



EDSON IRINEU MÜLLER

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS EM CARBETO DE
BORO DE ALTA PUREZA POR SS-GFAAS E COMPARAÇÃO
ESTATÍSTICA COM RESULTADOS DE DIFERENTES
PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO**

TESE DE DOUTORADO

UFSM

SANTA MARIA, RS – BRASIL

2008

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS EM CARBETO DE
BORO DE ALTA PUREZA POR SS-GFAAS E COMPARAÇÃO
ESTATÍSTICA COM RESULTADOS DE DIFERENTES
PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO**

por

EDSON IRINEU MÜLLER

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, **Área de Química Analítica**, da Universidade Federal de Santa Maria (RS), como requisito parcial para obtenção do grau de DOUTOR EM QUÍMICA.

Santa Maria, RS – Brasil

2008

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

A COMISSÃO EXAMINADORA ABAIXO ASSINADA, APROVA A TESE

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇOS EM CARBETO DE BORO DE ALTA
PUREZA POR SS-GFAAS E COMPARAÇÃO ESTATÍSTICA COM RESULTADOS
DE DIFERENTES PROCEDIMENTOS DE DECOMPOSIÇÃO**

ELABORADA POR
EDSON IRINEU MÜLLER

COMO REQUISITO PARCIAL PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
QUÍMICA – ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA ANALÍTICA

COMISSÃO EXAMINADORA:

ÉRICO MARLON DE MORAES FLORES – ORIENTADOR (UFSM/RS)

CLÉSIA CRISTINA NASCENTES (UFMG/MG)

DÁRIO SANTOS JÚNIOR (CENA – USP/SP)

JOSÉ NERI GOTTFRIED PANIZ (UFSM/RS)

VALDERI LUIZ DRESSLER (UFSM/RS)

Santa Maria, 18 de fevereiro de 2008.

SUMÁRIO

| | |
|---|-----|
| LISTA DE FIGURAS..... | vii |
| LISTA DE TABELAS..... | x |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS..... | xii |
| RESUMO..... | xiv |
| ABSTRACT..... | Xv |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 3 |
| 2.1. Materiais avançados..... | 4 |
| 2.1.1. Carbetos de boro..... | 5 |
| 2.2. Análise de materiais avançados..... | 6 |
| 2.3. Análise de sólidos por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite..... | 10 |
| 2.3.1. Homogeneidade e erro de amostragem..... | 11 |
| 2.3.2. Influência do tamanho de partícula..... | 13 |
| 2.3.3. Influência da massa de amostra..... | 13 |
| 2.3.4. Instrumentação para SS-GFAAS..... | 14 |
| 2.3.4.1. Calibração na análise de sólidos por GFAAS..... | 15 |
| 2.3.4.2. Aplicações da SS-GFAAS na análise de materiais avançados de alta pureza..... | 16 |
| 2.4. Técnicas de correção de interferências espectrais..... | 19 |
| 2.4.1. Correção de fundo com fonte contínua..... | 20 |

| | |
|---|-----------|
| 2.4.2. Correção de fundo por efeito Zeeman..... | 21 |
| 2.4.3. Decomposição de materiais cerâmicos..... | 25 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 27 |
| 3.1. Instrumentação..... | 28 |
| 3.2. Reagentes..... | 30 |
| 3.3. Amostras..... | 30 |
| 3.4. Decomposição por via úmida em sistema de média pressão..... | 31 |
| 3.5. Decomposição por via úmida em sistema de alta pressão..... | 33 |
| 3.6. Decomposição por fusão..... | 34 |
| 3.7. Comportamento térmico do carbetto de boro..... | 34 |
| 3.8. Análise por SS-GFAAS..... | 34 |
| 3.8.1. Curvas de pirólise e atomização..... | 35 |
| 3.8.2. Curvas analíticas com soluções de referência..... | 36 |
| 3.9. Determinação de elementos traços em carbetto de boro..... | 36 |
| 3.10. Comparação estatística dos resultados obtidos por SS-GFAAS e pelos diferentes procedimentos de decomposição..... | 37 |
| 3.11. Determinação da constante de homogeneidade..... | 37 |
| 3.12. Determinação dos limites de detecção para Al, Cr, Cu, Mg, Mn e Ni por SS-GFAAS..... | 37 |
| 4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS..... | 38 |
| 4.1. Decomposição das amostras de carbetto de boro..... | 39 |
| 4.2. Comportamento térmico das amostras de carbetto de boro..... | 41 |
| 4.3. Curvas de pirólise e atomização para solução de referência e amostra de carbetto de boro..... | 42 |

| | |
|--|-----------|
| 4.3.1. Curvas de pirólise e atomização para Al..... | 42 |
| 4.3.2. Curvas de pirólise e atomização para Cr..... | 45 |
| 4.3.3. Curvas de pirólise e atomização para Cu..... | 47 |
| 4.3.4. Curvas de pirólise e atomização para Mg..... | 49 |
| 4.3.5. Curvas de pirólise e atomização para Mn..... | 51 |
| 4.3.6. Curvas de pirólise e atomização para Ni..... | 54 |
| 4.4. Determinação de elementos traços por SS-GFAAS nas amostras de carbeto de boro..... | 56 |
| 4.4.1. Determinação de Al por SS-GFAAS..... | 57 |
| 4.4.2. Determinação de Cr por SS-GFAAS..... | 58 |
| 4.4.3. Determinação de Cu por SS-GFAAS..... | 59 |
| 4.4.4. Determinação de Mg por SS-GFAAS..... | 60 |
| 4.4.5. Determinação de Mn por SS-GFAAS..... | 61 |
| 4.4.6. Determinação de Ni por SS-GFAAS..... | 63 |
| 4.5. Homogeneidade das amostras | 64 |
| 4.6. Limites de detecção..... | 65 |
| 4.7. Comparação estatística dos resultados obtidos por SS-GFAAS com os resultados obtidos pelos diferentes procedimentos de decomposição..... | 67 |
| 4.6. Parâmetros de mérito..... | 68 |
| 5. CONCLUSÕES..... | 69 |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 71 |

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Solução obtida após decomposição da amostra de carbeto de boro com HNO_3 concentrado em sistema de alta pressão por treze horas a $280\text{ }^\circ\text{C}$.. 39
- Figura 2. Plataforma de grafite com amostra de carbeto de boro fundida após ciclo de aquecimento com temperatura em $2400\text{ }^\circ\text{C}$ 41
- Figura 3. Curva de pirólise e atomização para Al a partir de amostras de carbeto de boro e solução aquosa ($7,5\text{ ng}$ de Al, $\lambda = 394,4\text{ nm}$). Em azul, amostra sólida e em preto solução aquosa..... 43
- Figura 4. Perfis dos sinais analíticos para Al no comprimento de onda de $394,4\text{ nm}$ e $t_{\text{pir}} = 1400\text{ }^\circ\text{C}$ $t_{\text{ato}} = 2500\text{ }^\circ\text{C}$. A) solução aquosa ($7,5\text{ ng}$ Al). B) carbeto de boro – ESK ($7,9\text{ ng}$ Al, $0,053\text{ mg}$ de amostra). C) carbeto de boro – PL360 ($8,3\text{ ng}$ Al, $0,104\text{ mg}$ de amostra). Em vermelho perfil do sinal com campo magnético de $0,8\text{ T}$ (AA alta) e em azul o sinal de fundo..... 44
- Figura 5. Curva de pirólise e atomização para Cr a partir de amostras de carbeto de boro e solução aquosa (800 pg de Cr, $\lambda = 357,9\text{ nm}$). Em azul, amostra sólida e em preto solução aquosa..... 45
- Figura 6. Perfis dos sinais analíticos para Cr no comprimento de onda de $357,9\text{ nm}$ e $t_{\text{pir}} = 1600\text{ }^\circ\text{C}$ $t_{\text{ato}} = 2500\text{ }^\circ\text{C}$. A) solução aquosa (800 pg Cr). B) carbeto de boro – ESK (690 pg Cr, $0,140\text{ mg}$ de amostra). Em vermelho perfil do sinal com campo magnético de $0,8\text{ T}$ (AA alta), em preto com campo magnético de $0,5\text{ T}$ (AA baixa) e em azul o sinal de fundo..... 46
- Figura 7. Curva de pirólise e atomização para Cu a partir de amostras de carbeto de boro e solução aquosa (200 pg de Cu, $\lambda = 324,8\text{ nm}$). Em azul, amostra sólida e em preto solução aquosa..... 48
- Figura 8. Perfis dos sinais analíticos para Cu no comprimento de onda de $324,8\text{ nm}$ e $t_{\text{pir}} = 1100\text{ }^\circ\text{C}$ $t_{\text{ato}} = 2100\text{ }^\circ\text{C}$. A) solução aquosa (1000 pg Cu). B) carbeto de boro – ESK (890 pg Cu, $0,45\text{ mg}$ de amostra). C) carbeto de boro – PL360 (1040 pg Cu, $0,055\text{ mg}$ de amostra). Em vermelho perfil do sinal com campo magnético de $0,8\text{ T}$ (AA alta), em preto com campo magnético de $0,5\text{ T}$ (AA baixa) e em azul o sinal de fundo..... 49
- Figura 9. Curva de pirólise e atomização para solução aquosa e amostras de carbeto de boro e solução aquosa (400 pg de Mg, $\lambda = 202,6\text{ nm}$). Em azul, amostra sólida e em preto solução aquosa..... 50
- Figura 10. Perfis dos sinais analíticos para Mg no comprimento de onda de $202,6\text{ nm}$ e $t_{\text{pir}} = 900\text{ }^\circ\text{C}$ $t_{\text{ato}} = 1800\text{ }^\circ\text{C}$. A) solução aquosa (250 pg Mg). B) carbeto de boro – ESK (260 pg Mg $0,085\text{ mg}$ de amostra). Em vermelho perfil do sinal

| | |
|--|----|
| com campo de magnético de 0,8 T (AA alta) e em azul o sinal de fundo..... | 51 |
| Figura 11. Curva de pirólise e atomização para Mn a partir de amostras de carbetos de boro e solução aquosa (500 pg de Mn, $\lambda = 279,5$ nm). Em azul, amostra sólida e em preto solução aquosa..... | 52 |
| Figura 12. Perfis dos sinais analíticos para Mn no comprimento de onda de 279,5 nm e $t_{\text{pir}} = 800$ °C $t_{\text{ato}} = 2100$ °C. A solução aquosa (500 pg Mn). B carbetos de boro – ESK (429 pg Mn, 0,043 mg de amostra). Em vermelho perfil do sinal com campo de magnético de 0,8 T (AA alta), em preto com campo magnético de 0,5 T (AA baixa) e em azul o sinal de fundo..... | 53 |
| Figura 13. Perfil do sinal analítico para Mn no comprimento de onda de 403,1 nm e $t_{\text{pir}} = 800$ °C $t_{\text{ato}} = 2100$ °C. Amostra de carbetos de boro – PL 360 (5,1 ng Mn, 0,060 mg de amostra). Em vermelho perfil do sinal com campo de magnético de 0,8 T (AA alta), em preto com campo magnético de 0,5 T (AA baixa) e em azul o sinal de fundo..... | 54 |
| Figura 14. Curva de pirólise e atomização para Ni a partir de amostras de carbetos de boro e solução aquosa (2000 pg de Ni, $\lambda = 232,2$ nm). Em azul, amostra sólida e em preto solução aquosa..... | 55 |
| Figura 15. Perfis dos sinais analíticos para Ni no comprimento de onda de 232,2 nm e $t_{\text{pir}} = 1300$ °C $t_{\text{ato}} = 2400$ °C. Em vermelho perfil do sinal com campo de magnético de 0,8 T (AA alta), em preto com campo magnético de 0,5 T (AA baixa) e em azul o sinal de fundo. A) solução aquosa (2000 pg Ni). B) carbetos de boro – ESK (1731 pg Ni 0,157 mg de amostra). C) carbetos de boro – PL360 (1850 pg Cu, 0,152 mg de amostra)..... | 56 |
| Figura 16. Determinação de Al nas amostras de carbetos de boro. A. ESK: média = $147,0 \mu\text{g g}^{-1}$, desvio padrão = $6,3 \mu\text{g g}^{-1}$ (n = 7) e RSD = 4,3%. B. PL360: média = $76,4 \mu\text{g g}^{-1}$, desvio padrão = $3,8 \mu\text{g g}^{-1}$ (n = 7) e RSD = 5%..... | 58 |
| Figura 17. Determinação de Cr na amostra ESK. Média = $4,9 \mu\text{g g}^{-1}$ e desvio padrão = $0,8 \mu\text{g g}^{-1}$ (n = 6)..... | 59 |
| Figura 18. Determinação de Cu nas amostras de carbetos de boro. A ESK: média = $1,69 \mu\text{g g}^{-1}$ e desvio padrão = $0,07 \mu\text{g g}^{-1}$ (n = 8). B) PL360: média = $17,5 \mu\text{g g}^{-1}$ e desvio padrão = $3,9 \mu\text{g g}^{-1}$ (n = 8)..... | 60 |
| Figura 19. Determinação de Mg na amostra ESK. Média = $3,4 \mu\text{g g}^{-1}$ e desvio padrão = $0,2 \mu\text{g g}^{-1}$ (n = 7)..... | 61 |
| Figura 20. Determinação de Mn na amostra ESK. Média = $9,0 \mu\text{g g}^{-1}$ e desvio padrão | |

- = 0,2 $\mu\text{g g}^{-1}$ (n = 7). $\lambda = 279,5 \text{ nm}$ 62
- Figura 21. Determinação de Mn nas amostras de carbeto de boro. A) ESK: média = 9,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ e desvio padrão = 0,3 $\mu\text{g g}^{-1}$ (n = 8). B) PL360: média = 81,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ e desvio padrão = 7,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ (n = 7). $\lambda = 403,1 \text{ nm}$ 63
- Figura 22. Determinação de Ni nas amostras de carbeto de boro. A) ESK: média = 10,2 $\mu\text{g g}^{-1}$ e desvio padrão = 0,9 $\mu\text{g g}^{-1}$ (n = 8). B) PL360: média = 12,9 $\mu\text{g g}^{-1}$ e desvio padrão = 1,3 $\mu\text{g g}^{-1}$ (n = 10)..... 64

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Abreviaturas utilizadas para caracterizar materiais de alta pureza e elementos traços presentes..... | 7 |
| Tabela 2. Utilização da SS-GFAAS na análise de materiais de alta pureza..... | 18 |
| Tabela 3. Configurações de aplicação do efeito Zeeman na correção de fundo por AAS..... | 22 |
| Tabela 4. Parâmetros de operação para determinação de elementos traços em carbetos de boro por SS-GF AAS..... | 28 |
| Tabela 5. Parâmetros operacionais para as determinações por ICP OES e ICP-MS.... | 29 |
| Tabela 6. Ácidos e misturas de ácidos utilizados na decomposição das amostras de carbetos de boro em sistema de média e alta pressão..... | 31 |
| Tabela 7. Programação de temperatura utilizada na decomposição das amostras de carbetos em sistema de média pressão..... | 32 |
| Tabela 8. Programação de temperatura utilizada na decomposição das amostras de carbetos em sistema de alta pressão..... | 33 |
| Tabela 9. Programação de temperatura utilizada na construção das curvas de pirólise e atomização..... | 35 |
| Tabela 10. Resultados obtidos para amostra ESK e PL 360 ($\mu\text{g g}^{-1}$, $n = 5$) após fusão e determinação por ICP OES e ICP-MS..... | 40 |
| Tabela 11. Resultados obtidos para as amostra ESK e PL360 ($\mu\text{g g}^{-1}$, $n = 5$) após decomposição em sistemas de média e alta pressão utilizando somente HNO_3 e determinação por ICP OES e ICP-MS..... | 40 |
| Tabela 12. Constantes de homogeneidade (H_e) obtidos para os diferentes analitos determinados por SS-GFAAS..... | 65 |
| Tabela 13. LDs (ng g^{-1}) obtidos para os elementos traços no procedimento proposto por SS-GFAAS e por diferentes técnicas analíticas..... | 66 |

| | |
|--|----|
| Tabela 14. Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ obtidos para as amostras ESK e PL360 empregando decomposição por via úmida em sistema de média pressão e alta pressão, fusão e SS-GFAAS..... | 67 |
| Tabela 15. Parâmetros de mérito do procedimento de SS-GFAAS proposto..... | 68 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- CCD, dispositivo de carga acoplada, do inglês *charge coupled device*
- CRM, material de referência certificado, do inglês *certified reference material*
- ETV, vaporização eletrotérmica, do inglês *electrothermal vaporization*
- GD, do inglês *glow discharge*
- GD-MS, do inglês, glow discharge mass spectrometry
- GFAAS, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês *graphite furnace atomic absorption spectrometry*
- ICP OES, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*
- ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma mass spectrometry*
- LA-ICP OES, ablação com laser espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *laser ablation inductively coupled plasma optical emission spectrometry*
- LA-ICP-MS, ablação com laser espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado do inglês *laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*
- LI, ionização com laser, do inglês *laser ionization*
- LIBS, espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser, do inglês *laser induced breakdown spectroscopy*
- LIMS, ionização com laser espectrometria de massa, do inglês *laser ionization mass spectrometry*
- MS, espectrometria de massa, do inglês *mass spectrometry*
- NAA, análise por ativação neutrônica, do inglês *neutron activation analysis*
- PFA, perfluoralcoxi etileno
- PTFE, politetrafluoretileno
- SS, amostragem de sólidos, do inglês *solid sampling*
- SS-GFAAS, amostragem de sólidos e espectrometria de absorção atômica com forno de grafite
- STPF, do inglês *stabilized temperature platform furnace*
- TFM, tetrafluormetaxil

TI, ionização térmica, do inglês *thermal ionization*

TIMS, ionização térmica espectrometria de massa, do inglês *thermal ionization mass spectrometry*

TXRF, do inglês total reflection X-ray fluorescence

XRF, fluorescência de raios-X, do inglês *X-ray fluorescence*

Neste trabalho é proposto um procedimento para determinação de Al, Cr, Cu, Mg, Mn e Ni em amostras de carbetos de boro por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite utilizando amostragem de sólidos (SS-GFAAS). As amostras, ESK e PL360, foram decompostas utilizando diferentes procedimentos de decomposição: via úmida em sistemas de média e alta pressão e fusão alcalina. A decomposição total das amostras só foi verificada na fusão alcalina, porém observou-se valores altos de branco para alguns analitos. As soluções obtidas a partir da decomposição em sistema de alta pressão com HNO_3 foram analisadas e não se observou diferença significativa em relação aos valores obtidos por fusão alcalina. Com relação a SS-GFAAS, inicialmente, obtiveram-se as curvas de pirólise e atomização para as amostras de carbetos de boro sólidas e solução de referência. Como não se observou diferença no comportamento térmico dos analitos em solução e nas amostras sólidas, as curvas analíticas foram construídas com soluções de referência. Ademais, utilizou-se o recurso do corretor Zeeman com campo magnético variável para a construção de curvas analíticas com maior faixa de concentração, possibilitando a análise de amostras com diferentes concentrações. A homogeneidade das amostras foi verificada mediante o cálculo da constante de homogeneidade. Os resultados obtidos por SS-GFAAS foram comparados, estatisticamente (análise de variância, ANOVA), com os resultados obtidos mediante decomposição por via úmida (sistema de média e alta pressão) e fusão. Massas de até 2 mg de carbetos de boro foram utilizadas na SS-GFAAS. Desvios padrões relativos menores que 23% e limites de detecção compreendidos na faixa de 10 a 1000 ng g^{-1} foram obtidos por SS-GFAAS. Com exceção do Cu na amostra PL360, para os demais analitos obteve-se constantes de homogeneidade menores que 10, evidenciando uma boa homogeneidade. Não houve diferença significativa (ANOVA, nível de confiança de 95%) para os resultados obtidos para Al, Cu, Cr, Mg, Mn e Ni quando comparados os procedimentos por via úmida com alta pressão, fusão e SS-GFAAS.

ABSTRACT

In this work a procedure is proposed for determination of Al, Cr, Cu, Mg, Mn and Ni in boron carbide samples by solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry (SS-GFAAS). The samples, ESK and PL360, were digested using different decomposition procedures: wet decomposition using medium and high pressure system and alkaline fusion. The complete samples decomposition was only verified in the alkaline fusion, however high blank values for some analytes were obtained. The solutions obtained from the decomposition in high pressure system using HNO_3 were analyzed and no significant difference was observed in relation to the values obtained by alkaline fusion. For SS-GFAAS, the pyrolysis and atomization curves and atomization for the boron carbide samples and reference solution were obtained. As difference was not observed in the thermal behavior of the analytes in solution and in the solid samples, the analytic curves were built with reference solutions. Besides, Zeeman's corrector was used with variable magnetic field for the construction of analytic curves with larger range concentration, making possible the analysis of samples with different concentrations. The sample homogeneity was verified by the calculation of the homogeneity constant. The results obtained by SS-GFAAS were compared (variance analysis, ANOVA) with the results obtained by wet decomposition (medium and high pressure) and alkaline fusion. Relative standard deviations smaller than 23% and detection limits between 10 to 1000 ng g^{-1} were obtained by SS-GFAAS. Except for Cu in the PL360 sample, for the other analytes homogeneity constant smaller than 10 were obtained, evidencing a good homogeneity. There was not significant difference (95% confidence level) for the results obtained for Al, Cu, Cr, Mg, Mn and Ni when compared the with the procedures using wet decomposition in high pressure system, alkaline fusion and SS-GFAAS.

Atualmente, o desenvolvimento de novos materiais tem se tornado imprescindível para atender a demanda dos mais diferentes segmentos da indústria. Estes materiais, em especial as ligas metálicas e cerâmicas, chamados de materiais avançados, têm suas propriedades mecânicas, elétricas e magnéticas diretamente dependentes da quantidade de elementos traços presentes.

Uma das formas mais utilizadas de análise destes materiais é a conversão da amostra sólida em uma solução por meio de procedimentos por via úmida ou via seca. No entanto esses métodos de decomposição são, geralmente, morosos havendo, também, grandes riscos de contaminação ou perdas de analito com prejuízo da exatidão e precisão dos resultados. Alguns destes materiais avançados são altamente refratários e resistentes ao ataque químico, inviabilizando a decomposição por via úmida. O carbeto de boro em pó, matéria-prima utilizada na fabricação de cerâmicas e semicondutores, é um exemplo de material avançado resistente ao ataque com ácido nítrico concentrado. Para a decomposição deste material são necessárias condições muito drásticas, como por exemplo, 14 horas em sistema pressurizado a 250 °C. Os principais elementos traços presentes no carbeto de boro são provenientes das matérias-primas utilizadas, dentre eles destacam-se o Al, Cr, Cu, Mg, Mn e Ni.

A determinação de elementos traços, nas mais diversas matrizes, é feita, geralmente, por técnicas espectrométricas. Destas a mais versátil é a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS). A GFAAS permite a introdução de amostras sólidas pulverizadas e suspensões diretamente no forno de grafite. A análise de sólidos (SS) por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS) é uma técnica para a análise de materiais avançados, pois, permite a introdução de pequena quantidade da amostra diretamente no forno de grafite com mínimo manuseio, minimizando os riscos de perdas e de contaminação. Além disso, a SS-GFAAS permite a obtenção de limites de detecção da ordem de ng g^{-1} que atendem as exigências do controle de qualidade de materiais de alta pureza. A utilização de modificadores químicos, temperaturas de pirólise e atomização otimizadas e absorbância integrada permitem a calibração com soluções de referência.

Um dos problemas enfrentados inicialmente pela SS-GFAAS era a dificuldade de correção de fundo, principalmente, para amostras refratárias que apresentam sinal de fundo mais significativo. A introdução do corretor por efeito Zeeman na espectrometria de absorção atômica permite, atualmente, a correção de fundo de amostras refratárias. Além disso, o corretor Zeeman com campo magnético variável possibilita a construção de curvas analíticas com maior faixa de trabalho. Assim, é possível a utilização da SS-GFAAS na determinação de analitos presentes em diferentes faixas de concentração.

