

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ANÁLISE QUÍMICA DE MATERIAIS ARGILOSOS E
REFRATÁRIOS MODIFICADOS DURANTE MOAGEM POR
ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA
ACOPLADO INDUTIVAMENTE**

Mirian Cristina dos Santos*

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
DOUTOR EM CIÊNCIAS, Área de
concentração: QUÍMICA ANALÍTICA.

Orientador: Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega

*** bolsista FAPESP**

São Carlos - SP
2006

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

S237aq

Santos, Mirian Cristina dos.

Análise química de materiais argilosos e refratários modificados durante moagem por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente / Mirian Cristina dos Santos. -- São Carlos : UFSCar, 2006.
121 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2006.

1. Materiais refratários. 2. Amostragem de suspensões em ICP-OES. 3. Moagem reativa. 4. Digestão em fornos de microondas. 5. Quimiometria I. Título.

CDD: 666.72 (20^a)

Dedico este trabalho

Aos meus queridos pais Anita e Carlos e a minha irmã Carla por sempre me incentivarem.

Ao Leandro por estar sempre presente em minha vida.

AGRADECIMENTOS

Á Deus.

Ao Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega, na qualidade de amigo e orientador, pelo constante empenho pessoal manifestado e pelo encorajamento e apoio dado ao longo da realização deste trabalho. Por ser um interlocutor paciente e generoso e sempre disposto a oferecer estímulos e, principalmente, ouvir com interesse e ânimo todas as questões, dúvidas e problemas que surgiram ao longo do caminho. Sou inteiramente grata por essa orientação que ultrapassa esta tese.

À Dra. Ana Rita de Araujo Nogueira agradeço profundamente pela co-orientação, traduzida em importantes discussões e sugestões que contribuíram largamente para o enriquecimento deste trabalho e pela amizade.

À Banca Examinadora pela contribuição e sugestões que foram importantes para a finalização desta tese.

À FAPESP pela concessão das bolsas (Processos MS 02/04370-2 e DD 03/04503-9) e pelo auxílio financeiro (Processo 02/04473-6).

Ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de São Carlos pela oportunidade.

Às secretárias da Pós-graduação Ariane, Cristina e Luciani por estarem sempre dispostas a me ajudarem e pelos serviços prestados.

Ao Prof. Dr. Dílson Cardoso e ao Eng. Leandro Martins do Laboratório de Catálise da Engenharia Química pelas medidas termogravimétricas.

Ao Eng. Leandro Martins e a Eng. Ana Beatriz Neves Brito do Departamento de Engenharia Química pelas medidas de tamanho de partículas.

Aos meus pais Anita e Carlos e a minha irmã Carla por sermos uma família unida e feliz, com certeza esse ambiente contribuiu para realização deste trabalho. A vocês, pai e mãe, os meus mais profundos agradecimentos por suas sábias lições de vida e esperança.

Ao Glauber por todo incentivo e dedicação durante vários anos de convivência, com certeza você contribuiu muito para eu chegar até aqui.

Aos meus amigos da MG, principalmente ao Glauber e ao Marcelo por sempre me abrirem as portas nos momentos de pane do meu PC e a Malú e a Cristina por se disponibilizarem a me ajudar nos momentos de correria. Levarei comigo boas recordações dos momentos que passamos juntos, principalmente dos churrascos!

Aos meus queridos amigos do GAIA Adriana, Alexandra, Andréa, Ariel, Caio, Carlinha, Cláudia, Daniela, Edivan, Eveline, Fabiana, Fernanda, George, Gilberto, Kelly, Lilian, Mário, Marcos, Rodolfo, Silvia, Simone, Telma e Wladiana pela agradável convivência.

Aos meus também queridos amigos Carla, Clésia, Daniel, Daniele, Edilene, Elma, Fabiana (Bia), Fernando, Letícia, Marcos, Silvia, Sherlan e tantos outros, hoje chamados ex-GAIA que foram tão importantes durante a realização deste trabalho.

Aos meus amigos do CCDM/UFSCar Telma, Rose, Fernando e Débora.

Às minhas amigas Mirian e Olga pela amizade e pelos momentos de descontração.

Aos meus amigos do Departamento Química pelo apoio interesse manifestado.

Ao Leandro Martins, não como profissional, mas como companheiro querido, por partilhar comigo todo o processo de produção da tese, sendo minha mais importante fonte de apoio intelectual e afetivo. Sua existência me faz feliz.

A todos agradeço, profundamente.

MUITO OBRIGADA!

Lista de tabelas

TABELA 4.1. Parâmetros operacionais para determinação de Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Ti e Si em suspensões de materiais de referências certificados de argilas e refratários em condições não robustas.....	28
TABELA 4.2. Parâmetros operacionais para determinação de Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Ti e Si em suspensões de materiais de referências certificados de argilas e refratários em condições robustas.....	29
Tabela 4.3. Programa de aquecimento empregado na digestão dos materiais cerâmicos.....	36
TABELA 4.4. Programa de aquecimento utilizado nas digestões alcalinas.....	40
TABELA 5.1. Percentuais de cada fração de tamanho de partícula obtidos por moagem das argilas com diferentes tempos (15, 30 e 45 min).	42
TABELA 5.2. Percentuais de cada fração de tamanho de partícula obtidos por moagem dos materiais refratários com diferentes tempos (15, 30 e 45 min).....	43
TABELA 5.3. Tamanho médio e distribuição do tamanho de partículas dos materiais cerâmicos.....	44
TABELA 5.4. Intensidades dos sinais de emissão dos analitos em suspensões preparadas a partir de diferentes tempos de moagem da argila São Simão (IPT-42) quimicamente modificada com Na ₂ CO ₃ . Suspensão 10% v/v de HNO ₃ e MgII / Mgl = 11,4.....	69
TABELA 5.5. Intensidades dos sinais de emissão dos analitos em suspensões preparadas a partir de diferentes tempos de moagem da argila São Simão (IPT-42) quimicamente modificada com LiBO ₂ . Suspensão 10% v/v de HNO ₃ e MgII / Mgl = 11,4.....	69
TABELA 5.6. Fases mineralógicas presentes nos materiais analisados por difração de raios-X.....	74
TABELA 5.7. Teores de óxidos determinados e recuperações (%) obtidos a partir da digestão das argilas quimicamente modificadas por moagem durante 2,0 h com LiBO ₂ e análise por ICP OES. O teor determinado representa o valor médio de três medidas. Rsd é o desvio padrão relativo.	80

