# " ESTUDO COMPARATIVO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A DETERMINAÇÃO DE Fe E Ti EM CIMENTO PORTLAND"

# JORGE DE OLIVEIRA FRANCO JÚNIOR

**ORIENTADOR:** Profa. Dra. Maria das Graças Andrade Korn

Dissertação Apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, para obtenção do título de Mestre em Ciência

SSA-BA ABRIL DE 1999

# UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA-UFBA INSTITUTO DE QUÍMICA DA UFBA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

# JORGE DE OLIVEIRA FRANCO JÚNIOR

ORIENTADOR: Dra. Maria das Graças Andrade Korn CO-ORIENTADOR: Dr. Antônio Celso S. Costa

> SSA-BA ABRIL DE 1999

## AGRADECIMENTOS

A Profa. Dra. Maria das Graças Andrade Korn pela orientação, dedicação e confiança.

Ao Prof. Dr. Antônio Celso S. Costa pela co-orientação.

Aos colegas Leonardo, Luiz, Edvaldo, Márcia, Aníbal, Helena, Adriana, Bárbara pelas palavras amigas.

Aos funcionários, professores e colegas do Instituto de Química da Universidade federal da Bahia pelo apoio

A CAPES pelo suporte financeiro

A Deus, amigos, familiares e todos que contribuíram direta ou indiretamente para o meu desenvolvimento pessoal, social e afetivo.

# ÍNDICE

RESUMO	10
ABSTRACT	11
1.0 - INTRODUÇÃO	12
1.1- CIMENTO	12
1.2- FERRO E TITÂNIO NO CIMENTO	17
1.3- MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DE Fe E TI EM CIMENTO	17
1.3.1- Espectrofotometria de Absorção Molecular	18
1.3.2- Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado	22
1.3.3- Espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama	23
1.3.4- Outras Técnicas	25
1.4- TIRON	27
1.5- ÁCIDO 5-CLORO SALICÍLICO	31
2.0- OBJETIVOS DO TRABALHO	32

	5
3.0- PARTE EXPERIMENTAL	33
3.1—EQUIPAMENTOS E CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO	33
3.2 REAGENTES E SOLUÇÕES	35
3.3- DISSOLUÇÃO DA AMOSTRA	36
4.0- DETERMINAÇÃO DE FERRO E TITÂNIO COM TIRON	38
4.1- Características do Complexo e do Reagente	38
4.2 Estabilidade	40
4.3 Efeito do pH	41
4.4- Efeito da Ordem de Adição de Reagentes	42
4.5- Efeito da Quantidade de Tampão	43
4.6- Reprodutibilidade do Método	44
4.7- Estudo de Interferentes	45
4.8- Efeito da Quantidade do Reagente	46
4.9- Características Analíticas do Método	47
4.10- Procedimento Recomendado	48
4.11- Aplicação a Amostras Sintéticas	49
5.0- DETERMINAÇÃO COM CSA	50
5.1- Características do Complexo e do Reagente	50
5.2- Efeito da quantidade de surfactantes	51
5.3 Estabilidade	52
5.4- Efeito do pH	53
5.5- Efeito da Ordem de Adição de Reagentes	54
5.6- Efeito da Quantidade de Tampão	55

5.7- Reprodutibilidade do Método	56
5.8- Estudo de Interferentes	57
5.9- Efeito da Quantidade do Reagente	58
5.10- Características Analíticas do Método	59
5.11- Procedimento Recomendado	60
5.12- Aplicação a Amostras Sintéticas	61
6.0- DETERMINAÇÃO DE FERRO E TITÂNIO EMPREGANDO ICP-AES	62
6.1 - Considerações Gerais	62
6.2- Parte Experimental	63
6.2.1- Escolha das Linhas de Emissão	63

6.2.2- Características Analíticas do Método	66

7.0- DETERMINAÇÃO DE FERRO E TITÂNIO EMPREGANDO ESPECT	ROMETRIA DE
ABSORÇAO ATOMICA	67
7.1- Considerações Gerais	67
7.2- Parte Experimental	68
7.3- Características Analíticas do Método	69
8.0- APLICAÇÃO A AMOSTRAS REAIS	70
9.0- DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	72
10.0- CONCLUSÕES	74
11.0- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

#### LISTA DE TABELAS

**Tabela 1: Constituintes do Clínquer Tabela 2: Função dos Componentes** Tabela 3: Composição do Cimento Portland Padrão no. 38 Tabela 4: Métodos Espectrofotométricos Propostos por Salinas e Colaboradores para a Determinação de Fe (III) Tabela 5: Condições operacionais do Espectrofotômetro de Absorção Molecular Tabela 6: Condições de Operação do Espectrômetro de Emissão Atômica com Plasma de Argônio Induzido (ARL 3410) Tabela 7: Condições operacionais do Espectrofotômetro de Absorção Atômica Tabela 8: Influência do HCl e do HF na Dissolução do Cimento Para Determinação de Fe e Ti Tabela 9- Estabilidade dos Complexos do Tiron com o Fe e Ti Tabela 10- Efeito da Ordem de Adição dos Reagentes Para os Complexos do Ti e Fe com o Tiron Tabela 11- Efeito da Quantidade de Tampão Acetato sobre os Complexos do Fe e Ti com o Tiron Tabela 12- Reprodutibilidade dos Sistemas Fe-Tiron e Ti-Tiron Tabela 13- Estudo dos Interferentes para os Complexos do Fe e Ti com o Tiron **Tabela 14: Resultados Obtidos com Amostras Sintéticas** Tabela 15: Estabilidade dos Complexos do CSA com o Fe e Ti Tabela 16: Efeito da Ordem de Adição dos Reagentes para os Complexos do Fe e Ti com o CSA Tabela 17: Efeito da Concentração de Acetato de Sódio em Mol/L para os Complexos do Fe e Ti com o CSA Tabela 18: Reprodutibilidade dos Resultados para os Complexos do Fe e Ti com o CSA Tabela 19: Teste de Interferentes para os Complexos do Fe e Ti com o CSA **Tabela 20: Resultados Obtidos com Amostras Sintéticas** Tabela 21: Estudo para a Escolha da Linha de Emissão para Ferro e Titânio Tabela 22: Comparação de Métodos Para a Análise de Fe em Cimento

Tabela 23: Comparação de Métodos Para a Análise de Ti em Cimento

#### LISTA DE FIGURAS

- Figura 1- Fórmula Estrutural do Tiron
- Figura 2- Fórmula Estrutural do CSA
- Figura 3- Espectro do Tiron
- Figura 4- Espectro dos Complexos do Fe e Ti com Tiron
- Figura 5- Estudo do Comportamento dos Complexos com a Variação do pH
- Figura 6: Efeito da Quantidade de Tiron sobre os Complexos com o Fe e Ti
- Figura 7- Curva analíticas Média para o Complexo Fe-Tiron em 565nm
- Figura 8- Curva analíticas Média para o Complexo Ti-Tiron em 376nm
- Figura 9- Espectro do CSA
- Figura 10- Espectro dos Complexos do Fe e Ti com o CSA
- Figura 11- Teste do pH para o Fe com o CSA
- Figura 12- Teste do pH para o Ti com o CSA
- Figura 13: Efeito da Quantidade de CSA sobre os Complexos com o Fe e Ti
- Figura 14- Curva Analítica para o Fe com CSA
- Figura 15: Curva Analítica para o Ti com CSA
- Figura 16: Influência do cálcio, silício e alumínio sobre a linha de emissão do ferro
- Figura 17: Influência do cálcio, ferro e silício sobre a linha de emissão do titânio
- Figura 18: Influência do magnésio e alumínio sobre a linha de emissão do titânio
- Figura 19: Curva de Analítica Média para o Fe no AAS
- Figura 20: Curva de Analítica Média para o Ti no AAS

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CSA - ácido 5-cloro-salicílico

Tiron – ácido 1,2-dihidroxibenzeno-3,5-disulfônico; ácido pirocatecol-3,5 disulfônico

AAS – Espectrometria de Absorção Atômica com Chama

ICP-AES – Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado

CDTA- ácido trans-1,2-diaminociclohexano-N,N,N,N- tetra-acético (IV)

EDTA – ácido etileno-diamino tetra-acético

HEDTA – ácido hidroxietil-etileno-diamino tri-acético

Brij-35 - éter laurílico de polioxietileno, detergente

CTAB – brometo de cetiltrimetilamônio

#### RESUMO

No presente trabalho foram estudadas metodologias analíticas para a determinação de ferro e titânio em cimento Portland. As amostras de cimento foram dissolvidas com HCl e HF a quente, sendo então comparadas através de quatro métodos analíticos: espectrofotometria de absorção molecular utilizando os reagentes ácido 1,2-hidroxibenzeno-3,5-dissulfônico (Tiron) e o ácido 5-cloro-salicílico (CSA), espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado e espectrofotometria de absorção atômica com chama.

Na determinação espectrofotométrica dois reagentes cromogênicos foram estudados (Tiron e CSA) e condições como pH, ordem de adição, presença de interferentes, quantidade de reagente e tampão, faixa linear, estabilidade foram reavaliadas.

O CSA e seus complexos são pouco solúveis em meio aquoso, entretanto a adição do Brij-35 em uma concentração final de 1% permite a solubilização do sist7ema evitando o uso de solvente orgânico.

Nas técnicas de ICP-AES e AAS foram avaliadas as melhores linhas, presença de interferência, sensibilidade e faixa de trabalho.

Os resultados obtidos foram comparados e avaliou-se a concordância entre os métodos para a determinação dos metais de interesse. As metodologias apresentaram ausência de interferência e boa sensibilidade.

#### **ABSTRACT:**

In the present work analytical methodologies were studied for the determination of iron and titanium in Portland cement. The cement samples were dissolved with hot HCl and HF, being compared then through four analytic methods: molecular absorption spectrophotometry using the reagents 1,2-hidroxibenzene-3,5-dissulfonic acid (Tiron) and the 5-chloro-salicilic acid (CSA), inductively coupled plasm atomic emission spectrometry and flame atomic absorption spectrophotometry.

In the spectrophotometric determination two reagents proposed cromogenics (Tiron and CSA) were studied and conditions as pH, addition order, interferentes presence, amount of reagent and lid, lineal strip, stability was appraised.

CSA and its complexes are not very soluble in a medium aqueous, however the addition of the Brij-35 in a final concentration of 1% allows the solubilization of the system avoiding the use of organic solvent.

In the techniques of ICP-AES and AAS the best lines, interference presence, sensibility and work's strip were studied.

The obtained results were compared and the agreement was evaluated among the methods for the determination of the metals of interest. The methodologies proposals presented interference absence and good sensibility.

## 1.0- INTRODUÇÃO

#### **1.1-CIMENTO**

Para avaliarmos a importância do cimento na sociedade moderna basta tentar imaginar como seria nossa civilização sem túneis, pontes, viadutos, represas, etc. A resistência, versatilidade e durabilidade desta classe de material justificam a sua aplicabilidade, movimentando bilhões de dólares anualmente em todo o mundo. Com o objetivo de controlar sua qualidade e evitar a poluição do ambiente com metais tóxicos, que podem estar presentes em sua composição [1], o cimento está entre as matrizes que devem ser analisadas rotineiramente.

Materiais com propriedades cimentíferas já eram empregados desde a Antiguidade. Certas civilizações conheciam a possibilidade de formação de produtos que endureciam com a adição de água após a calcinação de algumas rochas. Os egípcios usaram um tipo de cimento na construção das pirâmides. Os gregos e romanos usavam tufo vulcânico misturado à cal na forma de um cimento. Deve ser ressaltado que algumas destas construções podem ser ainda visitadas. Entretanto este produto só passou a ser utilizado em larga escala quando investigações físicoquímicas e o desenvolvimento de processos de produção estabeleceram as bases para uma operação eficiente nas fábricas modernas, que operam em condições controladas, para uma grande diversidade de matérias-primas disponíveis para a fabricação. Com o aperfeiçoamento dos métodos de produção de cimento, o custo de fabricação foi reduzido, passando a ser largamente utilizado pela sociedade [2,3].

Em 1824, Joseph Aspdin patenteou, na Inglaterra, um cimento artificial produzido pela calcinação de calcário argiloso. Este cimento foi chamado de Portland, pois o concreto obtido era semelhante a uma pedra de construção proveniente da Ilha de Portland. Na fabricação do cimento, materiais crus, tais como

pedra calcárea, xisto, argila e cinzas, são misturados em proporções controladas formando uma mistura fina e homogênea chamada "rawmeal" (RM). O "rawmeal" é queimado a altas temperaturas originando o clínquer. Este, por sua vez, é misturado com gesso, levando a formação do cimento. O clínquer resultante da queima de uma mistura de argila e de calcário, ou de materiais semelhantes, é denominado de Portland, para se distinguir do cimento natural, da Pozolana e de outros cimentos [4]. Os principais compostos que constituem o clínquer são mostrados na Tabela 1.

