

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Caroline Matte Senger

**EMPREGO DA PIRODRÓLISE COMO MÉTODO DE PREPARO DE
AMOSTRAS PARA A DETERMINAÇÃO DE TUNGSTÊNIO EM
CARBETO DE SILÍCIO POR TÉCNICAS BASEADAS EM PLASMA
INDUTIVAMENTE ACOPLADO**

Santa Maria, RS

2020

Caroline Matte Senger

**EMPREGO DA PIRODRÓLISE COMO MÉTODO DE PREPARO DE
AMOSTRAS PARA A DETERMINAÇÃO DE TUNGSTÊNIO EM CARBETO DE
SILÍCIO POR TÉCNICAS BASEADAS EM PLASMA INDUTIVAMENTE
ACOPLADO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de **Mestre em Química**.

Orientador: Prof. Dr. Edson Irineu Müller

Santa Maria, RS
2020

Senger, Caroline Matte
EMPREGO DA PIRODRÓLISE COMO MÉTODO DE PREPARO DE
AMOSTRAS PARA A DETERMINAÇÃO DE TUNGSTÊNIO EM CARBETO DE
SILÍCIO POR TÉCNICAS BASEADAS EM PLASMA INDUTIVAMENTE
ACOPLADO / Caroline Matte Senger.- 2020.
68 p.; 30 cm

Orientador: Edson Irineu Müller
Coorientador: Valderi Luiz Dressler
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Química, RS, 2020

1. Carbetto de silício 2. Piroidrólise 3. Tungstênio 4.
Peróxido de hidrogênio I. Müller, Edson Irineu II.
Dressler, Valderi Luiz III. Título.

Caroline Matte Senger

**EMPREGO DA PIRODRÓLISE COMO MÉTODO DE PREPARO DE
AMOSTRAS PARA A DETERMINAÇÃO DE TUNGSTÊNIO EM CARBETO DE
SILÍCIO POR TÉCNICAS BASEADAS EM PLASMA INDUTIVAMENTE
ACOPLADO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para a obtenção do título de **Mestre em Química**.



Edson Irineu Müller, Dr. (UFSM)
(Presidente/Orientador)



Sérgio Roberto Mortari, Dr. (UFN)



Fábio Andrei Duarte, Dr. (UFSM)

Santa Maria, RS
2020

DECLARAÇÃO

A pesquisa descrita nesta dissertação foi totalmente elaborada por mim e as informações retiradas da literatura estão devidamente referenciadas. Esta dissertação não foi apresentada anteriormente para obtenção de qualquer outro grau.



Caroline Matte Senger

AGRADECIMENTOS

À **Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)**, ao **Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ)** e ao **Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais (LAQIA)**, pela oportunidade de execução deste trabalho.

Ao **Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)** pelo incentivo à pesquisa por meio da bolsa de mestrado.

Ao Prof. Dr. **Edson Irineu Müller**, pela orientação neste trabalho, exemplo profissional, amizade, além do total acompanhamento das atividades realizadas, sendo aberto a discussões referentes ao trabalho.

Aos membros do exame de qualificação Profs. Drs. **Cezar Augusto Bizzi** e, **Valderi Luiz Dressler** pelas valiosas contribuições neste trabalho. Aos Profs. Drs. **Fábio Andrei Duarte** e **Sérgio Roberto Mortari** pela participação na banca examinadora desta dissertação e pelas valiosas sugestões que contribuíram para o aperfeiçoamento deste trabalho.

Aos Profs. Drs., **Érico M. M. Flores**, **Jussiane Souza da Silva**, **Paola de Azevedo Mello**, **Rochele Sogari Picoloto** e **Rodrigo Cordeiro Bolzan** pelo exemplo de profissionalismo e pelas oportunidades ofertadas para meu crescimento profissional.

À **Kéllen F. Anshau** e **Matheus F. Pedrotti** pela amizade, disposição e colaboração direta durante toda a execução deste trabalho.

Aos colegas e funcionários do **LAQIA/CEPETRO**, pelo convívio, amizade e colaboração.

Ao **Ademir**, funcionário da secretaria do PPGQ, pelo auxílio durante o mestrado.

Em especial, agradeço aos meus pais **Ana Maria** e **José Enio** pelo exemplo de vida e também pelo total apoio dado aos meus estudos sem medir esforços.

Na vida, não existe nada a
temer, mas a entender.

Marie Curie

RESUMO

EMPREGO DA PIROIDRÓLISE COMO MÉTODO DE PREPARO DE AMOSTRAS PARA A DETERMINAÇÃO DE TUNGSTÊNIO EM CARBETO DE SILÍCIO POR TÉCNICAS BASEADAS EM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO

AUTORA: Caroline Matte Senger
ORIENTADOR: Prof. Dr. Edson Irineu Müller

Neste trabalho foi proposto a piroidrólise como método de preparo de amostras para a volatilização de tungstênio em carbeto de silício (SiC) para sua posterior determinação por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Para isso, foram avaliados: o tipo de reagente de piroidrólise, H₂O e H₂O₂ (10 a 50%, v/v), vazão do reagente de piroidrólise (0,2 a 1,4 mL min⁻¹), tipo de gás carreador (oxigênio e ar comprimido) e vazão desse gás (0,1 a 1,0 L min⁻¹), a adição de aceleradores (V₂O₅, PTFE, NH₄Cl e NaCl), tempo de reação (30 a 180 minutos), temperatura do forno (1000 a 1200 °C), massa de amostra (2,5 a 20 mg) e solução absorvedora (H₂O₂ 50% ou H₂O). A utilização de H₂O₂ resultou em recuperações de 55% de tungstênio, sendo essa maior do que quando comparado com recuperações somente com a utilização da água como reagente para a piroidrólise (30%). Ademais, foi necessário adaptar uma entrada de H₂O₂ 50% no final do tubo, onde ocorriam condensações das espécies voláteis de tungstênio. Assim, o tungstênio não era totalmente coletado, causando recuperações inferiores, além de causar efeitos de memória. A condição que resultou na melhor recuperação foi utilizando H₂O₂ 50 % em uma vazão de 1,2 mL min⁻¹, vazão de oxigênio de 0,1 L min⁻¹, sem uso de acelerador, na temperatura de 1000 °C, por 60 min de reação e utilizando H₂O no frasco coletor. Os resultados foram comparados com os resultados de referência do método de fusão alcalina e com a técnica de análise por ativação neutrônica instrumental e os valores adquiridos não se diferenciam significativamente (teste *t-student*, com nível de confiança de 95%). O método proposto com as condições otimizadas foi aplicado para amostras com diferentes concentrações de tungstênio. O limite de detecção foi de 23 µg g⁻¹ para a técnica de ICP OES e de 2,6 µg g⁻¹ para ICP-MS (estimado para massa de 200 mg). O método de piroidrólise proposto mostrou-se adequado para a determinação de tungstênio em SiC com mínimo uso de reagentes e geração de resíduos.

Palavras-chave: Carbeto de silício. Piroidrólise. Tungstênio. Peróxido de hidrogênio.

ABSTRACT

USE OF PYROHYDROLYSIS AS A METHOD OF PREPARING SAMPLES FOR THE DETERMINATION OF TUNGSTEN IN SILICON CARBIDE BY TECHNIQUES BASED ON INDUCTIVELY COUPLED PLASMA

AUTHOR: Caroline Matte Senger
ADVISOR: Prof. Dr. Edson Irineu Müller

In this work, pyrohydrolysis was proposed as a sample preparation method for the tungsten volatilization of the silicon carbide (SiC) and subsequent determination by induced coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP OES) and mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS). The following parameters were evaluated: the type of pyrohydrolysis reagent, H₂O and H₂O₂ (10 to 50%, v/v), flow rate of the pyrohydrolysis reagent (0.2 a 1.4 mL min⁻¹), type of carrier gas (oxygen and compressed air) and flow of this gas (0.1 a 1.0 L min⁻¹), adding of auxiliary reagent (V₂O₅, PTFE, NH₄Cl e NaCl), reaction time (30 to 180 min), oven temperature (1000 to 1200 °C), sample mass (2.5 to 20 mg) and type of absorbing solution (50% H₂O₂ or H₂O). The use of H₂O₂ resulted in recoveries of 55% of tungsten, which is greater than when compared to recoveries only with the use of water as a reagent for pyrohydrolysis (30%). In addition, it was necessary to adapt a inlet at the end of the tube using 50% H₂O₂, where condensation of volatile tungsten species occurs. Without this inlet with 50% H₂O₂, tungsten was not fully collected, causing lower recoveries, in addition to causing memory effects. The condition that resulted in the best recovery was using 50% H₂O₂ at a flow rate of 1.2 ml min⁻¹, oxygen flow rate of 0.1 L min⁻¹, without using an auxiliary reagent, at temperature of 1000 °C, for 60 min of reaction and using H₂O as absorbing solution. The results were compared with the reference results of the alkaline fusion method and with the instrumental neutron activation analysis technique and they do not differ significantly (Student's t-test, confidence level of 95%). The proposed method with optimized conditions was applied to samples with different tungsten concentrations. The detection limit was 23 µg g⁻¹ for the ICP OES technique and 2.6 µg g⁻¹ for ICP-MS (estimated for 200 mg of mass). The proposed pyrohydrolysis method proved to be adequate for the determination of tungsten in SiC with minimal use of reagents and generation of waste.

Keywords: Silicon carbide. Pyrohydrolysis. Tungsten. Hydrogen peroxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Exemplos de formas beta, com estrutura cúbica (a) e alfa, com estrutura hexagonal (b) do Carbetto de silício. (Adaptado de Silva, 2018).....	19
Figura 2-	Esquema do sistema de piroidrólise desenvolvido por Warf. (Adaptado de Warf, 1954).....	27
Figura 3-	Esquema do sistema de piroidrólise utilizado como método de preparo de amostra para determinação de tungstênio: (A) Bomba peristáltica para entrada da solução de H ₂ O ₂ 50%; (B) Fluxômetro como regulador da entrada de O ₂ ; (C) Rolha vedadora de alumina; (D) Suporte no formato de uma barqueta; (E) Tubo reacional; (F) Forno eletrotérmico; (G) Frasco condensador; (H) Frasco coletor; (I) Bomba peristáltica para entrada da solução de H ₂ O ₂ 50% de lavagem.....	38
Figura 4-	Tubo de quartzo utilizado para a reação de piroidrólise, com a adaptação no final para lavagem com H ₂ O ₂ devido a uma possível deposição nas partes mais frias do sistema.....	40
Figura 5-	Fluxograma dos métodos de preparo de amostra e parâmetros avaliados para a determinação de W em amostras de carbetto de silício.	42
Figura 6-	Avaliação da vazão de H ₂ O (0,5 a 0,8 L min ⁻¹). Condições de piroidrólise: Vazão de O ₂ : 0,1 L min ⁻¹ ; Temperatura: 1000 °C; Tempo: 60 minutos; Massa: 10 mg.....	47
Figura 7-	Avaliação da vazão de O ₂ (0,1 a 1,0 L min ⁻¹). Condições de piroidrólise: Vazão de H ₂ O: 0,6 L min ⁻¹ ; Temperatura: 1000 °C; Tempo: 60 minutos; Massa: 10 mg.....	48
Figura 8-	Avaliação do uso de aceleradores de reação (PTFE, NH ₄ Cl, NaCl e V ₂ O ₅). Condições de piroidrólise: Vazão de H ₂ O: 0,6 L min ⁻¹ ; Temperatura: 1000 °C; Tempo: 60 minutos; Massa: 10 mg.....	50
Figura 9-	Influência do uso de H ₂ O ₂ e de O ₂ na recuperação de W. Condições de piroidrólise: Vazão de H ₂ O ₂ : 0,6 mL min ⁻¹ ; Vazão de O ₂ : 0,1 L min ⁻¹ ; Temperatura: 1000 °C; Tempo: 180 minutos; Massa: 20 mg. As linhas sólida e tracejada correspondem a média e desvio padrão da concentração de W obtida por INAA.....	52

Figura 10-	Avaliação da concentração de H ₂ O ₂ utilizando 10 a 50%. Condições de piroidrólise: Vazão de H ₂ O ₂ : 0,6 mL min ⁻¹ ; Vazão de O ₂ : 0,1 L min ⁻¹ ; Temperatura: 1000 °C; Tempo: 180 minutos; Massa: 20 mg. As linhas sólida e tracejada correspondem a média e desvio padrão da concentração de W obtida por INAA.....	53
Figura 11-	Avaliação da temperatura empregada no sistema de 1000 a 1200°C. Condições de piroidrólise: Vazão de H ₂ O ₂ : 0,6 mL min ⁻¹ ; Vazão de O ₂ : 0,1 L min ⁻¹ ; Tempo: 180 minutos; Massa: 20 mg. As linhas sólida e tracejada correspondem a média e desvio padrão da concentração de W obtida por INAA.....	54
Figura 12-	Avaliação do uso de acelerador (PTFE e V ₂ O ₅) nas proporções amostra:acelerador de 1:1, 1:2 e 1:3. Condições de piroidrólise: Vazão de O ₂ : 0,1 L min ⁻¹ ; Temperatura: 1000 °C; Tempo: 180 minutos; Massa: 20 mg. As linhas sólida e tracejada correspondem a média e desvio padrão da concentração de W obtida por INAA.....	55
Figura 13-	Avaliação da vazão de H ₂ O ₂ 50% (0,2 a 1,4 mL min ⁻¹). Condições de piroidrólise: Vazão de O ₂ : 0,1 L min ⁻¹ ; Temperatura: 1000 °C; Tempo: 180 minutos; Massa: 20 mg. As linhas sólida e tracejada correspondem a média e desvio padrão da concentração de W obtida por INAA.....	57
Figura 14-	Avaliação da vazão de O ₂ (0,1 a 0,5 L min ⁻¹). Condições de piroidrólise: Vazão de H ₂ O ₂ : 1,2 L min ⁻¹ ; Temperatura: 1000 °C; Tempo: 180 minutos; Massa: 20 mg. As linhas sólida e tracejada correspondem a média e desvio padrão da concentração de W obtida por INAA.....	58
Figura 15-	Avaliação do tempo empregado no sistema. Condições de piroidrólise: Vazão de H ₂ O ₂ : 1,2 L min ⁻¹ ; Vazão de O ₂ : 0,1 L min ⁻¹ ; Temperatura: 1000 °C; Massa: 20 mg. As linhas sólida e tracejada correspondem a média e desvio padrão da concentração de W obtida por INAA.....	59
Figura 16-	Avaliação da massa de amostra empregada. Condições de piroidrólise: Vazão de H ₂ O ₂ : 1,2 L min ⁻¹ ; Vazão de O ₂ : 0,1 L min ⁻¹ ; Temperatura: 1000 °C. As linhas sólida e tracejada correspondem a média e desvio padrão da concentração de W obtida por INAA.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Quantidade de impurezas em materiais avançado relacionados com a pureza.....	21
Tabela 2-	Condições operacionais para determinação elementar de tungstênio por ICP OES e ICP-MS.....	39
Tabela 3-	Parâmetros iniciais utilizados no sistema de piroidrólise.....	39
Tabela 4-	Parâmetros utilizados no sistema de piroidrólise para avaliação com água.....	40
Tabela 5-	Condições empregadas na piroidrólise.....	46
Tabela 6-	Resultados obtidos para tungstênio em amostras de carbeto de silício por ICP OES, INAA e ICP-MS (n = 3).....	61
Tabela 7-	Condições otimizadas no método de piroidrólise para a posterior determinação de tungstênio por técnicas baseadas em plasma.....	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

INAA	Análise por ativação neutrônica instrumental, do inglês <i>instrumental neutron activation analysis</i>
ANOVA	Análise de variância
SiC	Carbeto de silício, do inglês <i>silicon carbide</i>
CEPETRO	Centro de Pesquisa em Petróleo
SD	Desvio padrão, do inglês <i>Standard deviation</i>
RSD	Desvio padrão relativo, do inglês <i>relative standard deviation</i>
GF AAS	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês <i>graphite furnace atomic absorption spectrometry</i>
ICP OES	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês <i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês <i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i>
NIST	Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia, do inglês <i>National Institute of Standards and Technology</i>
LD	Limite de detecção, do inglês <i>limit of detection</i>
CRM	Material de referência certificado, do inglês <i>certified reference material</i>
PTFE	Politetrafluoretileno
ETV- ICP-OES	Vaporização eletrotérmica acoplada a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês <i>electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 MATERIAIS AVANÇADOS	17
2.1.1 Cerâmicas avançadas	17
2.1.1 Carbetos de silício	18
2.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CARBETO DE SILÍCIO	19
2.3 IMPUREZAS EM MATERIAIS AVANÇADOS	20
2.3.1 Tungstênio	21
2.4 MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA PARA A POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE TUNGSTÊNIO EM CARBETO DE SILÍCIO	23
2.4.1 Fusão	23
2.4.2 Digestão por via úmida	24
2.4.2 Piroidrólise	25
3.1 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE TUNGSTÊNIO	31
3.1.1 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado	31
3.1.2 Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado	31
3.1.3 Análise por ativação neutrônica instrumental	32
3 MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1 INSTRUMENTAÇÃO	34
3.2 REAGENTES E AMOSTRA	36
3.3 PROCEDIMENTOS	37
3.3.1 Fusão	37
3.3.2 INAA	37
3.3.3 Piroidrólise	37
3.3.3.4 Descontaminação do sistema	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1 FUSÃO	44
4.2 ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA INSTRUMENTAL	45
4.3 PIROIDRÓLISE	45
4.3.1 Avaliações preliminares	45
4.3.2 Avaliação da substituição da água por uma solução com maior compatibilidade com tungstênio	50
4.3.3 Aplicação do método proposta para as outras amostras	60
5 CONCLUSÃO	63
6 REFERÊNCIAS	64

1 INTRODUÇÃO

Os materiais avançados são um grupo novo de materiais de alto desempenho ou também, materiais tradicionais que tiveram suas propriedades aperfeiçoadas. Esse grupo é dividido em metais, cerâmicas e polímeros. O grupo das cerâmicas é o que mais se destaca. O carbetto de silício (SiC) é uma cerâmica avançada, portanto, possui propriedades diferenciais e superiores as cerâmicas tradicionais. As propriedades que se sobressaem são a elevada temperatura de fusão e estabilidade química, não reagindo com soluções ácidas ou alcalinas (LARREA, GÓMEZ-PINILLA e FARIÑAS, 1997). Devido a essas características, é bastante utilizado em ambientes que necessitam de um material resistente a alta temperatura ou que não reaja quimicamente, tais como revestimento de moinhos, em trocadores de calor, rolamentos, turbinas de avião entre outros (BROEKAERT, 1990; BROEKAERT, 1994).