TABELA 5.8. Teores de óxidos determinados e recuperações (%) obtidos a partir da digestão das argilas quimicamente modificadas durante 2 h com Na_2CO_3 e análise por ICP OES com os respectivos limites de detecção (LD) *	82
TABELA 5.9. Recuperações obtidas a partir das diferentes estratégias de calibração empregadas na análise direta de suspensões de argilas modificadas e não modificadas.	87
TABELA 5.10. Comparação entre os teores percentuais recuperados ¹ (%) obtidos a partir da análise de 120 mg de suspensões de argilas (1:5), 240 mg de suspensões de argilas (5:1 m/m) e 120 mg de suspensões de argilas (1:2 m/m) modificadas com LiBO_2 em meio 10% v/v água régia. Razão Mg II / Mg I > 8.	89
TABELA 5.11. Comparação entre os teores percentuais recuperados ¹ (%) obtidos a partir da análise direta de suspensões de argilas (1:5 m/m) quimicamente modificadas com LiBO_2 e Na_2CO_3 e medidas por ICP OES.	90
TABELA 5.12. Recuperações (%) obtidas a partir da análise por ICP OES com visão axial para a argila São Simão - IPT-42 empregando curva analítica de calibração com suspensões de materiais refratários. Os valores representam médias de três determinações.	92
TABELA 5.13. Recuperações (%) obtidas a partir da análise por ICP-OES com visão axial para a argila Plástica - IPT-32 empregando curva analítica de calibração com suspensões de materiais refratários. Os valores representam médias de três determinações.	93
TABELA 5.14. Recuperações (%) obtidas a partir da análise por ICP OES com visão axial para a argila Pará - IPT-28 empregando curva analítica de calibração com suspensões de materiais refratários. Os valores representam médias de três determinações.	93
Tabela 5.15. Resultados obtidos a partir da análise direta de suspensões de argilas quimicamente modificadas com LiBO_2 usando GSAM simplificado e por digestão em meio ácido e medidas por ICP OES.	97
TABELA 5.16. Teores médios e desvios padrão obtidos a partir da análise direta da suspensão da argila IPT-28 usando o GSAM simplificado (n=3).	99

TABELA 5.17. Teores médios e desvios padrão obtidos a partir da análise direta da suspensão da argila IPT-32 usando o GSAM simplificado (n=3).....	99
TABELA 5.18. Teores médios e desvios padrão obtidos a partir da análise direta da suspensão da argila IPT-42 usando o GSAM simplificado (n=3).....	99
TABELA 5.19. Teores médios e desvios padrão obtidos a partir da análise direta da suspensão do material refratário IPT-51 usando o GSAM simplificado (n=3).	100
TABELA 5.20. Teores médios e desvios padrão obtidos a partir da análise direta da suspensão do material refratário IPT-57 usando o GSAM simplificado (n=3).	100
TABELA 5.21. Teores médios e desvios padrão obtidos a partir da análise direta da suspensão do material refratário IPT-63 usando o GSAM simplificado (n=3).	101
TABELA 5.22. Teores médios determinados por ICP OES, desvios padrão relativos e percentuais de recuperação para argilas modificadas por moagem com LiBO_2 e digeridas com 25% m/v KOH (n = 3).	104
TABELA 5.23. Teores médios determinados por ICP OES, desvios padrão relativos e percentuais de recuperação para argilas modificadas por moagem com LiBO_2 e digeridas com 25% m/v NaOH (n = 3).	105
TABELA 5.24. Digestão assistida por radiação microondas de argilas quimicamente modificadas com LiBO_2 . Resultados apresentam teores médios, desvios padrão relativos e percentuais de recuperação (n = 3).	107
TABELA 5.25. Valores de SBR para digestões em meio alcalino e em meio ácido de argilas quimicamente modificadas.	109
TABELA 5.26. Limites de detecção e quantificação para as digestões em meio alcalino e em meio ácido de argilas quimicamente modificadas.	109

Lista de Figuras

- FIGURA 4.1.** Espectrômetro simultâneo de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado com configuração axial.....25
- FIGURA 4.2.** Espectrômetro de emissão óptica com plasma de argônio induzido (ICP OES) com configuração axial: (1) Parafuso de fixação da tocha; (2) Tubulação para transporte do aerossol; (3) Suporte para fixação da tocha; (4) Tubulação de gás auxiliar; (5) Tocha de quartzo; (6) Bobina de indução; (7) Interface com introdução de $Ar_{(g)}$ em contra-corrente (*End-on-gas*) e (8) Tubulação do gás do plasma.....26
- FIGURA 4.3.** Câmara de Nebulização Sturman-Masters: (1) Tubulação de transporte do aerossol para a tocha; (2) suporte; (3) nebulizador; (4) dreno26
- FIGURA 4.4.** Nebulizador com ranhura em V: (1) Tubulação para entrada da amostra; (2) Tubulação para a entrada do gás de nebulização.....27
- FIGURA 4.5.** (a) Moinho de bolas utilizado na moagem dos materiais. (b) Recipiente de carbetto de tungstênio.30
- FIGURA 4.6.** ETHOS 1600 Milestone equipado com 10 frascos de Teflon PFA. Potência máxima: 1000 W e Pressão máxima: 100 atm (Fonte: www.milestone.it)32
- FIGURA 5.1.** Intensidades de emissão para a linha Al I 394,403 nm em suspensões de argilas em condições (a) robustas $Mg\ II/Mg\ I > 8$ e (b) não robustas $Mg\ II/Mg\ I < 8$. I - fração $? > 149\ ?m$, II - fração $74 < ? < 149\ ?m$, III - fração $44 < ? < 74\ ?m$, IV - fração $37 < ? < 44\ ?m$ e V - fração $? < 37\ ?m$. Suspensão 100 mg/100 mL em 10% v/v HNO_3 . As barras representam os valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida ($n = 3$).45
- FIGURA 5.2.** Intensidades de emissão para a linha Ca II 422,673 nm em suspensões de argilas em condições (a) robustas $Mg\ II/Mg\ I > 8$ e (b) não robustas $Mg\ II/Mg\ I < 8$. I - fração $? > 149\ ?m$, II - fração $74 < ? < 149\ ?m$, III - fração $44 < ? < 74\ ?m$, IV - fração $37 < ? < 44\ ?m$ e V - fração $? < 37\ ?m$. Suspensão 100 mg/100 mL em 10% v/v HNO_3 . As barras representam os valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida ($n = 3$).46