Fórmula	Nome	Símbolo
2CaO.SiO <sub>2</sub>	Silicato dicálcico	C <sub>2</sub> S
3CaO.SiO <sub>2</sub>	Silicato tricálcico	C <sub>3</sub> S
3CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminato tricálcico	C <sub>3</sub> A
4CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminato tetracálcico	C <sub>4</sub> AF
MgO	Óxido de magnésio livre	MgO

 Tabela 1: Constituintes do clínquer [4]

Devido a variedade na composição, os cimentos podem ser classificados da seguinte forma:

1. Cimento Portland - definido como "o produto que se obtém pela pulverização do clínquer constituído essencialmente por silicatos de cálcio hidráulicos, a que não se fizeram adições subsequentes à calcinação, exceto a de água e/ou a de sulfato de cálcio bruto, além de outros materiais, que podem ser intercominuídos com o clínquer, em teor que não exceda a 1,0%, à vontade do fabricante....", segundo ASTM Specifications C 150-60 e C 175-61.

Tipo I. Cimentos Portland comuns - são usados principalmente nas construções de concreto. São encontrados diversos tipos deste cimento, dentre os quais destacamse: cimento de poço de petróleo; cimento branco, que contém menos óxido férrico; cimento de pega rápida; e outros para usos especiais. Tipo II. Cimentos Portland com baixo calor de endurecimento e resistência ao sulfato - são aplicados em construções de concreto, expostas a uma ação moderada de sulfatos ou nos casos em que é necessário baixo calor de hidratação.

Tipo III. Cimentos de alta resistência inicial - nestes as matérias-primas possuem uma proporção entre cal e sílica mais alta que nos cimentos do Tipo 1, sendo que estes são moídos a grão mais fino que nos cimentos deste mesmo tipo. Existe uma proporção maior de silicato tricálcico que no cimento comum. As características físicas e químicas deste material proporcionam rápido endurecimento e evolução de calor. As estradas construídas com este tipo de cimento serão mais resistentes que as construídas com os cimentos comuns.

Tipo IV. Cimentos Portland de baixo calor de hidratação – apresentam percentagem menor tanto de  $C_3S$  como de  $C_3A$  que a encontrada nos cimentos comuns, o que proporciona uma diminuição no desprendimento de calor. Para esta classe, a redução no teor de  $C_3A$  é compensada com o aumento de aluminoferrito tetracálcico.

Tipo V. Cimentos Portland resistentes a sulfatos - estes cimentos têm menos  $C_3A$  que os cimentos comuns. Por isso o teor em  $C_4AF$  é mais elevado.

2. Cimento Pozolana (cimento romano) - estes eram obtidos pela moagem de 2 a 4 partes de pozolana com 1 parte de cal hidratada. As pozolanas naturais são tufos vulcânicos, que se tornam cimentíferos apenas quando misturadas com cal.

3. Cimento com alta alumina - essencialmente um cimento de aluminato de cálcio. Este é sintetizado pela fusão de uma mistura de bauxita e calcário. Usualmente é composto de óxido de ferro, sílica, magnésia e outras impurezas.

Os cimentos de argamassa são misturas finamente moídas de cimento Portland, calcário e agentes aeradores. Alguns (também baseados no cimento Portland) contêm terra de diatomáceas, cal extinta e pequenas quantidades de estearato de cálcio, de petróleo ou de argilas coloidais.

O processo de preparo do cimento é dependente do controle das proporções e da granulometria das matérias-primas envolvidas, para que um contato íntimo entre elas permita que as conversões químicas desejadas, ocorram na temperatura de calcinação no forno. Óxidos de metais alcalinos, como  $K_2O$  e  $Na_2O$ , que estão presentes em pequenas quantidades, formam compostos com o CaO,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  e  $SO_3$ , entretanto não causam alterações nas propriedades do cimento.

No processo de fabricação do cimento ocorrem diversas reações que serão responsáveis por suas características finais. Estas transformações originam diversos compostos (Tabela 1) que são responsáveis pelas propriedades mecânicas do cimento (Tabela 2).

Compostos	Função
C <sub>3</sub> A	Provoca a pega, mas precisa ser retardado (pelo gesso)
C <sub>3</sub> S	Responsável pela resistência inicial (em 7 a 8 dias)
$C_2S e C_3S$	Responsáveis pela resistência final (em 1 ano)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Mg e álcalis	Diminuem a temperatura de formação do clínquer

Tabela 2: Função dos componentes[4]

As funções diferenciadas de cada componente do cimento Portland induzem a necessidade de métodos de análise química deste material, uma vez que suas características irão depender da sua composição. A composição química média do cimento Portland comum pode ser vista na Tabela 3. As espécies que requerem análise rotineira são Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SO<sub>3</sub>, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O e ocasionalmente Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Estas determinações são normalmente realizadas para as matérias-primas, "rawmeal" e o cimento final. As determinações destes componentes são normalmente realizadas por fluorescência de raio-X (XRF) ou por espectrofotometria de absorção atômica (AAS). Além destas técnicas, também podem ser utilizadas a espectrofotometria de absorção molecular, espectrometria de emissão

atômica com plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP-AES), além de métodos gravimétricos e volumétricos.

FAIXA
59,83 - 64,50
14,41 - 23,22
3,02 - 6,29
1,61 - 4,20
1,72 - 7,07
1,04 - 3,95
0,17 - 0,59
0,18 - 0,32
0,07 - 0,64
0,04 - 0,32
0,04 - 0,28
0,01 - 0,03
0,01 - 0,08
0,12

Tabela 3: Composição Química Certificada (%) dos Cimentos [35]

## **1.2- FERRO E TITÂNIO NO CIMENTO**

O monitoramento dos níveis de concentração de ferro e titânio no cimento é de fundamental importância. O titânio e outros componentes não voláteis do cimento atuam decisivamente no processo de cozimento. Em altas concentrações, o titânio diminui a quantidade de  $C_3S$  e aumenta a de  $C_2S$ , promovendo, ainda, variações em outras fases. Estas modificações diminuem a viscosidade e a tensão superficial da fusão, diminui o tamanho dos grãos, o rendimento e a resistência do cimento [5].

O ferro é um componente fundamental na formação do composto C<sub>4</sub>AF, cuja presença afetará a resistência do cimento. O teor de  $Fe_2O_3$  também será responsável pela diminuição da temperatura de formação do clínquer.

## 1.3- MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE Fe E TI EM CIMENTO

De maneira geral, a seleção da técnica para determinação de ferro e titânio, como de qualquer outro elemento, em diferentes tipos de amostra dependerá da matriz submetida à análise, da quantidade destes analitos, da presença de interferentes, o nível de precisão e exatidão requeridos, do número de amostras e de elementos a serem analisados por amostra, além da disponibilidade de equipamento para aplicação de uma determinada técnica. Entre as diversas técnicas que podem ser empregadas para estas determinações podem ser destacadas a espectrofotometria de absorção atômica com atomização por chama (FAAS) ou eletrotérmica (ETAAS), espectrometria de fluorescência atômica (AFS) [6], ativação neutrônica (NAA), fluorescência de raio-X com energia dispersiva (XRF) ou reflexão total (TXRF), espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP-AES), espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), espectrofotometria de absorção molecular, entre outras.

#### 1.3.1- Espectrofotometria de Absorção Molecular

A literatura cita uma grande quantidade de métodos para a determinação espectrofotométrica de ferro e titânio em diferentes matrizes [7-12]. Alguns destes possuem baixa sensibilidade, estabilidade e grande número de interferentes [13] inviabilizando a sua aplicação à determinadas amostras. Alguns métodos encontrados para a análise de Fe e Ti em amostras de cimento empregando espectrofotometria de absorção molecular serão discutidos a seguir.

Ferreira et al [14] propuseram um método para a determinação simultânea de ferro e titânio com 2-(2-tiazolilazo)-p-cresol (TAC). O método foi aplicado a diversas amostras certificadas e de referência, dentre estas cimento Portland. O complexo com o Ti apresenta boa sensibilidade e estabilidade. A determinação de Ti e Fe foi possível através da medida das absorvâncias em 740 e 580 nm sendo que o cálculo foi baseado na propriedade aditiva das absorvâncias.

Nestoridis [15] propôs um método para análise de Fe e Ti, sendo que o ferro foi determinado com o reagente 1,10-fenantrolina e o titânio como o complexo titânio-sulfosalicilato. A interferência do ferro na determinação do titânio foi eliminada com a adição de ácido tioglicólico.

González et al [16] propuseram um método para a determinação de Fe<sup>+3</sup> baseado na formação de um complexo colorido com o ácido 2-indolehidroxâmico (2-IHA), que pode ser extraído em uma solução de cloreto tri-octilmetilamônio em tolueno. A lei de Beer é obedecida na faixa de  $0,06 - 1,25 \ \mu g/g$  de ferro na fase aquosa. A absortividade molar a 455 nm foi 6,5 x  $10^3 \ 1 \ mol^{-1} \ cm^{-1}$ . Para a dissolução de  $0,25 \ g$  do cimento adicionou-se  $0,5 \ g$  de cloreto de amônio, 5 mL de HCl e aquecimento por 30 - 40 min. O material resultante foi dissolvido e o filtrado lavado com água quente.

Kavlentis [17] propôs o reagente ácido citrazínico para a determinação de Fe (III) em amostras de cimento. O complexo formado, com coloração violeta na faixa de pH entre 3 - 7, é estável durante pelo menos 1 h e apresenta absortividade molar de  $3,2 \times 10^3 1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a 400 nm.

El-Sayed [18] descreve o uso da primeira e segunda derivada para a determinação espectrofotométrica simultânea de ferro e alumínio em vidros, rochas, liga de magnesita e cimento Portland. O Fe e o Al formam complexos coloridos com o hematoxilina na presença de brometo de cetiltrimetilamônio como um surfactante, sendo utilizado o método "zero-crossing" para a medida da primeira e segunda derivada. Os limites de detecção para o ferro são 0,09 e 0,1  $\mu$ g/mL na primeira e segunda derivativa, respectivamente. A amostra de cimento foi dissolvida com a adição de HCl, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> e HF em um cadinho de platina.

Zaki et al [19] determinaram ferro em cimento Portland e outras matrizes utilizando morin e Triton X-100. O cimento Portland foi dissolvido em água régia e o resíduo com HCl. O  $\varepsilon$  encontrado a 418 nm foi 6,15 x 10<sup>4</sup> l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>, sendo o pH mantido em 3,2. As medidas foram realizadas após 30 min e a lei de Beer é obedecida em concentrações superiores a 1 µg/mL de Fe.

Torres et al [20] determinaram Fe (II) empregando como reagente a di-(2piridil) cetona 2-furoilhidrazona. A reação ocorre em meio alcalino, formando um complexo verde com máximo de absorção a 620 nm ( $\epsilon = 8,4 \times 10^3 1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). A lei de Beer é obedecida na faixa de 1 a 6 mg/mL de ferro e o pH é ajustado a 8,2 a 10 com tampão amoniacal.

Garcia et al [21] propuseram o ciclohexano-1,2-dionebisbenzoilhidrazona como reagente para a determinação de Ti em 60% de etanol na faixa de pH 1,75 a 3,0 Nestas condições é formado um complexo laranja com absorção máxima em 477 nm ( $\varepsilon = 1,5x \ 10^4 \ 1 \ mol^{-1} \ cm^{-1}$ ). A faixa linear é de 0,25 a 8,25 µg/mL de Ti. O método foi aplicado a amostras de cimento, anfibólitos, granito e bauxita. A amostra de cimento foi dissolvida com HCl.

Kavlentis [22] estudou a síntese e a aplicação analítica do complexo colorido quaternário formado entre Fe (II), hidroxilamina, hidrazina e cianeto em amostras de cimento. A medida da absorvância do complexo violeta-vermelho é feita em 530 nm ( $\varepsilon = 3.8 \times 10^3 1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) e pH 9,0. A lei de Beer é obedecida de 0,4 a 12 µg/mL de Fe (II) e o coeficiente de variação menor que 2,9%.

Han [23] utilizou tiocianato-1,10-fenantrolina na presença de polisorbato 80 na determinação de ferro em calcáreo, argila, gesso e cimento. As amostras foram fundidas com hidróxido de sódio a 400 °C por 15 min. e a 700 °C por 30 min e neutralizadas com HNO<sub>3</sub>. A absorvância foi medida a 520 nm ( $\epsilon = 1,9x \ 10^4 \ 1 \ mol^{-1} \ cm^{-1}$ ), a lei de Beer é obedecida para  $\leq 0,8 \ \mu g/mL$  de Fe. O complexo é estável por pelo menos 1,5 h e o método apresentou coeficiente de variação de 0,85%.

Jiang e Yun [24] aplicaram o ferroceno e seus derivados para a determinação de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Em uma solução 30% de acetona contendo HCl (1M), o ferroceno reage com o Fe(III) formando o cátion ferricênio, sendo que este quando dissolvido com água origina uma solução azul que exibe fluorescência a 630 nm. A lei de Beer é obedecida de 4 a 50  $\mu$ g/mL de Fe (III).

Kaza e Muralikrishna [25] dosaram ferro em amostras de cimento Portland e pedra calcárea utilizando o ácido violúrico como reagente. O complexo azul é formado na faixa de pH 4 a 5, a absorvância foi medida em 605 nm e faixa linear obtida foi de 20 a 100 mg/mL.

Salinas e colaboradores propuseram uma série de métodos para determinação de Fe (III) em cimento Portland [26-30]. Algumas características podem ser vistas na Tabela 4.