Os processos de produção desses materiais avançados requerem altas temperaturas e matérias-primas de alta pureza, sendo necessário uma atenção para que não ocorra contaminação do produto final (SAINT-GOBAIN, 2019). Contudo, no caso do SiC, a etapa de moagem é crucial, pois em alguns casos o moinho utilizado é revestido de carbetto de tungstênio, e por possuir dureza similar que do carbetto de silício, acaba desprendendo e se incorporando no produto. Essa contaminação compromete suas características diferenciadas, pois essas dependem inteiramente da constituição e da quantidade de impurezas presentes no produto comprometendo sua aplicação (LEBEDEV, 1999).

Com isso, há a necessidade da quantificação desses contaminantes, em especial o tungstênio, em níveis traços. Porém, devido à complexidade da matriz, bem como, da solubilidade e inércia do analito, essa tarefa torna-se difícil. As formas já utilizadas foram empregando a análise por ativação neutrônica instrumental (INAA), uma técnica absoluta, e técnicas de amostragem sólida, que não necessitam de um preparo anterior a etapa de quantificação, sendo já relatadas a utilização de técnicas como a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) e a vaporização eletrotérmica acoplado a um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ETV-ICP-OES) (KRIVAN, 1986; SCHÄFFER e KRIVAN, 2001; AMBERGER e BROEKAERT, 2010). Contudo, apesar dessas técnicas apresentarem como vantagens os baixos limites de detecção, possuem como

dificuldade a obtenção de um material que seja similar a matriz para realizar a calibração do instrumento. Uma outra alternativa é utilização de métodos de preparo de amostras, que visam a redução de interferências, ocasionadas pela matriz, bem como, adequação para introdução na forma de solução, sendo esta a forma mais fácil de calibração. Os métodos de preparo já utilizados foram a digestão por via úmida e a fusão alcalina. Entretanto, nos dois métodos existem inconvenientes, sendo que o primeiro faz o uso excessivo de reagentes ácidos em um tempo elevado e o segundo, emprega sais, elevando o teor salino da solução final (DOCEKAL, 1992; PILGER, 1995; FRANEK e KRIVAN 1992).

A piroidrólise é uma alternativa para o preparo dessa amostra. Esse método consegue separar os compostos voláteis presentes na amostra do restante da matriz por meio de uma reação de hidrólise em elevada temperatura (~1000 °C). As espécies gasosas são então condensadas e abrigadas em um frasco com uma solução absorvedora (KRUG e ROCHA, 2016). O tungstênio, no entanto, possui baixa solubilidade em água, porém quando está presente na forma de WO_3 reagem com a água e forma um produto volátil, o óxido hidratado de tungstênio (BEST, 1987; MURAU, 1961). Devido sua volatilidade, pode ser separado da matriz empregado a reação de piroidrólise. Posterior a etapa de preparo da amostra é feita a quantificação elementar e as técnicas normalmente empregadas são a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), devido possuírem baixos limites de detecção (FRANEK e KRIVAN, 1992; BROEKAERT et al., 1994; BROEKAERT, 1994).

Tendo em vista a necessidade do desenvolvimento de um método que seja capaz de adequar a amostra para posterior quantificação de tungstênio em uma amostra complexa, como carbetos de silício, sem a utilização excessiva de reagentes nocivos, bem como, diminuindo do teor salino das soluções finais, o presente trabalho tem como objetivo a propor a piroidrólise como método de preparo de amostra para a posterior determinação de tungstênio por ICP OES e ICP-MS.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão bibliográfica está dividida em três partes principais. Na primeira parte, serão abordados aspectos gerais relacionados aos materiais avançados, mais especificamente ao carbeto de silício. Na segunda etapa, serão apresentados os métodos de preparo de amostras para a determinação de tungstênio. Por fim, serão apresentadas as técnicas analíticas mais comumente utilizadas para a determinação de tungstênio com destaque para a que foi utilizada neste trabalho.

2.1 MATERIAIS AVANÇADOS

O termo “materiais avançados”, mencionado pela primeira vez por Fraser, Barsotti e Rogich em 1988, compreende todos os materiais recentemente desenvolvidos ou os materiais tradicionais já existentes que tiveram suas propriedades aperfeiçoadas. Os materiais avançados englobam metais, cerâmicas e polímeros que apresentam algumas vantagens frente aos materiais tradicionais, como menor consumo de energia e melhor desempenho com base em propriedades diferenciais como elevada dureza, resistência ou propriedades elétricas, ópticas, térmicas e químicas (CURLEE, 1990; U.S. Congress, 1988). Apesar dessa definição ser a mais usual, existem outras formas de classificação, como considerando suas características físicas e químicas dos materiais e seu segmento de aplicação. A desvantagem do uso dos materiais avançados é seu elevado custo de produção. Nesse processo, há várias etapas necessárias para o melhoramento da qualidade do produto final, desde a purificação das matérias-primas até o processo de produção que demanda alta temperatura e pressão (CURLEE, 1990).

2.1.1 Cerâmicas avançadas

As cerâmicas avançadas, em geral, são compostos inorgânicos, não-metálicos com elevada resistência a corrosão em ambientes extremamente ácidos e alcalinos mesmo em elevadas temperaturas, além de possuir altas temperaturas de fusão. Esses compostos possuem diversas características diferenciadas, tais como: baixos valores de condutividade elétrica e térmica, altas forças mecânicas, elevada dureza e com uma alta estabilidade química e térmica (SOMIYA, 2003; LARREA, GÓMEZ-PINILLA e FARIÑAS, 1997). A diferença entre as cerâmicas avançadas e as tradicionais está na pureza do produto, sendo que as avançadas possuem maior pureza e isso potencializa algumas de suas propriedades.

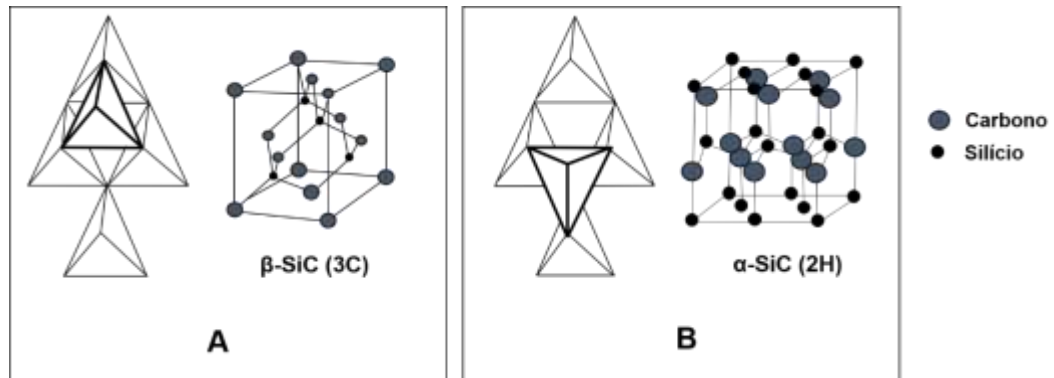
As cerâmicas são classificadas em óxidos (binários ou ternários) e não-óxidos. Dentre os óxidos comumente utilizados se destacam a alumina (Al_2O_3) que se diferencia por ter alta resistividade elétrica, alta resistência a abrasão, desgaste em ambientes com alta temperatura e caráter inerte. Esse óxido é normalmente utilizado para implantes dentários, como isolantes elétricos e em aplicações aeroespaciais. A zircônia (ZrO_2) também é um exemplo de óxido binário que possui um papel importante

na classe das cerâmicas avançadas. As propriedades que sobressaem são as mecânicas, apresentando um aumento na sua tenacidade pelo seu tamanho reduzido. No caso dos não-óxidos existem o carbeto, boretos e nitretos. O nitreto de silício (Si_3N_4) é o mais famoso entre os nitretos e isso se deve a este material possuir uma densidade muito baixa, alta resistência a quebra e ao desgaste. As principais aplicações são em turbinas a gás e também em motores de carro. Os boretos, por sua vez, se destacam pelas suas características magnéticas e elétricas. O boreto mais conhecido é o boreto de titânio (TiB_2), que exhibe uma temperatura de fusão muito elevada, 3200°C , uma dureza elevada e alta condutividade. Este é empregado em pás de turbinas ou em forno de altas temperaturas. Na classe dos carbeto, o mais popular é o carbeto de silício (SiC), muito utilizado como material de revestimento, também em sistemas trocadores de calor e construção de motores e turbinas e em rolamentos (PASCHOAL, 1990; BROEKAERT, 1990; BROEKAERT, 1994).

2.1.1 Carbeto de silício

O carbeto de silício (SiC), também conhecido como *carbodurum*, é uma cerâmica avançada que possui uma ligação fortemente covalente entre o silício e o carbono. Essa força de ligação proporciona ao material uma estrutura rígida com elevada dureza (9 a 9,5 Mohs) e baixa reatividade, não reagindo com ácidos, bases ou oxidando, mesmo em temperatura elevada. Os cristais podem ser encontrados na forma cúbica, sendo assim, chamado de carbeto de silício beta ($\beta\text{-SiC}$) ou nas formas romboédricas e hexagonais, chamados então de carbeto de silício alfa ($\alpha\text{-SiC}$). Da forma alfa pode ser produzido diversos politipos (são conhecidos mais de 170), sendo os mais comuns o 2H, 3C, 4H, 6H, 15R. Os restantes não possuem estabilidade, portanto, são convertidos para estruturas estáveis. O número significa as duplas camadas sobrepostas e a letra a forma sendo, H (hexagonal), R (romboédrica) e C (cúbica). Na Figura 1, estão apresentados dois exemplos de formas, uma β (a), onde o formato do cristal é cúbico e a outra α (b), possuindo como estrutura hexagonal (SILVA, 2018; SADDOW, 2004; CHOYKE, 2004).

Figura 1 - Exemplos de formas beta, com estrutura cúbica (a) e alfa, com estrutura hexagonal (b) do carbeto de silício. (Adaptado de Silva, 2018).



A formação do polítipo depende da temperatura aplicada na síntese, de tal forma que em temperatura mais baixas, 1600 °C, a preferência é a formação de 2H, já em temperaturas mais altas, 2600 °C, forma-se o polítipo 6H. No processo de produção é gerado em maior quantidade a forma β-SiC, porém a conversão para α-SiC é facilmente obtida pelo aquecimento a temperaturas superiores a 2000 °C (IZHEVSKYI, 2000; LEBEDEV, 1999).

A estrutura desse cristal e a ligação covalente possibilitam que este material seja empregado em várias aplicações. Normalmente, é utilizado como material de revestimento, já que possui elevada dureza, sendo um dos materiais mais duros existentes. Também é empregado em revestimento em ambientes com condições drásticas, como em turbinas de aviões, devido suportar elevada temperatura. Outras aplicações são como protetor contra abrasão, trocadores de calor e materiais refratários. Desta forma, em virtude das propriedades físicas e químicas elevadas destes materiais, é importante ressaltar o monitoramento e avaliação das impurezas presentes nestes materiais, uma vez que a presença de impurezas pode causar alterações nas propriedades do material (LEBEDEV, 1999; BROEKAERT, 1990; DALIBOR, 1997).

2.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE CARBETO DE SILÍCIO

Atualmente, existem três formas de produção de carbeto de silício mais usadas nas indústrias: processo Acheson, redução carbotérmica de SiO₂ e deposição química por vapor. O método mais aplicado é o processo Acheson em virtude de apresentar

um menor custo comparado com os outros métodos. Esse processo consiste na mistura de areia, como fonte de silício, e coque ou carvão, como fonte de carbono, sendo essas inicialmente purificadas visando resultar em um produto com maior pureza. Posteriormente, essa mistura é aquecida no forno tipo Acheson aplicando temperatura de 1700 a 2500 °C. Após essa etapa, são produzidos dois tipos de SiC, o verde e o preto. A diferença entre os dois tipos é o grau de impurezas presentes na sua superfície do material. O cristal obtido é, então, encaminhado para etapa de moagem para a diminuição do tamanho de partícula (GUPTA, 2001; SAINT-GOBAIN, 2019; WESCH, 1996; SADDOW, 2004).

Porém, como o carbetto de silício é um dos materiais que apresentam maior dureza, torna-se difícil encontrar moinhos com dureza superior e em alguns casos, utilizam-se moinhos de dureza inferior ou similar. O problema relacionado em utilizar moinhos de dureza inferior ou similar é que o material que reveste esse acaba se desprendendo e se incorporando no produto final do SiC (SANTOS, 2005; RIBEIRO, 2001). Cabe salientar, em que alguns casos são utilizados moinhos de carbetto de tungstênio e conseqüentemente, há a contaminação desse produto por esse material, necessitando de um método para quantificação, bem como, para sua purificação. Posteriormente, esse produto é classificado baseado no grau de impurezas ademais é realizada uma lixiviação ácida. Por fim, o produto é liberado para sua estocagem (SAINT-GOBAIN, 2019).

2.3 IMPUREZAS EM MATERIAIS AVANÇADOS

Os materiais avançados, possuem novas aplicações comparados com os tradicionais e isso está totalmente relacionado com sua constituição majoritária juntamente com a presença de impurezas. As impurezas afetam as propriedades ópticas, elétricas e magnéticas dos materiais e mesmo que em baixas concentrações (níveis de $\mu\text{g g}^{-1}$) podem acarretar em uma redução de eficiência desses materiais (BECKER, 2003). Na Tabela 1, está apresentado uma relação entre a pureza do material avançado e a quantidade de impurezas totais que podem estar presentes.

Tabela 1 - Quantidade de impurezas em materiais avançado relacionados com a pureza.

Pureza (%)	Abreviatura	Impurezas ($\mu\text{g g}^{-1}$)
99,9	3N	1000
99,99	4N	100
99,999	5N	10
99,9996	5N6	4
99,9999	6N	1
99,99999	7N	0,1
99,999999	8N	0,01
99,9999999	9N	0,001
99,99999999	10N	0,0001
99,999999999	11N	0,00001

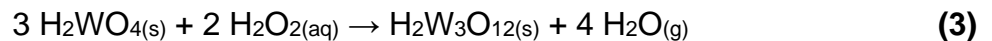
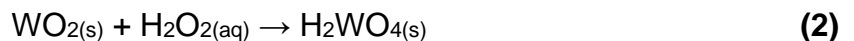
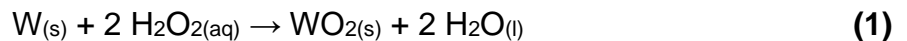
O silício é um exemplo de material que necessita elevada pureza quando é empregado em células fotovoltaicas, chamado silício de grau solar, devendo possuir grau de pureza de 99,9999%. Já quando é empregado para fins da microeletrônica é necessário pureza de 99,9999999%. Os efeitos gerados pelas impurezas de Cr, V e Ti nas propriedades de uma cerâmica avançada, mais precisamente em carbetto de silício, são muito estudados e acredita-se que esses elementos afetam as propriedades elétricas (DAVIES, 2018).

2.3.1 Tungstênio

O tungstênio (W) é o metal com maior ponto de fusão e ebulição (3.422 e 5.555 °C, respectivamente) entre os elementos da tabela periódica e não possui ação benéfica para os seres vivos e para o meio ambiente. O país com maior reserva desse metal é a China, no qual é encontrado como scheelita (CaWO_3), sua forma mais abundante. Entretanto, esse elemento pode também se apresentar nas formas de wolframita (FeMnWO_4), ferberita (FeWO_4), huebnerita (MnWO_4) e powelita ($\text{Ca}(\text{MoW})\text{O}_4$) (DANA, 1974).

A obtenção do tungstênio tem como finalidade a aplicação industrial, sendo muito utilizado nas indústrias de fabricação de lâmpadas, na qual é colocado como ânodo, devido ao seu alto ponto de fusão (GBARUKO, 2007). Outra forma de utilização

é como carbeto de tungstênio que apresenta elevada dureza e alta resistência a ataques ácidos e alcalinos sendo empregado como revestimento, por exemplo de moinhos. Com relação as propriedades químicas, reage com oxigênio em temperaturas acima de 400 °C, no qual é formado o trióxido de tungstênio (WO₃). Em baixas temperaturas, reage facilmente com o flúor, formando, preferencialmente, o hexafluoreto de tungstênio (WF₆). A reação com o cloro acontece em temperaturas de aproximadamente 250 °C. Este elemento não possui solubilidade em água, soluções ácidas e alcalinas (LASSNER, 1999; GREENWOOD e EARNSHAW, 1997). No entanto, é facilmente solúvel em peróxido de hidrogênio 30%, e a solubilidade aumenta com o aumento da concentração desse reagente e com o aumento da temperatura (BEST, 1987; MURAU, 1961). A reação entre tungstênio e H₂O₂ está apresentada na Equação 1, 2 e 3 a seguir.



Alguns trabalhos estudaram propriedades físico-químicas, elucidando algumas reações envolvendo o tungstênio. Jacobson et al. (2005), por exemplo, relataram o equilíbrio termodinâmico da formação de hidróxido metálicos, dentre eles Cr, Mo e W. Estes elementos formam hidróxidos voláteis em elevadas temperaturas na presença de vapor d'água. Fryburg et al. (1977) promoveram estudos de equilíbrio termodinâmico cujo o objetivo foi avaliar o mecanismo reacional do cromo em ambientes contendo NaCl, oxigênio e vapor d'água. Diante disso, concluíram que após a oxidação a CrO₃, este reage com NaCl ou NaOH gerando espécies voláteis: (NaCl)_xCrO_{3(g)} ou (NaOH)_xCrO_{3(g)}, respectivamente. Como Mo e W pertencem a mesma família que o Cr, os autores consideram que essa reação ocorre de maneira similar.

Assim, frente às características refratárias do tungstênio, a etapa de preparo de amostras para este elemento é extremamente complicada. Contudo, como mencionado anteriormente, o tungstênio pode estar presente como impureza no produto final e isso ocasiona alterações nas propriedades das cerâmicas avançadas sendo necessário o desenvolvimento de um método para a determinação desse metal.

Porém, considerando a solubilidade, características físicas, químicas e caráter refratário do tungstênio essa tarefa torna-se difícil.