O presente trabalho propõe o desenvolvimento de procedimentos para determinação de Al, Cr, Cu, Mn, Mg e Ni em amostras de carvão de boro por SS-FAAS e comparação com os resultados obtidos com técnicas de decomposição por via úmida em sistemas de média e alta pressão e fusão e determinação por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica apresentada neste capítulo está dividida nos seguintes itens: 2.1., Materiais avançados, com destaque especial aos materiais cerâmicos; 2.2., Análise de materiais avançados, onde são descritas as principais técnicas utilizadas na análise de amostras sólidas; 2.3., Análise de sólidos por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, em que são abordadas as principais características e aplicações; no item 2.4. Técnicas de correção de interferências espectrais, onde são tratados os sistemas de correção de interferências espectrais com ênfase especial para sistemas empregando fonte contínua e efeito Zeeman; e 2.5., onde são abordados os principais procedimentos para decomposição de materiais cerâmicos avançados.

2.1 Materiais avançados

Desde a Pré-história a habilidade de produzir materiais tem trazido importantes implicações políticas e econômicas. Atualmente, os ramos da indústria voltados à microeletrônica, biotecnologia, armamentos e os programas espaciais têm contribuído para o desenvolvimento de novos materiais, também conhecidos como materiais avançados. Sob este aspecto, materiais avançados podem ser definidos como:

*“...são aqueles que foram desenvolvidos nos últimos 30 anos ou mais, e que exibem grande resistência e dureza, propriedades térmicas, elétricas, ópticas ou químicas superiores quando comparados aos materiais tradicionais”.*²³

De uma forma geral, estes materiais avançados apresentam alta pureza, já que a muitas de suas propriedades são dependentes de sua constituição química. Podem ser divididos em seis categorias: (i) metais e ligas; (ii) cerâmicas estruturais, tais como: alumina, carbetos, nitretos etc.; (iii) polímeros; (iv) compósitos; (v) materiais eletrônicos, ópticos e magnéticos; (vi) materiais médicos e dentários.²³

Dentre estes materiais, destacam-se as cerâmicas em função de sua alta estabilidade térmica, alta resistência à corrosão e propriedades ópticas, elétricas e magnéticas especiais. As cerâmicas são uma classe de material definidas como sólidos inorgânicos ou sólidos não metálicos de natureza cristalina e são formadas pela ligação de metais e não metais. Podem existir como óxidos, nitretos, carbetos ou silicetos e são classificadas em três grupos distintos: (i) óxidos: produzidas a partir da alumina e zircônia; (ii) não-óxidos: fabricadas a partir de carbetos, boretos, nitretos e silicetos; (iv) compósitos: combinação dos dois tipos de cerâmicas anteriores.^{38,54}

2.1.1 Carbeto de boro

Dentre as inúmeras classes de carbetos, somente duas delas apresentam aplicação industrial: os carbetos covalentes de silício e boro e os carbetos de metais de transição.⁷¹

O carbeto de boro é um pó preto utilizado como matéria-prima na fabricação de cerâmicas, já que apresenta uma elevada dureza (inferior somente ao diamante) e alta estabilidade térmica (ponto de fusão em torno de 2500 °C). A densidade não é muito elevada (2,5 g cm⁻³) e é extremamente inerte do ponto de vista químico.⁷¹ Estas características são explicadas pela forte ligação covalente existente na molécula e do arranjo cristalino do carbeto de boro.³

Os produtos do carbeto de boro são fabricados a partir da prensagem a quente ou sinterização, sendo utilizados na indústria de semicondutores, armamentista e em reatores nucleares como absorvente de nêutrons. O carbeto de boro é resistente à oxidação pelo ar e gás cloro até temperaturas de 700 °C. Pode ser oxidado com vapor de água a temperatura de 800 °C havendo formação de H₂, CO e CO₂ gasosos.⁷¹ A dissolução de carbeto de boro pode ser feita com ácido nítrico concentrado a 230 °C usando sistema pressurizado Berghof durante 14 horas.^{29,36} Além disso, funde na presença de carbonato de sódio com temperaturas da ordem de 900 °C.⁴¹

O carbeto de boro pode ser produzido através de muitos métodos, tais como: (i) redução carbo-térmica a partir de compostos de boro (B₂O₃, H₃BO₃, Na₂B₄O₇); (ii) reação direta do carbono com boro; (iii) redução térmica do B₂O₃ na presença de magnésio e carbono a 1000-1200 °C e (iv) redução do BCl₃ com metano.¹⁸

A redução carbo-térmica do ácido bórico a temperatura de 2000 °C é o processo preferido pela indústria para a produção de carbeto de boro em pó em vista do menor custo de produção. As reações envolvidas na redução carbotérmica são as seguintes:



Esta reação ocorre em três etapas:



Apesar da redução do B_2O_3 com monóxido de carbono, etapa (3) tornar-se termicamente viável em temperaturas acima de $1400\text{ }^\circ\text{C}$, em processos industriais a temperatura é, geralmente, mantida em torno de $2000\text{ }^\circ\text{C}$ para aumentar a velocidade da reação.^{1,27}

O carbeto de boro, considerado de alta pureza, contém diversos elementos em baixa concentração. A principal impureza é o oxigênio (cerca de 1000 ppm), seguido de nitrogênio, ferro e silício (geralmente entre 100 a 500 ppm). Outros elementos ocorrem em menor concentração, normalmente entre 10 e 30 ppm, tais como Mn, Al, Ca, Mg, Na e Ti.⁷⁷

2.2 Análise de materiais avançados

A determinação de elementos traços em materiais avançados de alta pureza é de extrema importância, pois algumas das propriedades especiais destes materiais são fortemente influenciadas pela quantidade de impurezas presentes. Sob este aspecto, para a obtenção de resultados adequados uma série de problemas analíticos deve ser considerada, especialmente para a análise de materiais avançados: (i) contaminação durante o manuseio da amostra, heterogeneidade, grau de interferência da matriz na técnica escolhida e a adequabilidade dos limites de detecção.^{6,35}

O grau de pureza de um material avançado pode ser expresso mediante a utilização de abreviaturas (Tabela 1). Cabe destacar, que muitas vezes não é possível determinar, diretamente, a pureza de alguns materiais, em função de limitações impostas pelos métodos analíticos clássicos existentes, pois a precisão de tais metodologias não atende as necessidades de tais análises. No entanto, é

possível a determinação do conteúdo total de elementos traços presentes e, a partir destes valores, estimarmos a pureza destes materiais.

As principais técnicas analíticas utilizadas na determinação de elementos traços em materiais avançados são: espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS), espectrometria de emissão óptica e de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP OES e ICP-MS), ativação neutrônica (NAA) e fluorescência de raios-X (XRF).¹⁷

Tabela 1. Abreviaturas utilizadas para caracterizar materiais de alta pureza e elementos traços presentes.

| Pureza (%) | Abreviatura | Elementos traços (total, $\mu\text{g g}^{-1}$) |
|------------|-------------|---|
| 99,9 | 39 ou 3N | 1000 |
| 99,99 | 49 ou 4N | 100 |
| 99,999 | 59 ou 5N | 10 |
| 99,9996 | 59,6 ou 5N6 | 4 |
| 99,9999 | 69 ou 6N | 1 |
| 99,99999 | 79 ou 7N | 0,1 |

Uma das maneiras de minimizar os erros sistemáticos e melhorar o limite de detecção é a análise de amostras sólidas.⁴³ A análise de sólidos pode ser feita mediante a introdução da amostra sólida pulverizada diretamente no atomizador (SS), dispersão da amostra em um solvente e produção de uma suspensão (*slurries*), utilização de fonte de arco ou centelha elétrica para vaporizar a amostra, vaporização da amostra com dispositivos eletrotérmicos (ETV), ablação da amostra com laser (LA), vaporização da amostra em um plasma (GD), ionização térmica mediante disposição da amostra em um filamento aquecido (TI) e produção de íons a partir da amostra sólida empregando laser (LI).^{6,11,45,74}

Uma das formas mais antigas e simples de utilização da análise de sólidos em espectrometria atômica é a introdução da amostra sólida diretamente na

chama^{19,57} ou pela aspiração de uma suspensão da amostra em um líquido apropriado empregando nebulizador convencional de espectrômetros de chama.^{2,45}

A análise de sólidos por GFAAS pode ser feita mediante a introdução da amostra pulverizada, diretamente no forno de grafite ou utilizando uma suspensão. Inicialmente, a SS-GFAAS era aplicada utilizando, preferencialmente, a introdução da amostra na forma de suspensão, pois era possível o uso de amostradores automáticos comercialmente disponíveis. Porém, um dos problemas enfrentados na amostragem de suspensões é a estabilização até a introdução no atomizador.^{12,73} Além disso, a partir do desenvolvimento de um sistema simples para introdução de amostras sólidas diretamente no forno de grafite por Krivan *et al.*^{24,25} esta técnica tornou-se mais atraente. Atualmente este sistema encontra-se disponível comercialmente (www.analitykjena.com). As principais vantagens da análise de sólidos por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite são os limites de detecção extremamente baixos que podem ser obtidos, além de evitar etapas de decomposição e diluição. Adicionalmente, esta técnica pode ser aplicada para diversos tipos de amostras, como pode ser evidenciado em diversos trabalhos na literatura.^{14,61,67,68,72}

A vaporização eletrotérmica (ETV) é o termo utilizado para descrever um método de introdução de amostra por meio de aquecimento elétrico e transporte do aerossol formado até um detector apropriado. Normalmente os detectores empregados envolvem a ICP OES e a ICP-MS. As desvantagens dizem respeito à eficiência no transporte do aerossol até o plasma, bem como a dificuldade de determinação simultânea em função do rápido sinal transiente gerado.^{15,37}

A análise por ativação neutrônica (NAA) é considerada uma técnica absoluta (dispensa calibração) e permite a introdução de massas significativas de amostra (10 g). Porém, requer instrumentação complexa e de alto custo.^{15,37} A utilização do modo de excitação por reflexão total na fluorescência de raios X (XRF) permitiu a melhora na sensibilidade e dos limites de detecção (na ordem de ng g^{-1}). No entanto, há possibilidade de contaminação proveniente dos reagentes que são utilizados no preparo da amostra e a calibração deve ser feita utilizando padrão interno.⁷⁸

A espectrometria de emissão óptica com fonte de arco e centelha pode ser utilizada na análise de diferentes tipos de amostras. Dentre elas destacam-se as amostras refratárias de difícil decomposição (cerâmicas e materiais de alta pureza). No entanto esta técnica apresenta baixa precisão.^{37,74} A fonte de arco e centelha elétrica pode ser combinada à espectrometria de massa na análise de materiais condutores de eletricidade (ligas e metais de alta pureza) ou materiais não-condutores, mediante a mistura prévia da amostra com grafite. Devido à complexidade da instrumentação requerida e do grande tempo requerido, é uma técnica pouco utilizada em análises de rotina.⁶

O uso da ablação com laser, combinada a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (LA-ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (LA-ICP-MS) tem crescido, substancialmente, nos últimos anos. Estas estão entre as poucas técnicas que podem ser consideradas como *quasi* não destrutivas, ou seja, há possibilidade de determinação de uma série de elementos e caracterização espacial da heterogeneidade do analito. A principal desvantagem diz respeito à calibração, pois os padrões utilizados na calibração requerem ajuste de matriz (*matrix-matching*), o que, muitas vezes não é fácil execução.^{53,64} Apesar deste inconvenientes, a LA-ICP-MS é uma técnica muito versátil e que tem sido utilizada na análise de diferentes tipos de materiais.^{20,59,75}

A energia do laser também tem sido utilizada para microamostragem por ablação e subsequente excitação das espécies presentes no microplasma durante e/ou imediatamente após a ablação. A radiação emitida é focada na entrada de um espectrômetro equipado com detectores tipo dispositivo de carga acoplada (CCD). Uma das características mais atraentes da espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) é a capacidade de análise *in situ* ou à distância utilizando-se as propriedades dos lasers. Contudo, apresenta algumas limitações com respeito aos limites de detecção (na faixa de $\mu\text{g g}^{-1}$) e precisão que são, normalmente, mais elevados piores que os obtidos com as técnicas de ICP OES E GFAAS.^{58,69}

A técnica de vaporização da amostra em um plasma e determinação por espectrometria de massa (GD-MS) é aceita, atualmente, como uma das ferramentas analíticas mais sensíveis para determinação de elementos traços em

amostras sólidas. A principal vantagem refere-se aos baixos limites de detecção que podem ser obtidos (na ordem de ng g^{-1}). Isto é devido em parte, à produção de feixes de íons estáveis neste tipo de fonte. A espectrometria de massa pode ser combinada, ainda, à técnica de análise de sólidos que utiliza ionização térmica (TIMS) e ionização por laser (LIMS). Durante muito tempo a TIMS foi a técnica mais utilizada na análise de isótopos presentes em materiais de alta pureza utilizando diluição isotópica. No entanto, atualmente, sua utilização em análises de rotina é insignificante em função do tempo excessivo gasto no preparo da amostra e da restrição de determinação de elementos com potencial de ionização menor que 6 eV. A LIMS foi desenvolvida com o objetivo de suprir a limitação da excitação com arco e centelha que permitia, preferencialmente, a análise de materiais condutores de eletricidade. Contudo, acabou sendo substituída pela LA-ICP-MS, em função da dificuldade de quantificação, baixa reprodutibilidade e da falta de equipamentos comercialmente disponíveis.⁶

Apesar dos inúmeros esforços que têm sido feitos para adaptar as técnicas anteriormente citadas à análise direta de sólidos, pode-se dizer que nenhuma delas mostra-se inteiramente satisfatória. As características desejáveis são: (i) deve ser aplicável a um grande número de amostras; (ii) deve ser relativamente rápida com pequeno manuseio da amostra; (iii) deve permitir a utilização de massas elevadas de amostra para minimizar problemas de homogeneidade; (iv) deve apresentar boa precisão e exatidão, (v) o procedimento de calibração deve ser simples e (iv) é desejável que seja multielementar.⁴³

Em seguida, será abordada de uma forma mais detalhada a SS-GFAAS, destacando-se as principais características, limitações e aplicações.

2.3 Análise de sólidos por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite

A GFAAS apresenta algumas características que favorecem a amostragem de sólidos, seja na forma de suspensão ou na forma de introdução direta de

amostras sólidas: (i) assim como em análises convencionais por GFAAS, o programa de aquecimento permite a remoção da matriz durante a pirólise; (ii) pequenas quantidades de amostra podem ser utilizadas, e (iii) apresenta boa seletividade e sensibilidade.⁴³ Além disso, os problemas relacionados ao sistema de transporte são praticamente inexistentes, uma vez que as amostras são introduzidas diretamente no atomizador. A otimização adequada da programação da temperatura, aliada a modificação química tem permitido a calibração com soluções aquosas para diversas amostras.^{4,22,24,25,31,32,33,35,39,40,50,70}

Entretanto, a SS-GFAAS pode apresentar alguns inconvenientes: (i) quando o analito encontra-se em alta concentração há a necessidade de utilização de pequenas massas de amostra que podem afetar a precisão causada pela falta de homogeneidade; (ii) as interferências espectrais são geralmente, mais pronunciadas e, conseqüentemente o sinal de fundo é mais intenso; (iii) problemas de vaporização ineficiente de analitos refratários durante a atomização, e (iv) amostras com alta concentração do analito são mais dificilmente diluídas quando na forma sólida.^{12,16} Alguns destes inconvenientes serão abordados nos itens seguintes, bem como as formas para contorná-los.

2.3.1 Homogeneidade e erros de amostragem

A boa homogeneidade é pré-requisito para análise de sólidos e depende de fatores como o tipo de material, massa de amostra, tamanho de partícula e concentração do elemento de interesse.⁸⁰ A precisão dos resultados é função direta da estabilidade de resposta do equipamento e da homogeneidade do material. Com a diminuição da massa a probabilidade estatística de encontrar a mesma distribuição de partículas com composição idêntica diminui. Assumindo certo grau de heterogeneidade natural das amostras, a homogeneidade do material na faixa de micro e miligrama é função direta, por sua vez, da distribuição do tamanho de partícula.

No início do desenvolvimento da SS-GFAAS acreditava-se que a falta de homogeneidade das amostras inviabilizaria sua aplicação. Porém, tal suposição,

além de não ter se concretizado, carecia de maior experiência na análise de elementos traços em pequenas massas de amostra.

Informações a respeito da homogeneidade de amostras foram propostas inicialmente por Ingamells *et al.*³⁴ quando apresentaram a constante de amostragem (K_s) para estimar a imprecisão dos resultados devido a erros de amostragem:

$$K_s = RSD^2 * m$$

onde, RSD = desvio padrão relativo das medidas e m = massa média de amostra.

Esta constante foi, originalmente, utilizada para amostras geológicas, sendo que neste tipo de análise era utilizada uma quantidade considerável de amostra. Para pequenas quantidades de amostra Kurfurst *et al.*⁴² introduziram a constante de homogeneidade (H_e):

$$H_e = RSD * m^{1/2}$$

onde, RSD = desvio padrão relativo de todas as medidas e m = massa média (mg).

Desta forma, constituintes com valores de $H_e \leq 10$ podem ser considerados como suficientemente homogêneos nas respectivas amostras.⁶²

Outros autores utilizaram diferentes maneiras para estimarem a homogeneidade de algumas amostras. Belarra *et al.*¹⁰ estudaram a contribuição de diferentes fatores que influenciam a precisão dos resultados obtidos por SS-GFAAS. Entre estes, podem citados: pesagem, transporte das amostras até o atomizador e a determinação em condições que não atendam os conceitos STPF (do inglês *stabilized temperature platform furnace*), tais como utilização de linhas não-ressonantes, fluxo de Ar durante a atomização. Para tal, inicialmente foram determinadas as possíveis fontes de imprecisão na determinação de Mn, Fe e Pb em diferentes amostras a partir do cálculo da variância. Segundo os autores a variância total obtida na determinação de metais por GFAAS pode ser considerada como o somatório de quatro diferentes variâncias: (i) variância intrínseca do equipamento operando nas condições ótimas; (ii) variância intrínseca do equipamento operando em condições não otimizadas; (iii) variância devido à utilização de frações de amostra muito pequenas associada à não homogeneidade da amostra, imprecisão da pesagem e perdas no manuseio da amostra, e (iv)

variância devido à atomização de pequenas frações da amostra no estado sólido como resultado das diferentes posições na plataforma, diferentes mecanismos de atomização e influência da matriz. Os autores observaram que a contribuição da variância devido à utilização de frações de amostra muito pequenas e demais fatores associados era responsável por mais de 80% da variância total calculada na determinação de Fe, Mn e Pb nas amostras de suplemento vitamínico, cereais, arroz e poli(cloreto de vinila). Desta forma os autores concluíram que a falta de homogeneidade na amostra era a maior fonte de imprecisão na determinação de metais por SS-GFAAS.

2.3.2 Influência do tamanho de partícula

A maioria dos materiais antes de ser submetida à análise por SS-GFAAS precisa ser cominuída de forma a reduzir o tamanho de partícula permitindo, geralmente, aumentar a homogeneidade na distribuição de analito na amostra e, conseqüentemente, aumentar a precisão dos resultados. A moagem dos materiais é, também, recomendada para amostras que já estão na forma de pó, mas que apresentam o analito distribuído de forma heterogênea, pois a cominuição possibilita o aumento da superfície de contato com o atomizador. Além disso, a homogeneidade é, geralmente, assegurada por uma estreita distribuição do tamanho de partícula, preferencialmente por partículas inferiores a 10 μm .⁸⁰

2.3.3 Influência da massa de amostra

Há pouca informação na literatura com respeito aos erros que podem resultar do uso incorreto das massas de amostra na análise direta de sólidos. Entretanto, Belarra *et al.*⁹ determinaram cobre em complexo vitamínico por SS-GFAAS e observaram que a massa de amostra utilizada também pode produzir resultados inexatos, de tal forma que, para a amostra estudada, massas menores que 0,3 mg geram resultados superestimados, enquanto massas maiores que 1,1 mg geram resultados subestimados. Enquanto os valores subestimados podem ser

explicados pelo aumento da influência do resíduo da matriz presentes no atomizador os resultados superestimados obtidos não podem ser tão facilmente explicados. Algumas explicações plausíveis levantadas pelos autores são: condensação de elementos voláteis na superfície das partículas, correção de fundo por efeito Zeeman de forma errada (*undercorrection*). Ainda, segundo os autores, o modelo do tipo *nugget* de Kurfurst pode explicar estes resultados superestimados.

Holcombe *et al.*³⁰ obtiveram resultados subestimados na determinação de V em cinza volante de carvão usando massas maiores que 2 mg. Este efeito pode ser explicado pelo fato de que o gás produzido durante a vaporização ou decomposição térmica da matriz pode diminuir a população de átomos no estado fundamental e gasoso presentes na caminho óptico.

Já Nakamura *et al.*⁵⁵ utilizaram massas de amostra maiores que 1,5 mg na determinação de vários metais em silicatos e obtiveram resultados subestimados para os analitos determinados. Segundo os autores dependendo da massa de amostra introduzida esta pode inibir a difusão do vapor atômico

Rosbach *et al.*⁶³ verificaram a influência da massa de células de algas (candidato a material de referência) na precisão dos resultados obtidos por NAA e SS-GFAAS. Observaram que o RSD dos resultados diminuiu de 50 para 0,5% quando as massas analisadas aumentaram de 0,01 para 100 mg, respectivamente.

2.3.4 Instrumentação para SS-GFAAS

Durante o período compreendido entre 1971 (publicação da primeira aplicação da análise de sólidos com atomizador comercial) e 1980 os pesquisadores estavam preocupados em adaptar os equipamentos, inicialmente concebidos para análise de soluções, para a análise de sólidos. Nesta época os esforços ocorreram no seguinte sentido: desenvolvimento de dispositivos de introdução de amostra compatíveis com os atomizadores existentes, busca pela isotermicidade durante a atomização e aprimoramento dos sistemas de correção fundo existentes.¹²

Em 1981 a introdução do conceito STPF (do inglês, *stabilized temperature platform furnace*) por Slavin *et al.*^{65,66} permitiu que o procedimento de análise de sólidos por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite passasse a ser utilizado como alternativa à análise de soluções. Dentre as novidades apresentadas por Slavin destacam-se: a utilização de plataforma de L'vov recobertas com grafite pirolítico permitindo um ambiente *quasi-isotérmico* durante a atomização, rápida taxa de aquecimento, interrupção do fluxo de Ar durante atomização, integração do sinal analítico, uso de modificador químico e corretor de fundo por efeito Zeeman.