FIGURA 5.3. Intensidades de emissão para a linha Fe II 238,203 nm em suspensões de argilas em condições (a) robustas Mg II/Mg I > 8 e (b) não robustas Mg II/Mg I < 8. I - fração $\phi > 149 \mu\text{m}$, II - fração $74 < \phi < 149 \mu\text{m}$, III - fração $44 < \phi < 74 \mu\text{m}$, IV - fração $37 < \phi < 44 \mu\text{m}$ e V - fração $\phi < 37 \mu\text{m}$. Suspensão 100 mg/100 mL em 10% v/v HNO₃. As barras representam os valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).46

FIGURA 5.4. Intensidades de emissão para a linha K I 766,498 nm em suspensões de argilas em condições (a) robustas Mg II/Mg I > 8 e (b) não robustas Mg II/Mg I < 8. I - fração $\phi > 149 \mu\text{m}$, II - fração $74 < \phi < 149 \mu\text{m}$, III - fração $44 < \phi < 74 \mu\text{m}$, IV - fração $37 < \phi < 44 \mu\text{m}$ e V - fração $\phi < 37 \mu\text{m}$. Suspensão 100 mg/100 mL em 10% v/v HNO₃. As barras representam os valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).47

FIGURA 5.5. Intensidades de emissão para a linha Mg II 280,265 nm em suspensões de argilas em condições (a) robustas Mg II/Mg I > 8 e (b) não robustas Mg II/Mg I < 8. I - fração $\phi > 149 \mu\text{m}$, II - fração $74 < \phi < 149 \mu\text{m}$, III - fração $44 < \phi < 74 \mu\text{m}$, IV - fração $37 < \phi < 44 \mu\text{m}$ e V - fração $\phi < 37 \mu\text{m}$. Suspensão 100 mg/100 mL em 10% v/v HNO₃. As barras representam os valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).47

FIGURA 5.6. Intensidades de emissão para a linha P I 213,618 nm em suspensões de argilas em condições (a) robustas Mg II/Mg I > 8 e (b) não robustas Mg II/Mg I < 8. I - fração $\phi > 149 \mu\text{m}$, II - fração $74 < \phi < 149 \mu\text{m}$, III - fração $44 < \phi < 74 \mu\text{m}$, IV - fração $37 < \phi < 44 \mu\text{m}$ e V - fração $\phi < 37 \mu\text{m}$. Suspensão 100 mg/100 mL em 10% v/v HNO₃. As barras representam os valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).48

FIGURA 5.7. Intensidades de emissão para a linha Si I 288,158 nm em suspensões de argilas em condições (a) robustas MgII/MgI > 8 e (b) não robustas MgII/MgI < 8. I - fração $\phi > 149 \mu\text{m}$, II - fração $74 < \phi < 149 \mu\text{m}$, III - fração $44 < \phi < 74 \mu\text{m}$, IV - fração $37 < \phi < 44 \mu\text{m}$ e V - fração $\phi < 37 \mu\text{m}$. Suspensão 100 mg/100 mL em 10% HNO₃ v/v, n = 3. Os desvios padrão estão representados para cada medida.48

FIGURA 5.8. Intensidades de emissão para a linha Ti II 334,939 nm em suspensões de argilas em condições (a) robustas $Mg\ II/Mg\ I > 8$ e (b) não robustas $Mg\ II/Mg\ I < 8$. I - fração $? > 149\ ?m$, II - fração $74 < ? < 149\ ?m$, III - fração $44 < ? < 74\ ?m$, IV - fração $37 < ? < 44\ ?m$ e V - fração $? < 37\ ?m$. Suspensão 100 mg/100 mL em 10% v/v HNO_3 . As barras representam os valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida ($n = 3$).49

FIGURA 5.9. Intensidades de emissão para a linha Al I 394,403 nm em suspensões de argilas em condições (a) robustas $Mg\ II/Mg\ I > 8$ e (b) não robustas $Mg\ II/Mg\ I < 8$. I - fração $? > 149\ ?m$, II - fração $74 < ? < 149\ ?m$, III - fração $44 < ? < 74\ ?m$, IV - fração $37 < ? < 44\ ?m$ e V - fração $? < 37\ ?m$. Suspensão 100 mg/100 mL em 10% v/v HNO_3 . As barras representam os valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida ($n = 3$).49

FIGURA 5.10. Intensidades de emissão para a linha Ca II 422,673 nm em suspensões de argilas em condições (a) robustas $Mg\ II/Mg\ I > 8$ e (b) não robustas $Mg\ II/Mg\ I < 8$. I - fração $? > 149\ ?m$, II - fração $74 < ? < 149\ ?m$, III - fração $44 < ? < 74\ ?m$, IV - fração $37 < ? < 44\ ?m$ e V - fração $? < 37\ ?m$. Suspensão 100 mg/100 mL em 10% v/v HNO_3 . As barras representam os valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida ($n = 3$).50

FIGURA 5.11. Intensidades de emissão para a linha Fe II 238,203 nm em suspensões de argilas em condições (a) robustas $Mg\ II/Mg\ I > 8$ e (b) não robustas $Mg\ II/Mg\ I < 8$. I - fração $? > 149\ ?m$, II - fração $74 < ? < 149\ ?m$, III - fração $44 < ? < 74\ ?m$, IV - fração $37 < ? < 44\ ?m$ e V - fração $? < 37\ ?m$. Suspensão 100 mg/100 mL em 10% v/v HNO_3 . As barras representam os valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida ($n = 3$).50

FIGURA 5.12. Intensidades de emissão para a linha K I 766,498 nm em suspensões de argilas em condições (a) robustas $Mg\ II/Mg\ I > 8$ e (b) não robustas $Mg\ II/Mg\ I < 8$. I - fração $? > 149\ ?m$, II - fração $74 < ? < 149\ ?m$, III - fração $44 < ? < 74\ ?m$, IV - fração $37 < ? < 44\ ?m$ e V - fração $? < 37\ ?m$. Suspensão 100 mg/100 mL em 10% v/v HNO_3 . As barras representam os valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida ($n = 3$).51

