTMENT

3. NICHOLLS, H. A., *C.Chem., F.R.I.C.*, Materials Quality
Assurance Directorate, Bragg Laboratory, Sheffield.

ANALYSTS representing MAKERS and USERS

4. CLARKE, J., International Alloys Ltd., Aylesbury.
5. HARTROPP, A. J., *B.Sc.*, Rolls-Royce Ltd., Derby.
6. HOBBS, R. S., *B.Tech., Ph.D., C.Chem., M.R.I.C.*,
Alcan International Ltd., Banbury.
7. JACKSON, H., *A.M.C.T., C.Chem., M.R.I.C.*,
British Aluminium Co. Ltd., Chalfont Technological
Centre, Gerrards Cross.

ANALYSES

(Mean values)

Analyst No.	Cu %	Mg %	Si %	Fe %	Mn %	Ni %	Zn %	Ti %	Pb %	Sn %	Cr %	Be %
1	0.039	10.73	0.15	0.21	0.086	0.069	0.085	0.004	<i>0.055</i>	<i>0.043</i>	<i>0.002</i>	<i>0.003-</i>
2	0.040	10.68	0.15	0.22	0.089	0.068	0.085	0.004	<i>0.054</i>	<i>0.042</i>	..	<i>0.0035</i>
3	0.038	10.83	0.17	0.19	0.086	0.075	0.084	0.005	<i>0.055</i>	<i><0.01-</i>
4	0.036	10.67	0.16	0.19	0.080	0.072	0.084	0.004	<i>0.053</i>	<i>0.048</i>	..	<i>0.0035</i>
5	0.041	10.68	0.15	0.19	0.080	0.07-	0.079	0.006	<i>0.047</i>	<i>0.037</i>	..	<i>0.0036</i>
6	0.16	0.21	0.088	0.073	0.087	0.005
7	0.040	10.82	0.15	0.21	0.081	0.068	0.083	0.005
Average	0.039	10.7 ₅	0.16	0.20	0.084	0.071	0.085	0.005

The above figures are those which each analyst has decided upon after careful verification.

Figures in bold type standardized, figures in small italic type only approximate.

MAIN EDITION

British Chemical Standards

issued by

Bureau of Analysed Samples, Ltd.

Directors (1962-75):-

P. D. RIDSDALE, *B.Sc., A.I.M.* (Managing)B. BAGSHAWE, *A.Met., F.I.M., M.Inst.F.*C. GILDON, *F.C.A.***Certificate of Analyses****B.C.S. No. 263/2****5% MAGNESIUM ALUMINIUM ALLOY**

(REPLACEMENT OF B.C.S. No. 263/1)

Specifications B.S. 1473: NB6, NR6: 1972, B.S. 1475: NG6: 1972

Prepared under rigorous laboratory conditions and, AFTER STANDARDIZATION BY ANALYSTS
IN GREAT BRITAIN, issued by the Bureau of Analysed Samples, Ltd.The standard billet, specially selected for its homogeneity, was supplied by the British Aluminium Company Ltd.,
Gerrards Cross.**CO-OPERATING ANALYSTS AND FIRMS****INDEPENDENT ANALYSTS**1. COPPINS, W. C., *M.Sc., F.R.I.C.*,
Ridsdale and Co. Ltd., Middlesbrough.**GOVERNMENT DEPARTMENT**2. NICHOLLS, H. A., *F.R.I.C.*, Materials Quality
Assurance Directorate, Bragg Laboratory, Sheffield.**ANALYSTS representing MAKERS and USERS**

3. CLARK, J., International Alloys Ltd., Aylesbury.

4. HOBBS, R. S., *B.Tech., Ph.D., A.R.I.C.*,
Alcan International Ltd., Banbury.

5. HODGES, J. H. G. Birmetals Ltd., Birmingham.

6. JACKSON, H., *A.M.C.T., A.R.I.C.*, British Aluminium
Co. Ltd., Chalfont Technological Centre, Gerrards
Cross.7. MEW, W. E. *B.Sc., A.R.I.C.*,
BKL Alloys Ltd., Birmingham.**ANALYSES**

Analyst No.	Cu %	Mg %	Si %	Fe %	Mn %	Zn %	Ti %	Cr %	Be %
1	0.020	4.71	0.14	0.27	0.36	0.055	0.020	0.074	..
2	0.018	4.64	0.15	0.26	0.37	0.057	0.022	0.078	<0.001-
3	0.017	4.66	0.15	0.25	0.37	0.057	0.024	0.076	0.001-
4	0.019	4.71	0.15	0.25	0.35	0.057	0.024	0.069	..
5	0.019	4.65	0.13	0.27	0.38	0.053	0.020	0.074	0.0006
6	0.020	4.72	0.14	0.26	0.36	0.057	0.023	0.077	0.0009
7	0.020	4.62	0.14	0.24	0.36	0.059	0.02-	0.069	..
Average	0.019	4.67	0.14	0.26	0.36	0.056	0.022	0.074	..

The above figures are those which each analyst has decided upon after careful verification

Figures in bold type standardized, figures in small italic type only approximate

MAIN EDITION

British Chemical Standards

issued by

Bureau of Analysed Samples, Ltd.