Atualmente, encontra-se disponível um modelo de espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite que permite a análise de soluções aquosas e análise direta de sólidos. Neste equipamento, a amostra sólida é pesada diretamente na plataforma de grafite, que é inserida no interior do forno de grafite com auxílio de uma pinça por uma das janelas laterais do forno. A introdução da amostra pode ser feita de forma manual ou automatizada.⁷⁹

2.3.4.1 Calibração na análise de sólidos por GFAAS

Como em todas as técnicas analíticas comparativas, a calibração é ponto crucial na exatidão dos resultados obtidos e deve-se, num primeiro momento, encontrar o material e o método mais adequado. Na SS-GFAAS a calibração deve receber um cuidado especial em função da maior influência da matriz. Os principais materiais utilizados na calibração para a SS-GFAAS são as soluções de referência aquosas e materiais de referência certificados.⁴³

A calibração com soluções de referência é preferida em função da facilidade com que podem ser preparadas, o baixo custo e a grande homogeneidade na distribuição do analito de interesse. Porém, o perfil do sinal analítico para soluções de referência e amostras sólidas é, normalmente, diferente, pois o mecanismo de atomização não é, necessariamente, o mesmo. A obtenção das medidas em absorbância integrada (área de pico) minimiza a influencia da matriz dos materiais

sólidos nos processos de vaporização e atomização permitindo a calibração com soluções de referência.^{11,56}

A utilização de materiais de referência certificados (CRM) permite, geralmente, compensar o efeito de matriz, já que o material utilizado na calibração e a amostra apresentam composição semelhante. Porém, a utilização de CRMs pode apresentar restrições: para alguns tipos de amostras podem não estar disponíveis materiais com composição semelhante; a utilização de pequenas massas pode introduzir incertezas devido à heterogeneidade na distribuição do analito; a concentração do analito no CRM utilizado e na amostra deve estar na mesma ordem de magnitude.^{43,56}

A calibração usando soluções de referência e CRM pode ser feita usando vários procedimentos, dentre os quais se destacam a calibração direta e curva de adição de analito. A curva analítica pode ser construída mediante a introdução de quantidades crescentes do analito no interior do forno de grafite, ou com a introdução de massas crescentes de CRM. Geralmente na SS-GFAAS uma curva de regressão entre a absorvância integrada e massa de analito é obtida. Já a curva de adição de analito é construída através da mistura de quantidades conhecidas do analito com a amostra. Este método de calibração, sob certas condições, permite assumir que a vaporização/atomização do analito adicionado e do analito presente na amostra são igualmente afetados pela matriz.^{5,43}

2.3.4.2 Aplicações da SS-GFAAS na análise de materiais avançados de alta pureza

Ao contrário do que ocorre nos procedimentos de decomposição, o risco de contaminação em SS-GF AAS é menor, uma vez que a manipulação da amostra e o uso de reagentes são mínimos. Desta forma, a técnica permite a obtenção de baixos valores de branco, indispensáveis na análise de elementos traços em materiais de alta pureza (ligas metálicas e os materiais utilizados na fabricação de cerâmicas). Além disso, a SS-GFAAS permite a análise direta de materiais sólidos refratários sem a necessidade de decomposição prévia, pois este tipo de amostra

requer, geralmente, condições drásticas para que a solubilização completa seja alcançada.

Na análise de materiais de alta pureza uma das maiores contribuições, têm sido dada por Krivan *et al.*^{4,22,31,32,33,39,40,50,70}, que mostrou que a SS-GFAAS apresenta, geralmente, limites de detecção melhores que outras técnicas de análise direta de sólidos (Tabela 2). Além disso, este autor auxiliou no desenvolvimento de um sistema para introdução de amostras sólida em um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite (Analytik Jena GmbH, Jena, Germany) que permitiu a análise de forma simples e rápida de amostras sólidas com limites de detecção de até 2 ordens de magnitude melhores que aqueles obtidos após os procedimentos de decomposição por via úmida. As amostras sólidas foram dispostas em uma plataforma de grafite (21 mm de comprimento, 4 mm de largura e altura de 0,9 mm) introduzidas pela lateral do atomizador com o auxílio de uma pinça feita de tântalo.²⁵

A Tabela 2 apresenta uma compilação das aplicações da SS-GFAAS na análise de materiais de alta pureza. Pode-se observar que a calibração foi feita, preferencialmente, com solução de referência aquosa. Além disso, é possível a introdução de quantidades significativas de massa de amostra (até 100 mg) e foram obtidos limites de detecção da ordem de ng g^{-1} . Apesar dos sinais de fundo, terem sido, relativamente elevados para algumas amostras, a utilização de correção com lâmpada de deutério foi aplicada para a maioria dos materiais. Isto é possível graças à utilização de condições experimentais otimizadas que permitiram a vaporização do analito e da matriz separadamente diminuindo, assim, os respectivos, sinais de fundo.^{31,39,58,50}

Tabela 2. Utilização da SS-GFAAS na análise de materiais de alta pureza.

| Matriz | Analito | Corretor de fundo | Calibração | Modificador | LD | Observações | Ref. |
|---|---|-------------------|----------------|------------------------------------|--|---|------|
| Ta em pó | Cu, Fe, Mn, Na, Zn | Efeito Zeeman | Solução aquosa | Nenhum | < 27 ng g ⁻¹ | Até 40 mg de amostra | 24 |
| Ta em pó | Cu, Fe, K, Mn, Na, Zn | Deutério | Solução aquosa | Nenhum | < 4 ng g ⁻¹ | Até 60 mg de amostra | 25 |
| W em pó | Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Zn | Deutério | Solução aquosa | H ₂ durante a pirólise | < 4 ng g ⁻¹ | Até 100 mg de amostra | 31 |
| Al ₂ O ₃ em pó | Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni, Zn | Deutério | Solução aquosa | Nenhum | < 25 ng g ⁻¹ | Recobrimento da plataforma com grafite pirolítico | 50 |
| Ti em pedaços | Al, As, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sn, Zn | Efeito Zeeman | Solução aquosa | Carbono em pó | < 30 ng g ⁻¹ | Pedaços com, no máximo, 30 mg foram introduzidos | 39 |
| WO ₃ e WO _{3-x} em pó | Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Zn | Deutério | Solução aquosa | H ₂ durante a pirólise | < 2 ng g ⁻¹ < 1,7 ng g ⁻¹ | Até 70 mg de amostra | 32 |
| Grafite e SiC ₄ | Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Na, Ni, Pb | Deutério | Solução aquosa | Nenhum | < 50 ng g ⁻¹ < 23 ng g ⁻¹ | Até 4 mg de grafite e 8 mg de SiC ₄ | 70 |
| NbO ₅ | Al, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Zn | Deutério | Solução aquosa | CH ₄ durante a pirólise | < 2 ng g ⁻¹ | Até 15 mg de amostra | 33 |
| Nb, Ti e ZrO ₂ | Si | Deutério | Solução aquosa | CH ₄ durante a pirólise | 10 ng g ⁻¹ | Massa de amostra de 3 a 15 mg | 22 |
| ZrO ₂ | Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Ni, Zn | Deutério | Solução aquosa | Nenhum | < 2,3 ng g ⁻¹ | Recobrimento da plataforma com carbono | 40 |
| BN | Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Si | Deutério | Solução aquosa | Nenhum | < 130 ng g ⁻¹ | Determinação de Si com Pd+MgNO ₃ | 4 |
| Mo, Ta, MoSi _x | Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Zn | Deutério | Solução aquosa | Nenhum | < 0,3 ng g ⁻¹ | Até 50 mg de amostra | 21 |

A utilização de modificação química durante a pirólise, e conseqüente transformação da matriz em uma espécie mais estável termicamente^{22,32,33,70}, também permitiu a correção com fonte contínua. Por fim, alguns destes materiais

apresentam alto ponto de ebulição, não havendo vaporização concomitante da matriz e do analito durante a atomização, produzindo sinais de fundo passíveis de correção com lâmpada de deutério.⁴⁰

Krivan *et al.*³⁹ observaram que a modificação química com a utilização de carbono na análise direta de pedaços de Ti favorece a vaporização dos analitos da matriz. Os autores argumentam que a formação de uma nova ligação Ti-C promove a quebra das ligações originais entre a amostra de Ti e os analitos interesse, permitindo, assim que os elementos traços vaporizem com maior facilidade da amostra. Em alguns casos, o recobrimento da plataforma com carbono foi feito para facilitar a remoção do resíduo da matriz da amostra.⁴⁰

Docekal²¹ propôs a utilização de um sistema de atomização por dois componentes (*two-component atomizer*) onde há separação física das etapas de volatilização e atomização do analito e diminuição do risco de contaminação. Este sistema foi empregado para a análise direta de amostras de Mo, Ta e siliceto de molibdênio de alta pureza. Foram obtidos limites de detecção, pelo menos três vezes melhores, para K, Mg e Na, quando comparados com a SS-GFAAS com atomizador transversal convencional.

2.4 Técnicas de correção de interferências espectrais

Ao passar através do atomizador a radiação pode ser atenuada, não somente pela absorção pelos átomos, mas, também, por outros efeitos que são, frequentemente, chamados de não específicos, sinal de fundo ou atenuação de fundo. O sinal de fundo aumenta, significativamente, com a introdução de amostras sólidas diretamente no atomizador em vez de soluções.¹²

O sinal de fundo, classificado como interferência espectral, apresenta como principais causas: (i) absorção molecular da radiação; (ii) absorção de radiação de outros comprimentos de onda que não foram separados pelo monocromador, (iii) espalhamento da luz por partículas presentes no volume de absorção e, (iv) sobreposição da linha analítica pela linha de absorção de outro elemento.⁷⁶

Uma vez que não há técnica que permita medir, exclusivamente, a absorção atômica do analito de interesse, é necessário medir a absorbância total (específica e não específica) e o fundo separadamente. Em seguida subtrai-se o valor do sinal de fundo da absorbância total medida. Com base em considerações teóricas é possível enumerar as principais características de um sistema ideal para medir atenuação de fundo: (i) a atenuação deve ser medida o mais próximo possível do comprimento de onda analítico; (ii) a atenuação deve ser medida na mesma posição no atomizador em que foi feita a medida da absorção total; (iii) se a absorção muda com o tempo, a absorção total e a atenuação de fundo devem ser medidas ao mesmo tempo ou, pelo menos, em uma seqüência muito rápida de forma que as mudanças na absorção de uma medida em relação à seguinte sejam pequenas; (iv) a absorção total e a atenuação de fundo deve ser medidos com um feixe com mesma intensidade e geometria; (v) a técnica empregada para medida de fundo e correção devem ser aplicadas a todos os elementos.⁷⁶

Essencialmente há quatro técnicas para medida e correção de sinal de fundo na AAS: (i) com fonte contínua; (ii) utilização do efeito Zeeman, (iii) utilização de corrente pulsada e (iv) medida próxima a linha analítica. Nenhuma destas técnicas atende a todas as exigências requeridas para ser considerado um sistema ideal de correção de fundo.⁴³

A seguir os sistemas de correção com fonte contínua e por efeito Zeeman serão discutidos com mais detalhes em vista do seu uso ser mais disseminado.

2.4.1 Correção de fundo com fonte contínua

A correção utilizando fonte contínua (com lâmpada de deutério) é comumente utilizada e foi o primeiro sistema empregado nos espectrômetros comercialmente disponíveis. Esta técnica é baseada no pressuposto que o sinal de fundo, em contraste com o sinal de absorção atômica, apresenta-se como um fenômeno na forma de uma banda alargada que não muda dentro da faixa selecionada pelo monocromador.

Apesar de seu uso ser extremamente amplo, a correção com fonte contínua não atende várias das características apontadas para o corretor ideal:

(i) há diferenças na geometria e na distribuição da energia radiante da lâmpada de cátodo ôco e a lâmpada de deutério. A lâmpada de deutério emite energia radiante intensa em uma faixa espectral relativamente estreita (190 a 330 nm). Se a fonte contínua é utilizada fora da faixa ótima, a intensidade da radiação da fonte primária deve ser reduzida piorando a razão sinal/ruído;

(ii) o uso de duas fontes de radiação piora a razão sinal/ruído, já que cada fonte contribui com seu próprio ruído espectral e há necessidade de componentes ópticos adicionais;

(iii) as medidas do sinal de absorção total e do sinal de fundo são seqüenciais. Erros de correção não podem ser excluídos se os valores de sinal de fundo e de absorção total mudarem mais rapidamente do que a freqüência das medidas;

(iv) o fundo é medido como um contínuo em cada lado da linha analítica. Para a correção ser correta o sinal médio do fundo, observado nos comprimentos de onda próximos a linha principal, deve ser a mesma que observada no centro da linha analítica.

Por fim a capacidade de correção deste sistema é limitada pelas características espectroscópicas da lâmpada de deutério. Interferências espectrais geradas por pequenas moléculas e fundos muitos intensos (absorbância maior que 1) não são corretamente corrigidos pelo sistema com lâmpada de deutério.⁷⁶

2.4.2 Correção de fundo por efeito Zeeman

Em 1887 o cientista Pieter Zeeman descobriu o fenômeno que linhas de emissão de átomos desaparecem sob influência de um campo magnético. Este efeito, chamado efeito Zeeman, acontece a partir da interação de um campo gerado por um magneto com os átomos e a radiação eletromagnética. Este magneto, no caso da espectrometria atômica, pode estar montado na fonte de radiação (direto) ou no atomizador (inverso). Além disso, o campo magnético pode estar orientado longitudinalmente ou transversalmente em relação à fonte de

radiação e pode ser aplicado de forma constante ou alternado. Estas características permitem oito diferentes configurações que constam na Tabela 3.

Tabela 3. Configurações de aplicação do efeito Zeeman na correção de fundo por AAS.

| Magneto | Orientação do magneto* | Tipo de campo | Componentes ópticos adicionais | Particularidades |
|------------|------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Fonte | Longitudinal | Constante | Polarizador rotatório | aplicado em casos excepcionais |
| | | Alternado | Nenhum | -- |
| | Transversal | Constante | Polarizador rotatório | -- |
| Alternado | | Polarizador fixo | -- | |
| Atomizador | Longitudinal | Constante | -- | não aplicável em AAS |
| | | Alternado | Nenhum | -- |
| | Transversal | Constante | Polarizador rotatório | -- |
| | | Alternado | Polarizador fixo | -- |

* orientação em relação ao feixe da radiação.

Pode-se observar que o campo magnético longitudinal e constante, tanto na fonte como no atomizador não pode ser aplicado em AAS, pois a componente π desaparece completamente do espectro. Assim, na configuração inversa (magneto no atomizador) os átomos do analito não podem absorver radiação da linha analítica, enquanto na configuração direta (magneto na fonte) nenhuma radiação é emitida na linha analítica. Para comparação das seis configurações restantes, os seguintes aspectos devem ser levados em consideração: aspectos instrumentais, aspectos espectroscópicos, sensibilidade, limite de detecção e linearidade da curva de calibração.⁷⁶

Com respeito aos aspectos instrumentais, o corretor Zeeman inverso é preferido, pois quando se utiliza corretor Zeeman direto há necessidade de utilização de fontes de emissão especiais, ao passo que quando o magneto é

colocado no atomizador podem-se utilizar lâmpadas de cátodo oco convencionais.²⁸

Além disso, o corretor Zeeman inverso longitudinal e com campo magnético alternado apresenta a vantagem de dispensar a utilização de componentes ópticos adicionais e, conseqüentemente, não há perdas de intensidade luminosa. Neste caso, quando o campo magnético está desligado, a absorção total é medida e quando o campo magnético está ligado a componente π desaparece do espectro e a atenuação de fundo é medida.⁴⁹

O desenvolvimento de espectrômetros com correção por efeito Zeeman inverso pode ser dividido, historicamente, em três gerações. Os corretores por efeito Zeeman da primeira geração são caracterizados por terem sido usados em espectrômetros com aquecimento longitudinal e utilizarem campos magnéticos alternados ou constantes e transversais em relação ao feixe óptico. Além disso, o campo magnético apresentava-se como uma onda na forma de sino gerada na freqüência de 50 ou 100 Hz e com a força do campo magnético fixada em 0,8 ou 1 T. A maior desvantagem deste sistema é que permite um tempo de leitura muito pequeno do sinal de fundo e de absorção total, devido à falta de constância do campo magnético durante as duas fases de medidas requeridas, ou seja, com campo magnético em 0 T e no máximo. Somente durante períodos de tempo relativamente pequenos a força do campo magnético permanece constante em 0 T e campo máximo. Assim, há prejuízo da razão sinal-ruído e, conseqüentemente, do limite de detecção.²⁶

A segunda geração apresenta como principais características a utilização de um campo magnético longitudinal em um espectrômetro com aquecimento transversal. O controle do campo magnético alternado é feito de forma isolada em relação à fonte principal de energia, apresenta-se em uma forma trapezoidal e operado a uma freqüência de 100 Hz. Os instrumentos operam com duas fases de medida: uma com um campo magnético máximo e constante de 0,8 T e outra com campo exatamente em 0 T.^{48,49} O formato trapezoidal do ciclo do campo permite um maior tempo de medida durante as fases de campo máximo e desligado. Porém, em função da disposição do magneto e do forno de grafite é necessária a operação do campo magnético em, pelo menos, 1 T. Desta forma, a utilização de equipamentos comercialmente disponíveis, operando a 0,8 T, não garantia a

homogeneidade de distribuição do campo magnético no interior do tubo de grafite. O campo magnético tem um mínimo no centro do tubo, onde a amostra é depositada, resultando em uma diminuição da separação dos componentes σ , e, conseqüentemente, reduzindo a sensibilidade.⁴⁹

Os equipamentos da segunda e terceira geração têm em comum o formato trapezoidal do campo magnético e a utilização de atomizadores aquecidos transversalmente. Porém, a freqüência do campo magnético, utilizada nos equipamentos de terceira geração é de pelo menos, 200 Hz, o que permite um aumento do número de medidas por unidade de tempo. Há, também, um aumento na homogeneidade do campo através do atomizador. Estes equipamentos podem operar no modo de 3 campos (3F) que permite um aumento na faixa de trabalho da curva analítica de, pelo menos, 5 vezes. O termo 3F significa a mudança de ciclo, consistindo na seguinte seqüência com as 3 fases do campo magnético: $H = H_{\text{zero}}$ (desligado); $H = H_{\text{med}}$ (ligado) e $H = H_{\text{max}}$ (ligado). Na fase $H = H_{\text{med}}$ trabalha-se com um campo magnético intermediário.²⁶

Medidas obtidas a partir da utilização das fases $H = H_{\text{med}}$ e $H = H_{\text{max}}$ fornecem uma curva analítica com sensibilidade reduzida. A redução da sensibilidade é resultado do fato que os dois perfis de absorção σ não estão completamente separados em relação à posição do perfil da lâmpada de cátodo oco. Pela variação da força do campo médio $H = H_{\text{med}}$ qualquer nível de sensibilidade, entre zero e a máxima sensibilidade, pode ser obtido. O fundo sempre é medido com a força do campo magnético no máximo ($H = H_{\text{max}}$).²⁶

A combinação da avaliação das intensidades pelo modo 2F e 3F é chamada de modo dinâmico e permite que as amostras sejam medidas simultaneamente nas duas curvas analíticas obtidas de diferente sensibilidade cobrindo diferentes faixas de concentração. O modo de operação com campo magnético 3F contém todas as informações necessárias para avaliações simultâneas utilizando o modo 2F.²⁶

Se não houver prejuízo da sensibilidade provocado pelo espalhamento Zeeman anômalo, geralmente, os limites de detecção obtidos em espectrômetros equipados com corretor por efeito Zeeman são melhores que os obtidos com corretor com fonte contínua, pois nestes há uma fonte de ruído adicional que é o da lâmpada de deutério.^{28,47,76}

2.5 Decomposição de materiais cerâmicos

Para promover a dissolução de materiais cerâmicos, geralmente refratários e resistentes ao ataque químico, faz-se necessário a utilização de temperatura e pressão extremamente drásticas. Além disso, a decomposição destes materiais pode ser feita, usualmente, por via úmida ou fusão alcalina. Contudo, estes procedimentos de decomposição apresentam uma série de desvantagens: são morosos, há possibilidade de contaminação e perdas de analitos voláteis.

Na literatura são encontrados uma série de trabalhos que tratam de procedimentos para decomposição de cerâmicas avançadas. Larrea *et al.*⁴⁶ propõem uma série de procedimentos para a decomposição de diversos pós utilizados como matéria-prima na fabricação de cerâmicas avançadas, dentre eles destacam-se: zircônia, alumina, titania, titanato de alumínio, nitreto de alumínio, nitreto de boro, carbeto de silício, etc. Os procedimentos de decomposição utilizados foram: (i) decomposição por via úmida utilizando diferentes ácidos e reagentes em sistema fechado (15 bar) e aquecimento por microondas; (ii) fusão em cadinho de grafite utilizando tetraborato de lítio como fundente e aquecimento com forno elétrico e (iii) fusão em cadinho de platina utilizando uma mistura carbonato de sódio+tetraborato de sódio e aquecimento com bico de Méquer. Para as cerâmicas do tipo não-óxido os autores observaram as seguintes condições de solubilização: o nitreto de alumínio na presença de HCl concentrado, o nitreto de boro em uma mistura de HF e H₂O₂ e o carbeto de silício na mistura HNO₃+H₂SO₄+HF e também mediante os dois procedimentos de fusão acima mencionados.

De forma análoga aos autores anteriores, Mann *et al.*⁵¹ verificaram a eficiência de diferentes procedimentos de decomposição na solubilização de cerâmicas avançadas na forma de pó (nitreto de silício, nitreto de boro e cerâmica Si-B-N-C). Os procedimentos de decomposição utilizados foram: (i) por via úmida em sistema fechado com frasco de PTFE (politetrafluoretileno), utilizando diferentes misturas de ácidos (HF, HNO₃ e HCl), temperatura de 250 °C e aquecimento resistivo; (ii) por via úmida em sistema fechado com frasco de PFA (perfluoralcoxi etileno), utilizando diferentes misturas de ácidos (HF, HNO₃ e

H₂SO₄), pressão limite de 35 bar e aquecimento em forno de microondas ; (iii) por via úmida em sistema fechado com frasco de TFM (tetrafluormetaxil), utilizando diferentes misturas de ácidos (HF, HNO₃ e H₂SO₄), pressão limite de 35 bar e aquecimento em forno de microondas e (iv) fusão em cadinho de platina utilizando mistura de fundentes (Na₂CO₃ + K₂CO₃). As amostras de cerâmicas avançadas foram solubilizadas nos quatro procedimentos de decomposição e a eficiência na decomposição foi avaliada a partir das determinações de B e Si. Em todos os casos as recuperações para B e Si foram de 100%. Os autores destacam, ainda, a redução do tempo de decomposição utilizando aquecimento com microondas quando comparado com o aquecimento resistivo (redução de até oito vezes no tempo de decomposição).

No entanto, os trabalhos que propõem a decomposição de cerâmicas avançadas à base de carbetos de boro são mais escassos. Kumar *et al.*⁴¹ determinaram cloreto por cromatografia iônica em amostras de carbetos de boro decompostas através da fusão com carbonato de sódio em forno elétrico a 900 °C por 45 min. As amostras de carbetos solubilizaram nestas condições, mas autores comentam o problema enfrentado com os altos valores de cloreto obtidos para os brancos. Heinrich *et al.*²⁹ propuseram a determinação de Cr, Mo, Ti e V por GFAAS em amostras de carbetos de boro, previamente, decompostas em frascos de TFM com mistura ácida de HNO₃+H₂SO₄+HF, aquecidos a 250 °C por 12 horas e com aquecimento resistivo. Kantor *et al.*³⁶ determinaram Al, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Si, Ti, W, Zr em carbetos de boro após decomposição em sistema fechado utilizando HNO₃, frascos de PTFE, temperatura de 230 °C, durante 14 horas e com aquecimento resistivo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os equipamentos, reagentes e amostras utilizadas no desenvolvimento deste estudo, além dos procedimentos empregados para a análise das amostras de carbetto de boro.

3.1. Instrumentação

Todas as determinações por SS-GFAAS foram feitas em um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite (Analytik Jena, modelo ZEE nit 60, Jena, Alemanha) com aquecimento transversal e sistema de correção de fundo por efeito Zeeman (inverso) e campo magnético variável. Utilizou-se um sistema manual para introdução das amostras sólidas (Analytik Jena, modelo SSA 6E). Os tubos e plataformas de grafite foram, especialmente, adaptados para análise de sólidos (Analytik Jena, part nº 407-152.013 e 407-A81.312). Os principais parâmetros de operação para a determinação de Al, Cr, Cu, Mn, Mg e Ni: comprimento de onda, fenda espectral, corrente da lâmpada de cátodo oco (LCO) e campo magnético estão resumidos na Tabela 4. As amostras de carvão de boro foram pesadas em uma balança eletro-mecânica com resolução de 0,001 mg e tara máxima de 2 g (Sartorius, modelo M2P, Alemanha).