FIGURA 5.13. Intensidades de emissão para a linha Mg II 280,265 nm em suspensões de argilas em condições (a) robustas Mg II/Mg I > 8 e (b) não robustas Mg II/Mg I < 8. I - fração $\phi > 149 \mu\text{m}$, II - fração $74 < \phi < 149 \mu\text{m}$, III - fração $44 < \phi < 74 \mu\text{m}$, IV - fração $37 < \phi < 44 \mu\text{m}$ e V - fração $\phi < 37 \mu\text{m}$. Suspensão 100 mg/100 mL em 10% v/v HNO₃. As barras representam os valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).51

FIGURA 5.14. Intensidades de emissão para a linha Na 589,587 nm em suspensões de argilas em condições (a) robustas Mg II/Mg I > 8 e (b) não robustas Mg II/Mg I < 8. I - fração $\phi > 149 \mu\text{m}$, II - fração $74 < \phi < 149 \mu\text{m}$, III - fração $44 < \phi < 74 \mu\text{m}$, IV - fração $37 < \phi < 44 \mu\text{m}$ e V - fração $\phi < 37 \mu\text{m}$. Suspensão 100 mg/100 mL em 10% v/v HNO₃. As barras representam os valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).52

FIGURA 5.15. Intensidades de emissão para a linha P I 213,618 nm em suspensões de argilas em condições (a) robustas Mg II/Mg I > 8 e (b) não robustas Mg II/Mg I < 8. I - fração $\phi > 149 \mu\text{m}$, II - fração $74 < \phi < 149 \mu\text{m}$, III - fração $44 < \phi < 74 \mu\text{m}$, IV - fração $37 < \phi < 44 \mu\text{m}$ e V - fração $\phi < 37 \mu\text{m}$. Suspensão 100 mg/100 mL em 10% v/v HNO₃. As barras representam os valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).52

FIGURA 5.16. Intensidades de emissão para a linha Si I 288,158 nm em suspensões de argilas em condições (a) robustas Mg II/Mg I > 8 e (b) não robustas Mg II/Mg I < 8. I - fração $\phi > 149 \mu\text{m}$, II - fração $74 < \phi < 149 \mu\text{m}$, III - fração $44 < \phi < 74 \mu\text{m}$, IV - fração $37 < \phi < 44 \mu\text{m}$ e V - fração $\phi < 37 \mu\text{m}$. Suspensão 100 mg/100 mL em 10% v/v HNO₃. As barras representam os valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).53

FIGURA 5.17. Intensidades de emissão para a linha Ti II 334,939 nm em suspensões de argilas em condições (a) robustas Mg II/Mg I > 8 e (b) não robustas Mg II/Mg I < 8. I - fração $\phi > 149 \mu\text{m}$, II - fração $74 < \phi < 149 \mu\text{m}$, III - fração $44 < \phi < 74 \mu\text{m}$, IV - fração $37 < \phi < 44 \mu\text{m}$ e V - fração $\phi < 37 \mu\text{m}$. Suspensão 100 mg/100 mL em 10% v/v HNO₃. As barras representam os valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).53

- FIGURA 5. 18.** Intensidades das linhas de emissão para os elementos Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si e Ti em diferentes pHs para a argila Pará. As barras representam valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).....56
- FIGURA 5.19.** Intensidades das linhas de emissão para os elementos Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si e Ti em diferentes pHs para a argila Plástica. As barras representam valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).57
- FIGURA 5.20.** Intensidades das linhas de emissão para os elementos Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si e Ti em diferentes pHs para a argila São Simão. As barras representam valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).58
- FIGURA 5.21.** Intensidades das linhas de emissão para os elementos Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si e Ti em diferentes pHs para o refratário aluminoso. As barras representam valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).59
- FIGURA 5.22.** Intensidades das linhas de emissão para os elementos Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si e Ti em diferentes pHs para o refratário silico-aluminoso. As barras representam valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).....60
- FIGURA 5.23.** Intensidades das linhas de emissão para os elementos Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si e Ti em diferentes pHs para o refratário silicoso. As barras representam valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).61
- FIGURA 5.24.** Efeito dos uso de diferentes modificadores químicos durante a etapa de moagem (2 h) sobre as intensidades dos sinais de emissão. SS- argila São Simão sem modificação química; SS + G – argila São Simão moída com grafite; SS + AA - argila São Simão moída com ácido ascórbico; SS + Li - argila São Simão moída com LiBO_2 ; SS + Na - argila São Simão moída com Na_2CO_3 ; SS + NH - argila São Simão moída com NH_4Cl . Suspensões preparadas em 10% v/v HNO_3 . As barras representam valores médios e os desvios padrão foram

representados com traços verticais (n = 3). O plasma operou em condições robustas (Mg II / Mg I > 8).	64
FIGURA 5.25 Efeito do uso de Na ₂ CO ₃ e LiBO ₂ durante a etapa de moagem do refratário aluminoso (IPT-57) sobre as intensidades dos sinais. AL – refratário aluminoso sem modificação química; AL + Li - refratário aluminoso moído com LiBO ₂ ; AL + Na - refratário aluminoso moído com Na ₂ CO ₃ . As barras representam valores médios e os desvios padrão foram representados com traços verticais (n = 3). O plasma operou em condições robustas (Mg II / Mg I > 8).	66
FIGURA 5.26 Efeito do uso de Na ₂ CO ₃ e LiBO ₂ durante a etapa de moagem do refratário silicoso (IPT-63) sobre as intensidades dos sinais. SI – refratário silicoso sem modificação química; SI + Li - refratário silicoso moído com LiBO ₂ ; SI + Na - refratário silicoso moído com Na ₂ CO ₃ . As barras representam valores médios e os desvios padrão foram representados com traços verticais (n = 3). O plasma operou em condições robustas (Mg II / Mg I > 8).	67
FIGURA 5.27 Efeito do uso de Na ₂ CO ₃ e LiBO ₂ durante a etapa de moagem do refratário aluminoso (IPT-51) sobre as intensidades dos sinais. SI – refratário silico-aluminoso sem modificação química; SI + Li - refratário silico-aluminoso moído com LiBO ₂ ; SI + Na - refratário silico-aluminoso moído com Na ₂ CO ₃ . As barras representam valores médios e os desvios padrão foram representados com traços verticais (n = 3). O plasma operou em condições robustas (Mg II / Mg I > 8).	68
FIGURA 5.28. Difractogramas da argila São Simão (IPT-42): material original e materiais moídos usando LiBO ₂ ou Na ₂ CO ₃	71
FIGURA 5.29. Difractogramas da argila Plástica (IPT-32): material original e materiais moídos usando LiBO ₂ ou Na ₂ CO ₃	71
FIGURA 5.30. Difractogramas da argila Pará (IPT-28): material original e materiais moídos usando LiBO ₂ ou Na ₂ CO ₃	72
FIGURA 5.31. Difractogramas do refratário aluminoso (IPT-57): material original e materiais moídos usando LiBO ₂ ou Na ₂ CO ₃	72
FIGURA 5.32. Difractogramas do refratário silicoso (IPT-63): material original e materiais moídos usando LiBO ₂ ou Na ₂ CO ₃	73