2.4 MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA PARA A POSTERIOR DETERMINAÇÃO DE TUNGSTÊNIO EM CARBETO DE SILÍCIO

Os métodos de preparo de amostra visam solubilizar a amostra para a etapa de quantificação utilizando as diferentes técnicas analíticas. Essa é uma etapa primordial no processo, na qual se visa evitar interferências na determinação, além de converter a amostra, geralmente sólida, em uma solução. Ademais, essa forma facilita a sua introdução e determinação dos analitos pelas técnicas analíticas mais utilizadas, devido, principalmente, a facilidade na etapa de calibração dos equipamentos (KRUG e ROCHA, 2016). Algumas técnicas analíticas, como as que utilizam plasma indutivamente acoplado, são muito sensíveis a interferências causadas pelos componentes da matriz. Uma forma de evitar essas interferências é realizando a extração do analito da matriz ou a eliminação direta da matriz, deixando somente os analitos na solução. Contudo, o preparo da amostra para materiais cerâmicos é considerado um desafio analítico devido à complexidade da matriz (BROEKAERT, 1990). No caso do SiC, a ligação covalente do silício com o carbono faz com que a estrutura desse composto seja dificilmente atacada tanto por ácidos, bases e oxigênio, dificultando a quebra dessa ligação e por consequência a eliminação da matriz. Alguns trabalhos já utilizaram métodos de preparo de amostras para esses materiais como a fusão e digestão para a determinação de tungstênio (DOCEKAL, 1992). Estes métodos serão discutidos nas próximas seções.

2.4.1 Fusão

O método de fusão é normalmente empregado para amostras inorgânicas que não são solúveis em meios alcalinos ou ácidos. A metodologia consiste no aquecimento, em um forno tipo mufla, da amostra juntamente na presença de um fundente. O fundente é um composto que possui uma temperatura de fusão menor do que a da amostra, fundindo antes desta. Esse fato, aumenta a superfície de contato entre ambos, facilitando a fusão e após, a solubilização em ácidos inorgânicos ou água. Os fundentes mais utilizados para a fusão de carbetos de silício são o tetraborato

de lítio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), hidróxido de sódio (NaOH) e o carbonato de sódio (Na_2CO_3). O Na_2CO_3 , é um exemplo de fundente básico, gerando íons O^{2-} quando funde, comportando-se como bases de Lewis. As reações a seguir (Equação 4 e 5), são um exemplo da fusão de SiO_2 com Na_2CO_3 (KRUG e ROCHA, 2016).



O composto formado nessa fusão (SiO_3^{2-}) é mais solúvel que o original, permitindo a solubilização em água ou em ácidos inorgânicos (KRUG e ROCHA, 2016; BROEKAERT et al., 1989). O método possui como desvantagem a elevada concentração salina final, proveniente do fundente. A quantidade de sal não é desejada, provocando possíveis incrustações nos equipamentos na etapa de quantificação e também interferências espectrais no caso das técnicas baseadas em plasma indutivamente acoplado. Para amenizar os efeitos causados pelo excesso de sal, normalmente são feitas diluições, porém, isso acaba prejudicando a quantificação quando o analito está presente em baixas concentrações.

Alguns autores utilizaram o método de fusão como método de referência para a determinação de impurezas em amostras de materiais avançados (LARREA, GÓMEZ-PINILLA e FARIÑAS, 1997). Mann, S. et al. (1997) fizeram a decomposição de Si_3N_4 para a determinação de Si. A mistura de fundente utilizada foi $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ permitindo a decomposição da amostra, para posterior solubilização em ácido nítrico e fluorídrico. A técnica utilizada para a quantificação de Si foi ICP OES e a exatidão foi avaliada pela comparação dos resultados com outros métodos de digestão ácida. Esse método apresentou elevada exatidão, obtendo recuperações de $101 \pm 3 \%$.

2.4.2 Digestão por via úmida

O método de digestão por via úmida emprega ácidos concentrados para promover a oxidação da matriz, podendo ser realizada em sistemas abertos e fechados. Quando trata de sistemas abertos, estes apresentam algumas desvantagens em relação a perda de elementos voláteis, além de possíveis contaminações e limitação da temperatura do sistema pela temperatura de ebulição do solvente. Entretanto, o sistema fechado permite maiores temperaturas e pressões.

Ao final da digestão, os componentes da matriz serão oxidados deixando o analito solúvel na solução final (KRUG e ROCHA, 2016; LARREA, GÓMEZ-PINILLA e FARIÑAS, 1997; ARRUDA, 2007). A aplicação desse método em amostras de cerâmicas é um procedimento moroso, onde normalmente, requer o uso da combinação de dois ou três ácidos concentrados como HF, HNO₃, H₂SO₄ ou HCl sob aquecimento durante um tempo de análise longo (MANN et al., 1997; BROEKAERT et al., 1989).

Pilger et al. (1995) propuseram um método de decomposição para SiC utilizando 250 mg de amostra juntamente com 4 mL de HF, 4 mL de HNO₃ e 4 mL de H₂SO₄ em um tempo de reação de 12 horas na temperatura de 250°C. Após esse procedimento foi feita a determinação por ICP-MS de 38 elementos incluindo o tungstênio. A exatidão foi avaliada pela comparação dos resultados obtidos pelo método proposto com os resultados obtidos pelas técnicas de ICP OES e INAA, resultando em uma boa concordância, sendo obtido valores que não diferiram significativamente. Ademais, nesse trabalho foram observadas interferências causadas pela mistura ácida utilizada, bem como, pelo resíduo remanescente da matriz. Posteriormente, Kurayasu e Naka (1996) desenvolveram um método para decomposição de SiC utilizando 3 mL de H₂SO₄, 5 de HNO₃ e 10 mL de HF com temperatura de 220 °C em um tempo total de 12 horas de decomposição. Após esse procedimento foi feita a determinação de Al, Cr, Cu e W por ICP-MS e o limite de detecção para W foi de 0,01 µg g⁻¹. Em um trabalho semelhante realizado por Franek e Krivan (1992), foi proposta a digestão de massas superiores a 1 g de SiC com 10 mL de cada ácido (HF, HNO₃ e H₂SO₄) e foram colocados em uma autoclave na temperatura de 240 °C por 12 horas. Com isso, foi possível a determinação por ICP OES de 56 elementos, incluindo tungstênio, sendo adquirido recuperações acima de 98% e um limite de detecção de 4 µg g⁻¹ para esse metal.

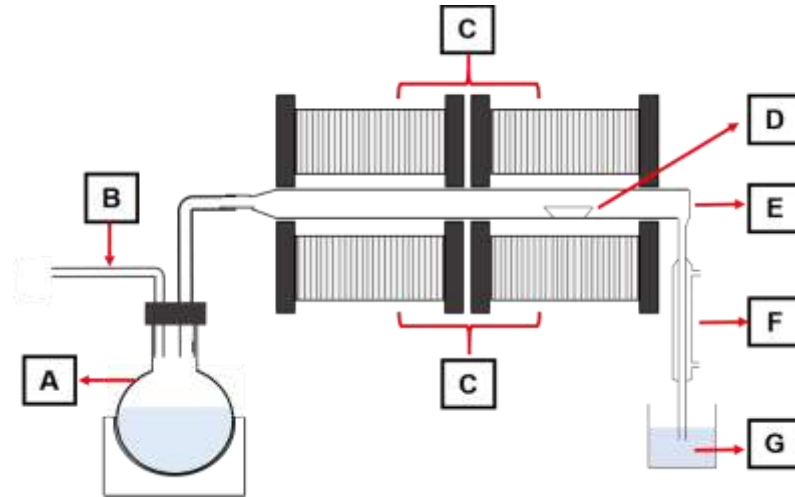
2.4.2 Piroidrólise

Piroidrólise é um método de preparo de amostra muito utilizado para amostras inorgânicas de difícil decomposição, em virtude da separação de elementos voláteis da amostra, por meio de uma reação de hidrólise a alta temperatura. A hidrólise é uma reação que envolve a quebra de uma molécula na presença de água. Um dos primeiros trabalhos envolvendo piroidrólise, foi de Domange e colaboradores, em 1934, com o

objetivo de estudar as reações de hidrólise dos fluoretos, com maior enfoque nas constantes de equilíbrio dessa reação. O estudo resultou na constatação que o aumento da temperatura influenciava diretamente no avanço da reação, apresentando um acréscimo 6 vezes maior na constante de hidrólise. O valor varia de $1,36 \times 10^{-7}$ na temperatura de 250 °C, para 1,93, na temperatura de 1000 °C. A preferência é explicada observando a entropia do sistema, como as espécies gasosas possuem maior entropia, a reação para a formação dos produtos é favorecida (WARF, CLINE E TEVEBAUGH, 1954).

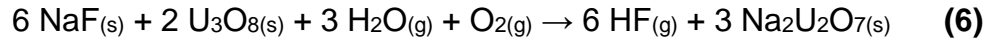
Em meados de 1942 iniciou-se o programa de pesquisa dos Estados Unidos, chamado Projeto Manhattan que tinha como finalidade a construção de bombas nucleares. Para isso, era necessário o enriquecimento do urânio mediante a conversão do dióxido de urânio a hexafluoreto de urânio e subsequente etapa de pré-concentração. Dessa forma, surgiu a necessidade de um método eficaz para a quantificação de flúor nessa matriz. Em 1954, Warf et al. (1954) desenvolveram um sistema, bastante eficiente para essa finalidade (Figura 2). Esse sistema recebeu o nome de piroidrólise e consistia em um tubo de platina (E) e dentro desse foi alocado um suporte (D) com finalidade de abrigar a amostra. Esse tubo era aquecido (700 °C) por um forno elétrico (C) e juntamente era introduzido vapor d'água (A) no sistema. Os vapores formados eram direcionados, com auxílio de um gás carreador (B) para um frasco condensador (F) e o condensado era coletado (G) em solução apropriada. O tempo reacional foi de 20 minutos e a solução absorvedora utilizada foi NaOH que neutralizava os produtos ácidos gerados, para que não houvesse perdas por volatilização. O sistema desenvolvido por Warf está apresentado na Figura 2 a seguir.

Figura 2 - Esquema do sistema de piroidrólise desenvolvido por Warf. (Adaptado de Warf, 1954). (A) Frasco com água; (B) Capilar para passagem de gás carreador; (C) Forno eletrotérmico; (D) Suporte no formato de barqueta; (E) Tubo reacional de quartzo; (F) Condensador; (G) Frasco coletor.

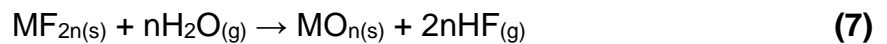


Com o estudo da hidrólise dos fluoretos, Warf et al. puderam concluir que alguns compostos de flúor reagem facilmente com a água deixando a reação mais rápida, enquanto que outros, possuem uma dificuldade maior, diminuindo a velocidade da reação. Com isso, eles dividiram esses em dois grupos: os rapidamente hidrolisados e os lentamente hidrolisados. Posteriormente, foi observado que os lentamente hidrolisados, na presença de U_3O_8 , tornavam-se rapidamente hidrolisados e com isso surgiu o conceito de acelerador (WARF, CLINE e TEVEBAUGH, 1954).

Os aceleradores recebem esse nome pois aceleram a velocidade da reação de hidrólise, por reagirem com o analito, diminuindo a temperatura de volatilização. Em 2006, Ponikvar e Liebman estudaram a energia de ativação da reação com o uso de aceleradores. Como o acelerador possui temperatura de fusão mais baixa do que o dos constituintes da amostra, este funde antes e assim, aumenta a superfície de contato e por consequência, reage com maior facilidade. Os aceleradores são óxidos ácidos, sendo os mais comuns: WO_3 , U_3O_8 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , CeO_2 , SiO_2 , V_2O_5 e sal $Na_2W_2O_7$ e a reação que ocorre é uma substituição. Um exemplo de reação utilizando U_3O_8 , como acelerador, está apresentada abaixo (Equação 6). Como na direção de formação dos produtos ocorre um aumento na entropia do sistema, devido a formação de mais moléculas gasosas, a reação é direcionada nesse sentido (Ponikvar e Liebman, 2006).



Os sistemas atuais de piroidrólise são bastantes similares ao desenvolvido por Warf et al., apenas sofrendo algumas modificações que estão relacionadas a natureza da amostra. Os produtos dessa reação são compostos voláteis e refratários. Para elementos como os halogênios, boro e enxofre esse método de preparo é bastante empregado devido a estes formarem compostos voláteis e com isso, tornando-se possível a separação do restante da matriz. No caso dos outros elementos, são formados óxidos dessa reação, possuindo caráter refratário e permanecendo na barqueta. Após a coleta, os analitos estão adequados para a determinação elementar, com a redução de interferências ocasionadas pela matriz e também, na forma de solução (KRUG e ROCHA, 2016; JEYAKUMAR, 2018). A reação proposta por Warf et al., está apresentada a seguir na Equação 7, onde o MF está representando o metal ligado ao halogênio, nesse caso, o flúor, resultando no óxido desse metal (MO_n) e o seu respectivo ácido (HF).



No caso do boro, o produto gerado é o ácido bórico (H_3BO_3). Em contrapartida, os compostos gerados da reação do enxofre com água são dióxido de enxofre (SO_2) e trióxido de enxofre (SO_3). Como fonte de aquecimento é normalmente utilizado um forno elétrico com temperatura de aproximadamente 1000 °C. Dentro deste, é colocado o tubo reacional, sendo quartzo ou alumina pois esses materiais suportam elevadas temperaturas devido ao seu baixo coeficiente de expansão térmica. A amostra é abrigada em um suporte que também deve ser constituído por um material resistente a alta temperatura e é colocada no interior do tubo. A água entra no sistema na forma líquida e imediatamente é vaporizada, devido à alta temperatura, e carregada com o auxílio de um gás (inerte, oxigênio ou ar comprimido). Os vapores formados da reação da água com os componentes da amostra são levados até um condensador localizado no final do tubo e as espécies são condensadas em um frasco coletor adequado. No frasco de coleta, pode ser adicionada uma solução que tem como finalidade manter o analito estável no meio (KRUG e ROCHA, 2016; JEYAKUMAR, 2018).

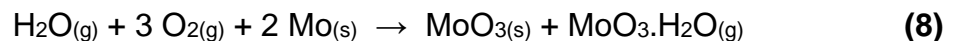
Esse método de preparo de amostra possui como principal vantagem a separação dos compostos voláteis dos constituintes restantes da amostra, acarretando em uma redução nas possíveis interferências destes na etapa de quantificação. Outras vantagens apresentadas são a simplicidade, sendo de fácil implementação e manuseio, e a rapidez. Porém, a análise fica restrita somente para o preparo de amostras para a subsequente determinação de elementos voláteis da reação e também possui como desvantagem a baixa frequência analítica. Devido a esse sistema apresentar essas vantagens é bastante empregado como preparo de amostras para matrizes inorgânicas, sendo já utilizado para amostras como alumina de alta pureza, carvão de silício, cimento, suplemento mineral, solo, vidro, entre outros minerais e sais inorgânicos (HOEHNE, 2019; MULLER, 2014 ; DUARTE, 2013; TAFLIK, 2012; SCHNETGER, 1996; WILLIAMS; 1959). Porém, pode ser empregado para amostras orgânicas como carvão, combustíveis fósseis, coque, nanotubos de carbono e petróleo (DRESSLER, 2003; ANTES, 2010; ANTES, 2008; ANTES; 2012; ANTES, 2011).

Na otimização do sistema, alguns parâmetros são normalmente avaliados como vazão de água e de gás, o tipo de gás utilizado, a massa de amostra, temperatura do forno, tempo e solução absorvedora. Esses parâmetros são variáveis pois dependem da natureza da amostra, ou seja, da forma de como o analito está ligado com a matriz, bem como, da sua quantidade. Para halogênios a solução absorvedora usada é alcalina para que não ocorra perdas por volatilização. Já no caso do boro, normalmente é utilizado água para retenção. Entretanto, para o enxofre é requerido o uso de uma solução absorvedora que contenha um agente oxidante. Normalmente, é utilizada uma solução de peróxido de hidrogênio diluído em água, com finalidade de converter esses compostos em uma forma mais estável na solução final, ou seja, como H_2SO_4 (KRUG e ROCHA, 2016; JEYAKUMAR, 2018).

Duarte et al. (2013) utilizaram o sistema de piroidrólise como preparo para a posterior determinação de cloreto por espectrofotometria. Nesse trabalho foi necessário a utilização de um acelerador, no qual foi utilizado V_2O_5 (em uma razão acelerador + amostra de 3:1) em um tempo de 10 minutos, temperatura de 1100 °C e vazão de ar foi fixada em 0,4 L min⁻¹. A exatidão do método foi avaliada pela utilização de 6 materiais de referência certificados (CRM) obtendo uma concordância acima de 90%. A precisão ficou entre 6 e 10% e faixa de linearidade foi de 0,2 a 10 mg L⁻¹. Taflick et al. (2012) determinaram F, Br e I em uma amostra de suplemento mineral

empregando a decomposição por piroidrólise para o preparo da amostra. A vazão do gás carreador foi fixada em $0,2 \text{ L min}^{-1}$, a proporção entre acelerador e amostra foi de 5:1 em um tempo reacional de 10 minutos. A exatidão foi avaliada utilizando material de referência e teste de recuperação. Müller et al (2015) determinaram boro em uma amostra de carbetto de silício utilizando como método de preparo o sistema de piroidrólise. Nesse trabalho foi estudado o uso de aceleradores para facilitar a volatilização do analito e foi possível constatar que o uso é necessário para assegurar a eficiência de recuperação. A massa utilizada de amostra foi de 200 mg, juntamente com 200 mg de V_2O_5 . Água foi utilizada como solução absorvedora e o limite de detecção foi de $2,2 \mu\text{g g}^{-1}$. No mesmo trabalho, foi observada uma interferência espectral de tungstênio na linha de emissão do boro. Diante disso, foi possível constatar que o tungstênio também forma compostos voláteis e que são separados da matriz via piroidrólise.

Não há trabalhos que utilizem a piroidrólise como preparo de amostra para posterior determinação de tungstênio, porém Mishra et al (2015) relataram a utilização do sistema de piroidrólise para a determinação de molibdênio em amostras sólidas de urânio. A primeira etapa da reação ocorre pelo ataque O_2 , formando MoO_3 e após ocorre sua hidratação, favorecendo sua volatilização. Como Mo e W estão na mesma família possuem propriedades similares, ou seja, da mesma forma pode ocorrer a formação de hidróxido voláteis de tungstênio. Na equação 8 está apresentada a reação de formação $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.



O volume e a solução absorvedora escolhida foram 5 mL de 25 mmol L^{-1} de NaOH e a faixa de massa de amostra que pode ser empregada foi de 50 a 1000 mg, variando de acordo com a quantidade presente de Mo. A temperatura usada foi de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ e o tempo de programa foi de 2 horas e 30 minutos. As vazões de água e de ar foram fixadas em $0,3$ a $0,5 \text{ L min}^{-1}$ e 2 L min^{-1} , respectivamente. Parâmetros como vazão de água e gás carreador, massa de amostra, tempo reacional e temperatura foram avaliados. A quantificação da espécie MoO_4^{2-} foi feita por cromatografia de íons. A exatidão foi avaliada utilizando um material de referência certificado (U_3O_8), no qual resultou em um valor que não apresentou diferenças significativas com o valor tabelado e, portanto, o método se mostrou adequado e exato para essa determinação.