Tabela 4. Parâmetros de operação para determinação de elementos traços em carvão de boro por SS-GF AAS.

| Parâmetro | Al | Cu | Cr | Mn | Mg | Ni |
|--------------------------|-------|------------|------------|---------------|-------|------------|
| Comprimento de onda (nm) | 394,4 | 324,8 | 357,9 | 279,5 e 403,1 | 202,6 | 232,2 |
| Fenda espectral (nm) | 0,2 | 0,8 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,8 |
| Corrente LCO (mA) | 6 | 3 | 10 | 6 | 6 | 4 |
| Campo magnético (T) | 0,8 | 0,8 e 0,5* | 0,8 e 0,5* | 0,8 e 0,5* | 0,8 | 0,8 e 0,5* |

* modo 3 campos (dinâmico)

Para a determinação de Al e Mg não se utilizou o campo magnético variável, pois se preferiu utilizar comprimento de onda menos sensível. Para os demais analitos utilizou-se o campo magnético variável (modo 3 campos) de tal forma com que as leituras de sinal foram feitas com a força do campo magnético em 0, 0,5 (campo magnético de baixa sensibilidade) e 0,8 T (campo magnético de alta sensibilidade).

Para a decomposição das amostras de carvão de boro foram utilizados frascos de TFM aquecidos em um forno de microondas (Milestone, modelo Ethos 1, Itália – **média pressão**) com potência, temperatura e pressão máximas de 1600 W, 260 °C e 30 bar, respectivamente. As amostras foram, também, decompostas em frascos de quartzo aquecidos em forno de microondas (Anton Paar, modelo Multiwave 3000, Graz, Áustria – **alta pressão**) com potência, pressão e temperaturas máximas de 1400 W, 80 bar e 280 °C, respectivamente.

Além da decomposição por via úmida, as amostras de carvão de boro foram fundidas em cadinho de platina em forno elétrico (Heraeus) na presença de carbonato de sódio a temperatura de 900 °C, durante 45 min.

As soluções obtidas da fusão e decomposição por via úmida em sistema de média e alta pressão foram diluídas adequadamente e analisadas por ICP OES (Spectro Analytical Instruments, modelo Spectro Ciros CCD, Kleve, Alemanha) utilizando nebulizador tipo *cross-flow* e câmara de nebulização de passo duplo tipo *Scott* para determinação de Al, Mn e Mg. As condições de operação do plasma e comprimentos de onda utilizados estão listados na Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros operacionais para as determinações por ICP OES e ICP-MS.

| Parâmetros | ICP OES | ICP-MS |
|--|--|---|
| Potência (W) | 1700 | 1100 |
| Vazão de Ar principal (l min ⁻¹) | 15 | 15 |
| Vazão de Ar auxiliar (l min ⁻¹) | 1 | 1 |
| Vazão do nebulizador (l min ⁻¹) | 1 | 1 |
| Comprimento de onda (nm) | Al – 396,153 Mg – 280,271 Mn – 257,611 | --- |
| Isótopos | --- | ⁵³ Cr ⁺ ⁶³ Cu ⁺ ⁶⁰ Ni ⁺ |

As determinações de Cr, Cu e Ni foram feitas por ICP-MS Perkin Elmer (modelo Elan DRC II, Ontario, Canada) utilizando nebulizador concêntrico e

câmara de nebulização ciclônica. As condições de operação do plasma e isótopos utilizados na determinação de Cu, Cr, Mn e Ni estão listados na Tabela 5.

3.2. Reagentes

Todas as soluções foram preparadas com água destilada e desionizada em coluna de troca iônica convencional e, posteriormente, purificada em sistema Milli-Q[®] (Ultrapure Water Purification Systems, Millipore, Bedford, USA). Ácido nítrico concentrado de grau P.A, (Art, nº 100452.1000, 65%, 1,4 kg L⁻¹, Merck, Darmstadt, Alemanha) e ácido clorídrico P.A. foram bidestilados em sistema de sub-ebulição em quartzo (Milestone, mod, DuoPur, Sorisole, Itália). Ácido fluorídrico (Suprapur, art. nº 100335.0500, 40%, 1,13 kg L⁻¹, Merck) e ácido sulfúrico (art. nº 6902-05, 96%, 1,98 kg L⁻¹, J.T. Baker, Phillipsburg, USA) foram utilizados, também, na decomposição das amostras de carvão de boro. Carbonato de sódio P.A. (Art. 106392.1000, 99,9%, Merck) foi utilizado na fusão das amostras.

As soluções de trabalho, utilizadas nas determinações de Al, Mn e Mg por ICP OES na faixa de 10 a 2000 µg l⁻¹ foram preparadas a partir de diluições seriadas de uma solução multi-elementar (Art, nº 1.11355.0100, Merck) diluídas apropriadamente com ácido nítrico 5% (v/v). As soluções de trabalho na faixa de 5 a 1000 ng l⁻¹ empregadas nas determinações de Cu, Cr e Ni por ICP MS, também foram preparadas a partir de diluições sucessivas da solução multi-elementar. O carbono de grau espectroscópico foi doado pelo Dr. Viliam Krivan (Seção de Química Analítica, Universidade de Ulm, Ulm, Alemanha).

3.3. Amostras

Duas amostras de carvão de boro de alta pureza pulverizadas foram fornecidas pelo Dr. Krivan e identificadas como: ESK-BAM (*candidate reference*

material) e F360 PL (25.5.92). As amostras ESK e PL360 apresentaram tamanho de partícula menor que 69 μm .

3.4. Decomposição por via úmida em sistema de média pressão

Na literatura há alguns trabalhos que propõem a decomposição de materiais cerâmicos avançados por via úmida em sistema fechado utilizando diferentes misturas ácidas, pressões da ordem de 30 bar e aquecimento em forno de microondas.⁵¹

As amostras de carbetos de boro foram decompostas em sistema Milestone de média pressão. Foram pesados 100 mg das amostras de carbetos de boro e transferidos para frasco de TFM. Adicionaram-se 8 ml de solução de ácido nítrico, ácido clorídrico, ácido fluorídrico e sulfúrico, de acordo com as oito condições especificadas na Tabela 6.

Tabela 6. Ácidos e misturas de ácidos utilizados na decomposição das amostras de carbetos de boro em sistema de média e alta pressão.

| Condição | Ácidos | Volume (ml) |
|----------|--|-------------|
| 1 | HNO ₃ | 8 |
| 2 | HNO ₃ + HCl | 4+4 |
| 3 | HNO ₃ + H ₂ SO ₄ | 4+4 |
| 4 | HNO ₃ +HF | 4+4 |
| 5 | HNO ₃ + HCl + HF | 3+3+2 |
| 6 | HNO ₃ + H ₂ SO ₄ + HF | 3+3+2 |
| 7 | HNO ₃ + H ₂ SO ₄ + HCl | 3+3+2 |
| 8 | HNO ₃ + H ₂ SO ₄ + HCl + HF | 2+2+2+2 |

As amostras foram submetidas à irradiação com microondas em sistema de pressurizado de média pressão de acordo com a programação de temperatura apresentada na Tabela 7. O programa de aquecimento foi repetido por dez vezes, totalizando um tempo de exposição das amostras a radiação microondas de mais de treze horas. Após a execução de cada programa de aquecimento os frascos de TFM eram despressurizados. As amostras decompostas foram transferidas para balões volumétricos de polipropileno e avolumadas a 50 ml com água. Em seguida, as soluções foram examinadas visualmente para verificar a ocorrência de partículas em suspensão. Cada amostra foi decomposta num total de cinco replicatas.

Apesar de não ter ocorrido a solubilização total das amostras, determinou-se Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni por ICP OES ou ICP-MS nas soluções resultantes da decomposição que utilizou somente HNO_3 . As soluções obtidas das decomposições contendo HF não foram analisadas em função da possibilidade de corrosão do nebulizador ou tocha (condições 4, 5, 6 e 8 da Tabela 6). Da mesma forma, as soluções contendo HCl e H_2SO_4 (condições 2, 3 e 7 da Tabela 6), também não foram analisadas, já que testes iniciais mostraram não haver diferença significativa (teste T, nível de confiança de 95%) nos resultados, quando comparadas com as soluções contendo somente HNO_3 . A exatidão do procedimento foi verificada através de ensaios de recuperação de analito

Tabela 7. Programação de temperatura utilizada na decomposição das amostras de carbetto em sistema de média pressão.

| Etapa | Tempo (min) | Potência (W) | Temperatura máxima (°C) | Pressão máxima (bar) |
|-------|-------------|--------------|-------------------------|----------------------|
| 1 | 10 | 1000 | 150 | 30 |
| 2 | 10 | 1000 | 200 | 30 |
| 3 | 60 | 1000 | 200 | 30 |

3.5. Decomposição por via úmida em sistema de alta pressão

Não foram encontrados trabalhos utilizando sistema de alta pressão com frascos de quartzo para decomposição de amostras de materiais cerâmicos. No presente trabalho, aproximadamente 100 mg de carbeto de boro foram transferidas para frascos de quartzo e submetidas às condições 1,2, 3 e 7 da Tabela 6 e submetidos ao programa de temperatura conforme Tabela 8. Cada amostra foi decomposta num total de cinco replicatas. As soluções resultantes da decomposição foram transferidas para balão volumétrico de 50 ml e avolumadas com água. Cabe destacar que a decomposição das amostras de carbeto de boro, em frascos de quartzo, foi feita repetindo-se o programa de temperatura da Tabela 8 por 10 vezes, ou seja, um tempo total de irradiação de microondas superior a 13 horas. Após cada programa de aquecimento os frascos de quartzo eram despressurizados. Em seguida, determinou-se, novamente, Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni por ICP OES ou ICP-MS nas soluções obtidas da decomposição com HNO₃. A exatidão do procedimento foi verificada através de ensaios de recuperação de analito.

Tabela 8. Programação de temperatura utilizada na decomposição das amostras de carbeto em sistema de alta pressão.

| Etapa | Tempo (min) | Potência (W) | Temperatura máxima (°C) | Pressão máxima (bar) |
|-------|-------------|--------------|-------------------------|----------------------|
| 1 | 10 | 1400 | 280 | 80 |
| 2 | 10 | 1400 | 280 | 80 |
| 3 | 60 | 1400 | 280 | 80 |

3.6. Decomposição por fusão

A fusão é um procedimento rotineiramente utilizado na dissolução de materiais cerâmicos.^{46,51}

Aproximadamente 0,15 g de amostra foram misturados com 1,5 g de carbonato de sódio, transferidos para cadinho de platina e aquecidos em forno elétrico a 900 °C durante 45 minutos.⁸ O resíduo resultante da fusão foi solubilizado com solução de HNO₃ a 5% (v/v) e transferido para balão volumétrico de 50 ml. A solução resultante foi analisada visualmente para verificar a existência de material não solubilizado. Cada amostra foi decomposta num total de cinco replicatas. Brancos foram feitos repetindo o mesmo procedimento, porém, utilizando somente carbonato de sódio. As soluções resultantes de fusão foram analisadas por ICP OES ou ICP-MS sendo determinados Al, Cr, Cu, Mg, Mn, Ni. Foram feitos ensaios de recuperação foram feitos adicionando-se quantidades adequadas do analito (próximo da concentração existente na amostra) nas soluções obtidas por fusão e analisadas por ICP OES e ICP MS.

3.7. Comportamento térmico do de boro

A amostra de carbetto de boro PL360 foi submetida a um programa de aquecimento com temperatura de atomização variando de 1800 a 2600 °C e com temperatura de pirólise constante em 1000 °C. Após cada ciclo de aquecimento, a plataforma com a amostra foi pesada para verificar perda de material por volatilização. O aquecimento das amostras foi feito no interior do forno de grafite do mesmo espectrômetro utilizado nas determinações por SS-GFAAS.

3.8. Análise por SS-GFAAS

Inicialmente, foram obtidas as curvas de pirólise e atomização para Al, Cr, Cu, Mg, Mn e Ni a partir de soluções aquosas contendo estes elementos e a amostra de carbetto de boro. Cabe destacar, que a plataforma de grafite era

previamente revestida com carbono de grau espectroscópico para evitar a fusão do carbeto de boro quando da utilização de temperaturas superiores a 2400°C. Em seguida, foram construídas as curvas analíticas para Al, Cr, Cu, Mg, Mn e Ni a partir da introdução de alíquotas de soluções aquosas contendo estes elementos, diretamente, na plataforma de grafite revestida com carbono de grau espectroscópico. De maneira similar, a determinação dos analitos na amostra de carbeto de boro em pó foi feita após pesagem das amostras ESK e PL360 diretamente na plataforma de grafite revestida com carbono de grau espectroscópico.

3.8.1. Curvas de pirólise e atomização

As curvas de pirólise e atomização para Al, Cr, Cu, Mn, Mg e Ni foram obtidas para soluções aquosas e para as amostras de carbeto de boro. A etapa de secagem para todos os analitos foi feita na temperatura de 120 °C, durante 30 s, taxa de aquecimento de 5 °C s⁻¹ e vazão de Ar de 100 ml min⁻¹. A etapa de pirólise foi mantida durante 30 s, com taxa de aquecimento de 50 °C s⁻¹, vazão de Ar de 100 ml min⁻¹. A taxa de aquecimento utilizada durante a atomização foi de 3000 °C, tempo de permanência de no máximo 10 s. As variações das temperaturas de pirólise e atomização utilizadas para cada elemento estão na Tabela 9.

Tabela 9. Programação de temperatura utilizada na construção das curvas de pirólise e atomização.

| Analito | Pirólise | Atomização |
|---------|----------------|----------------|
| Al | 1000 a 1700 °C | 2300 a 2600 °C |
| Cr | 1400 a 1800 °C | 2400 a 2700 °C |
| Cu | 1400 a 1800 °C | 2000 a 2300 °C |
| Mn | 700 a 1200 °C | 2000 a 2300 °C |
| Mg | 700 a 1100 °C | 1600 a 2000 °C |
| Ni | 1000 a 1500 °C | 2200 a 2600 °C |

As curvas foram construídas dispondo-se graficamente os valores de massa característica para solução aquosa e amostras sólidas *versus* temperatura de pirólise e atomização. Para cálculo das massas dos analitos nas respectivas massas de amostra utilizadas, empregou-se como valor de referência os resultados obtidos mediante a decomposição por via úmida e fusão. Além disso, pequenas alíquotas do analito, em solução aquosa, foram pipetados diretamente no resíduo resultante do melhor programa de temperatura, para verificar-se a influência da matriz na vaporização e atomização do analito na forma de solução aquosa.

3.8.2. Curvas analíticas com soluções de referência

As curvas analíticas foram construídas mediante a introdução de alíquotas de até 40 µl das soluções estoque contendo Al, Cr, Cu, Mn, Mg e Ni diretamente na plataforma de grafite revestida com carbono de grau espectroscópico. Estas soluções foram submetidas à programação de temperatura previamente otimizadas.

Como o espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite ZEE nit 60 possui o recurso de correção de fundo por efeito Zeeman com campo magnético variável, que permite a diminuição da sensibilidade, há possibilidade da construção de curvas analíticas com maior faixa linear. A validação das curvas analíticas foi feita em função dos valores de coeficiente de determinação obtidos e através de uma ferramenta disponível no *software* WinAAS da Analytik Jena (*flag and eliminate outlier*), que permite a verificação da existência de *outliers*.

3.9. Determinação de elementos traços em carvão de boro

As determinações de Al, Cr, Cu, Mg, Mn e Ni foram feitas nas amostras de carvão de boro, mediante a pesagem de massas entre 0,025 a 2,0 mg diretamente na plataforma de grafite recoberta com carbono de grau espectroscópico. Foram

feitas pelo menos seis determinações para cada elemento utilizando massas de amostra com a absorvância integrada compreendida nos limites da curva analítica.

3.10. Comparação estatística dos resultados obtidos por SS-GFAAS e pelos diferentes procedimentos de decomposição

Para comparação dos resultados obtidos por SS-GFAAS e pelos diferentes procedimentos de decomposição utilizou-se análise de variância com fator único (nível de confiança de 95%). Aplicou-se ANOVA para os valores de cada um dos analitos. A equivalência dos valores de desvio padrão foi testada utilizando o teste de Bartlett. Para tanto utilizou-se o *software* GraphPadInStat[®], versão 3.0 (1997).

3.11. Determinação da constante de homogeneidade

Uma das maneiras de verificar a homogeneidade na distribuição do analito na amostra pode ser feito mediante o cálculo do fator de homogeneidade relativa de Kurfurst já descrito item 2.2.1.1. da revisão bibliográfica. Foram utilizados os valores de RSD e as massas médias da determinação de Al, Cr, Cu, Mg, Mn e Ni por SS-GF AAS. Amostras com fator de homogeneidade relativa menor que 10 foram consideradas homogêneas.

3.12. Determinação dos limites de detecção para Al, Cr, Cu, Mg, Mn e Ni por SS-GFAAS

Os limites de detecção foram calculados a partir dos valores de desvio padrão obtidos de dez determinações do branco. Durante a análise dos brancos (plataforma contendo somente carbono de grau espectroscópico) repetiram-se as mesmas etapas utilizadas na determinação de elementos traços nas amostras de carbetto de boro.

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Este capítulo foi subdividido nos seguintes sub-itens: inicialmente, são apresentados os resultados obtidos com a decomposição por via úmida em sistemas de média e alta pressão e fusão e determinação por ICP OES e ICP-MS (item 4.1.). Em seguida, no item 4.2., são apresentados os resultados para o comportamento térmico das amostras de carbetos de boro. Na seqüência (item 4.3.), são apresentadas as curvas de pirólise e atomização para os elementos determinados por SS-GFAAS tanto nas amostras bem como nas soluções contendo o analito de interesse. No item 4.4. são apresentados os resultados obtidos por SS-GFAAS e as melhores condições analíticas para cada analito. A homogeneidade das amostras é abordada no item 4.5. No item 4.6. são apresentados os limites de detecção de diferentes técnicas analíticas que utilizam amostragem de sólidos com os LDs obtidos pela SS-GFAAS e, no item 4.7. é feita a comparação estatística dos valores obtidos pelas diferentes métodos de decomposição e por SS-GFAAS. Por fim, no item 4.8. Figuras de mérito, são apresentadas as principais características analíticas do procedimento de SS-GFAAS proposto.

4.1 Decomposição das amostras de carbeto de boro

Alguns trabalhos da literatura afirmam que é possível a decomposição de carbeto de boro por meio de decomposição por via úmida em sistemas pressurizados. Nestes trabalhos tem sido relatado que, sob condições de 250 °C por mais de 12 horas a matriz pode ser decomposta usando ácido nítrico³⁶ ou misturas de ácidos.²⁹

No presente trabalho, os digeridos obtidos após a decomposição em ambos os sistemas, de média e alta pressão, por mais de treze horas, apresentaram partículas em suspensão, independentemente da condição utilizada, conforme pode ser exemplificado na Figura 1.

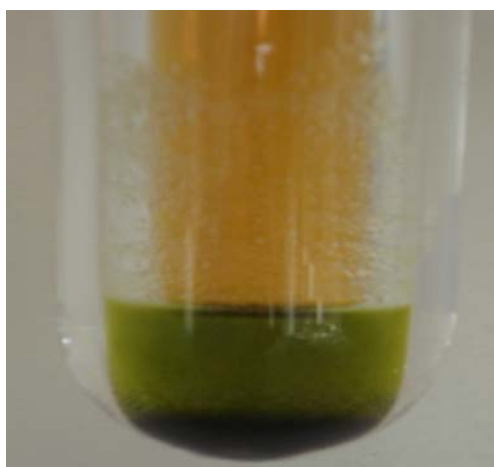


Figura 1. Solução obtida após decomposição da amostra de carbeto de boro com HNO_3 concentrado em sistema de alta pressão por treze horas a 280 °C.

Já os digeridos obtidos a partir da fusão alcalina apresentaram-se límpidos e sem partículas visíveis. Na Tabela 10 são apresentados os valores das determinações de elementos traços obtidos a partir da fusão alcalina das amostras de carbeto. As determinações de Mg e Cu não foram possíveis em função da contaminação dos brancos, provavelmente advinda do carbonato de sódio utilizado e do ambiente do forno elétrico. Larrea *et al.*⁴⁶ obtiveram, também, concentrações elevadas de Mg para brancos na fusão de cerâmicas avançadas com carbonato de sódio. Os desvios padrões relativos obtidos para todos os elementos foram menores que 19%. Os resultados dos ensaios de recuperação foram entre de 96 a

105%, quando analisados os digeridos nos quais se adicionou solução aquosa dos analitos de interesse após a fusão.

Tabela 10. Resultados obtidos para amostra ESK e PL 360 ($\mu\text{g g}^{-1}$, $n = 5$) após fusão e determinação por ICP OES e ICP-MS.

| Analito | ESK | PL360 |
|---------|------------------|-----------------|
| Al | 150,2 \pm 12,5 | 76,5 \pm 14,5 |
| Cr | 5,3 \pm 0,5 | 127,0 \pm 7,8 |
| Mn | 9,5 \pm 0,6 | 85,4 \pm 5,4 |
| Ni | 11,7 \pm 1,6 | 12,2 \pm 1,8 |

Na Tabela 11 estão apresentados os valores obtidos para os elementos traços presentes nas amostras de carbeto de boro, ESK e PL360, após decomposição por via úmida utilizando somente HNO_3 em sistema pressurizado de média e alta pressão.

Tabela 11. Resultados obtidos para as amostras ESK e PL360 ($\mu\text{g g}^{-1}$, $n = 5$) após decomposição em sistemas de média e alta pressão utilizando somente HNO_3 e determinação por ICP OES e ICP-MS.

| Analito | Média pressão | | Alta pressão | |
|---------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | ESK | PL360 | ESK | PL360 |
| Al | 106,7 \pm 3,1 | 34,4 \pm 5,0 | 140,2 \pm 9,8 | 72,9 \pm 10,0 |
| Cr | 5,0 \pm 0,2 | 130,4 \pm 3,1 | 4,9 \pm 0,3 | 126,5 \pm 7,0 |
| Cu | 1,7 \pm 0,2 | 18,5 \pm 2,0 | 1,8 \pm 0,2 | 19,4 \pm 1,8 |
| Mg | 3,5 \pm 0,2 | 8,4 \pm 0,5 | 3,4 \pm 0,3 | 8,9 \pm 0,5 |
| Mn | 9,1 \pm 0,3 | 82,5 \pm 4,0 | 9,4 \pm 0,3 | 86,7 \pm 5,5 |
| Ni | 11,4 \pm 0,6 | 12,2 \pm 0,7 | 11,2 \pm 0,5 | 12,6 \pm 1,3 |

Observa-se uma diferença significativa (teste T, nível de confiança de 95%) entre os valores de Al obtidos pelos procedimentos de decomposição em sistema de média e alta pressão. Pode-se concluir que há necessidade de condições mais drásticas de temperatura e pressão para promover a solubilização do Al das amostras de carbeto de boro. Para os demais analitos não há diferença significativa entre os valores obtidos pelos sistemas de média e alta pressão. Além disso, os RSDs das determinações por via úmida são menores que 14%.

4.2 Comportamento térmico das amostras de carbeto de boro.

O comportamento térmico do carbeto de boro foi verificado utilizando espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite empregado nas determinações por SS-GFAAS. Após cada ciclo de aquecimento a plataforma com a amostra de carbeto foi pesada em balança com resolução de 0,001 mg.