FIGURA 5.33. Difractogramas do refratário silico-aluminoso (IPT-51): material original e materiais moídos usando LiBO_2 ou Na_2CO_3	73
FIGURA 5.34. Curvas termogravimétricas da argila São Simão (IPT-42) não modificada, modificada com LiBO_2 e do LiBO_2	75
FIGURA 5.35. Curvas termogravimétricas da argila Plástica (IPT-32) não modificada, modificada com LiBO_2 e do LiBO_2	76
FIGURA 5.36. Curvas termogravimétricas da argila Pará (IPT-28) não modificada, modificada com LiBO_2 e do LiBO_2	76
FIGURA 5.37. Curvas termogravimétricas do refratário aluminoso (IPT-57) não modificada, modificada com LiBO_2 e do LiBO_2	77
FIGURA 5.38. Curvas termogravimétricas do refratário silicoso (IPT-63) não modificada, modificada com LiBO_2 e do LiBO_2	77
FIGURA 5.39. Curvas termogravimétricas do refratário silico-aluminoso (IPT-51) não modificada, modificada com LiBO_2 e do LiBO_2	78
FIGURA 5.40 Efeito da adição de LiBO_2 em suspensões de argilas IPT-42 (20 mg) em meio 10% v/v HNO_3 sobre as intensidades dos sinais de emissão. SS – sem adição de LiBO_2 ; SS20 – adição de 20 mg de LiBO_2 ; SS40 – adição de 40 mg de LiBO_2 ; SS60 – adição de 60 mg de LiBO_2 ; SS80 – adição de 80 mg de LiBO_2 ; SS100 – adição de 100 mg de LiBO_2 ; e SSMO –suspensão de 120 mg argila IPT-42 quimicamente modificada com LiBO_2 na razão 1:5 m/m (argila:modificador). As barras representam os teores médios e os traços verticais os desvios padrão (n = 3).....	84
FIGURA 5.41 Efeito da adição de Na_2CO_3 em suspensões de argilas IPT-42 (20 mg) em meio 10% v/v HNO_3 sobre as intensidades dos sinais de emissão. SS – sem adição de Na_2CO_3 ; SS20 – adição de 20 mg de Na_2CO_3 ; SS40 – adição de 40 mg de Na_2CO_3 ; SS60 – adição de 60 mg de Na_2CO_3 ; SS80 – adição de 80 mg de Na_2CO_3 ; SS100 – adição de 100 mg de Na_2CO_3 ; e SSMO –suspensão de 120 mg argila IPT-42 quimicamente modificada com Na_2CO_3 na razão 1:5 m/m (argila:modificador). As barras representam os teores médios e os traços verticais os desvios padrão (n = 3).....	85

Lista de Abreviações

ICP OES – Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente

PTFE – politetrafluoretileno

CCD – “Charge Coupled Device”

DRX – Difração por raios-X

ATG – Análise termogravimétrica

GSAM – Método Generalizado das adições de padrão

SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO.....	2
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1 Materiais cerâmicos e refratários.....	6
2.2 Análise direta de suspensões de materiais inorgânicos por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente	7
2.2.1 Estratégia para moagem e modificação da amostra sólida	8
2.2.2 Homogeneização e Estabilização de Suspensões	11
2.2.3 Nebulização de suspensões	12
2.3 Emprego de bases fortes para a digestão de materiais inorgânicos	19
3- OBJETIVOS	22
4- PARTE EXPERIMENTAL	24
4.1 Soluções e Reagentes.....	24
4.2 Amostras	24
4.3 Instrumentação e Equipamentos	25
4.3.1 Espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente	25
4.3.2 Moinho de Bolas	30
4.3.3 Espectrometria de difração por raios-x.....	30
4.3.4 Análise Termogravimétrica	31
4.3.5 Análise dos tamanhos de partículas	31
4.3.6 Forno de Microondas	31
4.4 Efeito do tamanho de partículas sobre as intensidades dos sinais de emissão dos analitos	32
4.4.1 Etapa de moagem da amostra sólida.....	32
4.4.2 Amostras e preparo das suspensões	33
4.4.3 Efeito do tamanho de partículas sobre as intensidades dos sinais de emissão	33
4.4.4 Efeito do pH sobre as intensidades dos sinais de emissão dos analitos nas suspensões	34
4.5 Reações mecanoquímicas	34
4.5.1 Efeito da modificação química sobre as intensidades dos sinais de emissão dos analitos nas suspensões	35
4.5.2 Estudo do tempo da reação mecanoquímica sobre as intensidades dos sinais de emissão dos analitos	35
4.5.3 Efeito da modificação química sobre a composição mineralógica dos materiais e propriedades termogravimétricas.....	35
4.5.4 Efeito da modificação química sobre a composição química dos materiais	36
4.6 Efeito dos íons Li^+ e Na^+ sobre as intensidades dos sinais de emissão dos analitos em suspensões de argilas	37
4.7 Efeito das reações mecanoquímicas na análise direta de suspensões	37
4.7.1 Quantificação utilizando calibração com soluções de referência aquosas	37
4.7.2 Quantificação utilizando calibração com materiais de referência certificados ...	37
4.7.3 Quantificação utilizando o método generalizado das adições de padrão	39