Por fim, esse método foi aplicado para uma amostra de diuranato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$, representando as amostras reais e o resultado obtido foi comparado com os resultados obtidos no método de referência. O método de referência utilizado foi o de dissolução e os resultados entre os dois não apresentaram diferenças significativas (Mishra et al, 2015).

3.1 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE TUNGSTÊNIO

Como mencionado anteriormente, várias técnicas analíticas já foram empregadas para a determinação de tungstênio como as que utilizam plasma indutivamente acoplado (ICP OES e ICP-MS) e análise por ativação neutrônica instrumental (INAA) (BROEKAERT et al., 1989).

3.1.1 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

Uma técnica que pode ser empregada para a determinação desse metal é a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), destacada por seu caráter multielementar, baixo limite de detecção ($4 \mu\text{g g}^{-1}$) (FRANEK e KRIVAN, 1992) e ampla faixa de calibração. Essa técnica ICP OES baseia-se na medida de fótons, na região do ultravioleta-visível (190-700 nm) provenientes dos átomos e íons no seu estado excitado promovidos por um plasma de argônio. O plasma é um gás parcialmente ionizado, sendo o mais utilizado o argônio, devido ao seu alto potencial de ionização (15 eV). Essa fonte é muito energética e consegue excitar a maioria dos elementos da tabela periódica, devido atingir temperaturas na ordem de 10.000 K, provocando a volatilização, dissociação, atomização, ionização e excitação dos elementos. Nas etapas de atomização e ionização ocorrem excitações eletrônicas e por essa energia provocar desordem no sistema, esses átomos/íons quando voltam aos seus estados de menor energia, emitem energia na forma de fóton (MOORE, 1989).

3.1.2 Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

A técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é baseada na formação de íons no estado gasoso após ionização térmica

por um plasma. Esses íons gerados são introduzidos no espectrômetro sob vácuo e levados ao separador, no qual irá ocorrer a discriminação dos íons por sua razão m/z . O quadrupolo é um exemplo de separador, constituído por quatro barras magnéticas (polos), no qual é aplicado uma corrente contínua em dois polos e uma corrente alternada nos outros dois, adquirindo uma combinação que exclui os íons não selecionados (NELMS, Simon M., 2015; TAYLOR, 2000). A ICP-MS é amplamente utilizada na análise de materiais avançados por apresentar uma alta sensibilidade, baixos limites de detecção ($0,01 \mu\text{g g}^{-1}$), ser uma técnica multielementar e possuir ampla faixa de calibração (Kurayasu e Naka, 1996).

3.1.3 Análise por ativação neutrônica instrumental

Outra alternativa para a determinação de tungstênio em materiais avançados é a utilização da análise por ativação neutrônica instrumental (INAA), adquirindo baixos limites de detecção ($0,06 \mu\text{g g}^{-1}$) (Pilger, C. et al., 1995), que está baseada em reações nucleares. Essas reações são causadas pelo bombardeamento da amostra com nêutrons, que após uma colisão inelástica, produzem núcleos altamente excitados. Para adquirir sua estabilidade original, este núcleo formado decai, e com isso, há a liberação de partículas, na sua grande maioria gama. A energia liberada é característica do elemento e tem relação com a sua concentração. Dentre as vantagens de INAA pode-se citar que esta é uma técnica considerada absoluta, pois não é necessário calibração, possui alta seletividade, sofrendo poucas interferências, e uma alta especificidade, conseguindo correlacionar o elemento com o sinal obtido. Porém, apresenta como desvantagem tempo elevado de análise e a necessidade do uso de um reator nuclear para a geração de nêutrons, aumentando o custo da análise (GREENBERG, BODE e DE NADAI FERNANDES, 2011).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta sessão serão descritos os equipamentos, os reagentes e as amostras, utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho. Além disso, serão apresentados o sistema utilizado e os parâmetros avaliados no método de piroidrólise para a subsequente determinação de tungstênio utilizando as técnicas de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Adicionalmente, foi descrito o procedimento para a determinação desse metal por análise por ativação neutrônica e fusão alcalina para a avaliação da exatidão do método de preparo de amostra por piroidrólise.

3.1 INSTRUMENTAÇÃO

Para a pesagem das amostras e reagentes foi utilizada uma balança analítica (Sartorius, modelo M2P, Alemanha) com capacidade máxima de 2 g e resolução de 1 µg. Uma estufa (Nova Ética®, modelo 400/2ND, Vargem Grande Paulista, Brasil) com circulação de ar foi usada para a secagem das amostras e dos reagentes empregados no trabalho.

O sistema de piroidrólise utilizado é constituído por duas bombas peristálticas utilizadas para carrear a solução de H₂O₂ e de água, uma bomba para o controle da vazão de entrada (Gilson, *Minipuls 3, França*) e outra para a lavagem localizada no final do tubo (IPC8, Ismatec, Suíça). Para o controle do fluxo do gás foi utilizado um fluxômetro (2A13, Key Instruments, Estados Unidos) com vazão de 0,1 a 1,0 L min⁻¹. Os capilares usados foram do tipo TYGON® para carrear a solução de H₂O₂ e a H₂O e como meio para a passagem do gás. Quartzos (99,99%, Actquartzo industrial, com dimensões de 1240 mm de comprimento, 20 mm de diâmetro externo e 16 mm de diâmetro interno) foi utilizado para confeccionar o tubo reacional (350 mm de comprimento 20 mm de diâmetro externo e 16 mm de diâmetro interno) e do suporte na forma de uma barqueta (55 mm de comprimento e 8,5 de profundidade), os quais foram confeccionados no laboratório CEPETRO da Universidade Federal de Santa Maria. Como fonte de aquecimento foi utilizado um forno eletrotérmico (Sanchis Fornos Elétricos, modelo especial, Porto Alegre, Brasil) com temperatura limite de 1200 °C e controlador de temperatura automático (Novus produtos eletroeletrônicos Ltda, Porto Alegre, Brasil). O condensador (comprimento de 330 mm e 36 mm de diâmetro interno) utilizado foi de serpentina com vidro espiral sendo resfriado, a aproximadamente 8 °C, por um circulador de água (Q-214U2, Quimis, Brasil). Além desses, foram utilizados também um frasco de polipropileno como frasco coletor do condensado, uma pinça para o processo de piroidrólise e uma espátula para auxiliar no processo de pesagem. Para a introdução do gás e do H₂O₂ foram utilizadas capilares de cerâmica e rolhas de silicone para a vedação do sistema.

Para a otimização do método foi feita a quantificação de tungstênio utilizando um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (Spectro Ciros CCD®, Spectro Analytical Instruments, Alemanha). Esse equipamento possui um nebulizador do tipo *cross-flow* (Spectro Analytical Instruments), câmara de nebulização de duplo passo (Scott, Spectro Analytical Instruments) e tocha com injetor de quartzo

(Spectro EOP Quartz Torch, Glass Expansion, Austrália). Ademais, a técnica de ICP-MS também foi utilizada e para isso foi utilizado um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (modelo ELAN® DRC II, PerkinElmer-SCIEX, EUA), equipado com um nebulizador concêntrico (Meinhard, EUA), câmara de nebulização ciclônica (Glass Expansion, Austrália) e tocha com tubo injetor de quartzo de 2 mm de diâmetro. As condições operacionais utilizadas para quantificação de tungstênio por ICP OES foram escolhidas conforme as condições usuais do laboratório e estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Condições operacionais para determinação elementar de tungstênio por ICP OES e ICP-MS.

Parâmetros	ICP OES	ICP-MS
	Condições	
Potência de radiofrequência, W	1400	1300
Vazão do gás principal, L min ⁻¹	12,0	15,0
Vazão do gás auxiliar, L min ⁻¹	1,0	1,2
Vazão do gás de nebulização, L min ⁻¹	1,0	1,15
	Linhas espectrais W, nm	Isótopo, <i>m/z</i>
	207,911(II), 220,448 (II), 230,875(II), 239,709(II)	183,950

(II) Linha de emissão iônica

A exatidão do método foi avaliada pela comparação dos resultados com os resultados do método de fusão e com a técnica de análise por ativação neutrônica instrumental. O primeiro, utilizou um forno tipo mufla (forno Jung, modelo 913, Blumenau, Brasil), que suporta temperatura máxima de 1300 °C. Nesse procedimento, para o condicionamento da amostra, foram utilizados cadinho de platinas. A análise por ativação neutrônica instrumental, foi realizada no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (INPE, São Paulo, Brasil). As medidas da radiação gama emitida pelos radioisótopos produzidos na irradiação foram feitas em um espectrômetro gama. Este é constituído de detector de Ge hiperpuro (modelo GX 2020, Canberra), com resolução de 1,90 keV para o pico de 1332,5 keV do ⁶⁰Co, acoplado a uma eletrônica associada ao microcomputador para aquisição e análise dos dados. O

radionuclídeo monitorado para determinação de tungstênio foi ^{187}W com energia de 686 keV.

Para a avaliação estatística dos resultados foi utilizado o *software* Graph Stat (GraphPad InStat Software, EUA), com nível de confiança de 95%.

3.2 REAGENTES E AMOSTRA

A água utilizada nos experimentos passou por processos de destilação, deionização (coluna de troca iônica) e por um sistema de Milli-Q[®] (Millipore, EUA), com resistividade mínima de 18,2 M Ω cm. A concentração de peróxido de hidrogênio (H_2O_2 50%, Vetec, Brasil) foi verificada por meio de uma titulação com permanganato de potássio preparado pela diluição do sal (KMnO_4 , Cromoine Química Fina Ltda) em água. Para isso, o KMnO_4 foi padronizado com uma solução de ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Quimibrás), previamente preparada pela diluição do sal em água.

Pentóxido de vanádio (V_2O_5), cloreto de sódio (NaCl , Vetec), cloreto de amônio (NH_4Cl , Merck) e o politetrafluoretileno (PTFE, Merck) foram utilizados como acelerados no método de piroidrólise. O V_2O_5 foi obtido pelo aquecimento a 550 °C por 4 h do vanadato de amônio (NH_4VO_3 , Merck). O carbonato de sódio (Na_2CO_3 , Proquimios), tetraborato de sódio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Vetec) e hidróxido de sódio (NaOH , Vetec) foram utilizados como fundentes no método de fusão.

Para a etapa de quantificação foi preparada uma curva de calibração utilizando o padrão monoelementar de tungstênio (Spex CertiPrep[®], USA) de 1000 mg L⁻¹. As soluções da curva de calibração foram obtidas pela diluição do padrão monoelementar em água com concentração entre 20 e 150 $\mu\text{g L}^{-1}$. A curva de calibração para a técnica de ICP-MS ficou na faixa de 5 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$. As alíquotas após a piroidrólise foram diluídas em água para que a concentração final ficasse entre a faixa de trabalho da curva de calibração. O gás utilizado para a geração do plasma e nebulização da amostra foi o argônio (99,998%, White Martins, São Paulo). Os gases utilizados como carreadores na piroidrólise foram ar comprimido e oxigênio (99,6 %, White Martins, São Paulo, Brasil).

As amostras de SiC utilizadas foram obtidas da indústria Saint-Gobain (Saint-Gobain Ceramic, Vinhedo, São Paulo, Brasil), foram armazenadas em frascos de polipropileno e nomeadas como I, II, III e IV. Outras duas amostras de SiC foram obtidas do F. F. comércio (F. F. Comércio de suprimento industriais e EPI's Ltda,

Pirituba, São Paulo, Brasil) e foram identificadas como V e VI. Para a otimização do trabalho foi empregada a amostra III, que possuía maior quantidade de amostra disponível.

3.3 PROCEDIMENTOS

3.3.1 Fusão

No procedimento de fusão do carbeto de silício foi avaliado o uso de três fundentes, carbonato de sódio, tetraborato de sódio e hidróxido de sódio. As condições foram: *i)* uso de Na_2CO_3 e para isso, foram pesados 0,3 g da amostra juntamente com 3 g de Na_2CO_3 em um cadinho de platina. *ii)* mistura de Na_2CO_3 e de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Com massas de 0,3 g de SiC juntamente com 1,5 g de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e 1,5 g de Na_2CO_3 no cadinho de platina. *iii)* mistura de Na_2CO_3 e NaOH, sendo utilizadas massas de 1,5 g de Na_2CO_3 , 1,5 g de NaOH e 0,3 g de SiC. Para todas as avaliações foi empregado o programa de aquecimento de 1100 °C por 2 h. Após, o fundido foi solubilizado com ácido nítrico 5% e o analito foi quantificado por ICP OES.

3.3.2 INAA

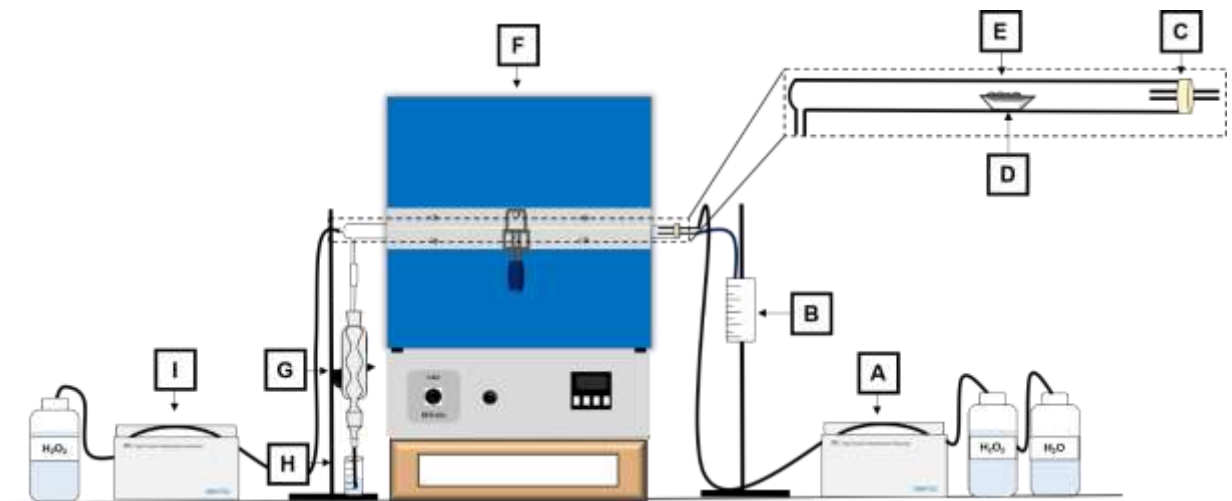
O procedimento foi feito utilizando massas de, aproximadamente, 140 mg de carbeto de silício sendo, após, submetidas a um fluxo de nêutrons de $1,9 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, durante 1 h. Juntamente com a amostra, foram irradiados dois materiais de referência certificado, Soil-7 da AIEA e Montana Soil do NIST.

3.3.3 Piroidrólise

O sistema de piroidrólise utilizado no trabalho está representado na Figura 3 e foi o mesmo proposto por Dressler et al, 2003. Contudo, algumas alterações foram implementadas, tais como a entrada de H_2O_2 50% no final do tubo para lavagem para a solubilização do analito. Para os experimentos, primeiramente, a amostra foi pesada em um papel filtro e após foi transferida para a barqueta. A barqueta, então, foi alocada no centro do tubo de quartzo e este fechado com a rolha de silicone. Somente quando a temperatura atingiu a condição selecionada foram ligados os fluxos de H_2O_2 e de O_2 ,

bem como, foi monitorado o tempo. Após o término do programa, o frasco de polipropileno contendo a solução final foi avolumado a 40 mL e dessa solução foram feitas diluições apropriadas e, posterior, quantificação do analito por ICP OES.

Figura 3- Esquema do sistema de piroidrólise utilizado como método de preparo de amostra para determinação de tungstênio: (A) Bomba peristáltica para entrada da solução de H_2O_2 50% ou H_2O ; (B) Fluxômetro como regulador da entrada de O_2 ; (C) Rolha de vedação de alumina; (D) Barqueta para suportar a amostra; (E) Tubo reacional; (F) Forno eletrotérmico; (G) Frasco condensador; (H) Frasco coletor; (I) Bomba peristáltica para entrada da solução de H_2O_2 50% de lavagem.



3.3.3.1 Parâmetros avaliados no sistema de piroidrólise utilizando água como reagente de piroidrólise

As condições avaliadas utilizando água como reagente de piroidrólise foram o uso diferentes gases carreadores (O_2 e ar comprimido), vazões de H_2O e do gás carreador, tempo reacional e uso de aceleradores (proporções 1:1, 1:2 e 1:3, amostra/acelerador). As demais condições massa de amostra, temperatura e reagente no frasco coletor foram mantidas constantes. As condições empregadas estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros utilizados no sistema de piroidrólise para avaliação com água.

Parâmetro	Condição
Massa de amostra, mg	10
Vazão de H ₂ O, mL min ⁻¹	0,5 a 0,8
Vazão de O ₂ , L min ⁻¹	0,1 a 1,0
Uso de acelerador	PTFE, NH ₄ Cl, NaCl e V ₂ O ₅
Tempo reacional, min	30 a 60
Temperatura, °C	1000
Reagente no frasco coletor (5 mL)	Água

3.3.3.2 Parâmetros avaliados no sistema de piroidrólise utilizando peróxido de hidrogênio como reagente de piroidrólise

Primeiramente, foi feita a avaliação da substituição da H₂O por uma solução de H₂O₂ e diante disso, foi utilizada a solução de concentração 50%. Após, concentrações crescentes de H₂O₂ de 10, 20, 30, 40 e 50% foram utilizadas para avaliar o efeito na recuperação de tungstênio durante a piroidrólise. Todos os frascos utilizados para o desenvolvimento desse trabalho, quando verificadas suas concentrações pelo meio da titulação resultaram nas concentrações informadas. Para isso, o preparo das soluções de 10, 20, 30 e 40% foi feito a partir de diluições (v/v) de uma solução estoque de H₂O₂ 50% em água. Os demais parâmetros como o uso de diferentes gases carreadores, vazões de H₂O₂ e do gás carreador, temperatura do forno, reagente contido no frasco coletor (volume fixado em 5 mL, garantindo que o capilar borbulhasse na solução), uso de aceleradores, tempo reacional e massa de amostra foram avaliados e as condições empregadas estão apresentadas na Tabela 4. Para avaliar o uso de aceleradores foram empregadas proporções 1:1, 1:2 e 1:3, amostra/acelerador. Além do mais, foi avaliado o uso de H₂O₂ 50% diretamente na barqueta, sendo adicionado 50 e 100 µL. Para a avaliação do tempo necessário para reação foram avaliados tempos de 30 a 180 min, realizando coletas de frações a cada 30 min.