A amostra, ESK e PL360 fundiu a partir da utilização de ciclos de aquecimento com temperaturas iguais ou superiores a 2400 °C, conforme Figura 2. Além disso, as amostras, quando aquecidas a temperaturas de até 2600 °C, tiveram perdas de massa por volatilização desprezíveis (menores que 3%). Este comportamento já era esperado, visto que o carbeto de boro é extremamente refratário e durante a sua síntese boa parte dos componentes voláteis já são eliminados.⁷¹



Figura 2. Plataforma de grafite com amostra de carbeto de boro fundida após ciclo de aquecimento com temperatura em 2400 °C.

4.3 Curvas de pirólise e atomização para solução aquosa e amostra de carvão de boro.

A otimização do programa de aquecimento, mediante o estabelecimento das curvas de pirólise e atomização, é um dos procedimentos mais importantes e amplamente empregados na análise por GFAAS. Em geral as curvas de pirólise e atomização são construídas a partir de sinais de absorvância *versus* temperatura. No presente trabalho foram construídas as respectivas curvas para amostras sólidas de carvão de boro e, também, para solução aquosa. Entretanto, devido à dificuldade em se pesar massas sempre iguais para as amostras sólidas e para efeito de comparação com solução aquosa, as curvas de pirólise foram construídas plotando-se massa característica *versus* temperatura. As curvas de pirólise e atomização foram obtidas para Al, Cr, Cu, Mg, Mn e Ni, como mostrado a seguir.

Para todas as determinações foi feito o recobrimento da plataforma com carbono de grau espectroscópico para facilitar a remoção da matriz de carvão de boro após os ciclos de aquecimento. Caso contrário, o carvão de boro acaba fundido o que dificulta a sua remoção da plataforma.

Os sinais obtidos com campo magnético de 0,8 T passarão a ser chamados de “AA alta”, enquanto que os sinais obtidos com campo em 0,5 T serão chamados de “AA baixa”.

4.3.1 Curvas de pirólise e atomização para Al

A curva de pirólise para Al para a amostra de carvão de boro foi construída variando-se a temperatura de 1000 a 1700 °C, temperatura de atomização mantida em 2600 °C. A massa de carvão de boro (amostra ESK) utilizada foi entre 0,03 a 0,10 mg. Em função da grande quantidade de Al presente nas amostras utilizou-se um comprimento de onda secundário (394,4 nm), cerca de duas vezes menos sensível que o comprimento de onda principal (309,3 nm). Não se utilizou o recurso de campo magnético variável preferindo-se utilizar comprimento de onda secundário para diminuir a sensibilidade. Para a solução aquosa, a curva de pirólise foi construída a partir de uma alíquota contendo 7,5 ng de Al. Os resultados

estão mostrados na Figura 3. Pode-se observar que a amostra de carbeto e solução aquosa contendo Al apresentaram comportamento térmico semelhante, principalmente para as curvas de atomização. As menores massas características foram observadas em 1400 °C para solução aquosa e a amostra de carbeto de boro. A curva de atomização foi construída variando-se a temperatura de 2300 a 2600 °C com a temperatura de pirólise fixada em 1400 °C. Em 2500 °C observa-se as menores massas características para a amostra de carbeto de boro e solução aquosa contendo Al (Figura 3).

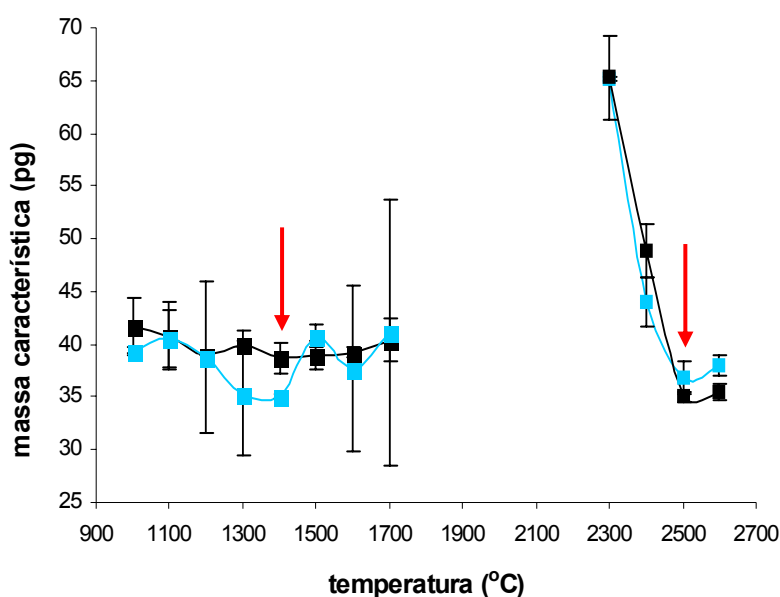


Figura 3. Curva de pirólise e atomização para Al a partir de amostras de carbeto de boro e solução aquosa (7,5 ng de Al, $\lambda = 394,4$ nm). Em azul, amostra sólida e em preto solução aquosa.

Não há variação, significativa, dos valores de absorvância de fundo nas temperaturas de pirólise e atomização investigadas.

Os perfis dos sinais obtidos para as amostras de carbeto de boro (ESK e PL360) e solução aquosa contendo Al são apresentados na Figura 4. Os sinais de absorvância (em vermelho) foram completamente integrados em 5 s. Os sinais de fundo apresentam altura de pico menor que 0,2 s e foram convenientemente corrigidos com o corretor Zeeman.

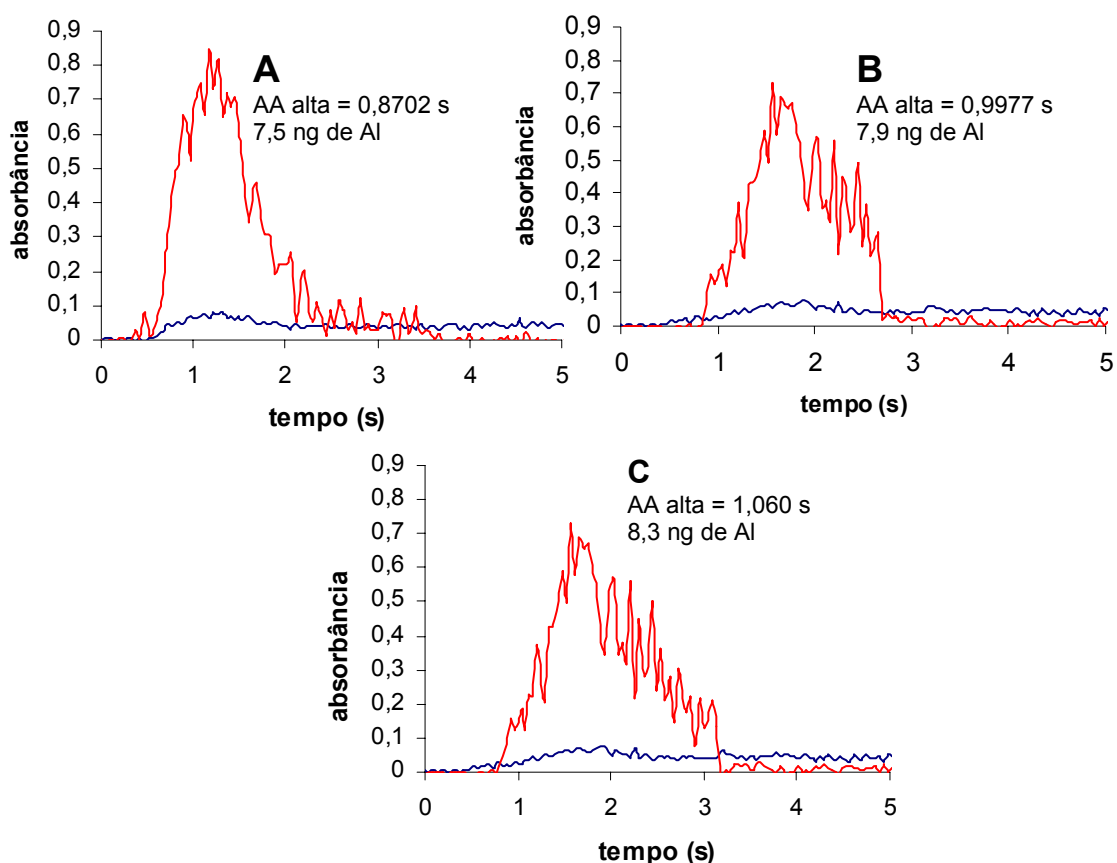


Figura 4. Perfis dos sinais analíticos para Al no comprimento de onda de 394,4 nm e $t_{\text{pir}} = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{ato}} = 2500\text{ }^{\circ}\text{C}$. A) solução aquosa (7,5 ng Al). B) carbetto de boro – ESK (7,9 ng Al, 0,053 mg de amostra). C) carbetto de boro – PL360 (8,3 ng Al, 0,104 mg de amostra). Em vermelho perfil do sinal com campo magnético de 0,8 T (AA alta) e em azul o sinal de fundo.

Foram obtidas massas características de 38 pg para solução aquosa, 35 pg para as amostras de carbetto de boro (ESK e PL 360). Para a solução de Al pipetada diretamente no resíduo de carbetto de boro, obteve-se massa característica muito próxima da obtida para solução aquosa (37 pg) evidenciando que a matriz da amostra não interfere no mecanismo de vaporização e atomização do analito, permitindo a calibração com soluções de referência. Huan *et al.*³³ obtiveram massa característica de 14 pg na determinação de Al em amostras de pentóxido de nióbio, cerca de 2,5 vezes melhor do que no presente trabalho. Entretanto, utilizaram o comprimento de onda principal (309,3 nm) duas vezes mais sensível que o comprimento de onda utilizado no trabalho.

4.3.2 Curvas de pirólise e atomização para Cr

A curva de pirólise para o Cr foi construída variando-se a temperatura de 1400 a 1800 °C e temperatura de atomização mantida em 2600 °C. Massa de carbeto de boro (amostra ESK) entre 0,02 a 0,15 mg e comprimento de onda de 357,9 nm foram utilizados. A curva de pirólise foi construída a partir de uma alíquota de solução aquosa contendo 800 pg de Cr. Pode-se observar, a partir das curvas de pirólise obtidas (Figura 5), que o comportamento térmico das amostras de carbeto de boro e solução aquosa é semelhante. Para ambos os casos, a temperatura de pirólise escolhida foi 1600 °C. Em temperaturas superiores a 1600 °C há um incremento significativo dos valores de massa característica. Uma vez fixada a temperatura de pirólise em 1600 °C, a curva de atomização foi construída variando-se a temperatura de atomização de 2400 °C a 2600 °C (Figura 5). Não foi possível a utilização de temperaturas de atomização menores que 2400 °C, já que o sinal para Cr não foi totalmente integrado mesmo utilizando tempos de integração da ordem de 20 s. A temperatura de atomização escolhida para a determinação de cromo em amostras de carbeto, a partir de soluções aquosas contendo este analito, foi 2500 °C. Os valores de fundo mantiveram-se constantes durante as temperaturas de pirólise e atomização utilizadas.

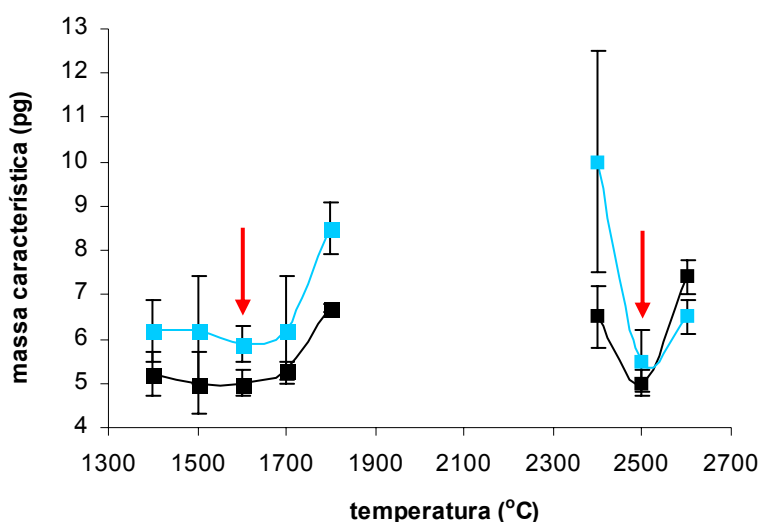


Figura 5. Curva de pirólise e atomização para Cr a partir de amostras de carbeto de boro e solução aquosa (800 pg de Cr, $\lambda = 357,9$ nm). Em azul, amostra sólida e em preto solução aquosa.

Na Figura 6 são apresentados os perfis dos sinais obtidos para a amostra de carbeto de boro (ESK) e solução aquosa contendo Cr. Os sinais analíticos, utilizando campo magnético de 0,8 T (em vermelho) e campo magnético de 0,5 T (em preto), foram completamente integrados em 6 s. Os sinais de fundo apresentam altura de pico menor que 0,2 s e foram, aparentemente, corrigidos com o corretor por efeito Zeeman. Foram obtidas massas características de 5 pg para solução aquosa contendo Cr e 4,9 pg para a amostra ESK. Este valor está de acordo com os resultados para Cr em material biológico encontrado por outros autores.⁶⁰ Adicionalmente, na determinação de Cr em digeridos de carbeto de boro, Heinrich *et al.*²⁹ obtiveram massas características de 8,8 pg, sendo que utilizaram freon durante as etapas de pirólise e atomização. No presente trabalho, não se observou diferença significativa para o valor de massa característica obtida para a solução de Cr vaporizada e atomizada diretamente do resíduo da amostra de carbeto de boro (5 pg).

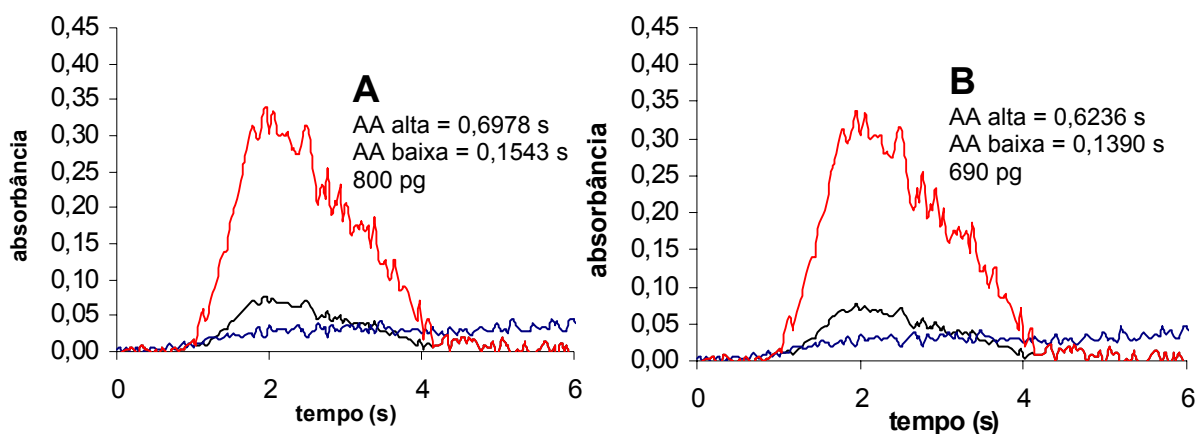


Figura 6. Perfis dos sinais analíticos para Cr no comprimento de onda de 357,9 nm e $t_{\text{pir}} = 1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{ato}} = 2500\text{ }^{\circ}\text{C}$. A) solução aquosa (800 pg Cr). B) carbeto de boro – ESK (690 pg Cr, 0,140 mg de amostra). Em vermelho perfil do sinal com campo magnético de 0,8 T (AA alta), em preto com campo magnético de 0,5 T (AA baixa) e em azul o sinal de fundo.

Por apresentar grande quantidade de Cr (35 vezes maior que na amostra ESK), não foi possível a determinação de Cr na amostra PL360 por SS-GFAAS. Mesmo com a integração mantida em 20 s o sinal de absorbância não foi totalmente integrado para apenas 0,01 mg de amostra PL360. Ademais, repetindo-

se o programa de aquecimento observaram-se efeitos de memória. Segundo Krivan *et al.*³⁹ a completa difusão do analito da matriz em um tempo de integração razoável, é condição imprescindível para uma análise direta de sólidos adequada. Provavelmente, a amostra de carbetos de boro, ao fundir, dificultava a difusão do cromo durante a etapa de atomização. Um efeito similar foi relatado por Bendicho *et al.*¹³ na determinação Cu, Co, Cr, Mn, Fe e Ni em amostras de vidro. Estudos de microscopia revelaram que as partículas de vidro fundiam-se formando grandes gotas que dificultavam a atomização do analito. Por outro lado, para minimizar a formação de carbetos, efeito de memória e alargamento do sinal Heinrich *et al.*²⁹ utilizaram 1% de gás freon na composição do argônio para determinação de Cr, Mo, Ti e V em amostras de carbetos de boro e nitreto de silício decompostas em sistema fechado.

4.3.3 Curvas de pirólise e atomização para Cu

A curva de pirólise para o Cu foi construída variando-se a temperatura de 1000 a 1400 °C e temperatura de atomização mantida em 2500 °C. Massa de carbetos de boro (amostra ESK) de 0,04 a 0,2 mg e comprimento de onda de 324,8 nm foram utilizados. O comportamento térmico do Cu em solução aquosa foi verificado a partir de uma solução com 2000 pg de Cu em HNO₃ a 5%. Na Figura 7 observa-se que para a solução aquosa contendo Cu e a amostra de carbetos a melhor temperatura de pirólise é de 1100 °C, já que nesta temperatura tem-se a menor massa característica e menor desvio padrão.

A curva de atomização foi construída variando-se a temperatura de atomização de 2100 a 2500 °C com temperatura de pirólise fixa em 1100 °C. Com respeito a solução aquosa não se observa grande variação nos valores de massa característica obtidos no intervalo de temperatura investigado. Porém, para a amostra de carbetos de boro a utilização de temperaturas de atomização superiores a 2200 °C causaram um aumento no valor de massa característica obtido. Assim, para a determinação de Cu nas amostras de carbetos de boro a partir de soluções aquosas de cobre, fixou-se a temperatura de atomização em 2100 °C.

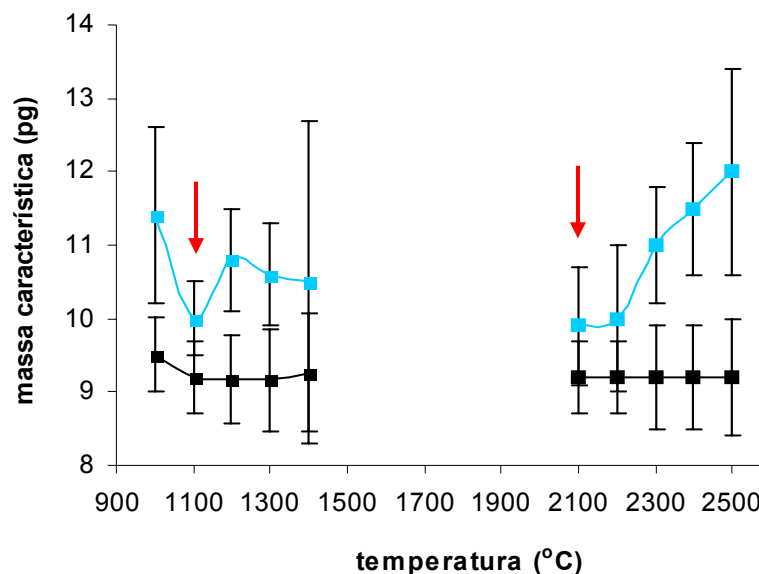


Figura 7. Curva de pirólise e atomização para Cu a partir de amostras de carbeto de boro e solução aquosa (200 pg de Cu, $\lambda = 324,8$ nm). Em azul, amostra sólida e em preto solução aquosa.

Na Figura 8 são apresentados os perfis dos sinais obtidos para as amostras de carbeto de boro (ESK e PL360) e solução aquosa contendo Cu. Os sinais de fundo apresentam altura de pico menor que 0,2 s e foram corrigidos com o corretor por efeito Zeeman. Foram obtidas massas características de 8,7 pg para solução aquosa, 9 pg para amostra ESK e 9,1 pg para a amostra PL360 utilizando campo magnético de alta sensibilidade. Massa característica de 9 pg foi obtida para solução de Cu vaporizada e atomizada a partir do resíduo da amostra de carbeto de boro. Schäffer *et al.*⁷⁰ obtiveram massa característica de 10,9 pg na determinação de cobre em amostras de grafite de alta pureza, semelhante as obtidas no presente trabalho.

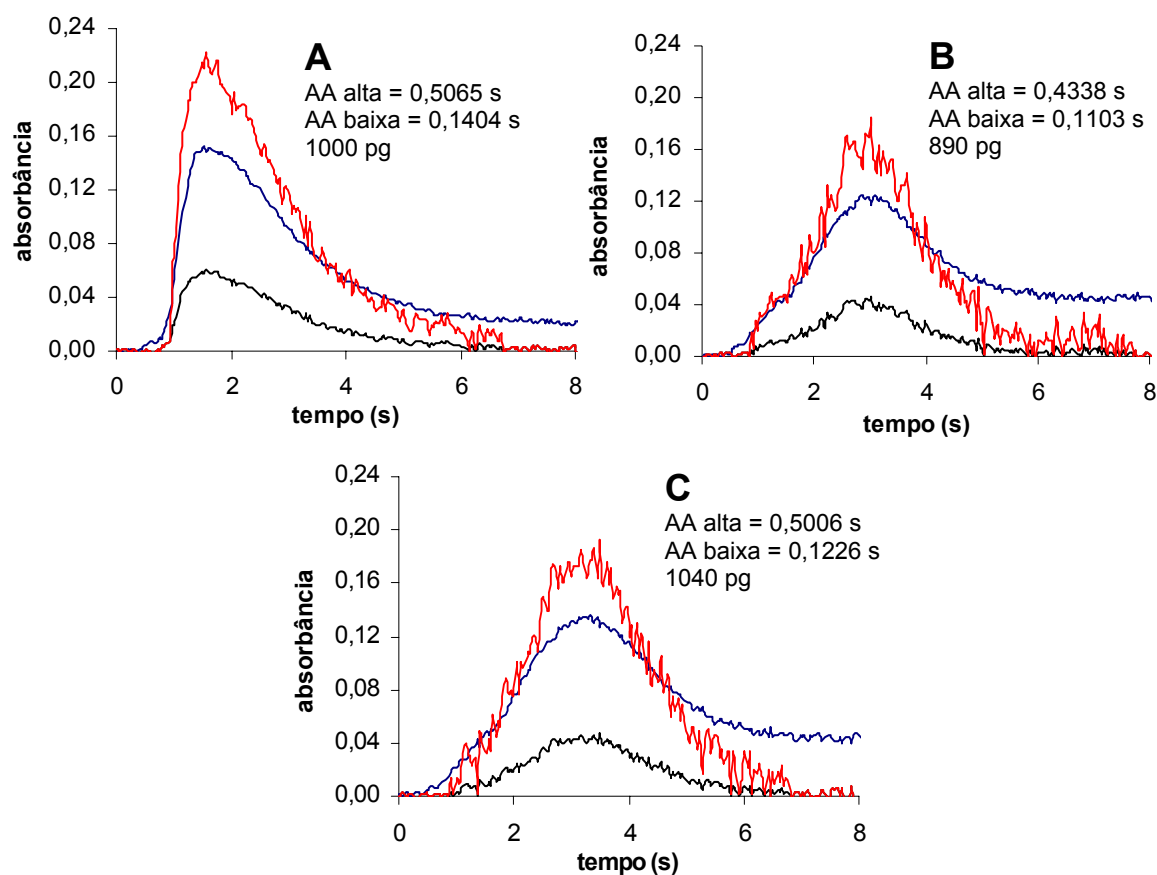


Figura 8. Perfis dos sinais analíticos para Cu no comprimento de onda de 324,8 nm e $t_{\text{pir}} = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{ato}} = 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$. A) solução aquosa (1000 pg Cu). B) carvão de boro – ESK (890 pg Cu, 0,45 mg de amostra). C) carvão de boro – PL360 (1040 pg Cu, 0,055 mg de amostra). Em vermelho perfil do sinal com campo magnético de 0,8 T (AA alta), em preto com campo magnético de 0,5 T (AA baixa) e em azul o sinal de fundo.