Tabela 4: Métodos espectrofotométricos propostos por Salinas e colaboradorespara a determinação de Fe (III)

Reagente	faixa de	$\lambda_{max}$	pН	3	Condições	Ref.
	aplicação	(nm)		(l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )		
	(µg/mL)					
[2-(2-piridilmetilenoamônio)	75 a 225	475	4	$2,7x \ 10^4$	Extração	[26]
benzohidroxâmico					com CHCl <sub>3</sub> .	
ácido 2-benzilidenimino-	2 a 9	475	3,5	-	-	[27]
benzohidroxâmico						
amidinohidrazona	12 a 150	430 e	9,0	-	Extração	[28]
salicilaldeido		530			com MIBK	
ácido 5,5'-ditiodi(salicilo-	1,4 a 11,0	475	1	$4,68 \times 10^3$	-	[29]
hidroxâmico)						
2-hidroxi-1-naftaldeido	1 a 15,5	575	5,5	-	-	[30]
guanilhidrazona						
[amidinohidrazona]						
2-hidroxi-1-naftaldeido	6,25 a 150	575	5,5	-	Extração	[30]
guanilhidrazona					com álcool	
[amidinohidrazona]					isoamílico	

## 1.3.2- Espectrometria de Emisssão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado

A determinação com ICP-AES apresenta uma série de vantagens, tais como: alta sensibilidade, velocidade, fácil correção dos efeitos de matriz e interferências espectrais, uma larga faixa linear, maior sensibilidade para elementos refratários, excelente reprodutibilidade e grande versatilidade [31-34]. Podemos destacar alguns trabalhos que utilizaram esta técnica para a determinação de ferro e titânio em cimento.

Fariñas e Ortega [35] desenvolveram um estudo para a determinação de 13 elementos em cimento Portland dentre estes Fe e Ti. As amostras foram solubilizadas com LiBO<sub>2</sub> em um cadinho de grafite com subsequente dissolução em HCl 5% v/v. A exatidão do método proposto foi testada analisando várias amostras de cimento Portland NIST-SRM.

Sánchez e outros [36] estudaram a influência das condições de operação (altura de observação da chama, potência aplicada do plasma e pressão do gás nebulizador) e do desempenho analítico característico de um ICP-AES para a determinação de Si, Al, Fe, Ti, Ca, Mg, Na e K em componentes do cimento. O material não clinquerisado foi dissolvido através de fusão com Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os resultados mostraram que a técnica é bastante sensível para os elementos estudados e nenhuma interferência inter-elementar séria foi observada após um estudo detalhado.

Ebert [37] determinou 15 elementos dentre os quais Fe, Ti e Al usando um ICP-AES com correção simultânea de "background". A amostra foi preparada misturando 0,2 g do cimento Portland e 1,2 g de metaborato de lítio num cadinho de grafite e aquecida numa mufla a 950° C durante 10 a 15 min. Dissolveu-se o material fundido com HCl e adicionou-se 5 mL de HF. Para correção de interferências físicas foi feita padronização interna.

Frias et al [38] determinaram Fe, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni e Cu em cimento branco. As melhores linhas obtidas para a determinação de ferro e titânio foram 238,20 e 308,80 nm, respectivamente. O cimento foi decomposto com HCl (10%) e aquecido por 15 minutos.

Casetta e Giaretta [31] determinaram oito metais (Si, Ti, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K) usando AAS e ICP-AES. Foram usadas oito amostras diferentes não certificadas, duas certificadas (BCS 375 Feldspato Sódico e cimento Portland NIST 639) e três amostras de rocha internacional CRPG. A abertura da amostra foi feita pesando 0,1 g da amostra em uma bomba de Teflon e adicionando 5 mL de água, 1,5 mL de HF 40%, 3 mL de água régia e aquecer a 160 °C por 45 min. Após resfriamento foram adicionados 13 mL de uma solução saturada de ácido bórico e o sistema aquecido durante 45 min. Quanto a exatidão, os resultados obtidos pelas duas técnicas foram equivalentes.

### 1.3.3- Espectrofotometria de Absorção Atômica com Chama

A espectrofotometria de absorção atômica com chama apresenta boa precisão e exatidão. Muitos trabalhos são citados na literatura utilizando AAS para a determinação de Fe e Ti em diferentes matrizes [39-41], sendo que dentre estas podemos destacar algumas aplicadas a cimento Portland:

Delgado e Manning, [42] descreveram um metodologia para a determinação de Si, Al, Ti, Mg, Fe, Mn, Na, K, Li e Sr em cimento empregando espectrofotometria de absorção atômica com chama. A preparação da amostra consistem de uma digestão com HCl, seguida por filtração, fusão do resíduo com carbonato de sódio e dissolução com água do material fundido. Cimentos padrão NIST (National Institute for Standartization Technology) foram analisados para estabelecer a exatidão e a precisão do método. A amostra é dissolvida em duas etapas, uma com adição de HCl e outra com fusão usando carbonato de sódio (cerca de 15% do Ti não é dissolvido apenas com o ataque ácido).

Omang et al [43] propuseram um método para a determinação de oito elementos entre eles Fe e Ti. As amostras foram fundidas utilizando uma mistura com quantidades iguais de carbonato de lítio e ácido bórico e dissolvida em ácido clorídrico. As interferências encontradas foram eliminadas com a adição de lantânio a amostras e padrões, exceto a dependência do ácido. O método foi aplicado a amostras de cimento, feldspato, bauxita, argila e pedra calcárea.

Law et al [44] propuseram um novo agente fundente para a determinação de Si, Al, Fe, Ti, Na e K. Foi usada 0,8 g do agente fundente, consistindo de proporções iguais de ácido oxálico, carbonato de lítio e tetraborato de lítio e fundiu-se com 0,2 g da amostra por 10 minutos a 925 °C.

Choi e colaboradores [45] propuseram um método para a determinação de  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  e CaO em cimento e "rawmeal", sendo que a amostra foi fundida com uma mistura de carbonato de sódio e tetraborato de lítio (3:1) a 925° C e 10 min. A massa fundida foi dissolvida com HCl. A exatidão e a precisão foram comparadas com a espectrometria de fluorescência de Raio-X.

Bautista et al [46] propuseram um método para a determinação Fe e outros metais em cimento através do preparo de uma suspensão que foi submetida a ação do ultrasom. O cimento foi misturado com 50 mL de uma solução contendo 30% de glicerol / 2% de HNO<sub>3</sub> / 2% de HF. Em outro trabalho Salvador e colaboradores [89] determinaram Fe e Mn em cimento com uma mistura de HCl / HNO<sub>3</sub>. A suspensão resultante foi digerida por 10 min a 50 °C, sendo obtida uma faixa analítica para o ferro de 1 - 125  $\mu$ g/mL, no comprimento de onda 248,7 nm. Nos dois artigos as amostras foram analisadas por espectrometria de absorção atômica com sistema de injeção em fluxo.

Sun et al [47] determinaram titânio utilizando uma coluna contendo resina de troca iônica fracamente alcalina. A eluição do Ti foi feita com HCl (5 M) sendo que a faixa linear foi de 0,02 a 0,18  $\mu$ g/mL de TiO<sub>2</sub> com coeficiente de variação de 2,8%.

Voinovitch e Druon [48] determinaram SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, K<sub>2</sub>O e Na<sub>2</sub>O em rocha, cimento e concreto. As amostras foram fundidas com LiBO<sub>2</sub> – Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> a 1100 °C e dissolvidas com HNO<sub>3</sub> (3%).

Salinas et al [49] também determinaram ferro empregando AAS, sendo que este foi tratado com tampão cloro-acetato 2,5 M (pH 3,04) e diluído com água. A mistura foi agitada com ácido 2-pirilideniminobenzohidoxâmico em isobutil metil cetona. A absorvância da fase orgânica foi medida em 248,3 nm. O sistema foi linear na faixa de 75 a 175 ng/mL e o limite de detecção foi 10 ng/mL.

#### 1.3.4- Outras Técnicas

Com a grande diversidade de métodos disponíveis outras técnicas podem ser utilizadas para a determinação de ferro e titânio em cimento [50-52]. Dentre estas podemos citar:

A espectrometria de fluorescência de Raios-X tem sido aplicada com frequência na determinação de rochas, minerais e outros materiais geológicos devido a rapidez, sensibilidade, precisão e exatidão dos resultados quando comparados com outros métodos analíticos clássicos e outros instrumentais. O tratamento da amostra pode ser um processo de fusão e/ou prensagem direta. Em ambos os processos a amostra em pó é prensada à 30 ton/cm<sup>2</sup> e na pastilha formada analisados os elementos.

Andersson e Olin [53] utilizaram espectrometria de fluorescência de Raio-X para determinar Fe em cimento e os resultados foram comparados com aqueles obtidos com ICP-AES. Reig et al [54] também empregaram fluorescência de raio-X em cimento Portland para a determinação de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O e SO<sub>3</sub>.

El-Maali et al [55] empregaram voltametria de redissolução anôdica para a determinação de Fe (III) em cimento Portland. O complexo do ferro com acetato é adsorvido sobre um eletrodo gotejante de mercúrio e então a redução da corrente do quelato acumulado é medida. Não foi observada interferência e o tempo de préconcentração foi rápido (60-120 s).

Locatteli et al [56] reportaram a determinação voltamétrica com corrente alternada de titânio e ferro simultaneamente na presença de grande quantidade de ferro. O método foi aplicado a análise de cimento Portland e outros materiais de referência padrão. Em outro artigo Locatelli [57] determinou voltametricamente em níveis traço Mn, Fe e Cr em amostras reais, dentre as quais cimento Portland. Nos dois trabalhos o cimento foi dissolvido em uma cadinho de platina com HCl e HF, sendo que os sais solúveis foram dissolvidos em solução tampão cloreto de amônioamônia (pH 9,6).

Hernandez et al [58] determinaram simultâneamente ferro e titânio em cimento Portland utilizando polarografia. Foi adicionado ácido propilenodiaminotetra-acético na amostra, então realizou-se uma análise polarográfica com pulso diferencial dos complexos formados em pH 4,5. Os complexos 1:1 do Fe (III) e do Ti (IV) apresentam picos de redução em -0,09 V e -0,32 V, respectivamente. O limite de detecção foi 0,5 µM para Fe e 0,33 µM para Ti, para ambos os elementos a faixa linear 4,0 - 0,6 µM. O cimento foi dissolvido com HF e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Em outro artigo [59] o mesmo autor determinou polarograficamente ferro através do complexo Fe (III)pirrolidina de amônio-1-carboditioato. O complexo é eletroatrativo na faixa de pH 1 a 12. O cimento foi dissolvido com NH<sub>4</sub>Cl, HNO<sub>3</sub> e gotas de HClO<sub>4</sub>. Em pH 4,0 o limite de detecção e determinação são 140 e 21 µg/mL de Fe, respectivamente.

Zhang et al [60] determinaram titânio em cimento utilizando oscilopolarografia e benzoilfenilhidroxilamina. O cimento foi fundido em um cadinho de porcelana com  $K_2S_2O_7$  durante 50 minutos. Obteve-se o limite de detecção (pH 4,5) de 0,1 ng/mL.

#### **1.4- TIRON**

O Tiron (ácido 1,2-dihidroxibenzeno-3,5-dissulfônico) é empregado há muitos anos como reagente espectrofotométrico para a determinação simultânea de Fe e Ti. É sintetizado pela sulfonação do pirocatecol com ácido clorosulfônico, seguido por hidrólise. A adição de dois grupamentos SO<sub>3</sub>Na<sup>-</sup> na sua estrutura resulta numa maior solubilidade do reagente em água. Dependendo das características do metal o Tiron pode formar complexos com estequiometria de ML a ML<sub>3</sub>. É um reagente que encontra grande potencial de aplicação no campo da espectrofotometria molecular. Pode formar complexos com o Ti, apresentando estequiometria TiR<sub>6</sub> [61]. Determinações espectrofotométricas com o uso deste reagente são de alta sensibilidade.

O Tiron é um composto cristalino branco facilmente solúvel em água, ligeiramente solúvel em álcool e insolúvel em acetona e solventes orgânicos não polares. Soluções aquosas de Tiron são incolores e estáveis por mais de um ano, mas as soluções deste reagente em meio alcalino são facilmente oxidadas.

A pureza do reagente pode ser verificada pela medida da absortividade molar em solução aquosa ( $\epsilon = 6,99 \times 10^3 \text{ mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}.\text{L}$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 260 \text{ nm e pH } 10,8$ ) [79].

Sua forma estrutural pode ser vista na Figura 1:

$$\begin{array}{c} OH \\ OH \\ NaO_3S \\ SO_3Na \end{array} \\ \begin{array}{c} OH \\ C_6H_4O_8S_2Na_2 \cdot H_2O \\ MM \\ = 332.21 \end{array}$$

Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>L



As reações do Tiron com íons metálicos são essencialmente as mesmas que ocorrem com o pirocatecol, mas o Tiron forma quelatos mais estáveis. Através de extensas pesquisas observa-se que apenas um número limitado de elementos tais como Cu(II), Fe(III) (azul a vermelho), Os (vermelho-violeta), Ti (laranja) e terras raras (vermelho vinho) formam complexos coloridos solúveis em água. Este reagente vem sendo utilizado com sucesso na determinação de ferro, titânio, molibdênio, cério, urânio, cobalto e cobre [62,63]. Uma das desvantagens do Tiron como reagente é que a razão ligante-metal e o espectro de absorção do quelato dependem do pH, como está exemplificado abaixo.

[Fe(HL)] e	$[FeL]^- \leftarrow$	$\rightarrow [\text{FeL}_2]^{-5} \leftrightarrow$	$[FeL_3]^{-9}$
pH 1~3		pH 3~5	pH > 7
Azul-Verde		Violeta	Vermelho

O Tiron foi proposto pela primeira vez como reagente espectrofotométrico para a determinação de Fe e Ti em 1944 por Yoe e Jones [64].