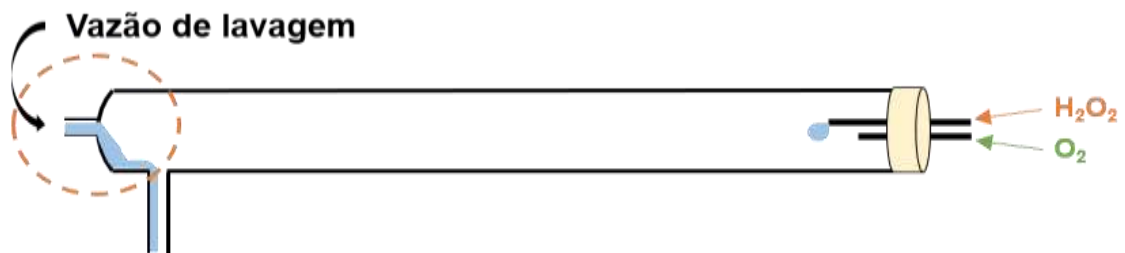
Tabela 4– Parâmetros utilizados no sistema de piroidrólise para avaliação com água.

Parâmetro	Condição
Massa de amostra, mg	2,5 a 20
Vazão de H ₂ O ₂ 50%, mL min ⁻¹	0,2 a 1,4
Vazão de O ₂ , L min ⁻¹	0,1 a 0,5
Uso de acelerador	PTFE, V ₂ O ₅ e H ₂ O ₂ 50%
Tempo reacional, min	30 a 180
Temperatura, °C	1000 a 1200
Reagente do frasco coletor (5 mL)	H ₂ O e H ₂ O ₂ 50%

3.3.3.2.1 Adaptação de uma vazão de lavagem no final do tubo

Ademais, foi avaliado o emprego de uma vazão de H₂O₂ no final do tubo. Para isso foi feita uma adaptação (Figura 4) no final do tubo para fazer a entrada da solução de H₂O₂.

Figura 4 - Tubo de quartzo utilizado para a reação de piroidrólise, com a adaptação no final para lavagem com H₂O₂ devido a uma possível deposição dos condensados nas partes mais frias do sistema.

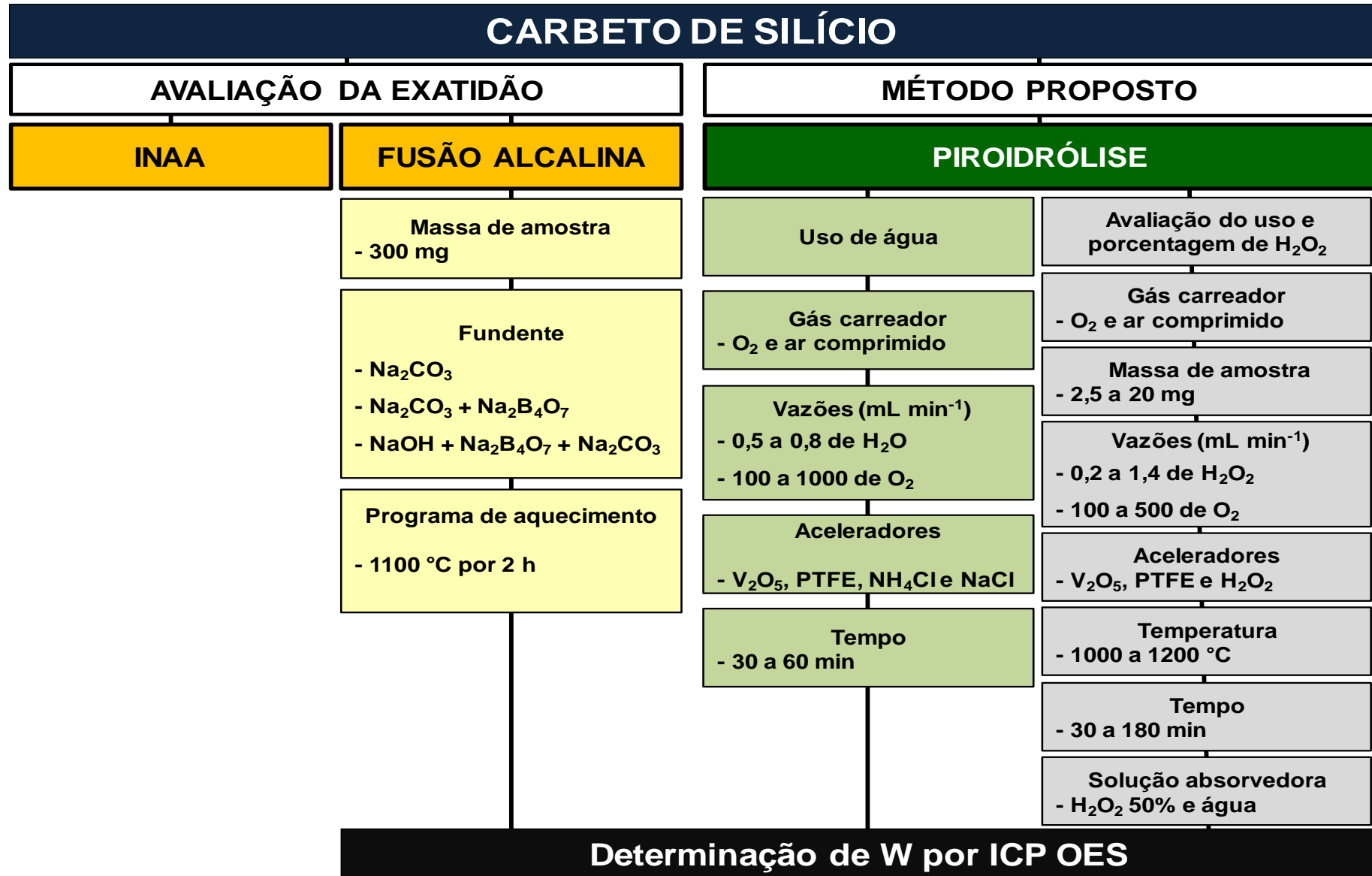


3.3.3.4 Descontaminação do sistema

Para a limpeza do sistema, primeiramente, foi retirado com o auxílio de uma espátula todo o resíduo sólido remanescente na barqueta de quartzo. Após, a barqueta era introduzida novamente no sistema e o programa de descontaminação aplicado. O programa empregado foi de 60 minutos em uma temperatura de 1200 °C, introduzindo H₂O₂ 50% como solução de entrada em uma vazão de 0,6 mL min⁻¹. A vazão de O₂ foi de 0,5 L min⁻¹. Na Figura 5 está apresentado o fluxograma dos métodos de preparo de

amostras empregados para a decomposição da amostra de carbeto de silício, bem como da técnica de análise por ativação neutrônica, juntamente com os parâmetros avaliados.

Figura 5- Fluxograma dos métodos de preparo de amostra e parâmetros avaliados para a determinação de tungstênio em amostras de carbeto de silício.



4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão mostrados e discutidos os resultados para o desenvolvimento do método de piroidrólise em amostra de SiC para posterior determinação de tungstênio por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Inicialmente, foi realizada toda a otimização do método de preparo de amostras, variando massa, temperatura, vazões, tempo, utilização de um acelerador e solução absorvedora. A exatidão do método foi avaliada utilizando dois métodos de referências: fusão alcalina e análise por ativação neutrônica. Posteriormente o método foi aplicado para uma variedade de amostras de SiC.

4.1 FUSÃO

Inicialmente, foi avaliado o método de fusão alcalina como método de referência a fim de avaliar a exatidão dos resultados obtidos pelo método proposto. O método de fusão alcalina é normalmente empregado para amostras inorgânicas, as quais são dificilmente decompostas, como SiC, sendo relatada a utilização de fundentes como Na_2CO_3 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e Na_2O_2 (DOCEKAL, 1992). Com isso, foram avaliadas três condições: amostra e Na_2CO_3 (na proporção 1:10), mistura de NaOH, Na_2CO_3 e amostra (proporção 5:5:1) e mistura de Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e amostra (proporção 5:5:1). As misturas foram avaliadas a fim de verificar qual resultaria em uma melhor decomposição e posterior solubilização do fundente em ácido diluído.

Para o procedimento, foi tomado devido cuidado para que a amostra fosse abrigada entre o fundente. Para isso, foi pesado primeiro parte do fundente, após a amostra e, por seguinte, o restante do fundente. Essa medida foi tomada para evitar projeções da amostra sem haver comprometimento da reação de fusão. O programa selecionado foi de 2 h a 1100 °C. Foi observado que após a fusão não houve projeção da amostra. Adicionalmente, após a fusão foi feita a solubilização do sólido em água, porém, não ocorreu a solubilização, impossibilitando a introdução em equipamento. Com isso, foi avaliada a utilização de uma solução diluída de ácido nítrico, que facilitou a solubilização do sólido remanescente da fusão.

O fundente que se apresentou mais adequado para ser empregado para essa amostra foi somente Na_2CO_3 , pois promoveu solubilização completa. Para a introdução no espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado foram necessárias diluições das soluções da fusão, para que o efeito da elevada concentração de sódio não causasse interferências espectrais. O resultado obtido por ICP OES para tungstênio foi de $18680 \pm 800 \mu\text{g g}^{-1}$. Entretanto, quando o analito está presente em baixa concentração, essa excessiva diluição, acarreta em concentrações inferiores ao limite de detecção, não podendo ser quantificadas. Nesse caso, a concentração é elevada (%) e, portanto, não ocasionou esse problema, porém em amostras com concentrações traço (ng g^{-1}), esse método acaba não sendo adequado. A concentração de tungstênio quantificada nessa amostra foi elevada, resultando em um produto com 1,9% de tungstênio, somente levando em conta a presença de tungstênio, não sendo adequado para ser empregado em aplicações que requerem elevada pureza (por exemplo, 7N a 11N).

4.2 ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA INSTRUMENTAL

Outra forma empregada para avaliar a exatidão do método proposto foi a utilização da análise por ativação neutrônica instrumental. Essa técnica é muito empregada por ser considerada uma técnica absoluta, não necessitando de calibração. A amostra nomeada como “III” foi escolhida para ser submetida a análise devido possuir maior quantidade de amostra disponível. O resultado obtido pela média das 6 replicatas foi de $19700 \pm 800 \mu\text{g g}^{-1}$, sendo este comparado estatisticamente com o obtido pelo método de fusão, não apresentando diferença significativa (teste *t-student*, 95% de concordância). Esses valores foram adotados como referência para os resultados obtidos pelo método de piroidrólise.

4.3 PIROIDRÓLISE

O sistema de piroidrólise utilizado nesse trabalho foi o mesmo utilizado por Dressler (2003) e Müller (2014) sofrendo pequenas modificações. As condições avaliadas também foram baseadas nesses trabalhos desenvolvidos anteriormente. Com isso, os parâmetros que influenciam diretamente a reação de piroidrólise, tais como, vazão de água, tipo de gás carreador, vazão do gás carreador, tempo reacional, temperatura e uso de aceleradores de reação foram avaliados. Após isso, para auxiliar ainda mais na formação de um composto volátil de tungstênio foi avaliada a substituição da água por uma solução de peróxido de hidrogênio em diferentes concentrações. A decomposição do H_2O_2 gera O_2 e H_2O , reagentes cruciais para a formação do composto volátil de tungstênio. Para aumentar as recuperações de tungstênio utilizando a piroidrólise, foi avaliada uma adaptação no sistema de piroidrólise com a introdução de solução de H_2O_2 antes do condensador para minimizar as condensações e deposições do analito na parte mais fria do tubo, levando a efeitos de memórias. Nas próximas seções serão discutidos os parâmetros otimizados para o método de piroidrólise.

4.3.1 Avaliações preliminares

Inicialmente, levando em consideração que alguns trabalhos da literatura (Jacobson et al. 2005; Newkirk, 1965 e Fryburg et al., 1977) mostram que em elevadas temperaturas e na presença de vapor d'água há a formação de óxidos hidratados de tungstênio, foram feitas avaliações para avaliar a separação do tungstênio da matriz de SiC utilizando como

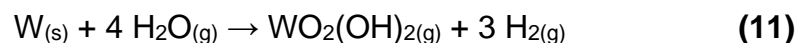
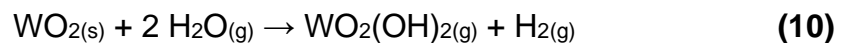
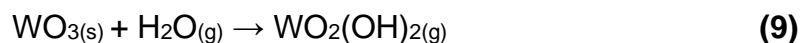
método de preparo de amostra a piroidrólise. As principais avaliações feitas no método de piroidrólise estão apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Condições empregadas na piroidrólise.

Parâmetros	Condições empregadas
Massa de amostra, mg	10
Vazão de H ₂ O, mL min ⁻¹	0,5 – 0,8
Vazão de O ₂ , L min ⁻¹	0,1 – 1,0
Tempo reacional, min	30 – 60
Temperatura, °C	1000
Aceleradores	PTFE, NH ₄ Cl, NaCl e V ₂ O ₅

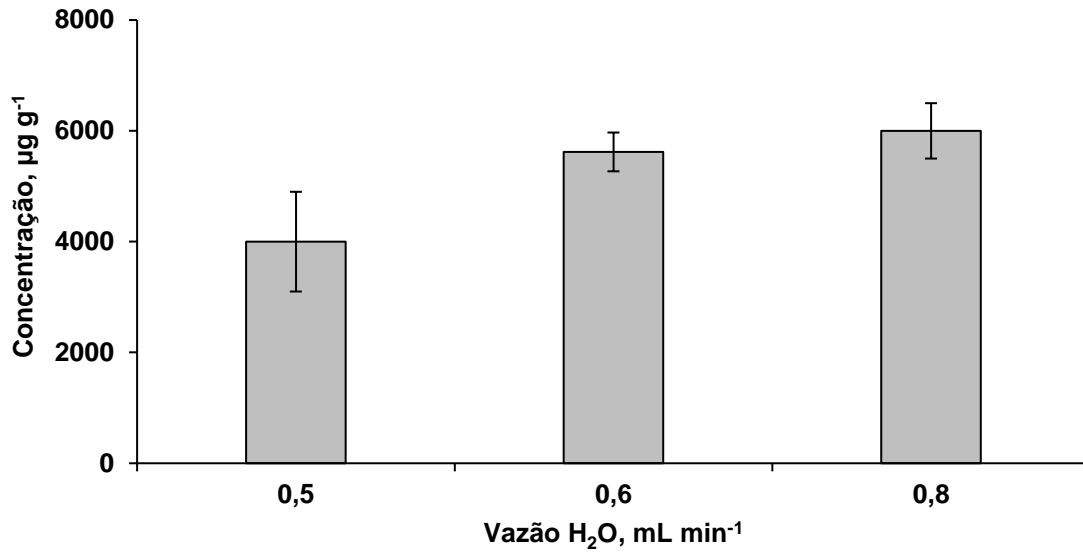
4.3.1.1 Avaliação da vazão de H₂O

A primeira avaliação feita foi da quantidade de água introduzida no sistema. Tendo em vista que o tungstênio na presença de vapor d'água gera compostos voláteis (Equações 9, 10 e 11), o aumento da quantidade de vapor d'água adicionado faz com que essa reação seja favorecida.



As vazões de H₂O avaliadas foram de 0,5 a 0,8 mL min⁻¹ e, como é possível observar na Figura 6, houve um aumento na concentração de tungstênio nos extratos da piroidrólise utilizando as vazões de 0,6 mL min⁻¹. Porém, quando a vazão aumentou para 0,8 mL min⁻¹ não houve diferença significativa (teste *t-student*, 95 % de confiança) na concentração de tungstênio quando comparada com a vazão de 0,6 mL min⁻¹. Com isso, foi selecionado a vazão de 0,6 mL min⁻¹ de água para os posteriores experimentos.

Figura 6 - Avaliação da vazão de H₂O (0,5 a 0,8 L min⁻¹). Condições de piroidrólise: Vazão de O₂: 0,1 L min⁻¹; Temperatura: 1000 °C; Tempo: 60 minutos; Massa: 10 mg (n = 3).



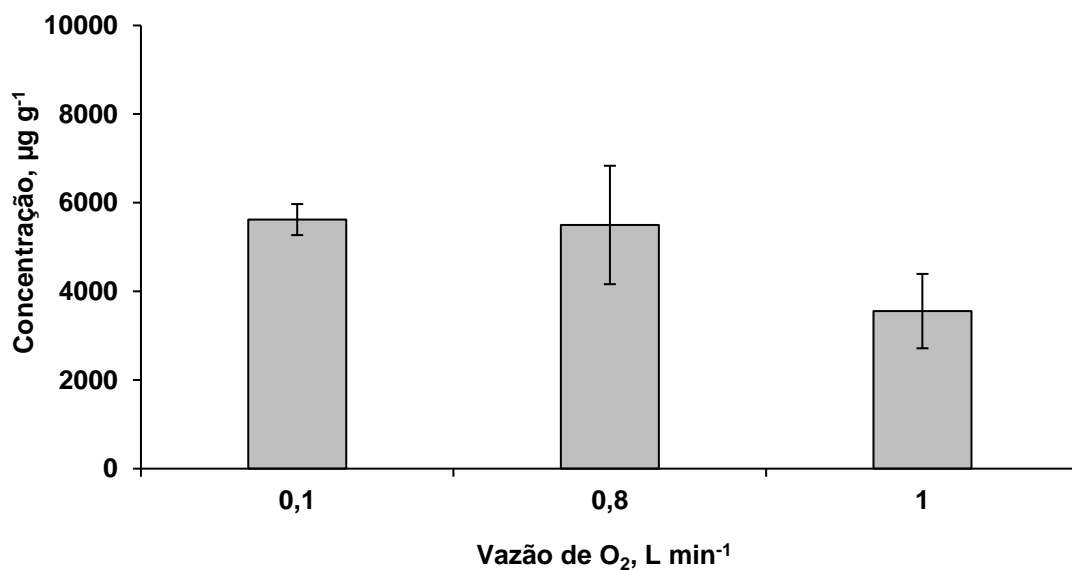
4.3.1.2 Avaliação da natureza do gás carreador

Para a avaliação do gás apropriado para o arraste do vapor d'água e dos produtos gerados na reação de piroidrólise, foram usados oxigênio e ar comprimido. Como pode-se observar na Figura 7, a utilização de oxigênio resultou em uma maior concentração de tungstênio nos extratos da piroidrólise. Com isso, é possível constatar que este além de atuar como carreador também auxilia nas reações envolvendo a formação de espécies voláteis de tungstênio. Devido a isso, foi utilizado oxigênio como gás carreador nos experimentos futuros.