4.8 Digestões assistidas por radiação microondas em meio alcalino de materiais modificados por mecano síntese.....	40
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
5.1 Efeito do tamanho de partículas e da estabilidade das suspensões sobre as intensidades dos sinais de emissão dos analitos.....	42
5.1.1 Moagem dos materiais de referência certificados	42
5.1.2 Efeito do tamanho de partículas sobre as intensidades dos sinais de emissão dos analitos nas suspensões de argilas e materiais refratários	44
5.1.3 Efeito do pH na análise de suspensões de argilas e materiais refratários	55
5.2 Reações mecanoquímicas	62
5.2.1 Efeito da modificação química sobre as intensidades dos sinais de emissão dos analitos nas suspensões	62
5.2.2 Avaliação do do efeito do tempo moagem sobre as intensidades dos sinais de emissão dos analitos	69
5.2.3 Efeito da modificação química sobre a composição mineralógica dos materiais	70
5.2.4 Determinação da composição química dos materiais após a modificação química	79
5.3 Efeitos dos íons Li^+ e Na^+ sobre as intensidades dos sinais de emissão dos analitos nas suspensões	83
5.4 Efeito das reações mecanoquímicas sobre a análise direta de suspensões	86
5.4.1 Quantificação utilizando calibração aquosa	86
5.4.2 Quantificação utilizando calibração com materiais de referência certificados ...	92
5.4.3 Quantificação utilizando o método generalizado das adições de padrão	95
5.3 Digestões assistidas por radiação microondas em meio alcalino de materiais modificados por mecano síntese.....	102
6- CONCLUSÕES.....	112
7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116

RESUMO

ANÁLISE QUÍMICA DE MATERIAIS ARGILOSOS E REFRAATÓRIOS MODIFICADOS DURANTE MOAGEM POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE.

A proposta desta tese foi investigar procedimentos alternativos para análise química de materiais refratários e argilas por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) com configuração axial pela análise direta de suspensões e digestão assistida por radiação microondas empregando meio alcalino. A primeira etapa do trabalho foi avaliar a introdução de suspensões em ICP OES com configuração axial e os efeitos causados pela distribuição de tamanho de partículas sobre as intensidades dos sinais, sendo que o desempenho desse arranjo foi avaliado para suspensões de materiais refratários e argilas com diferentes tamanhos de partículas. A segunda etapa foi o desenvolvimento de um método de moagem das amostras sólidas juntamente com modificadores químicos. Dentre os modificadores químicos estudados encontram-se o LiBO_2 e o Na_2CO_3 , que são utilizados como fundentes em procedimentos de decomposição por fusão, NH_4Cl , ácido ascórbico e grafite. Foram avaliados os efeitos da modificação química sobre as intensidades dos sinais de emissão dos analitos em suspensões dos materiais cerâmicos quimicamente modificados e o tempo de modificação necessário para obtenção de maiores valores de intensidades dos sinais de emissão. Esse procedimento de modificação química foi implementado a fim de promover a formação de novos compostos com propriedades térmicas diferentes dos materiais originais, ou seja, compostos menos refratários. Isso favoreceria o processo de atomização-excitação dos materiais quimicamente modificados na análise direta de suspensões e também facilitaria a digestão desses materiais. Os efeitos da modificação química também foram avaliados por estudos de difração de raios-X e análise termogravimétrica. Na análise direta de suspensões dos materiais quimicamente modificados foram avaliados diversos meios que pudessem viabilizar a calibração do ICP OES com soluções de referência preparadas em meio aquoso, calibração com materiais de referência certificados e calibração empregando o método generalizado das

adições do analito. Cabe ressaltar que o aspecto mais crítico da análise direta de suspensões por ICP OES é o procedimento de calibração, que é criticamente dependente do tamanho de partículas nas suspensões e da refratariedade das várias fases mineralógicas de cada material. Nos procedimentos assistidos por radiação microondas em meio alcalino, foram avaliadas dois reagentes: KOH e NaOH. Aplicando-se o teste t com 95% de confiança conclui-se que os resultados são concordantes com aqueles obtidos por procedimentos de digestão ácida assistido por radiação microondas. Para comparar os dois meios foram avaliados os valores de limite de detecção e razões sinal analítico-sinal de fundo para os dois meios, sendo que o meio alcalino se mostrou adequado para a digestão das amostras quimicamente modificadas.

ABSTRACT

CHEMICAL ANALYSIS OF CHEMICALLY MODIFIED CLAY AND REFRACTORIES MATERIALS DURING THE GRINDING STEP BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY.

The main goal of this thesis was the investigation of alternative procedures for chemical analysis of refractory materials and clays using an inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) with axial view by direct analysis of slurries and microwave-assisted alkaline digestion. The preliminary experiments of this work focused the introduction of slurries into the ICP OES with axial view and evaluated the effects caused by the particle size distribution on the intensities emission signals. Afterwards, a grinding method in which solid samples were ground together with chemical modifiers was developed. The chemical modifiers studied were LiBO_2 and Na_2CO_3 , since they are frequently used as fluxes in fusion procedures, and NH_4Cl , ascorbic acid, and graphite. The effects of the chemical modification on the intensities of emission signals and the grinding time required for obtaining greater intensities emission signals were evaluated. The chemical modification procedure was implemented in order to promote the formation of new compounds with thermal properties different of the original materials. The synthesis of less refractory compounds would favor the process of atomization-excitation of the chemically modified materials in the direct analysis of slurries, and it would also facilitate the digestion of these materials. The effects of the chemical modification were also evaluated by using X-ray diffraction and thermogravimetric analysis. The direct analysis of chemically modified materials by ICP OES required the investigation of several calibration methods based on different approaches: use of aqueous reference solutions, calibration with slurries prepared using certified reference materials, and calibration using the generalized standard addition method. The calibration is the most critical aspect in the direct analysis of slurries by ICP OES, because is critically dependent on the particle sizes and of the thermal behavior of the several mineralogical phases of each material. On the other hand, microwave-assisted digestion was investigated in two alkaline media:

KOH and NaOH. Applying a paired t-test it was shown that results were in agreement at 95% confidence level with those obtained by microwave-assisted acid digestion. The values of the detection limits and signal-to-background ratio obtained for the two microwave-assisted procedures were compared, and the alkaline digestion has shown adequate performance for the digestion of the chemically modified materials.