Em 1947, Yoe e Armstrong [65] desenvolveram um método no qual o Tiron era tamponado em pH 4,7 para a determinação de titânio e ferro. A absorvância do ferro é medida em 560 nm, então se adiciona ditionito de sódio para reduzir o ferro e mede-se a absorvância do complexo com o titânio em 410 nm. Este  $\lambda$  foi escolhido devido o ditionito apresentar absorção no comprimento de onda máximo para o Ti (380 nm). A sensibilidade obtida para o Ti é de 10 µg/L. O método foi aplicado a amostras NIST.

Entre as desvantagens encontradas neste método podem ser destacadas:

Se o reagente for adicionado em uma solução com pH maior que 4 parte do Ti não complexa e provavelmente assume a forma de ácido metatitânico. Para evitar este problema o Tiron deve ser adicionado em soluções fortemente ácidas e o pH ajustado com a adição de amônia. Entretanto este procedimento pode levar a um aumento da temperatura e consequente decomposição do reagente.

O ditionito de sódio usado para reduzir o ferro ao estado ferroso e prevenir as interferências, resulta num precipitado coloidal com enxofre a pH 4,7 após cerca de vinte minutos. Agitação vigorosa deve ser evitada, pois o redutor reage com o oxigênio do ar e seu efeito é desfeito.

Alguns ions como o Al(III), Ca(II), Ce(III), Hg(II), Pb(II), Sn(IV),Th(IV),  $ZrO^{+2}$  e  $WO_4^{-2}$  consomem o reagente diminuindo a intensidade da cor do complexo com o Ti.

O Ti (IV) forma complexo colorido em soluções fracamente ácidas com ligantes alifáticos e aromáticos contendo oxigênio. Na literatura estão citados alguns reagentes para a determinação espectrofotométrica de titânio tais como: ácido salicílico, timol, pirocatecol, ácido gálico, ácido cromotrópico, peróxido de hidrogênio, 2,3 dihidroxi-naftaleno, ácido ascórbico, violeta catecol, diantipirilmetano, N-benzoil-N-fenilhidroxilamina, ácido 5-cloro salicilíco. Muitos destes compostos são instáveis em solução e o número de interferentes é relativamente grande. O método utilizando o peróxido de hidrogênio para a determinação de titânio possui baixa sensitividade.

Potter e Armstrong [66] determinaram, em 1948, pequenas quantidades de ferro e titânio em cátodo de níquel usando o Tiron. Foram seguidas as condições de determinação propostas anteriormente por Yoe e Armstrong [65]. As medidas para o titânio foram realizadas em 399 nm.

Corey e Jackson [67] propuseram a determinação de oito elementos, dentre estes Fe e Ti em silicatos. Ferro e titânio foram separados do cálcio e magnésio pelo método clássico de precipitação com amônia e do alumínio pelo tratamento com hidróxido de sódio concentrado. A absorção do complexo com o ferro foi medida em 565 nm e com o Ti em 400 nm.

Rigg e Wagenbauer [68] determinaram titânio em rochas silicato utilizando Tiron como reagente espectrofotométirco. O uso de ácido tioglicólico para prevenir possíveis interferências apresenta vantagens em relação ao uso de ditionito proposto por Yoe and Armstrong. O método é baseado na medida da absorvância do complexo amarelo do titânio em 380 nm em pH 3,8. Ao contrário do complexo do titânio com peróxido a absortividade não é fortemente influenciada pela temperatura e aumenta consideravelmente durante a primeira hora. Não foi observada nenhuma interferência das espécies presentes na matriz, sendo que a digestão ácida com ácido sulfúrico precipita alguns possíveis interferentes.

Sherwood e Chapman [69] desenvolveram métodos espectrofotométricos de análise para determinação de nove metais (V, Fe, Ni, Mn, Ti, Pb, Cu, Cr e Pt). O reagente empregado para a determinação do ferro foi a 4,7-difenil-1,10-fenantrolina e para a determinação de titânio usou-se Tiron. A metodologia foi aplicada a resíduos inorgânicos de óleos e a catalisadores do petróleo que perdem a atividade de craquemento e reforma catalítica com a contaminação por metais.

Abe et al [70] desenvolveram um método cinético para a determinação espectrofotométrica, simultânea, de Fe (II) e Fe (III) em águas de solo ricas em ferro. O método é baseado na oxidação do Fe (II) com o ar na presença de Tiron e íons acetato. O Fe (III) formado é subsequentemente complexado com o Tiron e a relação absorvância/tempo é avaliada. O método apresenta a vantagem de utilizar uma única amostra.

Na literatura são encontrados outros trabalhos que utilizam o Tiron como reagente espectrofotométrico para determinação de Fe e Ti em diversas matrizes [71-74].

## 1.5- ÁCIDO 5-CLORO SALICÍLICO

O reagente ácido 5-cloro salicílico (CSA) é sintetizado pela adição de um cloro na posição 5 do ácido salícilico, que aumenta sua reatividade e diminui sua solubilidade em água. O CSA reage com Fe(III) na faixa de pH 1,5 - 3,5 formando um complexo violeta com o máximo de absorção em 510 nm. Apresenta massa molecular de 172,6 e seu ponto de fusão é 174 °C. As constantes de dissociação e a fórmula estrutural do CSA (Figura 2) podem ser vistas abaixo.



Hassan Sedaira e outros [5] determinaram Fe e Ti simultaneamente em cimento usando ácido 5-cloro-salicílico usando espectrofotometria. O artigo propõe a reação de complexação do Ti(IV) com CSA 2,5% em etanol 40% v/v, sendo que a dissolução da amostra de cimento foi realizada com 1,0 g de amostra seca a  $110^{\circ}$  C e HCl. Os resultados obtidos são comparáveis com os obtidos com XRF. Os limites de detecção foram de 12 ng.mL<sup>-1</sup> Ti e de 36 ng.mL<sup>-1</sup> Fe com nível de confiança de 95%.

## 2.0- OBJETIVOS DO TRABALHO

Este trabalho visa a comparação de quatro metodologias analíticas para a determinação de ferro e titânio em cimento Portland, empregando espectrofotometria de absorção molecular utilizando os reagentes ácido 1,2-hidroxibenzeno-3,5-dissulfônico (Tiron) e o ácido 5-cloro-salicílico (CSA), espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado e espectrometria de absorção atômica com chama.

## **3.0- PARTE EXPERIMENTAL**

## 3.1—EQUIPAMENTOS E CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO

Dentre os equipamentos utilizados durante o trabalho experimental podemos destacar: Balança Sartorius BP 110 S; Balança Scaltec Sac 63; pH-metro Digimed DM 20 (com eletrodo de vidro combinado DME-MV1).

Para os estudos espectrofotométricos utilizou-se um Espectrofotômetro VARIAN modelo Cary 1E, sendo as condições operacionais mostradas na Tabela 5.

Tabela 5: Condições operacionais do Espectrofotômetro de Absorção Molecular

Parâmetro	Condição operacional
Velocidade de varredura	3000 nm/s
Largura da fenda	2 nm
Tamanho da cubeta	1 cm
Tipo de feixe	Duplo feixe

Para os estudos com ICP-AES foi empregado um Espectrômetro de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado, Fisons ARL 3410, com minitocha. As condições operacionais do equipamento são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6: Condições de operação do Espectrômetro de Emissão Atômica com Plasma de Argônio Induzido (ARL3410)

Parâmetro	Condição operacional
Potência Refletida	<10W
Vazão do gás de Arraste	0,8 L/min
Potência Incidente	650W
Vazão do Gás Refrigerante	7,4 L/min
Vazão do Gás Auxiliar	0,8 L/min
Vazão da Amostra	2,30 mL/min

Para a determinação com AAS foi empregado um Espectrômetro de Absorção Atômica Varian 220 e suas condições de operação podem ser vistas na Tabela 7.

Parâmetro	Condição operacional
Tipo de lâmpada	cátodo ôco
Corrente da lâmpada	5 mA
Combustível	Acetileno
Suporte / Comburente	Ar
Largura da fenda	0,1 nm
Estequiometria da chama	Oxidante

Tabela 7: Condições operacionais do Espectrofotômetro de Absorção Atômica

### **3.2- REAGENTES E SOLUÇÕES**

Todos os reagentes usados foram de grau analítico e as soluções preparadas com água deionizada. As soluções padrão de Fe e Ti com concentração de 1000µg/mL foram preparadas partir de ampolas da Titrisol (Merck). A partir destas foram preparadas outras soluções conforme a necessidade.

A solução tampão (pH 5,75) foi preparada a partir da mistura de 74 g de acetato de sódio anidro, adicionando a este 5,3 mL de ácido acético glacial e completando com água deionizada para balão de 1 litro. Foram preparados tampões acetato pH 3,6, 3,9, 4,2, 4,5, 4,8, 5,1, 5,4, 5,75, 6,0 e 6,2 variando o pH com solução de hidróxido de sódio ou HCl 4 M.

Para o preparo de 1 L de tampão acetato pH 4,75 foram usadas 41 g de acetato de sódio anidro e 29,4 mL de ácido acético glacial.

Uma solução tampão de acetato de sódio pH 3.9 foi preparada usando 82,03 g de acetato de sódio anidro, adicionando a este 180 mL de ácido acético glacial e levando a 1 litro com água deionizada.

A solução de Tiron (Aldrich) com concentração de 1% foi preparada a partir da dissolução de 1 g do reagente em 100 mL de água deionizada.

Foram preparadas soluções 1 % de ácido L-ascórbico, cloreto de hidrazônio e cloreto de hidroxilamônio para o teste do efeito dos redutores.

Preparou-se a solução de CSA (Merck) com concentração de 2,5 %, dissolvendo-se 2,5g de CSA em 40 mL de álcool etílico e adicionando 60 mL de Brij-35 10 % m/v.

Para os testes de interferentes foram preparadas soluções dos metais a partir de soluções estoque de 1000  $\mu$ g/mL. Os elementos estudados no teste foram Ca, Sr, Al, P, Na, Mn, Mg, K, S, Li, Zr e Si.

Foram preparadas soluções dos surfactantes tergitol, CTAB e Triton X-100 todos com concentração de 1 % e Brij-35 com concentração de 10% m/v.

## 3.3- DISSOLUÇÃO DA AMOSTRA

Na literatura são citados diversos procedimentos para a dissolução de amostras. Estes métodos de decomposição podem ser divididos em três:

 Decomposição por ácidos, sejam oxidantes (HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>) e não oxidantes (HCl, HF, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, HBr, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HClO<sub>4</sub> diluídos).

2) Decomposição por fluxos, seja por fusão com ácidos ou compostos alcalinos, ou pela sinterização.

3) Decomposição por outros meios tais como em bombas, em tubos selados etc.

O agente de decomposição não deve atacar seriamente o recipiente, desta maneira a probabilidade de ocorrer contaminação da amostra com material oriundo do recipiente usado é minimizada. Com este procedimento se diminui a possibilidade de introdução de espécies que poderão interferir na análise, levando a resultados maiores (entrada de material do recipiente na solução da amostra) ou menores (absorção de amostra pelas paredes do vaso) na concentração do analito [75,76].

Os diversos tipos de fusão e agentes fundentes (carbonato de sódio, tetraborato de lítio, metaborato de lítio e hidróxido de sódio), citados na literatura são muitos eficazes, mas são responsáveis pela introdução de grande quantidade de impurezas na solução que será analisada. O carbonato de sódio não é capaz de tornar toda a sílica solúvel. O tetraborato de lítio e metaborato de lítio são muito eficientes para amostras silicosas [45]. A solução resultante da fusão apresenta alto teor salino, sendo sua análise, empregando AAS ou ICP-AES dificultada por problemas relacionados ao entupimento do nebulizador, alterações no processo de nebulização e interferências espectroscópicas devido as altas concentrações de Na, Ca e Mg.

A decomposição de materiais inorgânicos utilizando ácidos é extremamente favorecida pela fácil eliminação do excesso do ácido por volatilização (nas etapas subsequentes da análise), tornando o seu uso frequente. Devido as baixas
temperaturas em que são empregados os ácidos, geralmente, não atacam fortemente o recipiente. Por este motivo escolheu-se o uso de ácidos para a dissolução do cimento.

Estudou-se a melhor metodologia analítica para a dissolução das amostras de cimento. Foram testados dois procedimentos analíticos: a) dissolução com HCl e b) dissolução usando a mistura HCl + HF.

a) dissolução com HCl. Foram pesadas massas de 1 g de cimento, as quais foram atacadas com o HCl e diluindo-se a solução final, após filtração, para balão de borosilicato de 200 mL.

b) dissolução usando a mistura HCl + HF. Foram usadas na abertura ~0,25 g de cimento. Em um béquer PTFE de 150 mL adicionou-se 25 mL de HCl conc.. Depois de seco adicionou-se 10 mL de HF e levou-se a secura. Foi então adicionado 5 mL de HNO<sub>3</sub> para a destruição de qualquer matéria orgânica presente. Adicionou-se ainda um total de 30 mL de HCl em duas porções de 15 mL, com o objetivo de liberar todo o HF adicionado. Colocou-se um pouco de H<sub>2</sub>O e HCl 5%, aqueceu-se e filtrou-se. O cimento foi transferido para balão de 100 mL e aferido com água deionizada. Os resultados encontrados para uma amostra de referência de cimento indicaram que a dissolução com mistura ácida HCl + HF foi mais eficiente (Tabela 8).