4.3.4 Curvas de pirólise e atomização para Mg

Para Mg a curva de pirólise foi construída variando-se a temperatura de 700 a 1100 °C e temperatura de atomização mantida em 2000 °C. Massa de carvão de boro (amostra ESK) de 0,02 a 0,05 mg foi utilizada. O comportamento térmico do Mg em solução foi verificado a partir de alíquotas da solução aquosa com 400 pg de Mg em HNO₃.

Em função da grande sensibilidade do Mg nas determinações por SS-GF AAS utilizou-se um comprimento de onda secundário (202,6 nm, 33 vezes menos

sensível que a linha principal) e preferiu-se não utilizar o recurso do campo magnético variável para diminuição da sensibilidade.

Na Figura 9 observa-se que para a solução aquosa contendo Mg e a amostra de carvão a melhor temperatura de pirólise é de 900 °C, já que nesta temperatura tem-se a menor massa característica e menor desvio padrão relativo. A curva de atomização (Figura 9) foi construída variando-se a temperatura de atomização de 1600 a 2000 °C com temperatura de pirólise mantida em 900 °C. A melhor temperatura de atomização para a amostra de carvão e solução aquosa contendo Mg foi escolhida como 1800 °C.

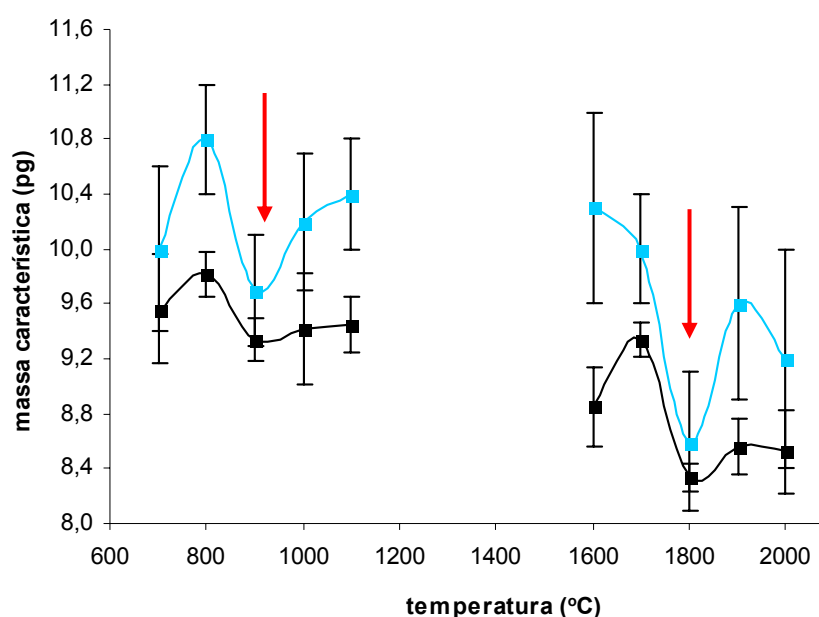


Figura 9. Curva de pirólise e atomização para solução aquosa e amostras de carvão de boro e solução aquosa (400 pg de Mg, $\lambda = 202,6\text{nm}$). Em azul, amostra sólida e em preto solução aquosa.

Os sinais obtidos para a amostra de carvão de boro (ESK) e solução aquosa podem ser observados na Figura 10. Os sinais foram completamente integrados em 6 s e os sinais de fundo para a amostra de carvão de boro e solução aquosa foram corrigidos com o corretor por efeito Zeeman (sinais de BG menores que 0,1 s em altura de pico). Foram obtidas massas características de 12,8 pg para solução aquosa, 12 pg para a amostra de carvão de boro e 12,5 pg para solução de Mg pipetada sobre o resíduo de carvão de boro. Krivan *et al.*³⁹ obtiveram massa característica de cerca de 30 vezes melhor (0,4 pg) na

determinação de Mg em titânio de alta pureza, pois utilizaram comprimento de onda de 285,2 nm (mais sensível que o comprimento de onda utilizado no presente trabalho).

A amostra de carbeto de boro PL360 possui o dobro da concentração de Mg em relação a amostra ESK, o que inviabilizou a determinação desta no comprimento de onda de 202,2 nm (linha secundária), em função da pequena quantidade de amostra que deveria ser introduzida no atomizador.

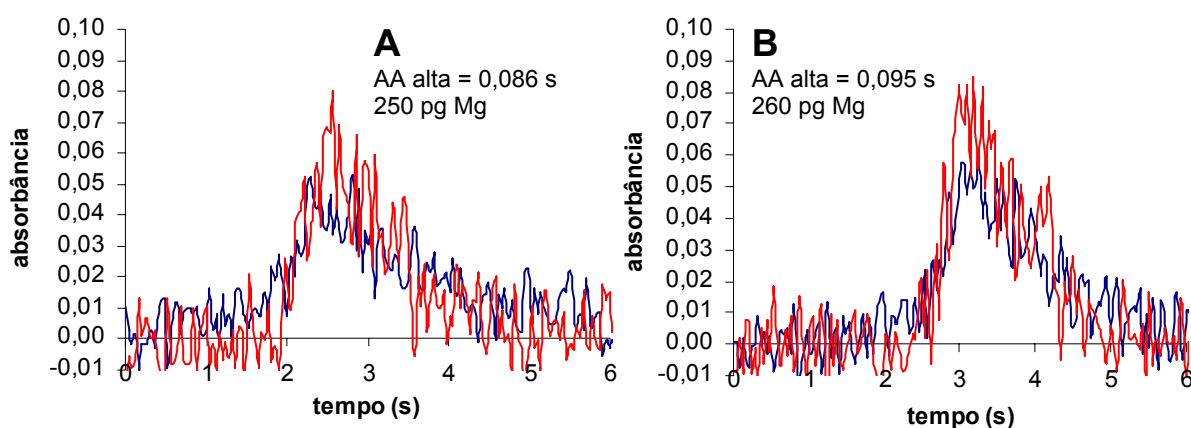


Figura 10. Perfis dos sinais analíticos para Mg no comprimento de onda de 202,6 nm e $t_{\text{pir}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{ato}} = 1800\text{ }^{\circ}\text{C}$. A) solução aquosa (250 pg Mg). B) carbeto de boro – ESK (260 pg Mg 0,085 mg de amostra). Em vermelho perfil do sinal com campo de magnético de 0,8 T (AA alta) e em azul o sinal de fundo.

4.3.5 Curvas de pirólise e atomização para Mn

No caso do Mn a curva de pirólise foi construída variando-se a temperatura de 700 a 1200 °C e temperatura de atomização mantida em 2200 °C. Massa de carbeto de boro (amostra ESK) de 0,04 a 0,1 mg e comprimento de onda de 279,5 nm foram utilizados. Para verificação do comportamento térmico do Mn em solução aquosa utilizou-se uma solução com 500 pg de Mn em HNO₃ a 5%. Observou-se que o comportamento do Mn na etapa de pirólise foi semelhante na amostra aquosa e na amostra sólida (Figura 11). A temperatura máxima de pirólise escolhida, como condição de compromisso, foi 800 °C, já que para temperaturas superiores a 800 °C há aumento da massa característica por perdas por

volatilização, tanto para a amostra sólida com para a solução aquosa. Em seguida, fixou-se a temperatura de pirólise em 800 °C e variou-se a temperatura de atomização de 2000 a 2300 °C. De acordo com a Figura 11, pode-se observar que a melhor temperatura de atomização, tanto para a amostra de carbeto de boro como para solução aquosa contendo Mn é de 2100 °C.

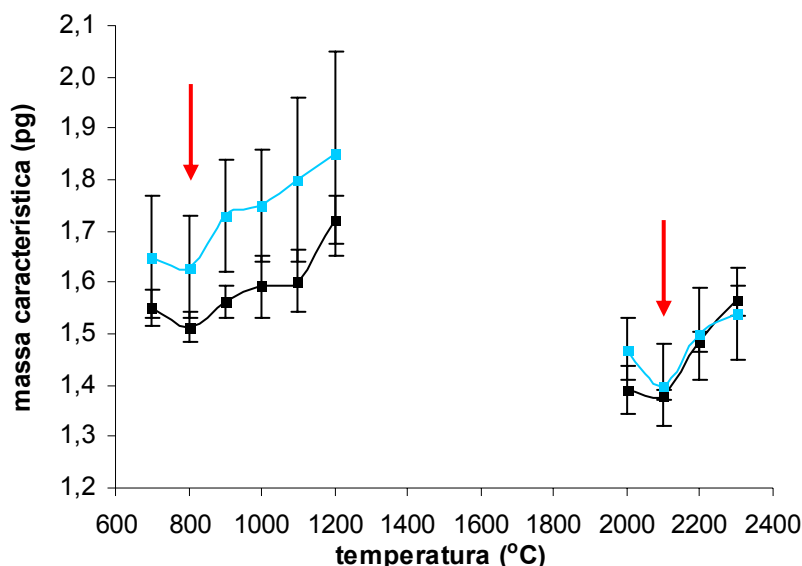


Figura 11. Curva de pirólise e atomização para Mn a partir de amostras de carbeto de boro e solução aquosa (500 pg de Mn, $\lambda = 279,5$ nm). Em azul, amostra sólida e em preto solução aquosa.

Os sinais obtidos para as amostras de carbeto de boro e solução aquosa podem ser observados na Figura 12. Em vermelho observa-se o perfil do sinal para Mn obtido com campo magnético de alta sensibilidade (0,8 T), em preto o sinal para campo magnético de baixa sensibilidade (0,5 T) e em azul o sinal de fundo. Os sinais são completamente integrados em 6 s e os sinais de fundo para a amostra de carbeto de boro e solução aquosa são corrigidos com o corretor por efeito Zeeman (sinais de BG menores que 0,2 s em altura de pico). Massas características de 1,5 pg para solução aquosa, 1,8 pg para solução de Mn pipetada no resíduo de carbeto de boro e 1,9 pg para amostra ESK foram obtidas. Huang *et al.*³³ obtiveram massa característica, duas vezes pior que o presente trabalho, na determinação de Mn em amostras de pentóxido de nióbio de alta pureza.

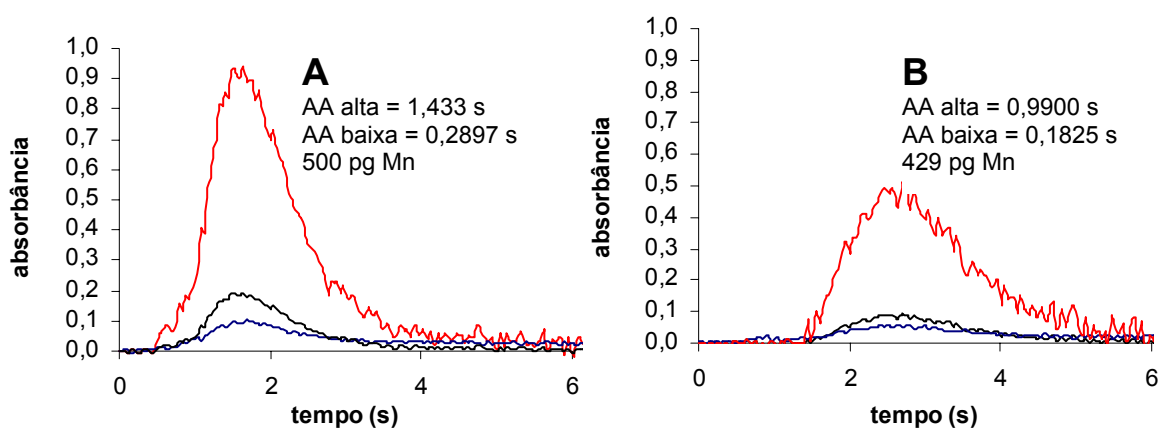


Figura 12. Perfis dos sinais analíticos para Mn no comprimento de onda de 279,5 nm e $t_{\text{pir}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{ato}} = 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$. A solução aquosa (500 pg Mn). B carbeto de boro – ESK (429 pg Mn, 0,043 mg de amostra). Em vermelho perfil do sinal com campo de magnético de 0,8 T (AA alta), em preto com campo magnético de 0,5 T (AA baixa) e em azul o sinal de fundo.

A amostra de carbeto de boro PL360 possui cerca de 9 vezes mais Mn do que a amostra ESK, o que inviabilizou a determinação desta amostra no comprimento de onda de 279,5 nm (linha principal), em função da pequena quantidade de amostra que deveria ser introduzida no atomizador. Assim, procedeu-se à determinação de Mn nas amostras PL360, bem como na amostra ESK no comprimento de onda 403,1 nm (89% menos sensível que o comprimento de onda principal).

Desta forma, foi possível a introdução de massas de amostra de 0,14 mg para a amostra PL360 e 1,2 mg para a amostra ESK. Na Figura 13 pode-se observar o perfil do sinal obtido para a amostra de carbeto de boro (PL360). O sinal analítico para Mn foi integrado em 7 s e o sinal de fundo foi corrigido com o corretor por efeito Zeeman. A massa característica foi de 20,8 pg empregando o comprimento de 403,1 nm. Krivan *et al.*⁴⁰ também utilizaram o comprimento de onda de 403,1 nm na determinação de Mn em amostras de dióxido de zircônio, e obtiveram massa característica de 47 pg cerca de duas vezes pior do que a obtida no presente trabalho, pois fizeram adição de Ar durante a atomização.

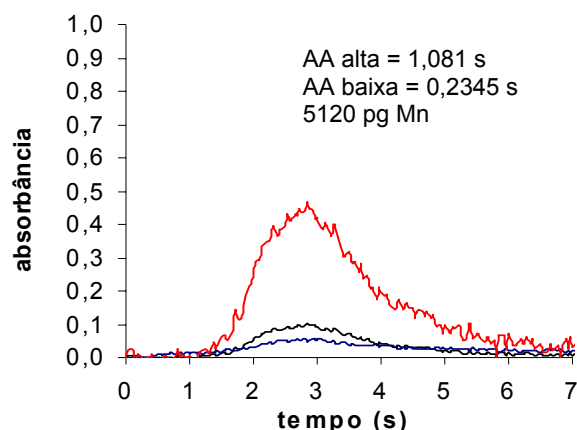


Figura 13. Perfil do sinal analítico para Mn no comprimento de onda de 403,1 nm e $t_{\text{pir}} = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{ato}} = 2100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Amostra de carbetto de boro – PL 360 (5,1 ng Mn, 0,060 mg de amostra). Em vermelho perfil do sinal com campo de magnético de 0,8 T (AA alta), em preto com campo magnético de 0,5 T (AA baixa) e em azul o sinal de fundo.

4.3.6 Curvas de pirólise e atomização para Ni

A curva de pirólise de Ni para a amostra de carbetto de boro foi construída variando-se a temperatura de 1000 a 1500 $^{\circ}\text{C}$ e temperatura de atomização mantida em 2600 $^{\circ}\text{C}$. Massa de carbetto de boro (amostra ESK) entre 0,05 a 0,25 mg e comprimento de onda de 232,2 nm foram utilizados. Para a solução aquosa, a curva de pirólise foi construída a partir de uma alíquota contendo 2000 pg de Ni. Com respeito a temperatura de pirólise mantida em 1300 $^{\circ}\text{C}$, obteve-se a menor massa característica para a solução aquosa e a amostra de carbetto de boro. A curva de atomização foi construída variando-se a temperatura de 2200 a 2600 $^{\circ}\text{C}$ com a temperatura de pirólise fixa em 1300 $^{\circ}\text{C}$ (Figura 14). Em 2400 $^{\circ}\text{C}$ observam-se as menores massas características para a amostra de carbetto e solução aquosa.

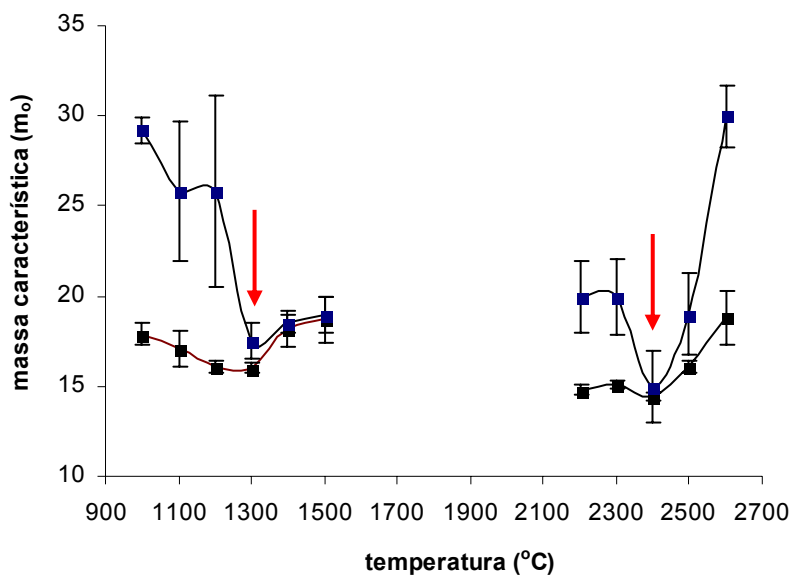


Figura 14. Curva de pirólise e atomização para Ni a partir de amostras de carbeto de boro e solução aquosa (2000 pg de Ni, $\lambda = 232,2$ nm). Em azul, amostra sólida e em preto solução aquosa.

Os perfis dos sinais obtidos para a amostra de carbeto de boro (ESK) e solução aquosa contendo Ni são apresentados na Figura 15. Os sinais analíticos utilizando campo magnético de 0,8 T (em vermelho) e campo magnético de 0,5 T (em amarelo) foram completamente integrados em 7 s. Os sinais de fundo apresentaram altura de pico menor que 0,1 s e não houve problemas de correção por efeito Zeeman. Foram obtidas massas características de 18,8 pg para solução aquosa, 18,7 para solução de Ni pipetada no resíduo da amostra de carbeto de boro e 18,5 pg para a amostra ESK. Schäffer *et al.*⁷⁰ obtiveram massas características semelhantes (15,1 pg) na determinação de Ni em amostras de grafite e carbeto de silício de alta pureza.

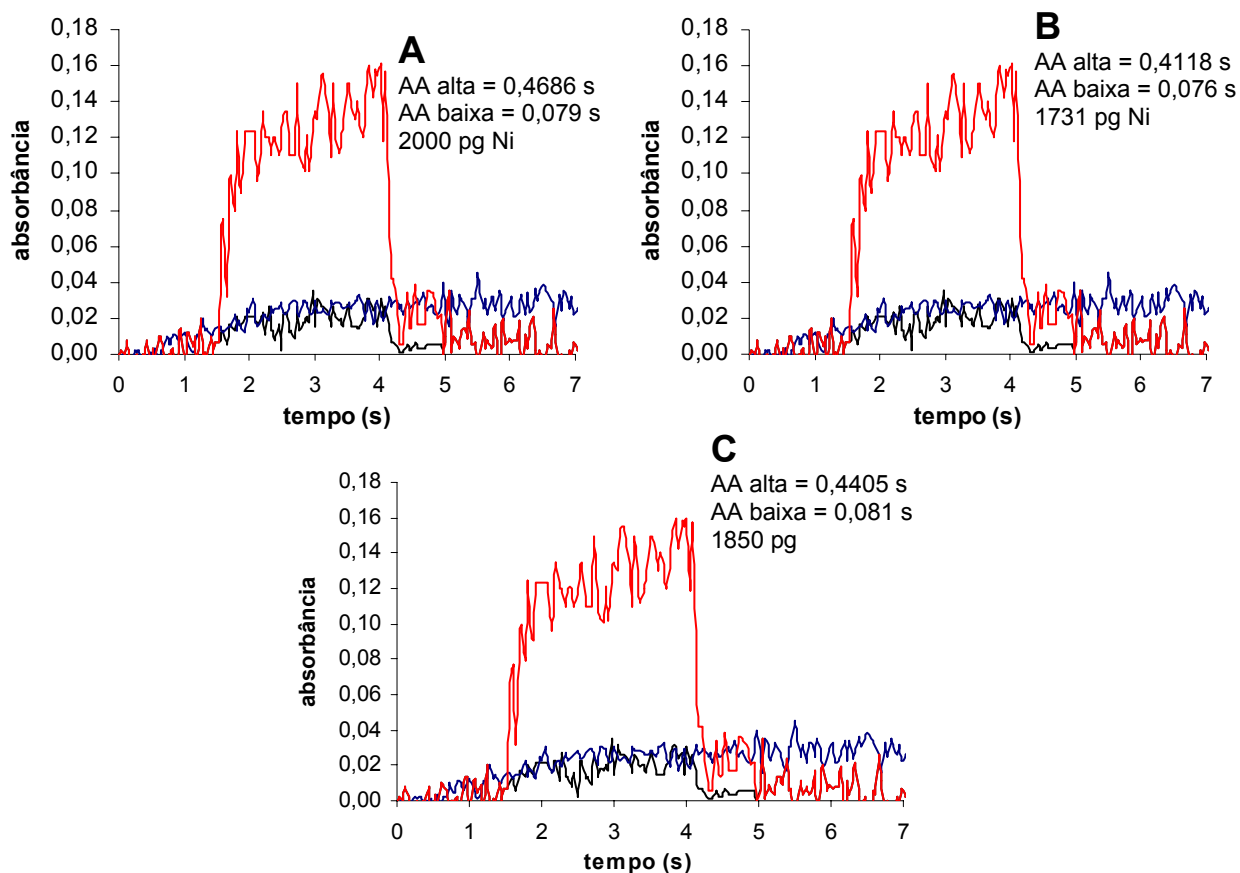


Figura 15. Perfis dos sinais analíticos para Ni no comprimento de onda de 232,2 nm e $t_{\text{pir}} = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{ato}} = 2400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Em vermelho perfil do sinal com campo de magnético de 0,8 T (AA alta), em preto com campo magnético de 0,5 T (AA baixa) e em azul o sinal de fundo. A) solução aquosa (2000 pg Ni). B) carbetto de boro – ESK (1731 pg Ni 0,157 mg de amostra). C) carbetto de boro – PL360 (1850 pg Cu, 0,152 mg de amostra).

4.4 Determinação de elementos traços por SS-GFAAS nas amostras de carbetto de boro.

Utilizando-se a SS-GFAAS sob condições otimizadas, foram determinados Al, Cr, Cu, Mg, Mn e Ni nas amostras de carbetto de boro.

4.4.1 Determinação de Al por SS-GF AAS

As determinações de Al foram feitas com a introdução, no atomizador, de massas das amostras de carbeto de boro (ESK e PL360) entre 0,05 a 0,20 mg utilizando as temperaturas de pirólise e atomização otimizadas. Massas maiores de carbeto de boro foram utilizadas para a amostra PL360 já que esta possui menor quantidade de Al. Ao final de cada ciclo de aquecimento com a amostra, a plataforma foi novamente aquecida e não se verificou efeitos de memória.

A curva analítica foi construída a partir de solução aquosa contendo Al na faixa de 1 a 14 ng. De maneira similar, Krivan *et al.*³⁹ construíram a curva analítica a partir de alíquotas de uma solução aquosa para a determinação de Al em pedaços de titânio de alta pureza. Além disso, para diminuir a sensibilidade da técnica os autores utilizaram uma vazão de Ar de 10 ml s⁻¹ durante a atomização.

Na determinação de Al nas amostras de carbeto de boro preferiu-se utilizar um comprimento de onda secundário ($\lambda = 394,4$ nm, intensidade de 48% em relação a linha principal).