INTRODUÇÃO

Capítulo 1

1- INTRODUÇÃO

As amostras de materiais inorgânicos, tais como argilas e refratários em geral, são amostras que possuem elevada resistência química e baixa fusibilidade. A análise química desses materiais geralmente envolve uma etapa de conversão de uma amostra sólida em uma solução representativa, pois as técnicas espectrométricas freqüentemente utilizadas para quantificação dos analitos geralmente envolvem a introdução de amostras como soluções¹.

Amostras de materiais inorgânicos como compostos refratários e materiais cerâmicos, geralmente são decompostas por fusão² ou digestão ácida, empregando-se ácidos concentrados (especialmente HF)³. O processo de digestão pode conduzir a problemas, inclusive perdas de elementos voláteis, contaminação, diluição e presença de resíduos sólidos no digerido. O ácido fluorídrico geralmente é utilizado na digestão ácida de compostos que contém silício, mas o excesso de HF deve ser complexado para obter uma solução final adequada à análise por ICP OES sem que haja ataque químico a tocha de quartzo. Freqüentemente, esse processo é efetuado pela adição de ácido bórico para a complexação dos íons F⁻. Apesar de evitar o ataque à tocha promovido por HF, o ácido bórico, quando adicionado em excesso, pode induzir a deposição de sais na tocha de quartzo afetando a vida útil e causando um aumento na intensidade do sinal de fundo⁴.

A análise de suspensões por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) é uma alternativa aos procedimentos de decomposição convencional em meio ácido que empregam HF. Contudo, para desenvolver um procedimento de análise de suspensões de materiais cerâmicos por ICP OES deve-se considerar a influência de vários fatores que podem tornar a análise crítica. Dentre esses fatores encontram-se: a etapa de moagem, que muitas vezes é a etapa determinante da velocidade da análise, podendo causar contaminação e mudanças de fases dos materiais investigados⁵. A homogeneização⁶ e estabilização da suspensão⁷ que são necessárias para garantirem a eficiência e a reprodutibilidade da nebulização da suspensão. Outros fatores importantes, tais como eficiência de transporte, eficiência de atomização-

excitação e estratégia de calibração são extremamente críticos na análise direta de suspensões por ICP OES, pois são diretamente afetados pela distribuição do tamanho de partículas e pelo comportamento termoquímico das partículas.

Uma alternativa para contornar esse tipo de dificuldade seria desenvolver um procedimento para análise de materiais refratários e argilas a partir do desenvolvimento de uma etapa de moagem (etapa de redução de tamanho de partículas) utilizando-se nesta etapa um modificador químico juntamente com o material cerâmico a ser moído, que pudesse alterar as propriedades desses materiais. Com isso tanto a análise direta de suspensões, quanto a digestão desses materiais quimicamente modificados poderiam ser favorecidas.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Capítulo 2

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais cerâmicos e refratários

A palavra cerâmica deriva da palavra grega *Kerameikos*, que significa “feito de terra” ou “terroso”. Os materiais cerâmicos são caracterizados por arranjos cristalográficos complexos envolvendo elementos metálicos unidos por ligações iônicas e covalentes direcionais⁸.

Materiais cerâmicos constituem uma classe de materiais avançados que possui importância em vários campos da tecnologia moderna. O desenvolvimento de cerâmica estrutural e funcional para aplicações industriais e dispositivos eletrônicos requer investigação em ciências analíticas^{9,10}. Para otimização do processo tecnológico para a produção desses materiais com pureza adequada e para a melhoria do conhecimento sobre a influência de impurezas sobre as propriedades dos produtos finais, são necessários métodos adequados para análise desses materiais pulverizados¹¹.

Os materiais cerâmicos são fabricados a partir de matérias-primas naturais, beneficiadas ou sintéticas, com características controladas. As propriedades dessas matérias-primas variam conforme a composição química, a estrutura cristalina e o arranjo das diversas fases componentes. Os materiais cerâmicos são submetidos a um processo de sinterização sob temperaturas elevadas para gerar as propriedades de interesse. Esses materiais podem ainda conter fases não cristalinas. Assim, a interpretação das propriedades químicas e físicas dos materiais cerâmicos deve ser feita considerando-se a identidade das fases constituintes, do arranjo das fases componentes (microestrutura), do grau de perfeição das fases componentes em relação aos defeitos estruturais, pureza e estequiometria¹².

As principais matérias-primas utilizadas para a fabricação de cerâmicas são as argilas e os materiais refratários. A argila é um material natural, terroso, de granulação fina que geralmente adquire plasticidade quando umedecida com água¹².

Todas as argilas são constituídas essencialmente por partículas cristalinas diminutas de um número restrito de minerais conhecidos como argilominerais. Os argilominerais são compostos por silicatos hidratados de Al e Fe, contendo ainda

elementos alcalinos e alcalino-terrosos. As argilas contêm além dos argilominerais, geralmente outros componentes, tais como matéria orgânica, sais solúveis, partículas de quartzo, pirita, mica, calcita, dolomita e outros minerais residuais, e podem conter também outros minerais não cristalinos¹².

A análise química desses componentes não possibilita uma avaliação completa da composição mineralógica, das propriedades físico-químicas e das possíveis aplicações tecnológicas das argilas, mesmo assim, identificando-se as proporções desses óxidos funcionais nas argilas, pode-se classificá-las e destiná-las para determinada aplicação¹³.

Frente à necessidade do desenvolvimento de procedimentos para análise química desse tipo de material, esta tese buscou o desenvolvimento de novas estratégias considerando-se os aspectos críticos dessa tarefa analítica.

2.2 Análise direta de suspensões de materiais inorgânicos por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente

A análise direta de suspensões por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente é uma alternativa para a análise química de materiais refratários. Para alguns desses materiais, a decomposição completa é difícil, tornando então conveniente à introdução de suspensões. Para amostras de materiais inorgânicos como caulim¹⁴⁻¹⁵, materiais geológicos¹⁵⁻¹⁸, sedimentos e solos¹⁹⁻²⁰, materiais refratários²¹, MgO²², FeO²³, argilas²⁴, alumina (Al₂O₃)^{6,11,25-27} cimentos²⁸, sílica (SiO₂)¹¹, carbetos de silício (SiC)^{6,11,26,28}, zircônia (ZrO₂)^{6,25,29}, carvão^{30,31} e tijolos refratários³² pode-se utilizar a introdução de suspensões.