Sistema	Média % de	Valor estimado	Média % de	Valor estimado
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ICP	% de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> ICP	% de TiO <sub>2</sub>
Cimento HF	3,12 ± 0,02	3,33	0,22 ± 0,001	0,22
Cimento HCl	3,07 ± 0,01	3,33	0,19 ± 0,006	0,22

Tabela 8: Influência do HCl e do HF na Dissolução do Cimento ParaDeterminação de Fe e Ti

### 4- DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE FERRO E TITÂNIO COM TIRON

#### 4.1- Características do Complexo e do Reagente

Em tampão acetato pH 4,6 o Tiron tem o máximo de absorção em 218 nm e em pH 10,8 o  $\lambda_{MAX}$  é 260nm. Foi estabelecido o  $\lambda$  de 565 nm para a determinação de ferro, devido a ausência de absorvância do complexo do titânio com o reagente. Para o Ti foi escolhido o  $\lambda$  de 376 nm devido a menor interferência do Fe. Para a determinação das concentrações de Ti foi empregada a propriedade aditiva das absorvâncias, visto que o ferro apresenta absorvância em 376 nm. Segundo a literatura [77] em pH 4,7 o  $\lambda_{max}$  para o Fe é 560 nm ( $\epsilon = 3,9 \times 10^3 \text{ mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}.\text{L}$ ) e para o Ti 410 nm ( $\epsilon = 1,45 \times 10^4 \text{ mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}.\text{L}$ ). Os espectros obtidos são mostrados nas Figuras 3 e 4.



Figura 3: Espectro do Tiron, Condições: 10 mL do tampão acetato pH 4,8, 800 µg/mL de Tiron e água deionizada



Figura 4: Espectro dos Complexos do Fe e Ti com Tiron; Condições: 10 mL do tampão acetato pH 4,8, 800 µg/mL de Tiron, 2 µg/mL do metal e água deionizada

#### 4.2- Estabilidade

A estabilidade do reagente e dos seus complexos (Fe-Tiron e Ti-Tiron) foram estudadas e estes permaneceram estáveis durante 24 horas. Suas absorvâncias foram medidas nos  $\lambda_{máx}$  para constatar a estabilidade durante 2 horas (leitura constante) e depois de 24 horas. Os resultados são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9: Estabilidade dos complexos do Tiron com o Fe e Ti

Tempo em horas	Abs. do Fe em 565nm	Abs. do Ti em 376nm
0	0,515	0,622
2	0,518	0,625
24	0,517	0,597

Condições: 4 mL de tampão acetato pH 4,6, 800 µg/mL do Tiron, 2 µg/mL de Ti e 6 µg/mL de Fe

As reações entre o Fe e Ti com o Tiron mostraram-se rápidas após adição do reagente.

#### 4.3- Efeito do pH

O estudo do efeito do pH sobre os complexos Fe e Ti com o Tiron foi realizado com a finalidade de determinar qual a melhor faixa para a determinação simultânea das duas espécies. A faixa ideal de pH é de 4,4 a 5,0 para o Fe e de 3,6 a 5,1 para o Ti, conforme mostra a Figura 5. Para a determinação simultânea de ferro e titânio escolheu-se o pH 4,75. O tampão acetato foi ajustado em diversas faixas de pH para este estudo. Com o objetivo de evitar erros devido a variação de absorvância do reagente para cada pH estudado foi preparado o respectivo branco.



Figura 5: Estudo do Comportamento dos Complexos com a Variação do pH, Condições: 2  $\mu$ g/mL do metal, 5 mL do tampão acetato e 800  $\mu$ g/mL do Tiron

#### 4.4- Efeito da Ordem de Adição de Reagentes

A influência da ordem de adição sobre a formação dos complexos Ti-Tiron e Fe-Tiron foi estudada para garantir uma maior sensibilidade nos resultados. Os testes foram realizados em triplicata. A ordem de adição não afetou o complexo do Fe com o Tiron conforme mostra a Tabela 10. Entretanto, para o complexo do Ti-Tiron existe uma variação na absorvância devido a ordem de adição.

Tabela 10: Efeito da Ordem de Adição dos Reagentes Para os Complexos do Ti eFe com o Tiron

Sistema	Abs. Média no $\lambda_{Máx}$ para	Abs. Média no $\lambda_{Máx}$ para
	Fe	Ti
Metal + Tampão + Tiron	0,512 ± 0,002	0,330 ± 0,09
Tiron + Tampão + Metal	0,515 ± 0,001	0,415 ± 0,001
Tiron + Metal + Tampão	0,514 ± 0,002	0,531 ± 0,004

Condições: 5 mL do tampão acetato pH 4,6, 2  $\mu$ g/mL de Ti e 6  $\mu$ g/mL de Fe e 800  $\mu$ g/mL de Tiron,  $\lambda_{Max}$  para o Fe 565 nm e para o Ti 376 nm

O decréscimo do sinal de absorvância nos testes onde adicionou-se o tampão antes do reagente, deve ocorrer em virtude da formação do  $Ti(OH)_4$ , pois este é formado em meios fracamente ácidos. Desta maneira o tampão foi adicionado após o reagente e o metal. A ordem ideal de adição é Reagente + Ti + Tampão, pois apresenta maior sensibilidade para o Ti, sendo esta definida como padrão para todos os testes posteriores.

#### 4.5- Efeito da Quantidade de Tampão

O efeito da concentração do tampão acetato de sódio / ácido acético (pH 4,75) sobre os complexos do Tiron com o Fe e Ti foi estudado e os resultados demonstraram que a quantidade de acetato não afeta o sinal da absorvância, dentro das faixas, 0,06 - 0,4 mol/L para o Fe e 0,16 - 0,4 mol/L para o Ti. Verificou-se que os valores do pH nas soluções finais permaneceram constantes a partir de uma concentração final de acetato de 0,06 mol/L. Foi selecionado um tampão com concentração de 1 mol/L em acetato para ser usado no presente método do qual adicionava-se 5 mL (concentração final correspondente a 0,2 mol/L em acetato). Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 11.

Concentração de Acetato em	Abs. no $\lambda_{Máx}$ para o Fe	Abs. no $\lambda_{Máx}$ para o Ti
mol/L*		
0,06	0,497	0,291
0,10	0,506	0,444
0,16	0,506	0,503
0,20	0,505	0,507
0,24	0,500	0,536
0,30	0,494	0,502
0,40	0,487	0,494

Tabela 11: Efeito da Quantidade de Tampão Acetato sobre os Complexos do Fe e Ti com o Tiron

Condições: 6 µg/mL de Fe e 2 µg/mL de Ti, 800 µg/mL do Tiron, quantidades variadas do tampão acetato com pH 4,75. \*Concentração final

#### 4.6- Reprodutibilidade do Método

Foram preparadas 11 replicatas dos complexos formados entre o Tiron e o Fe e Ti, para testar a reprodutibilidade do método. A reprodutibilidade do equipamento foi também testada através de uma série de medidas da mesma replicata. A Tabela 12 mostra os resultados obtidos.

Tabela 12: Reprodutibilidade dos Complexos Fe-Tiron e Ti-Tiron

	Fe (µg/mL)	Ti (μg/mL)
Média	$1,97 \pm 0,02$	$2,07 \pm 0,04$
Mínimo	1,92	1,99
Máximo	2,01	2,11

Condições: 2 µg/mL do metal, 800 µg/mL de Tiron, 5 mL do tampão acetato pH 4,5

#### 4.7- Estudo de Interferentes

Na composição do cimento Portland comum estão presentes normalmente o Ca, Sr, Al, P, Na, Mn, Mg, K, Li, Zr, Si. Para avaliação da seletividade do Tiron visando a aplicação do reagente na determinação do ferro e titânio em cimento, foram preparadas soluções contendo esses dois metais juntamente com os possíveis interferentes. Simulou-se a proporção média das espécies encontrada na literatura para cimento Portland comum [35]. Fixou-se o limite de tolerância de erro em 5% do sinal de absorvância obtido para soluções contendo 2,0 µg mL<sup>-1</sup> de Fe e 0,5 µg mL<sup>-1</sup> de Ti. Conforme pode ser visto na Tabela 13, dentro das faixas estudadas não ocorreu interferência de nenhuma das espécies estudadas.

Metal Adicionado	Concentração (µg/mL)*	Abs. do Fe em	Abs. do Ti em
		565nm	376nm
Nenhum	0	$0,144 \pm 0,001$	0,648 ± 0,002
Са	36,0	$0,138 \pm 0,004$	$0,668 \pm 0,004$
Sr	0,2	$0,142 \pm 0,004$	0,651 ± 0,017
Al	2,00	$0,140 \pm 0,003$	0,656 ± 0,0001
Р	0,04	$0,143 \pm 0,003$	0,667 ± 0,005
Na	0,08	$0,144 \pm 0,0003$	$0,663 \pm 0,002$
Mn	3,00	$0,141 \pm 0,001$	$0,646 \pm 0,004$
Mg	0,40	$0,140 \pm 0,000$	0,638 ± 0,001
K	0,60	$0,144 \pm 0,0005$	$0,645 \pm 0,008$
Li	0,20	$0,142 \pm 0,0005$	$0,650 \pm 0,003$
Zr	1,20	$0,144 \pm 0,001$	$0,635 \pm 0,004$
Si	2,00	$0,143 \pm 0,0006$	$0,652 \pm 0,002$

Condições: 2 µg/mL de Fe ou Ti, interferente, 2000 µg/mL de Tiron, 5 mL de tampão acetato pH 4,5. \* Concentração final do metal adicionado para Fe, para Ti o valor foi dez vezes maior

#### 4.8- Efeito da Quantidade do Reagente

Foi realizado um estudo sobre a influência da quantidade de Tiron adicionada aos complexos Fe-Tiron e Ti-Tiron. Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 6.



Figura 6: Efeito da Quantidade de Tiron sobre os Complexos com o Fe e Ti. Condições: $10,74 \times 10^{-5}$  mol/L de ferro e 4,18 x  $10^{-5}$  mol/L de titânio, volumes variados de Tiron e 5 mL do tampão acetato pH 4,5

Verificou-se que a presença de Tiron em uma concentração final superior a 5,0 x  $10^{-4}$  mol/L não afeta no valor do sinal da absorvância para ambos os complexos.

#### 4.9- Características Analíticas do Método

As curvas analíticas foram obtidas utilizando o método dos mínimos quadrados e foram determinadas conforme o procedimento descrito abaixo.

Foram preparadas três curvas analíticas para Ti e para Fe com o Tiron onde se constatou que os complexos formados apresentam uma boa faixa linear, alta sensibilidade e reprodutibilidade (Figuras 7 e 8).



Figura 7: Curva Analítica Média para o Complexo Fe-Tiron em 565 nm. Condições: concentrações variadas de Fe, 5 mL de tampão acetato pH 4,5, 2000 µg/mL de Tiron



Figura 8: Curva Analítica Média para o Complexo Ti-Tiron em 376 nm. Condições: concentrações variadas de Ti, 5 mL de tampão acetato pH 4,5, 2000 µg/mL de Tiron

A lei de Beer é obedecida de 0,05 até 5,0  $\mu$ g/mL para o Fe e Ti, quando submetidos as seguintes condições: 2000  $\mu$ g/mL de Tiron e 10 mL do tampão acetato pH 4,75 (1mol/L).

#### 4.10- Procedimento Recomendado

Transferir para um balão volumétrico de 25 mL: alíquota da amostra contendo 5,0 a 125,0 µg/mL de Fe e de Ti, 5,0 mL de Tiron 1% e 10 mL de tampão acetato 1mol/L (pH 4,75). Completar o volume com água deionizada, agitar e medir a absorvância dos complexos em 565 e 376 nm, usando cubetas de 1 cm. Montar o sistema de equações com as absorvâncias obtidas e calcular as concentrações dos metais.

#### 4.11- Aplicação a Amostras Sintéticas:

A eficiência do método foi verificada através de misturas sintéticas que simulavam amostras de cimento contendo ferro, titânio e os metais presentes no cimento. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14: Resultados Obtidos com Amostras sintéticas

Mistura1	Valor	Valor obtido	Mistura3	Valor	Valor obtido
	esperado			esperado	
Fe	0,250	0,253 ± 0,006	Fe	2,00	$2,03 \pm 0,095$
Ti	0,250	$0,250 \pm 0,004$	Ti	0,200	$0,195 \pm 0,003$
Mistura2			Mistura4		
Fe	0,500	0,510 ± 0,001	Fe	0,250	$0,258 \pm 0,020$
Ti	0,250	$0.251 \pm 0,001$	Ti	0,500	$0,502 \pm 0,001$

## 5- DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE FERRO E TITÂNIO COM ÁCIDO 5-CLORO SALICÍLICO

#### 5.1- Características do Complexo e do Reagente

O reagente CSA forma complexos com o ferro e o titânio e estes podem ser determinados simultaneamente usando a espectrofotometria molecular [5]. Conforme pode ser visto nos espectros de absorção mostrados nas Figuras 9 e 10, o complexo do CSA com o Fe apresenta  $\lambda_{máx}$  em 500 nm e o complexo com o Ti em 360 nm. A concentração do titânio é calculada empregando a propriedade aditiva das absorvâncias, pois o ferro também apresenta absorção em 360 nm.