Directors (1979-81):-

P. D. RIDSDALE, *B.Sc., M.I.M.* (Managing)B. BAGSHAW, *A.Met., F.I.M.*R. P. MEERES, *B.A., (Oxon)*

W. F. WILSON

Certificate of Analyses

BCS No. 268/1

5% SILICON ALUMINIUM ALLOY

Prepared under rigorous laboratory conditions and, AFTER STANDARDIZATION BY ANALYSTS IN GREAT BRITAIN AND THE U.S.A., issued by the Bureau of Analysed Samples, Ltd.

The material from which this standard was prepared was specially cast to ensure maximum homogeneity and was supplied by the British Aluminium Company Ltd., Chalfont Technological Centre, Gerrards Cross.

CO-OPERATING ANALYSTS AND FIRMS

INDEPENDENT ANALYST

1. PICKERING, J. L., *C.Chem., M.R.S.C.*,
Ridsdale and Co. Ltd., Middlesbrough.

ANALYSTS representing PRODUCERS and USERS

2. DUNWOODY, W., *C.Chem., F.R.S.C.*,
Alcan Lynemouth Ltd., Ashington.

3. JACKSON, H., *A.M.C.T., C.Chem., M.R.S.C.*,
British Aluminium Co. Ltd., Gerrards Cross.

4. JENKINS, W., Alcan Enfield Alloys Ltd., Bradford.

5. PILGRIM, W. E.,
Reynolds Aluminium, Richmond, Virginia.

6. RINGHAM, C. D., Alcan Enfield Alloys Ltd.,
London Colney.

7. WILLIAMS, L. H., *C.Chem., M.R.S.C.*,
British Aluminium Co. Ltd., Warrington.

ANALYSES

(Mean values)

Analyst No.	Si %	Fe %	Cu %	Mn %	Mg %	Zn %	Pb %	Sn %	Ni %	Ti %
1	5.43	0.47	1.36	0.24	0.49	0.026	0.028	0.027	0.15	<i>0.008</i>
2	5.56	0.47	1.34	0.24	0.50	0.028	0.028	0.029	0.14	---
3	5.41	0.46	1.36	0.23	0.48	0.027	0.025	0.027	0.15	---
4	5.52	0.46	1.36	0.26	0.52	0.03	0.03	0.033	0.16	---
5	5.52	0.46	1.37	0.24	0.49	0.028	0.028	0.032	0.15	<i>0.007</i>
6	5.52	0.46	1.33	0.24	0.48	0.028	0.03	0.033	0.18	---
7	5.48	0.47	1.32	0.26	0.47	0.030	0.025	0.028	0.17	---
Average	5.49	0.47	1.35	0.24	0.49	0.028	0.028	0.031	0.16	---

The above figures are those which each analyst has decided upon after careful verification

Figures in bold type standardized, figures in small italic type only approximate

(P.T.O.)

MAIN EDITION

British Chemical Standards

issued by

Bureau of Analysed Samples, Ltd.

Directors (1962-75)

P. D. RIDSDALE, *B.Sc., A.I.M.* (Managing)B. BAGSHAWE, *A.Met., F.I.M., M.Inst.F.*C. GILDON, *F.C.A.***Certificate of Analyses****B.C.S. No. 380 ALUMINIUM ALLOY**

(B.S. AEROSPACE SERIES 3L.51)

Prepared under rigorous laboratory conditions and, AFTER STANDARDIZATION BY ANALYSTS IN GREAT BRITAIN, issued by the Bureau of Analysed Samples Ltd.

The material from which this standard has been prepared was specially cast to ensure maximum homogeneity and was supplied by the British Aluminium Company Ltd.

CO-OPERATING ANALYSTS AND FIRMS**INDEPENDENT ANALYSTS**

1. COPPINS, W. C., *M.Sc., F.R.I.C.*,
Ridsdale & Co. Ltd., Middlesbrough.
2. GOVENLOCK, R., *A.R.I.C., A.I.M.*,
Midland Metallurgical Laboratories Ltd., Birmingham.

ANALYSTS representing MAKERS and USERS

3. BALDWIN, R. M., *L.R.I.C.*,
Kent Alloys Ltd., Rochester.

4. HODGES, J. H. G.,
Birmetals Ltd., Birmingham.
5. JACKSON, H., *A.M.C.T., A.R.I.C.*,
British Aluminium Co. Ltd., Research Division, Gerrards Cross.
6. MEW, W. E., *B.Sc., A.R.I.C.*,
BKL Alloys Ltd., Birmingham.
7. TURNER, F. J.,
Rolls Royce (1971) Ltd., Derby.

Analyst No.	Cu %	Mg %	Si %	Fe %	Mn %	Ni %	Zn %	Ti %
1	0.89	0.18	2.02	1.15	0.017	0.91	0.010	0.21
2	0.90	0.18	2.01	1.19	0.021	0.92	0.010	0.20
3	0.93	0.17	1.99	1.12	0.018	0.93	0.013	0.22
4	0.90	0.17	2.00	1.15	0.020	0.93	0.009	0.22
5	0.87	0.17	2.01	1.13	0.017	0.92	0.011	0.23
6	0.89	0.19	1.99	1.20	0.018	0.89	0.010	0.23
7	0.92	0.18	2.00	1.12	0.015	0.89	0.011	0.21
Average	0.90	0.18	2.00	1.15	0.018	0.91	0.011	0.22

The above figures are those which each analyst has decided upon after careful verification.