Para amostra ESK obteve-se uma concentração média de Al de 147 $\mu\text{g g}^{-1}$, RSD de 4,3% com $n = 7$. Todos os valores estão compreendidos na faixa de $\pm 2\sigma$ (Figura 16A). Já a amostra PL360 apresentou uma concentração média de Al de 76,4 $\mu\text{g g}^{-1}$, RSD de 5% , $n = 7$ e com os valores, também, compreendidos na faixa de $\pm 2\sigma$ (Figura 16B).

Os valores de RSD obtidos na determinação de Al nas amostras de carbeto de boro (4,3% para ESK e 5% para PL360) estão de acordo com os valores descritos na literatura. De acordo com Kurfurst⁴⁴ nas determinações por SS-GF AAS quando utiliza-se massas de amostra na faixa de 1 mg podem ser obtidos desvios padrões relativos compreendidos entre 5 a 30%.

Ainda, pode-se destacar que o RSD obtido é equivalente ao obtido por Kantor *et al.*³⁶ (4,4%) que determinaram uma série de metais, entre eles o Al pela técnica de excitação com arco elétrico e determinação por ICP OES utilizando massas de 5 mg.

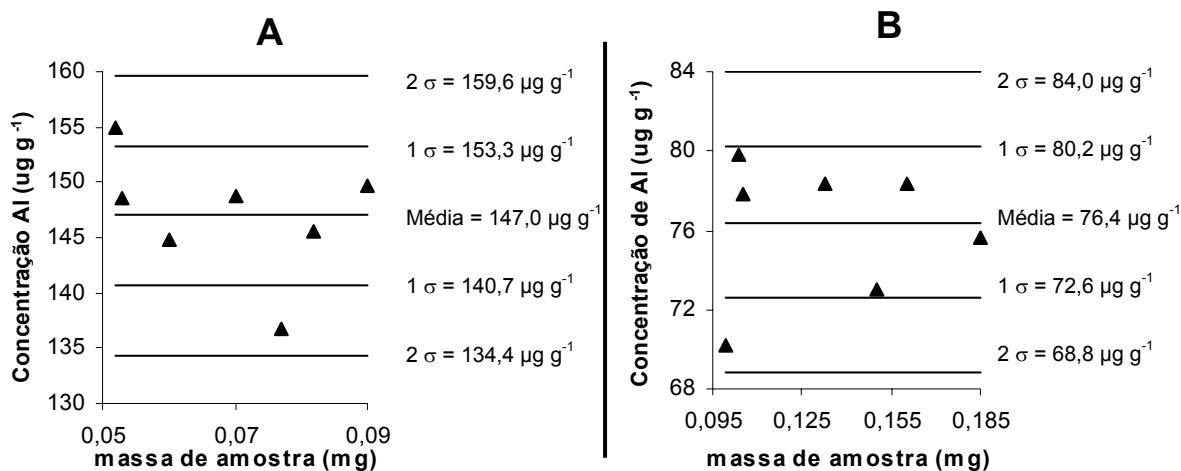


Figura 16. Determinação de Al na amostras de carbeto de boro. A. ESK: média = $147,0 \mu\text{g g}^{-1}$, desvio padrão = $6,3 \mu\text{g g}^{-1}$ ($n = 7$) e RSD = 4,3%. B. PL360: média = $76,4 \mu\text{g g}^{-1}$, desvio padrão = $3,8 \mu\text{g g}^{-1}$ ($n = 7$) e RSD = 5%.

4.4.2 Determinação de Cr por SS-GF AAS

Nas determinações de Cr, foram introduzidas massas de carbeto de boro (ESK) compreendidas entre 0,05 a 0,13 mg. A curva analítica foi construída a partir de soluções de referência contendo Cr na faixa de 100 a 800 pg com campo magnético de 0,8 T e 800 a 2000 pg campo magnético de 0,5 T. Resano *et al.*⁶⁰ verificaram que a determinação de cromo em amostras orgânicas (leite em pó, hepato-pâncreas de lagosta e polietileno) e inorgânica (lodo) por SS-GF AAS pode ser feita utilizando calibração com soluções aquosas.

A concentração média de Cr foi de $4,9 \mu\text{g g}^{-1}$, RSD de 16,3% ($n = 6$). Todos os valores estão compreendidos na faixa de $\pm 2\sigma$ (Figura 17). Segundo Belarra *et al.*¹¹ valores de RSD entre 10 e 20% podem ser aceitáveis, pois para massas na ordem de mg a imprecisão dos resultados é devida a falta de homogeneidade da amostra.

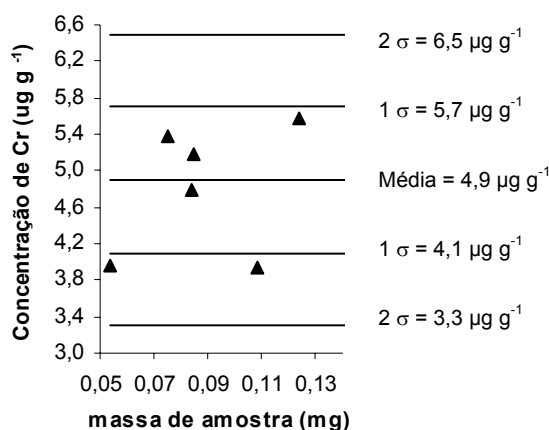


Figura 17. Determinação de Cr na amostra ESK. Média = $4,9 \mu\text{g g}^{-1}$ e desvio padrão = $0,8 \mu\text{g g}^{-1}$ ($n = 6$).

Não foi possível a determinação de Cr na amostra PL360 em função da alta concentração presente ($130,4 \mu\text{g g}^{-1}$). Foram testadas linhas secundárias para a determinação de cromo, porém em nenhuma das situações, o sinal para absorção atômica foi completamente integrado, mesmo com tempo de 20 s. Por exemplo, para uma massa de 0,010 mg da amostra PL 360, foram necessários 5 ciclos de aquecimento para remover todo cromo contido na amostra. Esta dificuldade pode estar ligada ao fato de o carbeto de boro, a temperaturas superiores a $2400 \text{ }^\circ\text{C}$, fundir e dificultar a volatilização do Cr.

4.4.3 Determinação de Cu por SS-GFAAS

As determinações de Cu foram feitas com a introdução de massas de carbeto de boro entre 0,05 a 2 mg. A curva analítica foi construída a partir de soluções aquosa contendo Cu na faixa de 0,1 a 2 ng quando se utilizou campo magnético de alta sensibilidade (0,8 T) e de 2 a 9 ng para o campo magnético de baixa sensibilidade (0,5 T). Barth *et al.*⁴, também construíram a curva analítica a partir de alíquotas de uma solução de referência para a determinação de Cu em amostra de nitreto de boro. Ao final de cada ciclo de aquecimento com a amostra, fez-se um ciclo de aquecimento e não se verificou efeito de memória. Para amostra ESK obteve-se uma concentração média de Cu de $1,69 \mu\text{g g}^{-1}$, RSD de 4,1% com

$n = 8$. Todos os valores estão compreendidos na faixa de $\pm 2\sigma$ (Figura 18A). Já a amostra PL360 apresentou uma concentração média de Cu de $17,5 \mu\text{g g}^{-1}$, RSD de 22,3%, $n = 8$ e os valores, também, compreendidos na faixa de $\pm 2\sigma$ (Figura 18B).

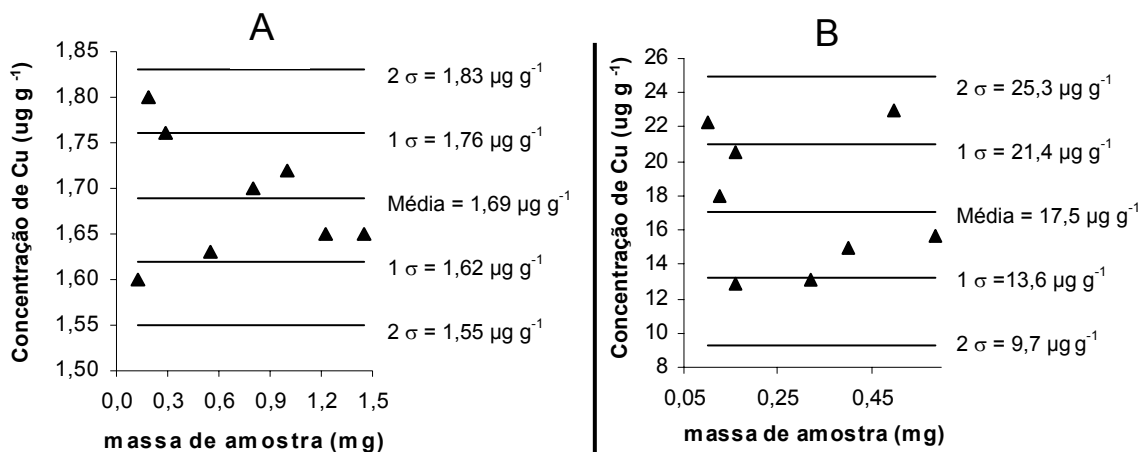


Figura 18. Determinação de Cu nas amostras de carbeto de boro. A ESK: média = $1,69 \mu\text{g g}^{-1}$ e desvio padrão = $0,07 \mu\text{g g}^{-1}$ ($n = 8$). B) PL360: média = $17,5 \mu\text{g g}^{-1}$ e desvio padrão = $3,9 \mu\text{g g}^{-1}$ ($n = 8$).

4.4.4 Determinação de Mg por SS-GFAAS

As determinações de Mg foram feitas com a introdução de massas das amostra de carbeto de boro (ESK) de 0,025 a 0,075 mg. Este intervalo foi escolhido em função da alta sensibilidade deste elemento pela técnica de SS-GF AAS. Além disso, utilizou-se um comprimento de onda secundário (202,6 nm) cerca de 30 vezes menos sensível que a linha principal. Na determinação de Mg em amostras de grafite de alta pureza e carbeto de silício Krivan *et al.*⁷⁰, também, utilizaram a linha secundária de 202,6 nm e fluxo de Ar durante a atomização.

A determinação de Mg na amostra PL 360 não foi possível, nem mesmo na linha secundária, já que possui concentração ainda maior que a amostra ESK, para qual já utilizou-se massas inferiores a 0,075 mg. Além disso, Kantor *et al.*²⁹ afirmam que o Mg possui uma distribuição não homogênea como contaminante o que inviabiliza a utilização de massas muito pequenas na determinação de Mg por SS-GF AAS.

A curva analítica foi construída a partir de solução aquosa contendo Mg na faixa de 100 a 750 pg quando se utilizou campo magnético de alta sensibilidade. Matschat *et al.*⁵², também, construíram a curva analítica a partir de soluções aquosas para a determinação de Mg em cerâmicas de alta pureza (nitreto de e carbeto de silício).

A amostra ESK apresentou uma concentração média de $3,4 \mu\text{g g}^{-1}$ e um RSD de 5,9% ($n=7$) com todos os valores compreendidos na faixa de $\pm 2\sigma$ (Figura 19).

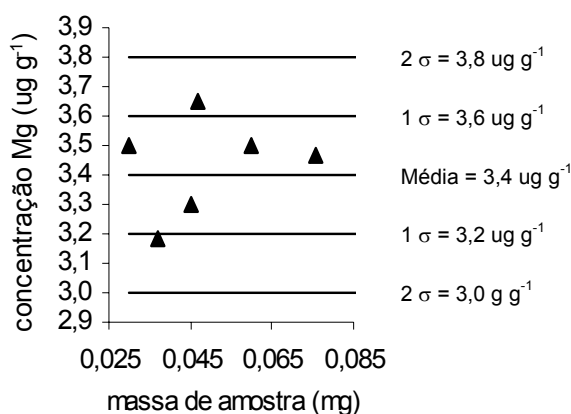


Figura 19. Determinação de Mg na amostra ESK. Média = $3,4 \mu\text{g g}^{-1}$ e desvio padrão = $0,2 \mu\text{g g}^{-1}$ ($n = 7$).

4.4.5 Determinação de Mn por SS-GFAAS

Na determinação de Mn por SS-GFAAS, foram utilizadas massas de amostra de carbeto de boro (ESK) entre 0,04 a 0,16 mg quando se utilizou comprimento de onda principal de 279,5 nm. Já na determinação de Mn utilizando a linha secundária de 403,1 nm (89% menos sensível que a linha principal), foram utilizadas massas de amostra (ESK e PL360) de 0,06 a 1,2 mg.

A curva analítica foi construída a partir de soluções aquosas contendo Mn na faixa de 25 a 400 pg com campo magnético de alta sensibilidade (0,8 T) e de 400 a 1250 pg para campo magnético de baixa sensibilidade (0,5 T) no comprimento de onda principal (279,5 nm). No comprimento de onda de 403,1 nm as curvas foram construídas de 250 a 1000 pg com campo magnético de 0,8 T e de 1000 a 15000 pg com campo de 0,5 T. A amostra ESK apresentou uma

concentração média de $9,0 \mu\text{g g}^{-1}$ e um RSD de 2,2% ($n = 7$) para massas de amostra de até 0,16 mg, quando utilizado comprimento de onda de 279,5 nm (Figura 20). Hornung *et al.*³², também, utilizaram calibração com solução aquosa na determinação de Mn em amostras de dióxido e trióxido de tungstênio de alta pureza por SS-GFAAS.

Na determinação de Mn na amostra ESK utilizou-se comprimento de onda de 403,1 nm obtendo-se uma concentração média de $9,0 \mu\text{g g}^{-1}$ e um RSD de 3,3% ($n= 6$) utilizando massas de até 1,2 mg. Ao analisarem-se os RSD obtidos na determinação de Mn na amostra ESK nos dois comprimentos de onda, pode-se concluir que o Mn apresenta-se como um contaminante com distribuição homogênea já que o RSD obtido para massas de amostra pequenas equipara-se ao obtido para massas maiores (Figura 21 A). A amostra PL360 apresentou uma concentração média de $81,4 \mu\text{g g}^{-1}$ e um RSD de 8,6% (Figura 21 B) quando se utilizou comprimento de onda de 403,1 nm.

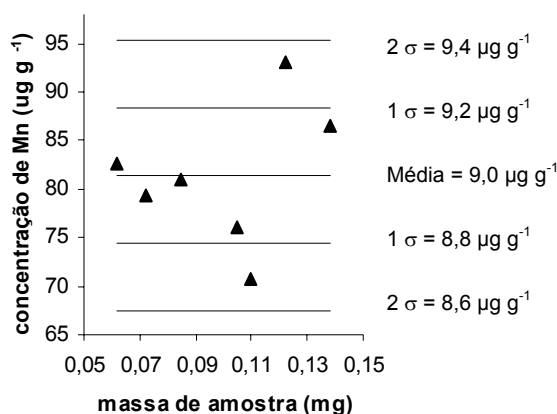


Figura 20. Determinação de Mn na amostra ESK. Média = $9,0 \mu\text{g g}^{-1}$ e desvio padrão = $0,2 \mu\text{g g}^{-1}$ ($n = 7$). $\lambda = 279,5 \text{ nm}$.

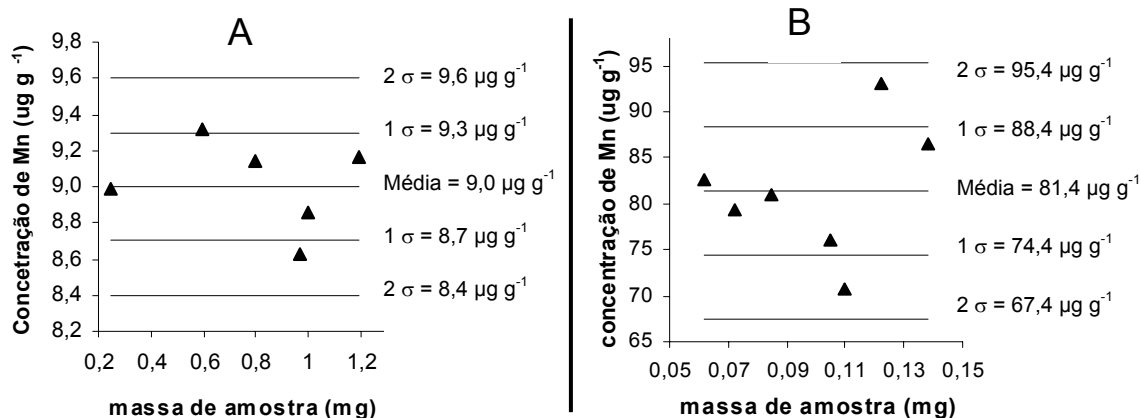


Figura 21. Determinação de Mn nas amostras de carbeto de boro. A ESK: média = $9,0 \mu\text{g g}^{-1}$ e desvio padrão = $0,3 \mu\text{g g}^{-1}$ ($n = 8$). B) PL360: média = $81,4 \mu\text{g g}^{-1}$ e desvio padrão = $7,0 \mu\text{g g}^{-1}$ ($n = 7$). $\lambda = 403,1 \text{ nm}$.

4.4.6 Determinação de Ni por SS-GF AAS

Foram utilizadas massas de carbeto de boro (ESK e PL360) compreendidas entre 0,05 a 0,20 mg na determinação de Ni por SS-GF AAS.

A curva analítica foi construída a partir de soluções aquosas contendo Ni na faixa de 100 a 1000 pg com campo magnético de alta sensibilidade e de 1000 a 3500 pg para campo magnético de baixa sensibilidade.

A amostra ESK apresentou uma concentração média de $10,2 \mu\text{g g}^{-1}$ e RSD de 8,8% ($n=8$) com todos os valores compreendidos na faixa de $\pm 2\sigma$ (Figura 22 A). Na determinação de Ni na amostra PL360 obteve-se uma concentração média de $12,9 \mu\text{g g}^{-1}$ em um RSD de 10% com todos os valores compreendidos na faixa de $\pm 2\sigma$ (Figura 22 B).

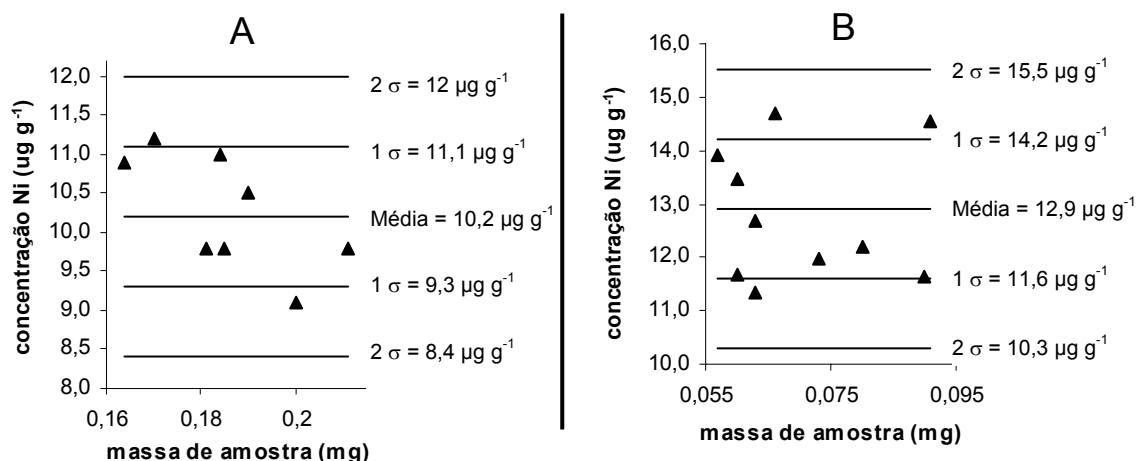


Figura 22. Determinação de Ni nas amostras de carbeto de boro. A) ESK: média = $10,2 \mu\text{g g}^{-1}$ e desvio padrão = $0,9 \mu\text{g g}^{-1}$ ($n = 8$). B) PL360: média = $12,9 \mu\text{g g}^{-1}$ e desvio padrão = $1,3 \mu\text{g g}^{-1}$ ($n = 10$).

4.5 Homogeneidade das amostras

Para avaliação da homogeneidade das amostras utilizou-se o fator de homogeneidade relativa (H_e), já discutido nas seções anteriores. Os valores de H_e foram calculados a partir do RSD e da massa média utilizada nas determinações dos elementos traços nas amostras de carbeto de boro por SS-GFAAS (Tabela 12).

Com exceção do Cu na amostra PL360, todos os demais analitos apresentaram uma boa homogeneidade nas massa média de amostra utilizada. Kantor *et al.*³⁶ justificam o alto valor de RSD (maior de 12%) obtidos na determinação de Cu em carbeto de boro alegando que este apresenta-se como um contaminante com distribuição não homogênea.

Além disso, para o Mn observou-se uma boa homogeneidade quando utilizou-se massas de 99 e 801 μg empregando os comprimentos de onda de 279,5 nm e 403,1 nm, respectivamente.

Tabela 12. Constantes de homogeneidade (H_e) obtidos para os diferentes analitos determinados por SS-GFAAS.

| Analito | H_e (% $m^{1/2}$) | | Massa média (μg) | |
|---------------|----------------------|-------|-------------------------------|-------|
| | ESK | PL360 | ESK | PL360 |
| Al | < 10 | < 10 | 69 | 134 |
| Cr | < 10 | n.d. | 88 | n.d. |
| Cu | < 10 | 12 | 704 | 294 |
| Mg | < 10 | n.d. | 78 | n.d. |
| Mn (279,5 nm) | < 10 | n.d. | 99 | n.d. |
| Mn (403,1 nm) | < 10 | < 10 | 801 | 99 |
| Ni | < 10 | < 10 | 186 | 91 |

n.d. = não determinado

4.6 Limites de detecção

Os limites de detecção foram calculados a partir de dez medidas do branco (plataforma com carbono de grau espectroscópico), sendo que as medidas foram feitas repetindo toda a marcha analítica utilizada na determinação das amostras de carbetos de boro. Para fim de cálculo do LD, utilizou-se a maior massa empregada na determinação dos elementos traços.

No trabalho desenvolvido por Becker *et al.*⁷ utilizaram ionização com laser e plasma indutivamente acoplado na determinação de elementos traços em amostras de cerâmicas (carbetos, nitretos, boretos, silicatos e óxidos) e obtiveram limites de detecção (menores que 5 ng g^{-1}) melhores que os obtidos na análise de carbetos de boro por SS-GFAAS.

De uma forma geral, os limites de detecção obtidos para as técnicas que utilizaram decomposição prévia da amostras são, pelo menos, uma ordem de grandeza piores que os limites de detecção obtidos pela SS-GF AAS proposta. (Tabela 13). Além disso, os LDs para todos os analitos, empregando o

procedimento proposto (SS-GFAAS) foram melhores que os obtidos na determinação de carbeto de boro excitação com arco elétrico e determinação por ICP OES.³⁶

Tabela 13. LDs (ng g^{-1}) obtidos para os elementos traços no procedimento proposto por SS-GFAAS e por diferentes técnicas analíticas.

| Técnica | Al | Cr | Cu | Mg | Mn | Ni | Amostra | Massa (mg) | Ref. |
|------------------------------------|-------------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------------------|------------|----------|
| LIMS | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | Cerâmicas | - | 7 |
| SS-GFAAS | n.d. | 1,3 | 2 | 0,05 | n.d. | 4 | SiC ₄ | 8 | 70 |
| SS-GFAAS | 11 | 12 | 5 | n.d. | 7 | n.d. | BN | 5 | 4 |
| Arco elétrico-ICP OES ^a | 8500 | 9300 | 2200 | 300 | 920 | n.d. | B ₄ C | 5 | 36 |
| Fusão-ICP OES ^b | 25000 | 10000 | n.d. | n.d. | 5000 | 7500 | B ₄ C | - | - |
| Alta pressão ICP OES ^c | 10000 | 2000 | 2000 | 5000 | 1000 | 2000 | B ₄ C | - | - |
| Alta pressão ICP- MS ^d | n.d. | 500 | 500 | n.d. | 300 | 500 | B ₄ C | - | - |
| SS-GFAAS^e | 1000 | 10 | 10 | 100 | 30 | 40 | B₄C | 2 | - |

n.d. = não determinado.