Figura 9: Espectro de absorção do reagente CSA. Condições: 120  $\mu$ g/mL de CSA, 10 mL do tampão acetato pH 4,75



Figura 10: Espectro de absorção dos complexos do Fe e Ti com o reagente CSA. Condições: 2  $\mu$ g/mL de Fe ou Ti, 3000  $\mu$ g/mL de CSA, 10 mL do tampão acetato pH 4,75. Foi feito um branco do reagente

#### 5.2- Efeito da quantidade de surfactantes

Foi realizado um teste qualitativo em tubos de ensaio com uma série de possíveis tensoativos a serem empregados na melhoria do sistema e solubilização do CSA em menor quantidade de álcool, visto que o preparo da solução de CSA proposta por Sedaira [5] é 100% alcoólica e sua concentração deve ser mantida em 40% na solução final para a determinação espectrofotométrica. Foram testados qualitativamente os seguintes tensoativos: Tween-80, CTAB, CPC, Metiltrioctil, MTOAC, TritonX-100, MPS, Brij-35, 10% m/v. Apenas o Brij-35 foi capaz de melhorar a solubilidade do reagente sendo portanto usado no preparo da solução do reagente.

Na Tabela 15 estão mostrados os resultados obtidos com o estudo da estabilidade dos complexos Fe-CSA e Ti-CSA. Podemos observar que as absorvâncias permaneram constantes durante 24 horas.

Estudou-se também a estabilidade do reagente cujo espectro permaneceu inalterado durante o período estudado.

Tabela 15: Estabilidade dos complexos do CSA com o Fe e Ti

Tempo em horas	Abs. do Fe em 500nm	Abs. do Ti em 360nm
0	0,105	0,732
2	0,112	0,726
24	0,100	0,713

Condições: 2 µg/mL de Fe ou Ti, 3000 µg/mL de CSA, 5 mL de tampão acetato pH 4,75

#### 5.4- Efeito do pH

Foi aplicado um procedimento análogo ao realizado com o Tiron. Foi observado que o tampão acetato pode ser usado em pH superior a 3,5, pois abaixo deste ponto ocorre turvação da solução contendo os metais. O pH que melhor atende aos dois complexos está em torno de 4,75 como está mostrado nas Figuras 11 e 12.



Figura 11: Teste do pH para o Fe com o CSA; Condições: 2 μg/mL de Ti, 3000 μg/mL de CSA, 5 mL de tampão acetato



Figura 12: Teste do pH para o Ti com o CSA, Condições: 2 μg/mL de Ti, 3000 μg/mL de CSA, 5 mL de tampão acetato

#### 5.5- Efeito da Ordem de Adição de Reagentes

O estudo da ordem de adição para a formação dos complexos Fe-CSA e Ti-CSA foi realizado em triplicata. Conforme mostra a Tabela 16 o complexo Fe-CSA não apresenta variações nos valores da absorvância, para diferentes ordens de adição.

Tabela 16: Efeito da Ordem de Adição dos Reagentes para os Complexos do Fe eTi com o CSA

Sistema	Abs. Média no $\lambda_{Máx}$	Desvio Padrão
Fe + Tampão + CSA	0,118	0,004
CSA + Tampão + Fe	0,123	0,010
CSA + Fe + Tampão	0,113	0,010
Ti + Tampão + CSA	0,754	0,005
CSA + Tampão + Ti	0,812	0,007
CSA + Ti + Tampão	0,809	0,003

Condições: 3 mg/mL de CSA, 5 mL de tampão acetato 4,75 e 2 µg/mL de Fe ou Ti.

Através dos resultados obtidos se verificou que a ordem de adição influencia no valor da absorvância para o complexo Ti-CSA. Isto deve ocorrer devido a formação de Ti(OH)<sub>4</sub>. Os maiores valores de absorvância foram obtidos para as misturas CSA + Tampão + Ti e CSA + Ti + Tampão. Foi fixada a ordem CSA + Metal + Tampão para as determinações.

#### 5.6- Efeito da Quantidade de Tampão

A quantidade de tampão adicionada foi estudada com o objetivo de otimizar as condições de análise para os complexos Fe-CSA e Ti-CSA. Foi feito um branco para cada concentração de tampão. Verificou-se que os valores do pH nas soluções finais permaneceram constantes a partir de uma concentração final de acetato de 0,2 mol/L. Observou-se que o valor da absorvância é estável a partir de 0,2 mol/L de acetato para os dois complexos. Os resultados são mostrados na Tabela 17.

Tabela 17: Efeito da Concentração de Acetato de Sódio em Mol/L para os Complexos do Fe e Ti com o CSA

Concentração de	Abs. no $\lambda_{Máx}$ para Fe	Abs. no $\lambda_{Máx}$ para Ti
Acetato em Mol/L *		
0,12	0,098	0,688
0,2	0,103	0,713
0,32	0,104	0,730
0,4	0,105	0,741
0,48	0,101	0,735
0,6	0,101	0,740

Condições: 6 µg/mL de Fe e 2 µg/mL de Ti, quantidades variadas do tampão acetato com pH 4,75 e 3000 µg/mL do CSA. \* Concentração Final no balão

Foram realizados testes análogos aos aplicados com o Tiron. A Tabela 18 mostra os resultados obtidos.

Tabela 18: Reprodutibilidade dos Resultados para os Complexos do Fe e Ti com o CSA

Parâmetro	Fe (µg/mL)	Ti (μg/mL)
Média	$2,07 \pm 0,08$	2,04 ±0,02
Mínimo	1,84	1,98
Máximo	2,20	2,09

Condições: 2 µg/mL de Fe ou Ti, 3000 µg/mL de CSA, 5 mL do tampão acetato pH 4,75

Realizou-se um teste análogo ao realizado para o Tiron com o objetivo de verificar a existência de interferência na determinação de Ti e Fe com o CSA. Na Tabela 19 estão os resultados obtidos. Não foi verificada interferência dento do limite de tolerância de 5% do sinal do valor da absorvância.

Interferente	Concentração	Abs. do Fe em	Abs. do Ti em
	(μg/mL)*	500nm	360nm
Nenhum	0	0,194	0,760
Са	36,0	0,192	0,771
Sr	0,2	0,195	0,799
Al	2,00	0,200	0,800
Р	0,04	0,196	0,775
Na	0,08	0,197	0,774
Mn	3,00	0,194	0,778
Mg	0,40	0,194	0,773
K	0,60	0,198	0,767
Li	0,20	0,190	0,770
Zr	1,20	0,198	0,791
Si	2,00	0,200	0,774

Tabela 19: Teste de Interferentes para os Complexos do Fe e Ti com o CSA

Condições: 2 µg/mL de Ti e 4 µg/mL Fe, interferente, 600 µg/mL de CSA, 5 mL de tampão acetato pH 4,5. \*Concentração final do metal adicionado para Fe, para Ti o valor foi dez vezes maior

#### 5.9- Efeito da Quantidade do Reagente

Realizou-se um estudo sobre a influência da quantidade de CSA adicionada sobre a absorvância dos complexos formados com o ferro e titânio. Foi preparado um branco para cada uma das concentrações de CSA testadas. O valor do sinal de absorvância é constante na faixa de 0,58 x  $10^{-2}$  a 3,5 x  $10^{-2}$  mol/L de CSA. Os resultados podem ser vistos na Figura 13.



Figura 13: Efeito da Quantidade de CSA sobre os Complexos com o Fe e Ti. Condições:  $3,58 \times 10^{-5}$  mol/L de ferro e 4,18 x  $10^{-5}$  mol/L de titânio, quantidades variadas do CSA, 5 mL do tampão acetato pH 4,75.

#### 5.10- Características Analíticas do Método

As curvas analíticas foram ajustadas utilizando o método dos mínimos quadrados e determinadas conforme o procedimento descrito abaixo.

Foram preparadas três curvas analíticas para o Ti e para o Fe com o CSA onde se constatou que o sistema tem uma boa faixa linear, boa sensibilidade e reprodutibilidade (Figuras 14 e 15).



Figura 14: Curva Analítica Média para o Fe com CSA; Condições: volumes variados da solução de Fe, 3000 μg/mL de CSA, 5 mL do tampão acetato 4,75



Figura 15: Curva Analítica Média para o Ti com CSA; Condições: volumes variados da solução de Ti, 3000 μg/mL de CSA, 5 mL do tampão acetato 4,75

A lei de Beer é obedecida de 0,2 até 5  $\mu$ g/mL para o Fe e Ti, quando submetidos as seguintes condições: 3000  $\mu$ g/mL de CSA e 5 mL do tampão acetato pH 4,75.

#### 5.11- Procedimento Recomendado

Transferir para um balão volumétrico de 25 mL: alíquota da amostra contendo 5,0 a 125,0 µg/mL de Fe e Ti, 4 mL da solução de CSA 5% e 10 mL de tampão acetato de sódio / ácido acético 1 mol/L pH 4,75. Completar o volume do balão com água deionizada, homogeneizar e medir a absorvância contra o branco em 500 e 360 nm, usando cubetas de 1 cm. Resolver o sistema de equações obtido e calcular a concentração de Fe e Ti.

#### 5.12- Aplicação a Amostras Sintéticas:

Para testar a eficiência do método foram realizados testes que simulavam uma amostra, contendo ferro e titânio. Foram feitas curvas analíticas para os dois metais abrangendo a faixa de concentração a ser estudada nas misturas. Na Tabela 20 seguem os valores encontrados para algumas misturas preparadas para testar a aplicabilidade do CSA. Os erros encontrados foram baixos e reforçaram a aplicabilidade do método.

Tabela 20: Resultados Obtidos para Amostras Sintéticas

Mistura 1	Valor esperado	Valor obtido	Mistura 3	Valor esperado	Valor obtido
Fe	2,00	2,00 ± 0,030	Fe	4,00	3,95 ± 0,010
Ti	0,200	$0,204 \pm 0,002$	Ti	0,400	0,381 ± 0,006
Mistura 2			Mistura 4		
Fe	4,00	$4,02 \pm 0,030$	Fe	2,00	2,00 ± 0,001
Ti	0,200	$0,193 \pm 0,02$	Ti	2,00	$2,01 \pm 0,003$

Condições: volumes variados dos metais, 3000 µg/mL de CSA, 5 mL do tampão acetato pH 4,75

# 6- DETERMINAÇÃO DE FERRO E TITÂNIO EMPREGANDO ICP-AES

#### 6.1. Considerações Gerais

O ICP-AES é uma técnica bem aceita e aplicada para a análise de elementos em solução. A razão é clara quando as suas vantagens são analisadas tais como: sensibilidade, velocidade de análise, reprodutividade, relativa liberdade de efeitos interelementares, aplicabilidade a micro-amostras, além de boa precisão e exatidão.

A precisão da medida exibida em um espectrômetro é frequentemente o mais importante parâmetro instrumental, visto que uma boa exatidão é impossível sem uma boa precisão. A precisão é influenciada primeiramente pelo sistema de introdução da amostra, especificamente a estabilidade do fluxo de gás e a uniformidade na geração do aerossol.

Variações nas propriedades físicas da matriz como densidade, viscosidade, tensão superficial etc, alteram consideravelmente a intensidade de emissão no ICP-AES, ocasionando a interferência por efeito de matriz; isto porque estas propriedades alteram as características do aerossol formado seja no que diz respeito ao tamanho das gotículas assim como do transporte da amostra. Desta maneira a quantidade de analito que chega no plasma é alterada e os resultados obtidos podem ser errôneos.

A interferência espectral é uma das desvantagens apresentadas pelo ICP-AES, sendo que esta pode ser causada pela sobreposição de linhas ou bandas espectrais.

#### **6.2.-** Parte Experimental

Conforme as considerações vistas acima uma série de testes devem ser realizados com o objetivo de otimizar as condições para a determinação de ferro e titânio empregando ICP-AES. Os parâmetros investigados foram: linhas de emissão, interferentes, faixa de trabalho, limite de detecção e BEC.

#### 6.2.1.- Escolha das linhas de emissão

A escolha da linha de emissão é um dos passos mais importantes na análise com ICP-AES. Na literatura podem ser encontradas diversas linhas que podem ser empregadas para a determinação de ferro e titânio [81]. Dependendo da matriz e da sensibilidade requerida, uma destas linhas poderá ser escolhida. Para Fe as principais linhas disponíveis são a 259,940; 239,562 e 238,204 nm e para Ti 336,121; 334,941 e 323,452 nm. Com o objetivo de determinar qual seria a linha utilizada dois principais fatores foram analisados: (a) sensibilidade e (b) ausência de interferentes.

#### (a) Sensibilidade:

Foi preparado um branco contendo o ácido clorídrico 5 % e uma solução contendo 5 µg/mL do metal e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 21.

Linha (nm)	I <sub>A</sub> (Kilocounts)	I <sub>B</sub> (Kilocounts)	I <sub>A</sub> /I <sub>B</sub>
Fe II 259,940	11,946	1,034	11,55
Fe II 239,562	5,726	0,609	9,4
Fe II 238,204	8,030	0,659	12,2
Ti II 336,121	21,684	1,263	17,2
Ti II 334,941	28,172	1,187	23,7
Ti II 323,452	12,060	1,338	9,0

Tabela 21: Estudo para a Escolha da Linha de Emissão para Ferro e Titânio

(I<sub>A</sub> intensidade do analito e I<sub>B</sub> intensidade do branco)

Foram ainda calculados o limite de detecção (LOD), a concentração equivalente a radiação de fundo (BEC) e a faixa de trabalho.