4.3.1.3 Avaliação da vazão de O₂

Devido ao oxigênio auxiliar nas reações com o tungstênio, foram avaliadas diferentes vazões do gás. Na Figura 7, estão mostrados os resultados para a avaliação de vazões de 0,1 a 1 L min⁻¹ de oxigênio. Analisando os resultados, é possível observar que a quantidade de O₂ introduzido não influenciou no aumento da concentração de tungstênio nos extratos da piroidrólise. Ademais, a vazão de 1 L min⁻¹ resultou na diminuição das concentrações de tungstênio. Esse decréscimo na concentração é devido a um possível resfriamento do tubo que desfavorece a reação para a formação das espécies voláteis de tungstênio.

Figura 7 - Avaliação da vazão de O₂ (0,1 a 1,0 L min⁻¹). Condições de piroidrólise: Vazão de H₂O: 0,6 L min⁻¹; Temperatura: 1000 °C; Tempo: 60 minutos; Massa: 10 mg (n = 3).



4.3.1.4 Avaliação do tempo reacional

O tempo empregado para a reação de piroidrólise deve ser o suficiente para garantir que todo o analito seja extraído da matriz e minimizar possíveis efeitos de memória decorrentes do acúmulo de tungstênio no interior do tubo. Para isso, foram avaliados tempos de 30 e 60 min. Os valores para os dois tempos não apresentaram diferença significativa (teste *t-student*, com nível de 95% de confiança). Porém, o tempo de 30 min resultou em um

RSD elevado (20%), enquanto que no tempo de 60 minutos, o RSD manteve-se menor que 5%. Levando-se em consideração o RSD obtido, o tempo escolhido para os posteriores experimentos foi o de 60 minutos.

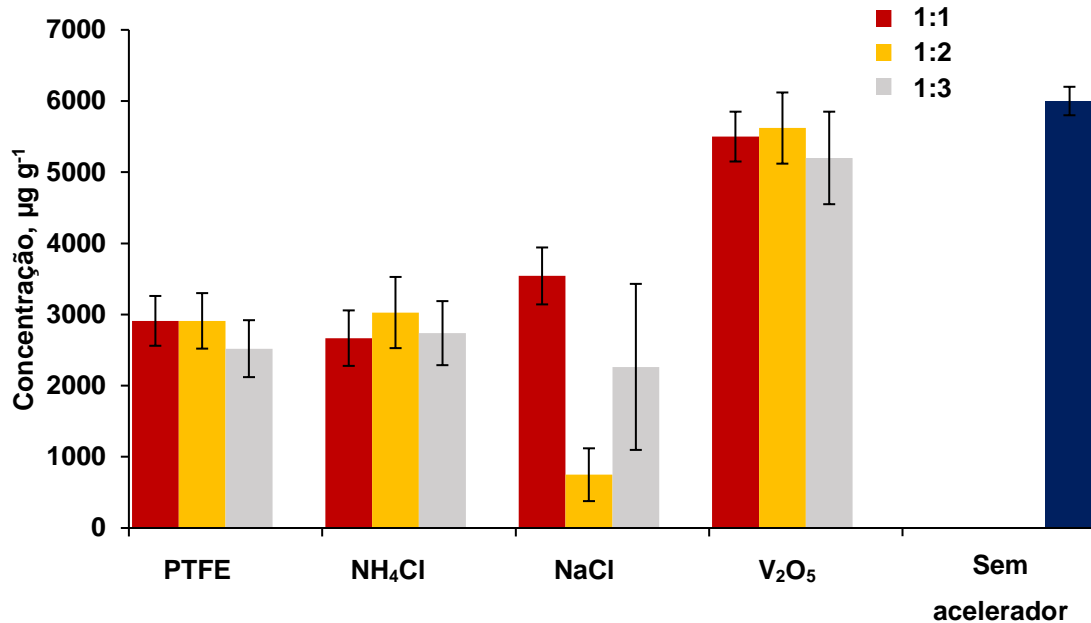
4.3.1.5 Avaliação do uso de aceleradores

Visando aumentar a recuperação de tungstênio nos extratos da piroidrólise, foi avaliado o uso de aceleradores. Esses compostos são utilizados para favorecer a reação de piroidrólise, reagindo com o analito, gerando compostos mais voláteis, facilitando sua separação da matriz. Em alguns casos relatados na literatura (Antes, 2012; Duarte, 2013; Muller, 2014), o seu uso foi crucial para a formação do composto volátil e em outros, essa reação apenas tornou-se mais rápida.

Com base na natureza química do tungstênio, este elemento reage facilmente com os halogênios, gerando compostos voláteis como WF_6 (P.E. 17,1 °C) e WCl_6 (P.E. 346,7 °C). Devido a isso, foi explorado o uso, juntamente com a amostra, de compostos que possuíam halogênio em suas estruturas (PTFE, NH_4Cl e $NaCl$) para favorecer a formação do composto volátil. Ademais, foram feitas avaliações da presença de V_2O_5 que é muito comum nas aplicações envolvendo a piroidrólise. Para que pudesse ocorrer a reação, os compostos deveriam possuir temperaturas de fusão baixas, ou inferiores as aplicadas no sistema (1000 °C). Assim, ocorreria sua fusão e com isso, seria facilitada a reação de volatilização do tungstênio da matriz. Todos os compostos utilizados no trabalho com a função de acelerar a reação possuem temperaturas de fusão inferiores a 1000 °C. Foram avaliadas as proporções massa de amostra:massa de acelerador de 1:1, 1:2 e 1:3. Como é possível observar na Figura 8, houve um decréscimo na concentração de tungstênio nos extratos da piroidrólise com a utilização de aceleradores contendo halogênios. Uma das explicações plausíveis para a diminuição da recuperação pode ser explicada devido ao fato do tungstênio estar presente na forma WC sendo resistente aos ataques com os aceleradores utilizados e não formando as espécies voláteis desejadas.

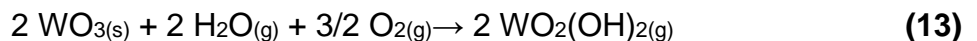
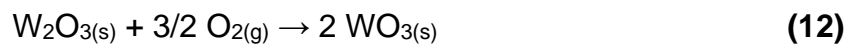
Com a utilização de V_2O_5 , os resultados obtidos não apresentaram diferença significativa (teste *t-student*, 95 % de concordância) quando comparados com os valores obtidos sem a utilização de acelerador. Com isso, nenhum acelerador empregado favoreceu a reação.

Figura 8 - Avaliação do uso de aceleradores de reação (PTFE, NH₄Cl, NaCl e V₂O₅). Condições de piroidólise: Vazão de H₂O: 0,6 mL min⁻¹; Temperatura: 1000 °C; Tempo: 60 minutos; Massa: 10 mg (n = 3).



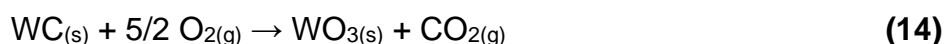
4.3.2 Avaliação da substituição da água por uma solução com maior compatibilidade com tungstênio

Após ter explorado as condições que mais influenciavam na reação de hidrólise, foi evidenciado que somente o vapor d'água não conseguiria vaporizar quantitativamente o tungstênio da matriz de SiC, sendo necessário converter esse a WO₃, para posterior reação com a água, conforme as Equações 12 e 13.



Como é possível observar nas reações apresentadas, a reação para a formação da espécie volátil de tungstênio é totalmente dependente da quantidade de O₂ e H₂O presentes no meio reacional.

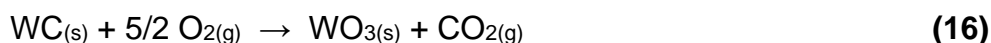
O tungstênio, presente como contaminação, provavelmente está na forma de carbeto. Para a conversão do carbeto a WO₃, observa-se que se faz necessário um excesso de O₂ em temperaturas da ordem de (1000 °C), conforme a Equação 14 (KOSOLAPOVA, T. Va, 1971).



Diante disso, avaliou-se a substituição da água por peróxido de hidrogênio, já que este em sua reação de decomposição produz O_2 e H_2O , os dois reagentes cruciais para as reações envolvendo o tungstênio.

4.3.2.1 Avaliação da substituição da água por H_2O_2 e uso de O_2 como gás carreador

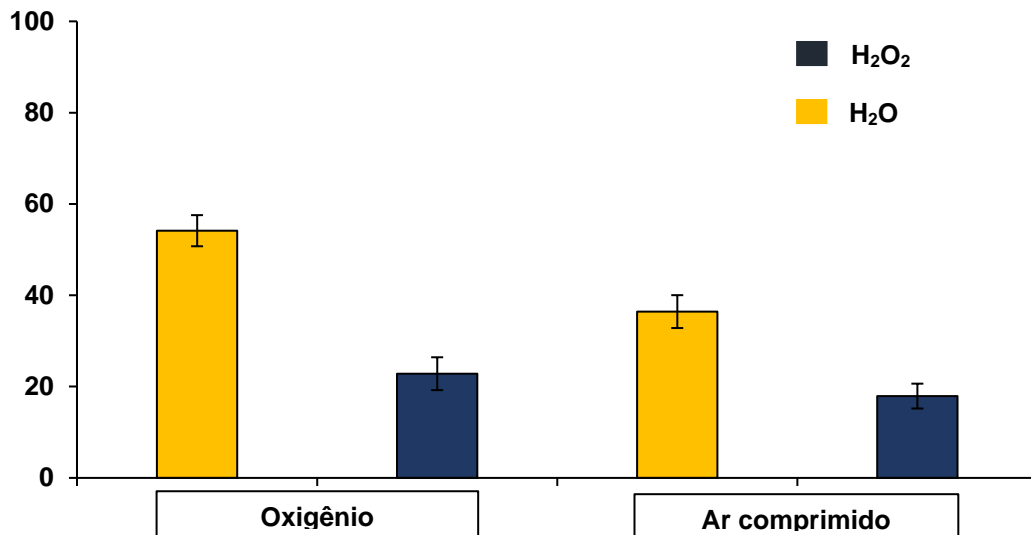
Primeiramente, para avaliar a substituição de água por uma solução de H_2O_2 50%, foram fixados alguns parâmetros como a massa de amostra em 20 mg, a vazão de água ou H_2O_2 em $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ e 5 mL de água, no frasco coletor para absorver o analito. Foram feitos experimentos para os dois tipos de gases, o ar comprimido e oxigênio em uma vazão de $0,1 \text{ L min}^{-1}$. Com base nos resultados mostrados na Figura 9, é possível observar que a utilização da solução de peróxido de hidrogênio aumentou a recuperação de tungstênio, tanto com a utilização de oxigênio quanto com o uso de ar comprimido, em relação aos resultados obtidos somente com a utilização de água. Como a decomposição do H_2O_2 ocorre em temperaturas inferiores a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, há produção de O_2 (Equação 15), fazendo com o que o ambiente fique rico neste gás ($0,18 \text{ mmol min}^{-1}$) sendo suficiente para a formação de espécies voláteis de tungstênio (Equações 16 e 17). Na presença de água, o ambiente fica rico somente em vapor d'água, ou seja, a reação de conversão do carbeto de tungstênio não é favorecida. A recuperação com a utilização de H_2O_2 foi maior do que aquela observada utilizando somente com H_2O . Portanto, para os testes posteriores, foi adotado a utilização de H_2O_2 para os experimentos envolvendo a piroidrólise.



Adicionalmente, foi feita a avaliação do uso de O_2 como gás carreador combinado com o H_2O_2 . Na utilização de $0,1 \text{ mL min}^{-1}$ de O_2 , como gás carreador, há uma maior quantidade de O_2 gerado, $0,1 \text{ mol min}^{-1}$. A combinação das duas vazões ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$) acaba favorecendo a reação. Os resultados estão apresentados na Figura 9 e perante isso, é possível constatar a necessidade da utilização de O_2 para auxiliar na formação de espécies voláteis. Com isso,

constatou-se a necessidade do uso em conjunto de H_2O_2 e de O_2 (conforme a Figura 3) para garantir a recuperação quantitativa do tungstênio da matriz de SiC.

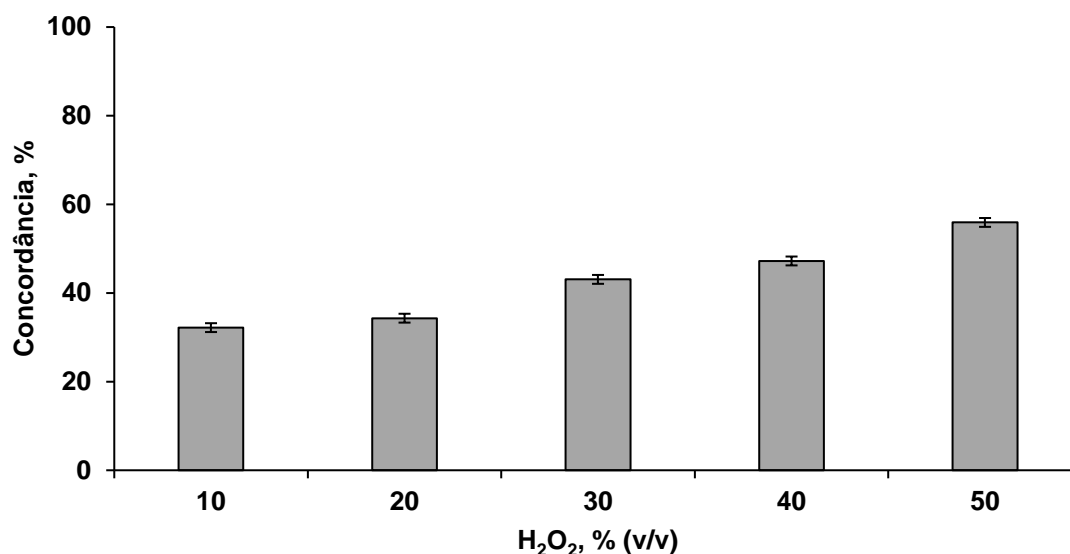
Figura 9 - Influência do uso de H_2O_2 50% e de O_2 na recuperação de W. Condições de piroidrólise: Vazão de H_2O_2 : $0,6 \text{ mL min}^{-1}$; Vazão de O_2 : $0,1 \text{ L min}^{-1}$; Temperatura: $1000 \text{ }^\circ\text{C}$; Tempo: 180 minutos; Massa: 20 mg. (n = 3).



4.3.2.2 Avaliação da concentração de H_2O_2

A concentração de H_2O_2 empregada na reação de piroidrólise foi avaliada e para isso, concentrações na faixa de 10 a 50% foram utilizadas. Com base nos resultados da concentração de tungstênio nos extratos, foi escolhida a concentração de 50% de H_2O_2 , conforme Figura 10.

Figura 10 - Avaliação da concentração de H_2O_2 utilizando 10 a 50%. Condições de piroidrólise: Vazão de H_2O_2 : $0,6 \text{ mL min}^{-1}$; Vazão de O_2 : $0,1 \text{ L min}^{-1}$; Temperatura: $1000 \text{ }^\circ\text{C}$; Tempo: 180 minutos; Massa: 20 mg. ($n = 3$).



Como o método de piroidrólise necessita da formação de espécies voláteis do analito para a separação deste do restante da amostra, as concentrações das espécies envolvidas nessa reação é um parâmetro muito importante de estudo, pois ditam a velocidade e a ocorrência da reação. Como é possível observar na Figura 10, o aumento da concentração de H_2O_2 introduzido resultou em uma maior formação de espécies voláteis de tungstênio e por consequência, uma maior recuperação obtida por ICP OES.

Quando a solução de H_2O_2 entra no tubo reacional, há sua degradação e com isso, a formação de H_2O e O_2 . O emprego da solução de H_2O_2 50%, apresentou maior concentração de tungstênio nos extratos da piroidrólise, provavelmente devido à maior formação de oxigênio necessário para as reações de formação de espécies voláteis de tungstênio. Para os futuros experimentos utilizando a piroidrólise foi adotada a utilização de H_2O_2 na concentração de 50%.

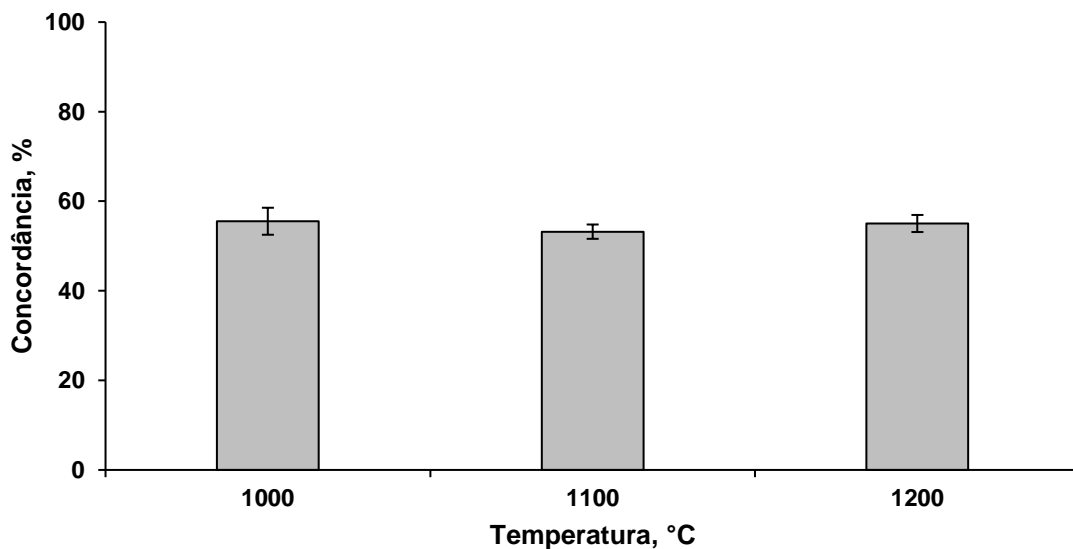
Ademais, para tentar explicar a dependência do peróxido de hidrogênio no favorecimento da reação de piroidrólise, foi investigado se restaria H_2O_2 remanescente nos extratos da piroidrolise. Para isso, foi feita a titulação com permanganato de potássio da solução dos extratos com e sem a presença da amostra de SiC. Como o H_2O_2 se decompõem em temperaturas inferiores a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, não deveria haver resquício no frasco de coleta. Desta forma, os resultados obtidos para a determinação da concentração de H_2O_2

sem e com a amostra foram de 0,05 e 0,02%, respectivamente. Assim, a quantidade de H_2O_2 remanescente é muito baixa, sendo totalmente decomposto durante a reação de piroidrólise.

4.3.2.3 Temperatura

A avaliação da temperatura empregada no sistema de piroidrólise é muito importante pois, geralmente toda reação de hidrólise é favorecida com aumento da temperatura. Newkirk, A. E, Simons, E. L. (1965) relataram que a reação para a formação de espécies voláteis de tungstênio ocorre em temperaturas de 600 a 1000 °C. Para avaliar se concentração de tungstênio iria aumentar com o aumento da temperatura, foram feitas avaliações com temperaturas de 1000, 1100 e 1200 °C. Os resultados estão apresentados na Figura 11.