^a excitação com arco elétrico e determinação por ICP OES

^b procedimento de decomposição proposto, conforme item 3.6.

^c procedimento de decomposição proposto, utilizando sistema de média pressão e HNO₃. Item 3.4.

^d procedimento de decomposição proposto, utilizando sistema de alta pressão e HNO₃. Item 3.5.

^e procedimento SS-GFAAS proposto.

Na determinação de elementos traços em amostras de nitreto de boro⁴ e carbeto de silício⁷⁰ por SS-GFAAS foram obtidos, em geral, limites de detecção para Al, Cr, Cu, Mg, Mn e Ni melhores que os fornecidos no procedimento de SS-GFAAS proposto. Entretanto, nestes trabalhos foi possível a introdução de massas maiores de amostra no atomizador. Além disso, no caso do Al e Mg há uma piora significativa do LD no trabalho proposto que deve-se ao fato da utilização de uma linha secundária na determinação destes elementos. No caso do Al o comprimento de onda de 394,4 nm é 2,5 vezes menos sensível que a linha principal, enquanto que para o Mg o comprimento de onda de 202,6 nm é 33 vezes menos sensível que a linha principal.

4.7 Comparação estatística dos resultados obtidos por SS-GFAAS com os resultados obtidos pelos diferentes procedimentos de decomposição

Nos resultados obtidos pelos diferentes procedimentos de decomposição bem como nos resultados obtidos por SS-GFAAS aplicou-se o teste estatístico ANOVA (Tabela 14). A ANOVA (nível de confiança de 95% foi aplicada para cada um dos analitos determinados e a equivalência foi verificada aplicando-se teste usando método de Bartlett (*software* GraphPadInStat®).

Tabela 14. Resultados em $\mu\text{g g}^{-1}$ obtidos para as amostras ESK e PL360 empregando decomposição por via úmida em sistema de média pressão e alta pressão, fusão e SS-GFAAS.

| Analito | Média pressão | | Alta pressão | | Fusão | | SS-GFAAS | |
|---------|---------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|------------------------|-------------------------|
| | ESK | PL360 | ESK | PL360 | ESK | PL360 | ESK | PL360 |
| Al | 106,7 ± 3,1 | 34,4 ± 5,0 | 140,2 ± 9,8 | 72,9 ± 10,0 | 150,2 ± 12,5 | 76,5 ± 14,5 | 147,0 ± 6,3 | 76,4 ± 3,8 |
| Cr | 5,0 ± 0,2 | 130,4 ± 3,1 | 4,9 ± 0,3 | 126,5 ± 7,0 | 5,3 ± 0,5 | 127,0 ± 7,8 | 4,9 ± 0,8 | n.d. |
| Cu | 1,7 ± 0,2 | 18,5 ± 2,0 | 1,8 ± 0,2 | 19,4 ± 1,8 | n.d. | n.d. | 1,7 ± 0,1 | 17,5 ± 3,9 |
| Mg | 3,5 ± 0,2 | 8,4 ± 0,5 | 3,4 ± 0,3 | 8,9 ± 0,5 | n.d. | n.d. | 3,4 ± 0,2 | n.d. |
| Mn | 9,1 ± 0,3 | 82,5 ± 4,0 | 9,4 ± 0,3 | 86,7 ± 5,5 | 9,5 ± 0,6 | 85,4 ± 5,4 | 9,0 ± 0,2 ^a | |
| | | | | | | | 9,0 ± 0,3 ^b | 81,4 ± 7,0 ^b |
| Ni | 11,4 ± 0,6 | 12,2 ± 0,7 | 11,2 ± 0,5 | 12,6 ± 1,3 | 11,7 ± 1,6 | 12,2 ± 1,8 | 10,2 ± 0,9 | 12,9 ± 1,3 |

n.d. = não determinado. ^a 279,5 nm. ^b 403,1 nm.

Não se observou diferença significativa para os valores de Cu, Cr, Mg, Mn e Ni para as amostras ESK e PL360 obtidos pelas diferentes técnicas utilizadas De acordo com o teste de Bartlett todos os desvios padrões são equivalentes. Porém, os valores de Al nas amostras ESK e PL 360 determinados utilizando decomposição por via úmida em sistema de média apresentaram diferença significativa em relação aos demais valores. Assim, para a análise de Al em carbetos de boro faz-se necessária a utilização da decomposição por via úmida com sistema de alta pressão que permite o emprego de condições de temperatura e pressão mais drásticas.

4.8 Parâmetros de mérito

Na Tabela 15 são apresentadas, de forma sucinta, as principais figuras de mérito do procedimento de SS-GFAAS proposto.

Tabela 15. Parâmetros de mérito do procedimento de SS-GFAAS proposto

| Parâmetros de mérito | Características |
|--|-----------------|
| Limite de detecção (ng g^{-1}) | 10 a 1000 |
| Máxima massa de amostra (mg) | 2 |
| Risco de contaminação | Mínimo |
| Frequência analítica (determinação h^{-1} analito $^{-1}$) | 3* |

* valor considerando 3 replicatas para cada analito

Com respeito aos LDs observou-se uma melhora de, pelo menos, uma ordem de grandeza em relação aos procedimentos envolvendo decomposição prévia da amostra. Isto se deve à possibilidade, no caso do procedimento proposto, de introdução de massas de carvão de boro até 2 mg diretamente no atomizador. Além disso, o mínimo manuseio da amostra, proporcionado pela SS-GFAAS, diminui os riscos de contaminação, principalmente quando comparada com o procedimento de fusão alcalina onde, geralmente, são obtidos brancos elevados para alguns analitos (no presente trabalho, isto foi especialmente observado para Mg e Cu). A frequência analítica para a SS-GFAAS foi superior quando comparada, principalmente, com os procedimentos de decomposição por via úmida que exigiram tempo de análise por amostra superior a 13 horas. No entanto deve ser levada em consideração, no caso dos procedimentos por via úmida, a possibilidade de decomposição de até oito amostras por vez. Ademais, como os procedimentos de decomposição por via úmida apresentaram soluções com material em suspensão, há o risco de entupimento do sistema de nebulização quando da análise por ICP OES e ICP-MS. Utilizando a SS-GFAAS foram possíveis 3 determinações completas por hora (determinação realizada em triplicata e considerando-se o tempo gasto na pesagem, transferência da amostra para o atomizador e ciclo de aquecimento).

5 CONCLUSÕES

A amostragem de sólidos combinada à espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (SS-GFAAS) é adequada para a determinação de Al, Cr, Cu, Mg, Mn e Ni nas amostras de carbetos de boro. Deve-se destacar que não há necessidade de pré-tratamento, minimizando-se os riscos de contaminação e permitindo a obtenção de limites de detecção compatíveis com estes materiais avançados.

Com respeito aos procedimentos de decomposição, somente com a fusão alcalina observou-se a solubilização completa das amostras de carbetos de boro. Contudo, com a utilização da fusão, observaram-se maiores valores de branco para alguns analitos, comprometendo os respectivos limites de detecção.

Mesmo não tendo solubilizado a amostra completamente, a utilização de decomposição por via úmida em sistema de alta pressão forneceu resultados para Al, Cr, Mn e Ni que não diferiram, significativamente, dos resultados obtidos por fusão alcalina. Contudo, há possibilidade de entupimento do sistema de nebulização quando utilizada a ICP OES e ICP MS.

A calibração na SS-GFAAS foi facilitada, pois pode-se utilizar soluções de referência e não houve a necessidade de utilização de modificador químico. Para Al, Cr, Mg, Mn e Ni observou-se boa homogeneidade mesmo tendo sido utilizado massas de amostras inferiores a 2 mg. Os limites de detecção obtidos na SS-GFAAS são melhores que os obtidos a partir da decomposição por via úmida em sistema de média e alta pressão com aquecimento por microondas seguido da determinação por ICP OES e ICP-MS.

Não houve diferença significativa entre os valores obtidos por SS-GFAAS, fusão alcalina e decomposição por via úmida em sistemas de média e alta pressão.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Alizadeh, A., Nassaj, E.T., Ehsani, N., Synthesis of boron carbide powder by carbothermic reduction method, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **24** (2004) 3227-3234.
2. Alves, F.I., Smichowski, P., Faryas, S., Marrero, J., Arruda, M.A.Z., Direct analysis of anatartic jrill by slurry sampling: determination of copper, iron, manganese and zinc by flame atomic absorption spectrometry, *J. Brazilian Chemical Society*, **11** (2000) 365-370.
3. Balakrishnarajan, M.M., Pancharatna P.D., Hoffmann, R., Structure an bonding in boron carbide: The invincibility of imperfections, *New J. Chem.*, **31** (2007) 473-485.
4. Barth, P., Hassler, J., Kudrick, I., Krivan, V., Determination of trace impurities in boron nitride by graphite furnace atomic absorption spectrometry and electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectrometry using solid sampling, *Spectrochim. Acta Part B*, **62** (2007) 924-932.
5. Baxter, D.C., Frech, W., On the direct analysis of solid samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **337** (1990) 253-263.
6. Becker, J.S., Dietze, H.J., State-of-the-art inorganic mass spectrometry for analysis of high-purity material, *International J. Mass Spectrom.*, **228** (2003)127-150.
7. Becker, J.S., Dietze, H.J., Trace analysis of ceramics surfaces by laser ionization mass spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **346** (1993) 134-137.

8. Bédard, L.P., Neutron activation analysis, atomic absorption and X-ray fluorescence spectrometry review for 2004-2005, *Geostand. Geoanal. Res.*, **30** (2006) 183-186.
9. Belarra, M.A., Crespo, C., Martinez-Garbayo, M.P., Castillo, J.R., Direct determination of metals in solid samples by graphite-furnace atomic absorption spectrometry: Does samples mass influence the analytical results?, *Spectrochim. Acta Part B*, **52** (1997) 1855-1860.
10. Belarra, M.A., Resano, M., Castillo, J.R., Discrimination of the causes of imprecision in the direct determination of metals in organic solid samples by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **13** (1998) 489-494.
11. Belarra, M.A., Resano, M., Vanhaecke, F., Moens, L., Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: what for and how?, *Trends Anal. Chem.*, **21** (2002) 828-839.
12. Bendicho, C., de Loos-Vollebregt, M.T.C., A solid sampling in electrothermal atomic absorption spectrometry using commercial atomizers, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **6** (1991) 353-374.
13. Bendicho, C., Loos-Vollebregt, M.T.C., The influence of pyrolysis and matrix modifiers for analysis of glass materials by GFAAS using slurry sample introduction, *Spectrochim. Acta Part B*, **45** (1990) 679-693.
14. Bolzan, R.C.B., Rodrigues, L.F., Mattos, J.C.P., Dressler, V.L.; Flores, E.M.M., Chromium determination in pharmaceutical grade barium sulfate by solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry with Zeeman-effect background correction, *Talanta*, **15** (2007) 119-124.
15. Carey, J.M.; Caruso, J.A., Electrothermal vaporization for sample introduction in plasma source spectrometry, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **23** (1992) 397-439.

16. Carrick, G.R., Lumas, B.K., Barnett, W.B., Analysis of solid samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry using Zeeman background correction, *J. Anal. At. Spectrom.*, **1** (1986) 443-447.
17. Charlton, B., Fischer, A.S., Goodall, P.S., Hinds, M.W., Lancaster, S., Salisbury, M., Atomic spectrometry update. Industrial analysis: metals, chemicals and advanced materials. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **22** (2007) 1517-1560.
18. Cheng, S., Wang, D.Z., Huang, J.Y., Ren, Z.F., Synthesis and characterization of boron carbide nanoparticles, *Appl. Phys. A*, **79** (2004) 1757-1759.
19. Costa, A.B., Mattos, J.C.P.; Muller, E.I., Paniz, J.N.G., Dressler, V.L.; Flores, E.M.M., Use of paper capsules for cadmium determination in biological samples by solid sampling flame atomic absorption spectrometry, *Spectrom. Acta Part B*, **60** (2005) 583-588.
20. Devos, W., Moor, C., Lienemann, P., Determination of impurities in antique silver objects for authentication by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS), *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **14** (1999) 621.
21. Docekal, B., A new design of the two-component atomizer for the direct determination of medium and volatile elements in high-purity solid refractory metals by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, **53** (1998) 427-435.
22. Dong, H.M., Krivan V., Direct solid-sampling electrothermal atomic absorption spectrometry methods for the determination of silicon in oxides of niobium, titanium and zirconium, *Spectrochim. Acta Part B*, **56** (2001) 1645-1656.
23. Fraser, S., Barsotti, A., Rogich, D., Sorting out materials issues, *Resources Policy*, março de 1988.
24. Friese, K.C., Krivan, V., Anderer, O., Electrothermal atomic absorption spectrometry using an improved solid sampling system for the analysis of high purity tantalum powders, *Spectrochim. Acta Part B*, **51** (1996) 1223-1233.

25. Friese, K.C., Krivan, V., A solid sampling system for a transversely heated graphite furnace and its application to trace element analysis of high purity tantalum powders by atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, **53** (1998) 1068-1078
26. Gleisner, H., Eichardt, K., Welz, B., Optimization of analytical performance of a graphite furnace atomic absorption spectrometer with Zeeman-effect background correction using variable magnetic field strength, *Spectrochim. Acta Part B*, **58** (2003) 1663-1678.
27. Goller, G., Toy, C.; Tekin, A., Gupta, C.K., The production of boron carbide by carbothermic reduction, *High Temp. Mat. Proc.*, **15** (1996) 117-122.
28. Grassam, E., Dawson, J.B., Ellis, D.J., Application of the inverse Zeeman effect to background correction in electrothermal atomic-absorption analysis, *Analyst*, **102** (1977) 805-818.
29. Heinrich, H.J., Matschat, R., Investigations on freon-assisted atomization on refractory analytes (Cr, Mo, Ti e V) in multielement electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, **62** (2007) 807-816.
30. Holcombe, J.A., Wang, P., Direct solid sample analysis using pressure regulated electrothermal atomization with atomic-absorption spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **346** (1993) 1047-1053.
31. Hornung, M., Krivan V., Determination of trace impurities in high-purity tungsten by direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry using transversely heated graphite tube, *Anal. Chem.*, **70** (1998) 3444-3451.
32. Hornung, M., Krivan, V., Solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry for analysis of high-purity tungsten trioxide and high-purity tungsten blue oxide, *Spectrochim. Acta Part B*, **54** (1999) 1177-1191.

33. Huang, M.D., Krivan, V., Direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry for the analysis of high-purity niobium pentoxide, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **368** (2000) 227-234.
34. Ingamells, C.O., Switzer P., Proposed sampling constant for use in geochemical analysis, *Talanta*, **20** (1973) 547-568.
35. Jayaratna M., Yoshimura M., Somiya S., Electrical-conductivity of Cr₂O³-doped Y₂O₃-stabilized ZrO₂, *J. Mater. Sci.*, **22** (1987) 2011-2016.
36. Kántor, T., Hassler, J., Förster, O., Determination of trace metals in industrial boron carbide by solid sampling optical emission spectrometry. Optimization of DC arc excitation (current, atmosphere and chemical modifier), *Microchim. Acta*, **156** (2007) 231-243.
37. Kántor, T., Electrothermal vaporization and laser ablation sample introduction for flame and plasma spectrometric analysis of solid and solution samples, *Spectrochim. Acta Part B*, **56** (2001) 1523-1563.
38. Kolar, D., Chemical research needed to improve high-temperature processing of advance ceramic material, *Pure Appl. Chem.*, **72** (2000) 1425-1448.
39. Krivan, V., Dong, H.M., Direct Analysis of pieces of materials by solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry demonstrated using high purity titanium, *Anal. Chem.*, **70** (1998) 5312-5321.
40. Krivan, V., Janickova, P., A direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometric method for determination of trace elements in zirconium dioxide, *Anal. Bioanal. Chem.*, **382** (2005) 1949-1957.
41. Kumar, S.D., Venkatesh, K., Maiti, B., Determination of chloride in nuclear-grade boron carbide by ion chromatography, *Chromatographia*, **59** (2004) 243-245.

-
42. Kurfurst, U., Pawels, J., Grobecker, K.H., Stoepler, M.; Muntau, H., Microhomogeneity study of BCR candidate reference material CRM 422 – Cod muscle, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **345** (1993) 112-120.
 43. Kurfurst, U., *Solid Sample Analysis*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, Germany, 1998.
 44. Kurfurst, U., Statistical treatment of ETA-AAS (electrothermal atomization – atomic spectrometry) solid sampling data of heterogeneous samples, *Pure & Appl. Chem.*, **63** (1991) 1205-1211.
 45. Langmyhr, F.J. Direct analysis of solids by atomic-absorption spectrophotometry, *The Analyst*, **104** (1979) 993-1016.
 46. Larrea, M.T., Gomez-Pinilla, I., Farinas, J.C., Microwave-assisted acid dissolution of sintered advanced ceramics for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12** (1997) 1323-1332.
 47. Loos-Vollebregt, M.T.C., Galan, L., Theory of Zeeman atomic absorption spectrometry, *Spectrochim Acta Part B*, **33** (1978) 496-511.
 48. Loos-Vollebregt, M.T.C., Galan, L., van Uffelen, J.W.M., An improved power supply for the magnet in a.c. modulated Zeeman atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, **37** (1982) 1147-1156.
 49. Loos-Vollebregt, M.T.C., Galan, L., van Uffelen, J.W.M., Longitudinal a.c. Zeeman AAS with a transverse heated graphite furnace, *Spectrochim. Acta Part B*, **43** (1988) 1147-1156.
 50. Lucic, M., Krivan, V., Solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry for analysis of aluminium oxide powder, *J. Anal. At. Spectrom.*, **13** (1998) 1133-1139.

51. Mann, S., Geilenberg, J.A., Broekaert, J.A.C, Jansen, M., Digestion for advanced ceramic materials and subsequent determination of silicon and boron by inductively coupled plasma emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12** (1997) 975-979.
52. Matschat, R., Heinrich, H.J., Czerwensky, M., Kuxenko, S., Kipphardt, H., Multielement trace determination in high purity advanced ceramics and high purity metals, *Bull. Mater. Sci.*, **28** (2005) 361-366.
53. Mokgalaka, N.S., Gardea-Torresdey, J.L., Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: principles and applications, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **41** (2006) 131-150.
54. Moulson, A.J., *Eletroceramics*, 2nd edition, Wiley, Chichester, Inglaterra, 2003.
55. Nakamura, T., Oka, H., Morikawa, H.; Sato, J., Determination of lithium, beryllium, cobalt, nickel, copper, rubidium, cesium, lead and bismuth in silicate rocks by direct atomic absorption spectrometry, *Analyst*, **117** (1992) 131-135.
56. Nomura, C.S., Silva, C.S; Oliveira, P.V., Análise direta de sólidos por espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite: Uma revisão, *Química Nova*, *in press*, 2008
57. Paniz, J.N.G., Flores, E.M.M., Martins, A.F., Anthill earth as a gold occurrence indicator, and gold determination by solid sampling flame atomic absorption spectrometry, *Microchim. Acta*, **152** (2005) 89-92.
58. Pasquini, C., Cortez, J., Silva, L.M.C., Gonzaga, F.B., Laser Induced breakdown spectroscopy, *J. Braz. Chem. Soc.*, **18** (2007) 463-512.
59. Pozebon, D., Dressler, V.L., Matusch, A., Becker, J.S., Monitoring of platinum in a single hair by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) after cisplatin treatment for cancer, *International J. Mass Spectrom.*, *in press*, 2008.

-
60. Resano, M., Garcia-Ruiz, E., Vanhaecke, F., Crespo, C., Belarra, M.A., Evaluation of solid sampling-electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry and solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for the direct determination of Cr in various materials using solution based calibration approaches, *J. Anal. At. Spectrom*, **19** (2000) 958-965.
61. Rodrigues, L.F.; Mattos, J.C.P; Dressler, V.L., Pozebon, D., Flores, E.M.M., Determination of cadmium and lead in alumina based catalysts by direct solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, **62** (2007) 933-938.
62. Rossbach, M., Grobecker, K.H., Homogeneity studies of reference materials by solid sampling – AAS and INAA, *Accred. Qual. Assur.*, **4** (1999) 498–503.
63. Rossbach, M; Ostapczuk, P., Emons, H., Microhomogeneity of candidate reference solid sampling Zeeman-AAS with INAA, *Fresenius J. Anal. Chem*, **360** (1998) 380-383.
64. Russo, R.E., Mao, X., Liu, H., Gonzales, J., Mao, S.S., Laser ablation in analytical chemistry – a review, *Talanta*, **57** (2002) 425-451.
65. Slavin, W., Manning, D.C., Carnrick, G., Pruszkowska, E., Properties of cadmium determination with the platform furnace and Zeeman background correction, *Spectrochim. Acta Part B*, **38** (1983) 1150-1170.
66. Slavin, W., Manning, D.C., The graphite probe constant temperature furnace, *Spectrochim. Acta Part B*, **37** (1982) 955-964.
67. Santos Jr., D., Barbosa Jr., F., Souza, S.S; Krug, F.J., Cryogenic sample grinding for cooper, lead and manganese determination in human teeth by slurry sampling GF AAS, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **18** (2003) 939-945.
68. Santos Jr., D., Barbosa Jr., F., Tomazelli, A.C., Krug, F.J., Nóbrega, J.A., Arruda, M.A.Z., Determination of Cd and Pb in food slurries by GF AAS using cryogenic grinding for sample preparation, *Anal. Bional. Chem.*, **373** (2002) 183-189.

-
69. Santos Jr., D., Tarelho, L.V.G., Krug, F.J., Milor, D.M.B.P., Neto, L.M., Vieira. Jr., N.D., Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por laser (LIBS) – Fundamentos, aplicações e perspectivas, *Revista Analytica*, **24** (2006) 73-81.
70. Schäffer, U., Krivan, V., Analysis of high purity graphite and silicon carbide by direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **371** (2001) 859-866.
71. Scharzt, M.M, *Encyclopedia of materials, parts and finishes*, 2nd ed., CRC Press, 2002.
72. Silveira, J.N., Lara, P.C.P., Dias, M.B., Nascentes, C.C.; Demicheli, C.; Silva, J.B.B., A simple and fast method for manganese determination in antihypertensive drugs by slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Anal. Lett.*, **40** (2007) 1736-1749
73. Vale, M.G.R., Oleszczuk, N., Santos, W.N.L., Current Status of direct solid sampling for electrothermal atomic absorption spectrometry – A critical review of the development between 1995 and 2005, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **41** (2006) 377-400.
74. Van Loon, J.C., Direct trace elemental analysis of solids by atomic (absorption, fluorescence, and emission) spectrometry, *Anal. Chem.*, **52** (1980) 955A-963A.
75. Watling, R.J., Lynch, B.F.; Herring, D., Use of laser ablation coupled plasma mass spectrometry for fingerprinting scene of crime evidence, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 1997, 12, 195.
76. Welz, B., Sperling, M., *Atomic Absorption Spectrometry* – Third, Completely revised edition, Wiley-VCH Verlag Gmbh, Alemanha, 1999.
77. Werheit, H., Leithe-Jasper, A., Tanaka, T., Rotter, H.W., Schwetz, K.A., Some properties of single-crystal boron carbide, *J. Solid State Chem.*, **177** (2004) 575-579.

78. Wobrauschek, P., Total reflection X-ray fluorescence analysis – a review, *X-ray Spectrom.*, **36** (2007) 289-300.
79. www.analytik-jena.com, acessado em 30 janeiro de 2008.
80. Zeisler, R., Reference materials for small-sample analysis, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **360** (1998) 376-379.