#### (b) Interferentes

Conforme visto na Tabela 3, a composição média do cimento apresenta Ca, Sr, Al, P, Na, Mn, Si, Mg, K, Li e Zr. Para avaliar se estes elementos iriam interferir na determinação de ferro e titânio foram traçados os seguintes espectros de emissão: (a) solução contendo Fe e Ti na concentração esperada; (b) solução contendo o interferente e (c) solução contendo o metal e o interferente. Os resultados encontrados estão mostrados nas Figuras 16, 17 e 18.



Figura 16: Influência do cálcio, silício e alumínio sobre a linha de emissão do ferro 259,940 nm



Figura 17: Influência do cálcio, ferro e silício sobre a linha de emissão do titânio 334,941 nm



Figura 18: Influência do magnésio e alumínio sobre a linha de emissão do titânio 334,941 nm

Pelos resultados encontrados nenhuma interferência espectral foi observada nas linhas testadas com os metais estudados. As linhas Fe II 238,203 e Fe II 259,940 nm apresentaram valores próximos na razão  $I_A/I_B$ , conforme pode ser visto na Tabela 23, sendo um pouco maior para a primeira. A linha escolhida foi a Fe II 259,940 nm por esta apresentar menor coeficiente de variação nas determinações efetuadas rotineiramente para diferentes matrizes. Para Ti a linha escolhida foi Ti II 334,941 nm.

#### 6.2.2- Características Analíticas do Método

As curvas analíticas foram preparadas a partir de uma solução multielementar contendo 25 µg/mL dos metais em HCl 10% e nos forneceram os seguintes valores:

I = -0,0634 + 0,0253[Ti] R = 0,9999I = -0,0990 + 0,0551[Fe] R = 0,9999

### 7- DETERMINAÇÃO DE FERRO E TITÂNIO EMPREGANDO ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

#### 7.1. Considerações Gerais

Nas determinações empregando espectrometria de absorção atômica com chama devem ser analisados diversos parâmetros com o objetivo de obter maior sensibilidade, precisão, liberdade de interferências, etc.

Com o objetivo de evitar as interferências físicas devemos controlar os parâmetros que afetam a quantidade de amostra e eficiência da atomização tais como: a variação no fluxo de gases, na viscosidade da amostra devido a temperatura ou do solvente, presença de alta quantidade de sólidos e mudanças na temperatura da chama. Soluções com viscosidade e tensão superficial diferentes podem provocar alterações na população de átomos na chama, pois o processo de arraste da solução de amostra será diferenciado. Devemos ainda controlar a vazão de entrada da amostra, que afetará consideravelmente os resultados [82-87].

Com o objetivo de minimizar os problemas citados acima, foram estudadas as condições para a determinação de ferro e titânio empregando espectrometria de absorção atômica com chama.

#### 7.2- Parte Experimental

Devido a baixa sensibilidade para a determinação do titânio, mesmo com a utilização de uma chama óxido nitroso / acetileno e a escolha da linha mais sensível, não foi possível determinar o teor de Ti nas amostras de cimento dissolvidas para determinação de ferro e titânio pelas outras técnicas (massa = 0,25 g e volume final = 100 mL). Em vista disto foi necessário realizar uma dissolução de amostras de cimento (massa = 1,0 g e volume final de 50 mL) de forma a viabilizar a quantificação do titânio.

Alguns parâmetros foram investigados para a determinação do ferro e titânio com AAS, tais como: presença de interferentes, limite de detecção e limite de determinação do equipamento.

Foram preparadas soluções contendo os possíveis interferentes conforme a composição média do cimento Portland (Tabela 3). Nenhum dos metais testados causou interferência na determinação de ferro.

#### 7.3- Características Analíticas do Método



As curvas analíticas podem ser vistas nas Figuras 19 e 20.

Figura 19: Curva de Analítica para o Fe no AAS; Condições: Meio HCl 5%



Figura 20: Curva de Analítica para o Ti no AAS; Condições: Meio HCl 5% e Adição de Cálcio ( $C_f = 4000 \ \mu g/mL$ )

Para o titânio entretanto foi necessário adicionar uma quantidade de cálcio na curva analítica, para evitar o efeito de matriz causado pelo alto teor deste metal no cimento. A concentração de cálcio no balão foi mantida em 4000  $\mu$ g/mL.

### 8- APLICAÇÃO A AMOSTRAS REAIS:

Os métodos estudados e discutidos acima para a determinação de ferro e titânio foram aplicados a 7 amostras de cimento Portland de diferentes marcas encontradas no mercado. Os resultados estão mostrados nas Tabelas 22 e 23. Estes correspondem as médias de 3 replicatas para cada uma das sete amostras, com nível de confiança de 95%.

Cimento	Média % de	Média % de	Média % de	Média % de
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> AAS	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ICP	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Tiron	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CSA
BA	3,12 ± 0,11	3,07 ± 0,11	3,12±0,11	3,09 ± 0,05
Itaú	2,12 ± 0,008	2,11 ± 0,01	2,11±0,014	2,11 ± 0,04
Nassau	2,49 ± 0,02	2,40 ± 0,01	2,42 ± 0,009	2,42 ± 0,02
Poty	2,47 ± 0,12	2,49 ± 0,03	2,48 ± 0,02	2,48 ± 0,03
Aratu	1,90 ± 0,04	1,85 ± 0,02	1,88 ± 0,002	1,89 ± 0,02
Composto com escória	2,06 ± 0,02	2,09 ± 0,02	2,10±0,008	2,09 ± 0,07
Alto forno	1,46 ± 0,02	1,44 ± 0,03	1,44 ± 0,03	1,44 ± 0,05

Tabela 22: Comparação de Métodos Para a Análise de Fe em Cimento

Cimento	Média % de	Média % de	Média % de	Média % de
	TiO <sub>2</sub> AAS	TiO <sub>2</sub> ICP	TiO <sub>2</sub> Tiron	TiO <sub>2</sub> CSA
BA	0,23 ± 0	0,21 ± 0,0006	$0,22 \pm 0,003$	$0,20 \pm 0,005$
Itaú	0,33 ± 0	$0,32 \pm 0,003$	0,32 ± 0,006	0,36 ± 0,01
Nassau	0,29 ± 0,002	0,28 ± 0,006	0,29 ± 0,003	0,28 ± 0,01
Poty	0,25 ± 0	$0,24 \pm 0,002$	0,24 ± 0,001	0,22 ± 0,01
Aratu	0,35 ± 0	$0,34 \pm 0,002$	0,35 ± 0,002	0,39 ± 0,003
Composto com escória	0,32 ± 0	0,31 ± 0,003	0,32 ± 0,004	0,30 ± 0,01
Alto forno	0,41 ± 0	0,41 ± 0,01	0,41 ± 0,002	0,41 ± 0,007

Tabela 23: Comparação de Métodos Para a Análise de Ti em Cimento

Os resultados obtidos através das quatro técnicas foram comparados e avaliados através da aplicação do teste t-pareado com nível de significância de 0,01. Utilizou-se no tratamento matemático o Microsoft Excel e o Microcal Origin 3.5.

Concluímos que a determinação de titânio e ferro em cimento empregando as técnicas ICP-AES, AAS e espectrofotometria de absorção molecular com Tiron e com CSA são equivalentes e podem ser comparadas entre si.

### 9. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

#### 9.1- Tiron X CSA

A espectrofotometria de absorção molecular apresenta certas vantagens em relação a outras técnicas, pois é uma técnica mais viável economicamente, com larga aplicabilidade e boa sensibilidade. Entretanto a sua aplicação é mais trabalhosa que outras técnicas, tais como ICP-AES e AAS, onde o número de componentes adicionados é menor.

Nos métodos espectrofotométricos propostos podemos verificar nas Tabelas 24 e 25 que os complexos são estáveis, não sofrem grande influência da quantidade de tampão e reagente adicionada, apresentam uma boa linearidade, reprodutibilidade e sensibilidade. Os complexos formados entre Fe e Ti com o reagente CSA apresenta uma faixa de pH mais larga para o trabalho do que os complexos com Tiron, sendo esta uma vantagem para amostras com alto teor de acidez.

O CSA apresenta a desvantagem de ser pouco solúvel em água. Sua solubilidade é menor do que a do ácido salicílico, reagente a partir do qual ele é sintetizado. Tal fato é resultante da alteração de sua estrutura, uma vez que a adição de um cloro ao anel aromático na posição 5, aumenta sua reatividade e diminui a solubilidade. A adição do surfactante Brij-35, em uma concentração final de 1%, melhora a solubilidade dos complexos com CSA, facilitando sua aplicação, pois a quantidade de etanol adicionada é menor.

Os coeficientes de variação para a metodologia com Tiron foram menores que os obtidos com o CSA, podendo estar relacionado a dificuldade na aferição do balão, devido a presença de surfactante.

Em ambos os métodos espectrofotométricos, a ordem de adição afeta a formação do complexo com o titânio, conforme já explicado anteriormente, sendo a
ordem ideal metal + reagente + tampão. Os valores de absorvância permaneceram inalterados para diferentes ordens de adição na determinação de ferro.

O método espectrofotométrico com Tiron apresenta maior sensibilidade para ferro enquanto o CSA é mais sensível para a determinação de titânio como pode ser visto nas Tabelas 24 e 25. Para ambos os métodos estudados a concentração do titânio na amostra é determinada através de tratamento matemático dessas curvas, visto que os complexos com Fe absorvem no comprimento de onda de máxima absorção do complexo com Ti. Foi aplicado o princípio da propriedade aditiva das absorvâncias.

Tabela 24: Comparação dos Parâmetros Analíticos Obtidos para o Ferro (Tiron X CSA)

Parâmetro	Ferro / Tiron	Ferro / CSA
Limite de Quantificação 10ơ (µg/L)	104,0	250,0
Limite de Detecção 3σ (μg/L)	31,2	75
Sensibilidade Analítica com 5 µg/mL	0,200	0,178
(mL/µg)		
Sensibilidade de Calibração (mL/µg)	0,076	0,053
Coeficiente de Variação (%)	1,50	3,3
Absortividade Molar (mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> .L)	3,70 x 10 <sup>3</sup>	$2,95 \times 10^3$
Faixa de pH	4,4-5,1	4,0 - 6,2
Ordem de Adição	Não interfere	Não interfere
Quantidade de Tampão (mol/L)	0,06 - 0,4	0,2 - 0,8
Quantidade de Reagente (mol/L)	45,1 - 301	0,58 - 2,90
Estabilidade Durante 24 horas	Estável	Estável
Faixa de Trabalho (µg/mL)	0,2 - 5,0	0,2 - 5,0
Comprimento de Onda (nm)	565	500

Titânio / Tiron Titânio / CSA Parâmetro 67,7 63,3 Limite de Quantificação 10<sub>0</sub> (µg/L) 20,3 19 Limite de Detecção 3 $\sigma$  (µg/L) Sensibilidade Analítica com 5 µg/mL 0,197 0,203  $(mL/\mu g)$ Sensibilidade de Calibração (mL/µg) 0,31 0,34 Coeficiente de Variação (%) 1,28 1,4 Absortividade Molar (mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.L) 1,40 x 10<sup>4</sup> 1,80 x 10<sup>4</sup> Faixa de pH 3,6-5,1 4,1 - 5,3 Ordem de Adição Ti + Tiron + Tampão Ti + Tiron + Tampão Quantidade de Tampão (mol/L) 0,16-0,40,2-0,837,6-301 0,435 - 2,32**Quantidade de Reagente (mol/L)** 0,2-5,00,2-5,0Faixa de Trabalho (µg/mL) **Estabilidade Durante 24 horas** Estável Estável **Comprimento de Onda (nm)** 376 360

Tabela 25: Comparação dos Parâmetros Analíticos Obtidos para o Titânio(Tiron X CSA)

## 9.2- (ICP X AAS)

Segundo Fassel [78] o limite de detecção para o Fe no ICP-AES é mais baixo do que espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de fluorescência atômica (AFS) e emissão atômica (AE). Experimentalmente constatou-se que o LOD e o coeficiente de variação para o ICP-AES foram os menores dentre as metodologias comparadas, conforme pode ser visto nas Tabelas 26 e 27.

O ferro é um elemento muito determinado por AAS, podendo esta técnica ser aplicada a baixas concentrações e a diferentes amostras. A chama estequiométrica aracetileno possibilita a determinação de Fe, não apresentando interferências nos testes realizados com misturas sintéticas.

Não foi possível determinar titânio empregando a técnica AAS com chama óxido nitroso-acetileno nas amostras de cimento dissolvidas e analisadas através das demais técnicas, uma vez que foram obtidos valores de absorvância muito baixos, portanto abaixo do limite de determinação do método. Tal determinação foi possível utilizando uma massa maior da amostra de cimento, que implicou numa etapa adicional à metodologia. Desta maneira teríamos que abrir a amostra de cimento com massa de 1 g, determinar o titânio no AAS, diluir a amostra de ~ 100 vezes e determinar o ferro.

Para o titânio entretanto a presença de altos teores de cálcio e/ou potássio causam variações no equilíbrio da chama, sendo usados como supressores de ionização ) possuem baixo potencial de ionização). Estas alterações promovem uma maior disponibilidade de Ti na forma atômica, resultando em valores superiores aos esperados em soluções sem estes metais. Com o objetivo de resolver este problema a curva analítica foi preparada com adição de cálcio, aproximadamente 50% da quantidade esperada para as amostras de cimentos. Os resultados obtidos mostraram-se bastante coerentes com aqueles previamente encontrados através de outras técnicas.