Figura 11 - Avaliação da temperatura empregada no sistema de 1000 a 1200°C. Condições de piroidrólise: Vazão de H_2O_2 : 0,6 mL min^{-1} ; Vazão de O_2 : 0,1 L min^{-1} ; Tempo: 180 minutos; Massa: 20 mg. (n = 3).

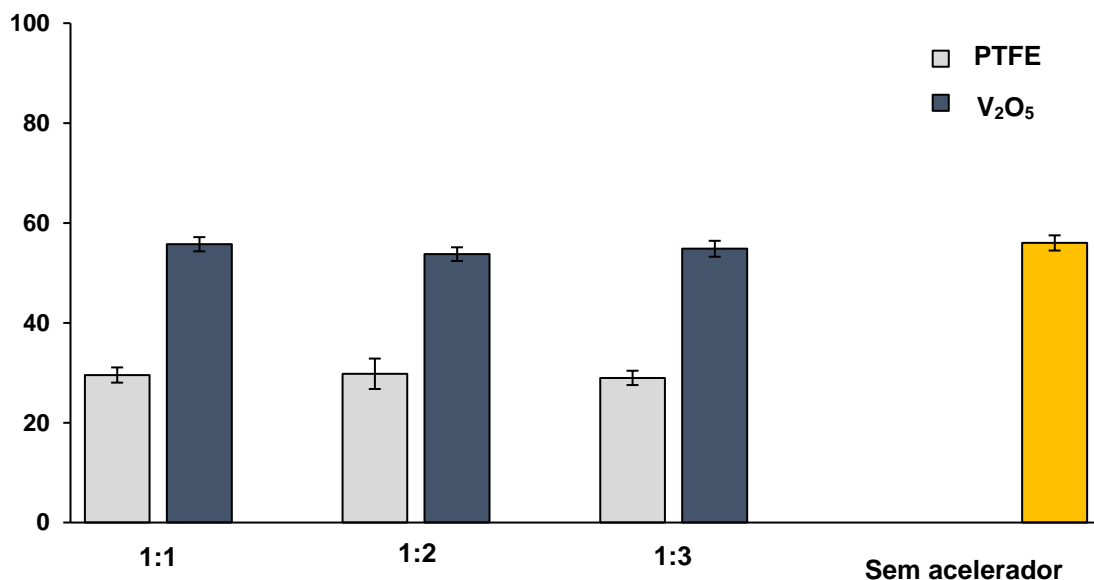


Com o acréscimo da temperatura, não se observou incremento na recuperação de tungstênio, não sendo observada diferença significativa entre os resultados segundo o teste ANOVA (nível de confiança de 95%). Com base nisso, a temperatura de 1000 °C foi selecionada para os testes posteriores para minimizar o desgaste do tubo de quartzo.

4.3.2.4 Uso de aceleradores

O uso de aceleradores para auxiliar a reação foi avaliado novamente, uma vez que nos primeiros experimentos estava sendo utilizada água ao invés de H_2O_2 . Com isso, foram avaliados PTFE e V_2O_5 como aceleradores das reações piroidrólise, em diferentes proporções com a amostra, para a formação de espécies voláteis de tungstênio. Os resultados estão apresentados na Figura 12 utilizando as proporções amostra:acelerador de 1:1, 1:2 e 1:3. Com base nos resultados é possível observar que houve uma redução na concentração do tungstênio quando foi utilizado PTFE. Na utilização de V_2O_5 , a concentração não se diferiu significativamente (teste *t-student*, 95% de concordância) da obtida sem o uso de nenhum composto para acelerar a reação. Portanto, concluiu-se que a reação utilizando H_2O_2 também não é favorecida com a adição dos compostos utilizados e por isso, não foi utilizado nenhum acelerador para os outros experimentos.

Figura 12- Avaliação do uso de acelerador (PTFE e V_2O_5) nas proporções amostra:acelerador de 1:1, 1:2 e 1:3. Condições de piroidrólise: Vazão de H_2O_2 : 0,6 mL min⁻¹; Vazão de O_2 : 0,1 L min⁻¹; Temperatura: 1000 °C; Tempo: 180 minutos; Massa: 20 mg. (n = 3).



Adicionalmente, foi investigada a adição de H_2O_2 diretamente na barqueta. Nesse caso, foram avaliados 50 μL e 100 μL de H_2O_2 50% diretamente sob a amostra, tomando o devido cuidado para que todo o sólido ficasse submerso. O forno só foi ligado quando a

barqueta estava posicionada no interior do tubo de quartzo, para evitar possíveis projeções da amostra, ou volatilização do metal antes de iniciar o aquecimento. Após a sua introdução e fechamento total do sistema, foi submetido o programa de piroidrólise. Porém, foi possível constatar que não houve diferença significativa entre os resultados obtidos (teste *t-student*, 95% de concordância) sem a adição de H₂O₂ quando comparados com os resultados obtidos com a adição de H₂O₂. Com isso, foi avaliado outra possível forma de obtenção da concentração real de tungstênio na amostra.

4.3.2.5 Solução absorvedora

A solução presente no frasco de coleta também é parâmetro importante a ser avaliado, evitando em alguns casos possíveis precipitação e volatilização dos analitos. Para esse parâmetro foram avaliados o uso além de H₂O e da solução de H₂O₂ 50%. Uma vez que o tungstênio não é solúvel em solução de HNO₃, este ácido não foi avaliado como solução absorvedora. Os resultados de tungstênio obtidos para H₂O e H₂O₂ 50% não apresentaram diferença significativas (teste *t-student*, 95% de concordância). Com isso, para os posteriores testes foi utilizada água no frasco coletor.

4.3.2.6 Adaptação do sistema

Foi constatado no estudo de Newkirk e Simons, 1965, que quando a espécie volátil de tungstênio provém de uma zona quente do forno e encontra uma zona mais fria, estes compostos condensam e podem formar espécies insolúveis. Baseado nesse estudo, foi investigado se ocorreria uma condensação da espécie volátil de tungstênio no final do tubo, onde a temperatura é inferior, comprometendo assim a recuperação, bem como, provocando possíveis efeitos de memórias no sistema.

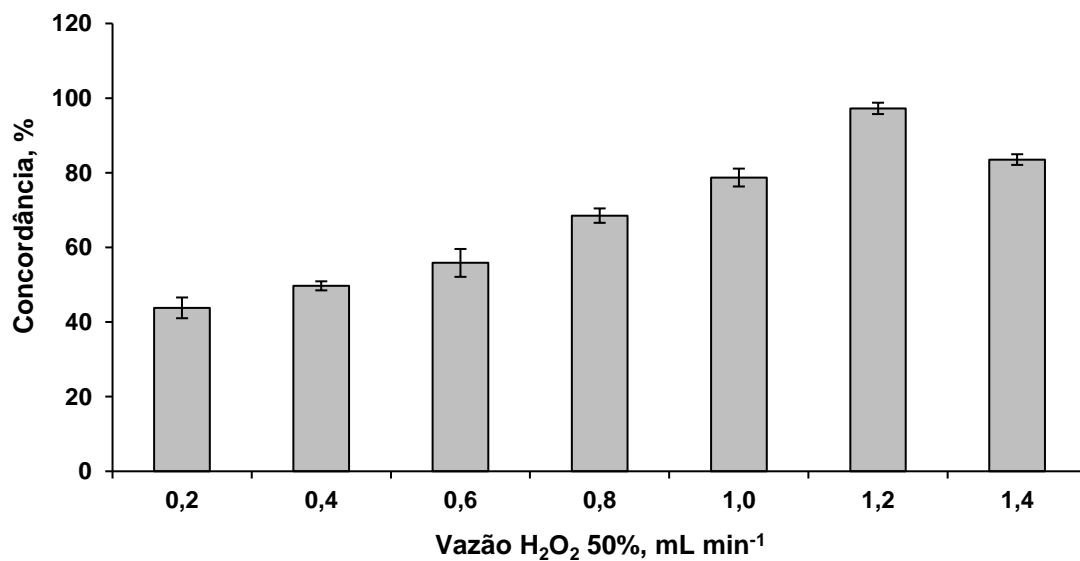
Com isso, foi confeccionado no final do tubo de quartzo, uma entrada para a passagem de H₂O₂ no tubo e condensador. Portanto, a passagem da solução de H₂O₂, resultaria em uma lavagem e solubilização das espécies retidas de tungstênio. A vazão empregada para essa solução de H₂O₂ foi de 0,6 mL min⁻¹, sendo igual a utilizada como vazão de entrada. As demais condições foram mantidas as mesmas, em uma temperatura de 1000 °C. Os resultados dessa adaptação, apresentaram uma recuperação superior ao sistema sem a utilização da lavagem com H₂O₂, com recuperações de tungstênio de 93%

quando comparado com o resultado de INAA. Para os experimentos posteriores foi utilizada a lavagem adicional do tubo com H_2O_2 .

4.4.2.7 Avaliação da vazão de H_2O_2 50%

Outro parâmetro avaliado foi a vazão de H_2O_2 50% que poderia ser introduzida no sistema de piroidrólise. Para isso, vazões de 0,2 a 1,4 mL min^{-1} foram avaliadas com o tempo total de reação de 180 minutos. Na Figura 13, estão apresentados os resultados para as diferentes vazões de H_2O_2 50%.

Figura 13 - Avaliação da vazão de H_2O_2 50% (0,2 a 1,4 mL min^{-1}). Condições de piroidrólise: Vazão de O_2 : 0,1 L min^{-1} ; Temperatura: 1000 °C; Tempo: 180 minutos; Massa: 20 mg. (n = 3).

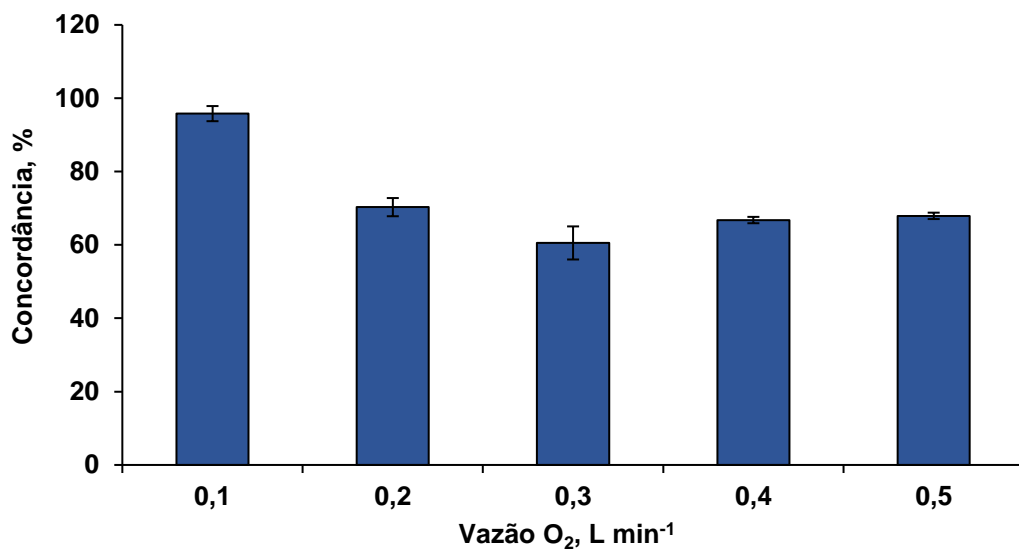


Como é possível observar na Figura 13, a vazão de 1,2 mL min^{-1} foi a que apresentou maior recuperação de tungstênio em um tempo de 180 minutos. A vazão de 1,4 mL min^{-1} , apresentou uma redução na recuperação e isso é explicado por um possível resfriamento do tubo reacional, pela presença de uma quantidade maior de moléculas. Com isso, a vazão de 1,2 mL min^{-1} foi empregada para os testes posteriores.

4.3.2.8 Avaliação da vazão de O₂

Com a substituição da água pelo H₂O₂, foi necessária novamente a avaliação da vazão de O₂ utilizada no sistema de piroidrólise. Para a avaliação da influência da vazão de O₂ durante a reação de piroidrólise foram avaliadas vazões de 0,1 a 0,5 L min⁻¹. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 14.

Figura 14- Avaliação da vazão de O₂ (0,1 a 0,5 L min⁻¹). Condições de piroidrólise: Vazão de H₂O₂ 50%: 1,2 L min⁻¹; Temperatura: 1000 °C; Tempo: 180 minutos; Massa: 20 mg. (n = 3).



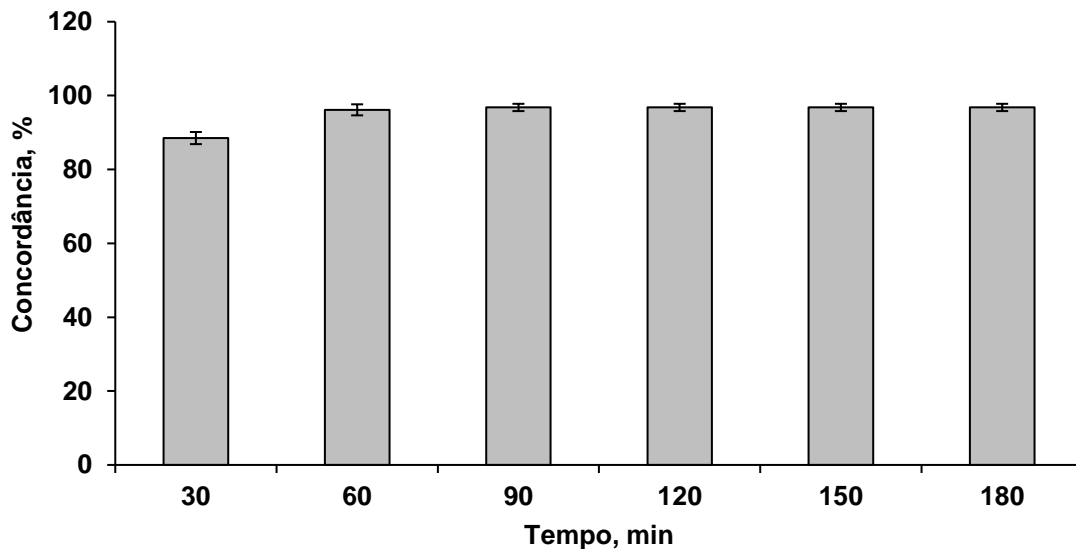
Como é possível observar, vazões superiores a 0,1 mL min⁻¹ apresentaram uma redução na recuperação de tungstênio, passando de 95% para 70%. Esse fato pode ser explicado pelo resfriamento do tubo, e assim a vazão de 0,1 mL min⁻¹ foi empregada para os testes posteriores.

4.3.2.9 Avaliação do tempo reacional

A avaliação do tempo reacional também é um parâmetro importante para ser avaliado para garantir a recuperação quantitativa do tungstênio e minimizar os efeitos de memória do

sistema de piroidrólise. O tempo de aquecimento do reator avaliado foi de 30 e 180 min e os resultados apresentados na Figura 15.

Figura 15 - Avaliação do tempo empregado no sistema. Condições de piroidrólise: Vazão de H_2O_2 : $1,2 \text{ mL min}^{-1}$; Vazão de O_2 : $0,1 \text{ L min}^{-1}$; Temperatura: $1000 \text{ }^\circ\text{C}$; Massa: 20 mg. ($n = 3$).

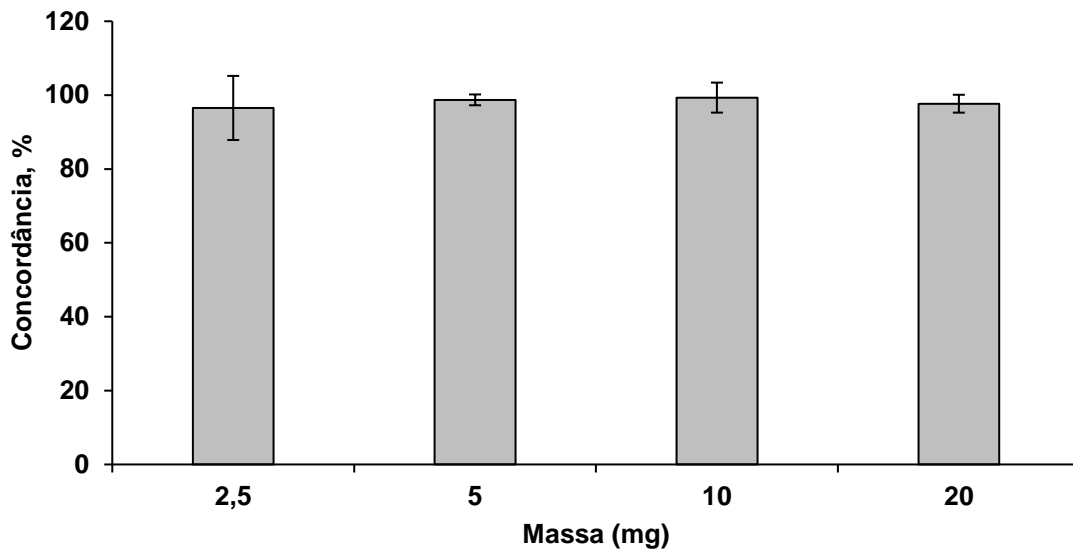


Como pode ser visto no gráfico da Figura 15, a partir de 60 min, não é observada diferença significativa entre os demais tempos, sendo assim, escolhido o tempo de 60 min para os experimentos posteriores.

4.3.2.10 Avaliação da massa de amostra

A quantidade de amostra que pode ser introduzida é um parâmetro importante que influencia diretamente o limite de detecção. Massas maiores resultam em menores limite de detecção e garantem uma maior representatividade da amostra. Além disso, em função da elevada concentração de tungstênio, a avaliação da massa permite avaliar o efeito de memória do sistema de piroidrólise. Neste sentido, massas de 2,5 a 20 mg foram avaliadas utilizando o sistema de piroidrólise com as condições previamente otimizadas. Na Figura 16 pode ser observado o efeito da massa de amostra nas recuperações de tungstênio.

Figura 16 - Avaliação da massa de amostra empregada. Condições de piroidrólise: Vazão de H_2O_2 : $1,2 \text{ L min}^{-1}$; Vazão de O_2 : $0,1 \text{ L min}^{-1}$; Temperatura: $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. ($n = 3$).