Parâmetro	Ferro / ICP	Ferro / AAS
Limite de Quantificação 10σ (μg/L)	9,23	160
Limite de Detecção 3σ (μg/L)	2,77	48
Coeficiente de Variação (%)	0,96	3,44
Faixa de Trabalho (μg/mL)	0,2 - 5,0	0,2-5,0
Linha (nm)	Fe II 259,940	248,3

Tabela 26: Comparação dos Parâmetros Analíticos Obtidos para o Ferro (ICP X AAS)

Tabela 27: Comparação dos Parâmetros Analíticos Obtidos para o Titânio (ICP X AAS)

Parâmetro	Titânio / ICP	Titânio / AAS
Limite de Quantificação 10σ (μg/L)	3,83	1330
Limite de Detecção 3σ (μg/L)	1,15	400
Coeficiente de Variação (%)	0,79 %	1,37
Faixa de Trabalho (μg/mL)	0,2 - 5,0	10-50
Linha (nm)	Ti II 334,941	364,3

## **10- CONCLUSÕES**

Após a apresentação das diversas técnicas disponíveis para determinação de ferro e titânio, podemos concluir que a escolha do método dependerá de uma série de fatores. A técnica a ser utilizada dependerá dos recursos disponíveis, sensibilidade e precisão requerida, tempo, tipo de matriz, meio na qual foi dissolvida (tipo de solvente ou ácido) etc. O ICP-AES destaca-se quanto a sensibilidade, seletividade, rapidez, facilidade na operação, mas o custo o torna inviável para muitos laboratórios. Nestes casos poderão ser aplicadas técnicas como espectrofotometria molecular UV-visível, espectrometria de absorção atômica com chama e outras tantas disponíveis.

Entre os dois métodos espectrofotométricos o reagente mais indicado é o Tiron, pois apresenta boa sensibilidade, baixo custo, menores coeficientes de variação, não apresenta interferências e tem grande solubilidade em água.

A determinação de ferro e titânio com AAS não mostrou-se viável, apesar de ser largamente utilizada na indústria de cimento para a determinação de ferro, pois apresenta baixa sensibilidade para determinação de titânio. Deste modo é necessária a dissolução de uma massa maior de cimento e posterior diluição para determinação de ferro.

## 11- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Garcia, I. L.; Navarro, E.; Viñas, P. and Córdoba, M. H., Fresenius J. Anal. Chem., (1997), 357, 642-646

[2] Ullman's; Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. B 5, Analytical Methods I / 1994

[3] Kirk-Othmer; Encyclopedia of Chemical Technology, vol 5, 3ª. edition, 1979

[4] Shrev, R. N. and Brink Jr., J. A., Industrias de Processos Químicos, 4<sup>ª</sup> edição, Rio de Janeiro

[5] Sedaira, H.; Idriss, K. A. e Abdel-Aziz, M. S., Analyst (1996), 121, 1079-1084

[6] Tarck, M.; Zaki, M.; Eismail, L. F. M. and El-Sayed, A. Y., Fresenius Z. Anal. Chem.,(1988), 331, 607-610

[7] Brandt, Warren W. and Preiser Alvin E., Analytical Chemistry, (1953), 25(4), 567-571

[8] Ovenston, T. C. J.; Parker, C. A. and Hatchard, C. G., Analytica Chimica Acta, (1952), 6, 7-22

[9] SimmLer, J. R.; Roberts, K. H. and Tuthill, S. M., Analytical Chemistry, (1954), 26(12), 1902-1904 [10] Ramakrishna, R. and Gunawardena, H. D., Talanta, (1973), 20, 21-26

[11] Hultquist, A. E., Analytical Chemistry, (1964), 36(1), 149-150

[12] Hines, E. and Boltz, D. F., Analytical Chemistry, (1952), 24(6), 947-948

[13] Clark, L. J., Analytical Chemistry, (1970), 42(7), 694-698

[14] Ferreira, S. L. C.; Costa, A. C. S. and Andrade, H. A. S., Mikrochim. Acta, (1993), 111, 119-125

[15] Nestoridis, A., Analyst, (1970), 95, 51-64

[16] González, P. V.; Arrabal, M. J.; Moreno, V. L. and Misiego, Fresenius J. Anal. Chem., (1991), 340, 166-168

[17] Kavlentis, E., Analytical Letters, (1988), 21(1), 151-158

[18] El-Sayed, A. Y., Fresenius J. Anal. Chem., (1996), 335, 29-33

[19] Zaki, M. T. M.; El-Atrash, A. M.; Mahmoud, W. H. and El-Sayed, A. Y., Analyst, (1988), 113(6), 937-940

[20] Torres, A. G.; Pavon, J. M. C. and Castaneda, F., Mikrochim. Acta, (1984), III(5-6), 375-382

[21] Garcia-Vargas, M.; Trevilla, S. and Milla, M., Talanta, (1986), 33(3), 209-214

[22] Kavlentis, E., Analusis, (1988), 16(6), 350-352

[23] Han, Z., Fenxi Shiyanshi, (1987), 6(1), 64

[24] Jiang, S. and Yun, X., (1987), 9(4), 232-324

[25] Kaza, S. R. and Muralikrishna, U., Acta Cienc. Indica (Ser.) Chem., (1984), 10c(1), 20-21

[26] Salinas, F.; Arrabal, M. J. and Meras, I. D., Quim. Anal., (1987), 6(2), 144-150

[27] Salinas, F.; Mahedero, M. C. and Martin, J. P. G., Bull. Soc. Chim. Belg., (1987), 96(10, 75-76

[28] Salinas, F.; Nevado J. J. B.; Mansilla, A. E. and Gonzalez, P. V., An. Quim., (1988), 84(1), 80-83

[29] Salinas, F.; Martinez-Vidal, J. L. and Gonzalez-Parra, J., An. Quim., (1986), 82(2), 190-194

[30] Salinas, F.; Berzas, J. J. and Mansilla, A. E., Bull. Soc. Chim. Belg., (1985), 94(10), 719-725

[31] Casetta, B. and Giaretta A., Atomic Spectroscopy, (1985), 6(5), 144-145

[32] Floyd, M. A.; Fassel, V. A. and D'Silva, A. P., Analytical Chemistry, (1980), 52(13), 2168-2173 [33] Piippanen, T.; Jaatinen, J. and Tummavuori, J., Fresenius J. Anal. Chem., (1997), 357, 405-410

[34] Thompson, M. and Hamsei, M. H., Analyst, (1985), 110, 1413-1419

[35] Fariñas, J. C.; Ortega, P., Analusis (1992), 20, 221-228

[36] Sánchez, M. L. F.; Suarez, J. P.; Molina, E. F. and Medel, A. S., Journal of Analytical Atomic Spectrometry, (1987), 2, 491-495

[37] Ebert, K., Atomic Spectroscopy, (1995), 16(3), 102-10

[38] Frias, M.; Rojas, M. I. S.; Garcia, N. and Luxan, M. P., Int. Lab., (1993), 23(7), 20-24

[39]Thompson, K. C., Analyst, (1980), 105(1252), 641-650

[40] Loon, J. C. V., and Parissis, C. M., Analyst, (1969), 94(1125), 1057-1062

[41] Bowman, J. A. and Willis, J. B., Analytical Chemistry, (1967), 39(11), 1210-1211

[42] Delgado, L. C. and Manning, D. C., Analyst, (1967), 92, 553-557

[43] Omang, S. H., Analytica Chimica Acta, (1969), 46, 225-230

[44] Law, Oi-Wah; Lam, L. and Luk, Shiu-Fai, Talanta, (1995), 42, 1265-1271

[45] Choi, Ka-Keung; Lam, Lik and Luk, Shiu-Fai, Talanta, (1994), 41(1), 1-8

[46] Bautista, M. A.; Sirvent, C. P.; Garcia, L. I. and Córdoba, H. M., Fresenius Journal Anal. Chem., (1994),350(6), 359-364

[47] Sun, G.; She, W. and Qian, G., Fenxi Huaxue, (1988), 16(12), 1142

[48] Voinovitch, I. A. and Druon, M., Analusis, (1986), 14(2), 87-94

[49] Salinas, F., Meras, I. D. and Gomez, M. M., Quim. Anal., (1989), 8(1), 91-97

[50] Peisach, M.; Lackay, L. G. and Gihwala, D., Analyst, (1989), 114(3), 279-286

[51] Courtault, B.; Bellina, G. and Briand, G., Analusis, (1987), 15(5), 227-236

[52] Liu, Y., Fenxi Shiyanshi, (1989), 8(1), 21-24

[53] Andersson, M. and Olin, A., Talanta, (1993), 40(5), 669-674

[54] Reig, F. B.; Martinez, V. P.; Adelantado, J. V. G.; Ramos, S. S.; Marco, D. J. Y. and Mossi F. B., Journal of Analytical Atomic Spectrometry, (1998), 13, (583-585)

[55] El-Maali, Nagwa Abo; temerk, Y. M. and El-Aziz, M. S., Analytica Chimica Acta, (1997), 353, 313-318

[56] Locatteli, C.; Fagioli, F.; Garai, T. and Bighi, C., Analytical Chemistry, (1988),60, 2402-2408

[57] Locatelli, C., Talanta, (1996), 43, 45-54

[58] Hernandez, L.; Zapardiel, A.; Perez-Lopez, J. A. and Bermejo, E., Analytica Chim. Acta, (1987), 198, 239-244

[59] Hernandez, L.; Zapardiel, A.; Perez-Lopez, J. A. and Bermejo, Y. E., An. Quim., (1986), 82(3), 322-327

[60] Zhang, X. J.; Meng, F. C.; Huang, L. Y. and Xu, F. Q., Fenxi Shiyanshi, (1995), 14(1), 42-44

[61] Harvey, A. E. Jr. and Manning, D. L., Journal of the American Chemical Society, (1952), 74(19), 4744-4746

[62] Majundar, A. K. and Savariar, C. P., Analytica Chimica Acta, (1959), 21, 53-57

[63] Bhaskare, C. K. and Deshmukh, S. K., Z., Analytical Chemistry, (1975), 277, 127

[64] Yoe, J. H. and Jones, A. L., Ind. Eng. Chem. Anal., (1944), 16, 111-115

[65] Yoe, John H. and Armstrong, A. R., Analytical Chemistry, (1947), 19(2), 100-102

[66] Potter, G. V. and Armstrong, C. E., Analytical Chemistry, (1948), 20(12), 1208-1209

[67] Corey, R. B. and Jackson, M. L., Analytical Chemistry, (1953), 25(4), 624-628

[68] Rigg, J. and Wagenbauer, Heinrich, Analytical Chemistry, (1961), 33(10), 1347-1348

[69] Sherwood, R. M. and Chapman, F. W. J., Analytical Chemistry, (1955), 27(1), 88-93

[70] Abe, S.; Saito, T. and Suda, M., Analytica Chimica Acta, (1986), 181, 203-209

[71] Beezer, A. E. and Stubbs, C. D., Talanta, (1973), 20, 27-31

[72] Bhadani, S. N.; Tiwari, M.; Agrawal, A. and Kavipurapu, C. S., Mikrochim. Acta, (1994), 117, 15-22

[73] Wang, E. and Liu, A., Microchemical Journal, (1991), 43, 191-197

[74] Tarafder, P. K.; Durani, S.; Saran, R. and Ramanaiah, G. V., Talanta, (1994), 41(8), 1345-1351

[75]\_Sulcek, Z. & Povondra, P., Methods of Decomposition in Inorganic Analyses / CRC Press. Inc. Boca Raton, Flórida, 1989

[76] Maxwell, J. A. / Roch and Mineral Analysis - Geochemistry, Mineralogy and Economic Geology Division, Geological Survey of Canadá - Interscience Publishers -1968

[77] Cheng, K. L.; Ueno, K. and Imainura, T., Handbook of Organic Analytical Reagents, CRC PRES, INC, Boca Raton Flórida, 1982

[78] Fassel, V. A., Analytical Chemistry, (1974), 46(13) - 1110A-1120A

[79] Hamaguchi, H., Onuma, N., Kuroda, R., e Sugishita, R., Anal. Chim. Acta, (1962), 9, 563

[80] Guilbauldt, G. G., Pratical Fluorescence: General Aspects of Luminescence Spectroscopy, 2<sup>a</sup> Ed., pp 203

[81] Winge, R. K., Fassel, V. A., Peterson, V. J. and Floyd, M. A., Inductively Coupled Plasm-Atomic Emission Spectroscopy, Elsevier, An Atlas of Spectral Information

[82] Bennett, P. A. and Rothery, E. / Introducing Atomic Absorption Analysis / Copyright Varian Australia Pty Ltd / 1983

[83] Lajunen, L. H. J. / Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission / Royal Society of Chemistry - 1992

[84] Skoog, D. A. / Leary, J. J. / Principles of Instrumental Analysis - Saunders College Publishing / Fourth Edition – 1992

[85] H. Falk and J. Tilch, J. Anal. At. Spectrom, (1987), 2, 527

[86] Kirkbright, G. F. and Sargent, M., Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy / Academic Press London / 1974

[87] Manning, D. C. and Fernadez, F., Atomic Absorption Newsletter, (1970), 9, 69