Com base nos resultados, pode-se observar que não há diferença significativa entre esses, segundo o teste ANOVA (nível de confiança de 95%). A massa superior (20 mg) é a mais adequada para a realização do trabalho, devido resultar em baixo LD e não apresentar problemas relacionados com efeito de memória. Massas de amostra superiores a 20 mg apresentam uma diminuição nas recuperações de tungstênio, devido a quantidade de analito presente ser maior, acarretando em uma não separação quantitativa desse. Assim, massa de 20 mg foi a escolhida para os experimentos futuros. É importante salientar que a avaliação da massa adequada para o sistema de piroidrólise foi feita com a amostra com a maior concentração de tungstênio. Para amostras com menor concentração, esse parâmetro pode ser alterado pela concentração do analito presente, podendo ser aplicadas massas maiores para amostras com menor quantidade de analito. No caso das amostras V e VI, massas de 200 mg foram empregadas, pois possuem menor concentração de tungstênio.

4.3.3 Aplicação do método proposto para as outras amostras

Primeiramente, foi realizado o cálculo do limite de detecção. Para isso, foi utilizada a medida de 10 brancos, obtendo seus respectivos, desvio padrão. Para a conversão razão mássica foi utilizada a massa de 200 mg e o volume de aferição de 105 mL. Com isso, o

limite obtido de detecção para o método proposto utilizando a técnica de ICP OES foi de 23 $\mu\text{g g}^{-1}$. O valor de LD obtido do método de fusão foi superior ao obtido pelo método de piroidrólise sendo de 106 $\mu\text{g g}^{-1}$. Além do mais, foi empregada a técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado nos extratos provenientes da piroidrólise, com o intuito de alcançar um menor LD. Na Tabela 6, estão apresentados os resultados obtidos pelos métodos de piroidrólise e fusão, sendo posteriormente quantificados por ICP OES, bem como, os resultados das técnicas de análise por ativação neutrônica instrumental e o método de piroidrólise quando realizada a determinação por ICP-MS.

Tabela 6 - Resultados obtidos para tungstênio em amostras de carbetto de silício por ICP OES, INAA e ICP-MS (n = 3).

SiC	ICP OES ($\mu\text{g g}^{-1}$)		INAA ($\mu\text{g g}^{-1}$)	ICP-MS ($\mu\text{g g}^{-1}$) Piroidrólise
	Piroidrólise	Fusão		
I	8224 \pm 660	8492 \pm 563	n.d.	n.d.
II	8827 \pm 896	9366 \pm 673	n.d.	n.d.
III	19156 \pm 600	18680 \pm 800	19700 \pm 800	n.d.
IV	8654 \pm 900	8625 \pm 1000	n.d.	n.d.
V	< 23	< 106	n.d.	< 2,6
VI	< 23	< 106	n.d.	< 2,6

n.d. não determinado

Os resultados obtidos pelos dois métodos não apresentaram diferença significativa (teste *t-student*, com 95% de concordância). Essa comparação mostra que os resultados do método de piroidrólise possuem exatidão, sendo adequado para ser empregado como método de preparo dessa amostra para posterior determinação de tungstênio em SiC. Além do mais, quando comparadas as técnicas de ICP OES e ICP MS é possível constatar que o LD obtido por ICP MS é, aproximadamente, 10 vezes menor e, com isso, é possível aplicar para amostras que possuam concentrações inferiores de tungstênio. Ademais, o carbetto de silício necessita da determinação desse metal, devido ser um material de alta pureza, onde as amostras I, II, III e IV apresentaram altas concentrações deste elemento. Isto, certifica da necessidade da sua determinação e de um método adequado de preparo para dessa amostra, devido essa elevada concentração de tungstênio, alterar as propriedades físicas e químicas do material. As amostras V e VI apresentaram concentrações inferiores ao limite

de detecção e esse fato pode ser justificado pela possibilidade do moinho utilizado no processo de produção, não ser revestido de carbeto de tungstênio.

Para finalizar, na Tabela 7 são apresentados os parâmetros otimizados para o método de piroidrólise proposto. Com relação aos parâmetros otimizados, destaca-se o fato de não necessitar acelerador para a reação de piroidrólise. Além disso, os únicos reagentes utilizados são a H_2O_2 e O_2 , com a geração de O_2 e H_2O como principais resíduos da piroidrólise.

Tabela 7 - Condições otimizadas no método de piroidrólise para a posterior determinação de tungstênio por técnicas baseadas em plasma.

Parâmetros	Condições otimizadas
Massa de amostra, mg	5 a 200*
Vazão de H_2O_2 50%, $mL\ min^{-1}$	1,2
Vazão de O_2 , $L\ min^{-1}$	0,1
Tempo reacional, min	60
Temperatura, °C	1000
Uso de acelerador	Não

*Depende da concentração presente do analito.

5 CONCLUSÃO

O método de preparo de amostra proposto, a piroidrólise, mostrou-se adequado para a volatilização de espécies voláteis de tungstênio de carbeto de silício, para posterior determinação por técnicas baseadas em plasma. Para isso, foi necessária a implementação de uma vazão de H₂O₂ 50% para a lavagem do final do tubo, sendo esta uma zona de temperatura inferior. Ademais, foi necessário a substituição de H₂O, como reagente de piroidrólise, por uma solução de H₂O₂ 50%, devido a reação para a formação do composto volátil ser dependente de oxigênio.

A piroidrólise possui como vantagem a utilização de H₂O₂ e O₂ como principais reagentes para auxiliar na volatilização das espécies de tungstênio, em contrapartida aos outros métodos de digestão por via úmida reportados na literatura que possuem essa mesma finalidade, que fazem o uso de uma quantidade elevada de reagente nocivos (HNO₃, HF e HCl) e necessitam de um tempo de decomposição de até 12 h. Ademais, também não necessita da utilização de sais, como no método de fusão alcalina, diminuindo interferências na etapa de quantificação causados pela presença desses. Esse sistema também se destaca por possuir elevada simplicidade e de baixo custo de implementação, além de possibilitar a separação do tungstênio da matriz e evitar posteriores interferências em técnicas de determinação.

O método proposto forneceu limite de detecção de 23 µg g⁻¹, quando utilizada a técnica de ICP OES, que é considerado adequado para o controle de qualidade do SiC de pureza da ordem de 4N. O uso da técnica de ICP-MS resultou em um LD de 2,6 µg g⁻¹, adequado para produtos com o grau de pureza de 5N6, caso o tungstênio seja o único contaminante.

Os resultados obtidos, após a piroidrólise, foram comparados com os resultados fornecidos pelo método de fusão alcalina e pela técnica de ativação neutrônica instrumental e não se observou diferença significativa (teste *t-student*, 95% de concordância). Com isso, foi possível concluir que o método de piroidrólise é exato.

6 REFERÊNCIAS

- AMBERGER, M. A.; BROEKAERT, J. A. C. Direct multielement determination of trace elements in boron carbide powders by slurry sampling ETV-ICP-OES. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 25, n. 8, p.1308-1315, 2010. Royal Society of Chemistry (RSC).
- ANTES, F.G. et al. Chlorine determination in petroleum coke using pyrohydrolysis and DRC-ICP-MS. **Atomic Spectroscopy**, v. 5, n. 29, p.157-164, ago. 2008.
- ANTES, F. G. et al. Heavy crude oil sample preparation by pyrohydrolysis for further chlorine determination. **Analytical Methods**, v. 3, n. 2, p.288-293, 2011. Royal Society of Chemistry (RSC).
- ANTES, F. G. et al. Preparo de amostras de combustíveis fósseis por piroidrólise para a determinação de flúor e cloro. **Química Nova**, v. 33, n. 5, p.1130-1134, 2010. FapUNIFESP (SciELO).
- ANTES, F. G. et al. Pyrohydrolysis of carbon nanotubes for Br and I determination by ICP-MS. **Microchemical Journal**, v. 101, p.54-58, mar. 2012. Elsevier BV.
- ARRUDA, M. A. Z. **Trends in Sample Preparation**. Nova York: Nova Science Publishers, 2007.
- BECKER, J. S.; DIETZE, H. State-of-the-art in inorganic mass spectrometry for analysis of high-purity materials. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 228, n. 2-3, p.127-150, ago. 2003. Elsevier BV.
- BEST, E. **Gmelin. Handbook of Inorganic Chemistry**. 8. ed. Alemanha: Springer, 1987. 327 p.
- BROEKAERT, J. A. C.; TOLG, G. Advanced ceramics and their basic products: a challenge to the analytical sciences. **Microchimica Acta**, p.173-188,1990.
- BROEKAERT, J. A. C. et al. Analysis of advanced ceramics and their basic products. **Fresenius' Zeitschrift Fur Analytische Chemie**, v. 332, n. 8, p.825-838, 1989. Springer Science and Business Media LLC.
- BROEKAERT, J. A. C. et al. Analysis of alumium oxide and silicon carbide ceramic materials by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 9, n. 9, p.1063-1070, 1994. Royal Society of Chemistry (RSC).
- CHOYKE, W. J.; MATSUNAMI, H.; PENSL, G. **Silicon carbide: recent major advances**. Berlin: Springer, 2004.
- CURLEE, T. R. et al. **Advanced materials: information and analysis needs**. 1990. 93 f. Dissertação (Mestrado) - Department of Energy, Oak Ridge Tennessee, 1990.
- DALIBOR, T.. Deep defect centers in silicon carbide monitored with deep level transient spectroscopy. **Physica Status Solidi (a)**, v. 162, p.199-225, 1997.

- DANA, J. D. **Manual de mineralogia**. Livros técnicos e científicos editora, vol. 2, Rio de Janeiro, 1974, p. 421-422.
- DAVIES, F. S.; FRISSO, G. L.; BRANDÃO, M. V. **A utilização do silício nacional para a fabricação de placas solares: uma reflexão das dificuldades tecnológica e financeira**. In: Congresso Brasileiro de Energia Solar. 2018, Gramado.
- DOCEKAL, B. Determination of impurities in silicon carbide powders. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 342, n. 1, p.113-117, jan. 1992.
- DRAVECZ, G. et al. Determination of silicon and aluminum in silicon carbide nanocrystals by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 147, p.271-275, jan. 2016. Elsevier BV.
- DRESSLER, V. L., et al. Determination of fluoride in coal using pyrohydrolysis for analyte separation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Santa Maria, v. 14, n. 2, p.334-338, abr. 2003.
- DUARTE, F. A. et al. Determinação espectrofotométrica de cloreto em cimento após preparo de amostra por piroidrólise. **Química Nova**, v. 36, n. 5, p.716-719, mar. 2013.
- EGGER, K. P.; KRIVAN, V. Neutron activation analysis of aluminium with radiochemical separation of ^{24}Na . **Fresenius' Zeitschrift Für Analytische Chemie**, v. 323, n. 8, p.827-832, jan. 1986. Springer Science and Business Media LLC.
- FRANEK, M.; KRIVAN, V. Multielement characterization of silicon carbide powders by instrumental neutron activation analysis and ICP-atomic emission spectrometry. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 342, n. 1, p.118-124, jan. 1992.
- FRASER, S.; BARSOTTI, A.; ROGICH D. "**Sorting out materials issues**," Resources Poli, v. 14, n. 1, p. 3-20, mar. 1988.
- FRYBURG, G. C. Volatile products in the corrosion of Cr, Mo, Ti, and four superalloys exposed to O_2 containing H_2O and gaseous NaCl . **Journal of the Electrochemical Society**, v. 124, n. 11, p.1738-1743, 1977. The Electrochemical Society.
- GBARUKO, B. C.; IGWE, J. C. Tungsten: occurrence, chemistry, environmental and health exposure issue. **Global Journal of Environmental Research**, v. 1, n. 1, p.27-32, 2007.
- GREENBERG, R. R.; BODE, P.; DE NADAI FERNANDES, E. A. Neutron activation analysis: A primary method of measurement. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 66, n. 3, p. 193-241, 2011.
- GREENWOOD, N.; EARNSHAW, A.. **Chemistry of the Elements**. 2. ed. U.K: Elsevier, 1997. 1305 p.

- GUPTA, G.S. Heat-transfer model for the Acheson process. **Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 32, p.1301-1308, jun. 2001.
- HOEHNE, L. et al. Feasibility of pyrohydrolysis as a clean method for further fluorine determination by ISE and IC in high purity nuclear grade alumina. **Microchemical Journal**, v. 146, p.645-649, maio 2019. Elsevier BV.
- IZHEVSKYI, V. A. et al. Review article: silicon carbide. Structure, properties and processing. **Cerâmica**, v. 46, n. 297, p.4-13, mar. 2000. FapUNIFESP (SciELO).
- JACOBSON, N. et al. Interactions of water vapor with oxides at elevated temperatures. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 66, n. 2-4, p.471-478, fev. 2005. Elsevier BV.
- JEYAKUMAR, S. J. S Mishra, V. G. Pyrohydrolysis, a clean separation method for separating non-metals directly from solid matrix. **Open Access Journal of Science**, v. 2, n. 6, p.389-393, 7 nov. 2018. MedCrave Group, LLC.
- KOSOLAPOVA, T. Va.. **Carbides: properties, production, and applications**. New York: Plenum Press, 1971. 310 p.
- KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**. São Paulo: Editsbq, 2016.
- LARREA, María T.; GÓMEZ-PINILLA, Isabel; FARIÑAS, Juan C. Microwave-assisted acid dissolution of sintered advanced ceramics for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 12, n. 11, p.1323-1332, 1997. Royal Society of Chemistry (RSC).
- LASSNER, E.; SCHUBERT, W. **Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds**. Vienna, Austria: Springer, 1998.
- LEBEDEV, A. A. Deep level centers in silicon carbide: A review. **Semiconductors**, Petersburg, v. 33, n. 2, p.107-130, fev. 1999.
- MANN, S. et al. Digestion methods for advanced ceramic materials and subsequent determination of silicon and boron by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 12, n. 9, p.975-979, 1997. Royal Society of Chemistry (RSC).
- MISHRA, V. G. et al. Direct separation of molybdenum from solid uranium matrices employing pyrohydrolysis, a green separation method, and its determination by ion chromatography. **Analytical Chemistry**, v. 87, n. 21, p.10728-10733, 26 out. 2015. American Chemical Society (ACS).
- MOORE, G.I. **Introduction to inductively coupled plasma atomic emission spectrometry**. South Africa: Elsevier, 1989. 3 v.

- MULLER, C. C. et al. Determination of boron in silicon carbide by ICP-OES and ICP-MS after sample preparation using pyrohydrolysis. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, p.110-116, dez. 2014. Sociedade Brasileira de Química (SBQ).
- MURAU, P. C.. Dissolution of tungsten by hydrogen peroxide. **Analytical Chemistry**, v. 33, n. 8, p.1125-1126, jul. 1961. American Chemical Society (ACS).
- NAKA, H.; K., Hirofumi. Determination of trace impurities in silicon carbide by ICP-MS. **Bunseki Kagaku**, v. 45, n. 12, p.1139-1144, 1996. Japan Society for Analytical Chemistry.
- NELMS, S. M. **Inductively coupled plasma mass spectrometry handbook**. Winsford: Blackwell Publishing, 2005. 3 v
- PASCHOAL, J. O. A.; VEIGA, M. A.; AFONSO, A. **Insumos para cerâmica avançada**. v. 2, p.1150-1166,1990.
- PILGER, C. et al. Analysis of silicon carbide powders with ICP-MS subsequent to sample dissolution without and with matrix removal. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 351, n. 1, p.110-116, jan. 1995.
- PISKAREV, I. M.. Hydrogen peroxide formation in aqueous solutions under UV-C Radiation. **High Energy Chemistry**, v. 52, n. 3, p.212-216, maio 2018. Pleiades Publishing Ltd.
- PONIKVAR, M.; LIEBMAN, J. F. Paradoxes and paradigms: observations on pyrohydrolytic decomposition of fluorine-containing materials and accompanying thermochemistry. **Structural Chemistry**, v. 17, n. 1, p.75-78, fev. 2006.
- Report to VAMAS TWA 14. **Classification of advanced technical ceramic**, July, 1993.
- RIBEIRO, M. J. P. M.; ABRANTES, J. C. C. Moagem em moinho de bolas: estudo de algumas variáveis e otimização energética do processo. **Cerâmica Industrial**, v. 2, n. 6, p.7-11, abr. 2001.
- SADDOW, S. E.; AGARWAL, A. **Advances in silicon carbide processing and applications**. Norwood: Artech House, 2004. 229 p.
- SAINT-GOBAIN. **Processo de produção do carbeto de silício (SiC)**. Disponível em: <<https://www.sic.saint-gobain.com/pt/sobre/processo-de-producao-do-carbeto-de-silicio-sic>>. Acesso em: 29 dez. 2019.
- SANTOS, M. A. P. dos; COSTA, C. A. Moagem de pós de carbeto de silício em moinho planetário. **Cerâmica**, v. 51, n. 320, p.393-398, dez. 2005. FapUNIFESP (SciELO).
- SCHÄFFER, U.; KRIVAN, V. Analysis of high purity graphite and silicon carbide by direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 371, n. 6, p.859-866, 10 out. 2001. Springer Science and Business Media LLC.

- SCHNETGER, B.; M., Yasujuki. Determination of halogens, with special reference to iodine, in geological and biological samples using pyrohydrolysis for preparation and inductively coupled plasma mass spectrometry and ion chromatography for measurement. **The Analyst**, v. 121, n. 11, p.1627-1631, 1996. Royal Society of Chemistry (RSC).
- SILVA, L. C. R. **Produção de carbeto de silício em escala piloto**. 2018. 64 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2018.
- SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R.; HOLLER, F. J. **Princípios de análise instrumental**: Bookman, 2009.
- SOMIYA, S.; ALDINGER, F.; CLAUSSEN, N. **Handbook of advanced ceramics: processing and their applications**. Chennai, India: Elsevier, 2003. 2 v.
- TAFLIK, T.; et al. Determination of bromine, fluorine and iodine in mineral supplements using pyrohydrolysis for sample preparation. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Santa Maria, v. 23, n. 3, p.488-492, jan. 2012.
- TAYLOR, H. E. **Inductively Coupled Plasma-mass Spectrometry**. United States of America: Academic Press, 2000.
- U.S. Congress, Office of Technology Assessment, **Advanced Materials by Design**, OTAE-351 (Washington, DC: U.S. Government Printing Office, June 1988).
- WARF, J. C.; CLINE, W. D.; TEVEBAUGH, R. D.. Pyrohydrolysis in the determination of fluoride and other halide. **Analytical Chemistry**, Ames, v. 26, n. 2, p.342-346, fev. 1954.
- WESCH, W. Silicon carbide: synthesis and processing. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 116, n. 1-4, p.305-321, ago. 1996. Elsevier BV.
- WILLIAMS, J. P.; CAMPBELL, E. E.; MAGLIOCCA, T. S. Determination of boric oxide in glass by pyrohydrolysis separation. **Analytical Chemistry**, v. 31, n. 9, p.1560-1563, set. 1959. American Chemical Society (ACS).
- YAZICI, Ersin y; DEVECI, Haci. Factors affecting decomposition of hydrogen peroxide. **Researchgate**, Turkey, p.609-616, jan. 2010.