Os principais parâmetros a serem considerados na análise direta de suspensões por ICP OES são: a etapa de moagem, homogeneização e estabilização da suspensão, calibração e nebulização das suspensões.

2.2.1 Estratégia para moagem e modificação da amostra sólida

Deve-se enfatizar que existem várias dificuldades na análise direta de suspensões. A obtenção de uma amostra homogênea proveniente da amostra heterogênea original é difícil, principalmente quando a amostra deve ser reduzida a tamanhos de partícula diminutos³³.

Para a análise de amostras de materiais cerâmicos geralmente necessita-se de uma etapa de redução de tamanho de partícula. Vários aspectos devem ser considerados nessa etapa: a) tipo de moinho e métodos de moagem, b) recipiente do moinho, c) tempo de moagem e d) tamanho e distribuição do tamanho de partículas.

A capacidade de um material ser moído depende da sua dureza, elasticidade, clivagem e também da energia total aplicada durante o processo de moagem pelo moinho. Amostras inorgânicas são particularmente problemáticas pois contêm em sua composição uma variedade de minerais, geralmente de diferentes tamanhos de partículas e dureza³⁴.

O método de moagem mais adequado para redução do tamanho de partículas depende do tipo de amostra. Em geral, materiais duros podem ser moídos com sucesso. Porém, algumas amostras que contêm compostos com uma variedade de minerais com diferentes tamanhos de partículas, dureza e friabilidade são problemáticas³⁵.

Diferentes moinhos podem ser utilizados, dependendo dos objetivos da análise. Existem vários tipos de moinho que diferem em suas capacidades, velocidades de operação e eficiência de moagem⁶. EBDON *et al.*³⁶ em seu artigo de revisão apresentaram diversos métodos de moagem e tipo de moinhos, entre eles: moinho de bolas, moinho planetário, moinho vibratório, “Puck-type grinder” e o método “bottle and bead”.

O moinho de bolas pode ser utilizado na moagem de diversos materiais inorgânicos. O processo conduzido nesses moinhos gera energia suficiente para produzir tamanhos de partículas reduzidos e uniformes⁵.

A escolha de um recipiente apropriado para o moinho é importante para controle analítico. O recipiente deve ser mais duro que o material a ser moído e deve ser de uma substância cuja eventual transferência à amostra não interferirá na análise.

O sucesso da moagem é determinado pela escolha do recipiente e bolas. A escolha depende da quantidade de amostra, granulometria final e pureza da amostra necessárias para a análise subsequente. Uma variedade de materiais pode ser utilizada nos recipientes e bolas: aço, carbeto de tungstênio, alumina, ágata, nitreto de silício e zircônia^{37,38}.

Durante a etapa de moagem ocorrem choques entre as bolas e a superfície do recipiente, podendo ocorrer a abrasão do recipiente do moinho dependendo da energia cinética envolvida. Tal abrasão aumenta com o uso, diminuindo assim o tempo de vida do recipiente. Para minimizar esse tipo de problema, a resistência à abrasão do recipiente de moagem deve ser maior que o grau de dureza do material a ser moído³⁸.

O recipiente do moinho é a principal fonte de contaminação devido ao impacto das bolas sobre as paredes internas do recipiente. Assim, algum material pode ser deslocado e incorporado ao pó. Isso pode alterar a composição da amostra⁵.

O intervalo de tempo de moagem é outro parâmetro importante que deve ser considerado nesse tipo de análise⁵. Normalmente o tempo é escolhido para alcançar um estado uniforme entre a fratura e a soldagem do material. O tempo de moagem depende do tipo de moinho usado, da intensidade de moagem, da razão de bolas e da quantidade de amostra e da temperatura de moagem. Para escolha do intervalo de tempo deve-se combinar os parâmetros acima e o sistema particular do sólido.

A distribuição do tamanho de partículas e o tamanho de partículas têm efeitos pronunciados sobre a exatidão e precisão no método de análise de suspensões por ICP OES, devido à eficiência de atomização-excitação e efeitos de transporte da partícula sólida. A eficiência de atomização-excitação de partículas sólidas no plasma geralmente requer partículas com tamanho de grãos reduzidos (5-10 μm), com esse tamanho de partículas o transporte da suspensão até o plasma é similar ao transporte de uma solução aquosa^{33,36}. Devido à importância da determinação da distribuição do tamanho de partículas muitas técnicas foram desenvolvidas para determinar as características dos sólidos, dentre elas destacam-se os métodos microscópicos, difração de radiação, de separação utilizando peneiras e sedimentação gravitacional^{34,39}.

Além de reduzir o tamanho, o moinho de bolas pode ser utilizado para promover reações entre sólidos. Essas reações são conhecidas como reações mecanoquímicas ou reações de mecanosíntese.

O moinho de bolas é caracterizado por uma agitação energética de vai e vem das bolas por milhares de vezes por minuto. Neste sentido utiliza-se a energia mecânica do moinho que é convertida em energia química para promover a reação entre sólidos⁴.

A literatura indica que é possível a utilização de moinho de bolas para promover sínteses (sínteses mecânicas). Um exemplo desse processo foi observado quando $\text{Ca}(\text{OH})_2$, P_2O_5 e CaF_2 na forma sólida (9:3:1 m/m/m) foram moídos juntos em um moinho planetário. As análises de raios-X evidenciaram que um novo composto foi formado $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{1-y}(\text{CO}_3)_y(\text{PO}_4)_5(\text{OH})_{2-2x1}(\text{F})_{2x1})$, depois de 5 h de moagem e $\text{Ca}_2(\text{PO}_4)_{1-y}(\text{CO}_3)_y(\text{PO}_4)_5(\text{F})_2$ foi formado depois de 9 h de moagem. Esses resultados indicaram uma conversão contínua do material original em outros materiais ao longo da moagem⁴⁰.

As reações de mecanosíntese também são utilizadas para síntese de compostos e compósitos. Nessa categoria uma variedade de boretos, carbetos, fluoretos, nitratos, óxidos, silicatos e compósitos têm sido sintetizados em moinhos de bolas pelos respectivos sólidos⁵.

Neste trabalho, utilizou-se a energia do moinho de bolas para promover reações entre os materiais refratários e argilas com modificadores químicos⁵. Esse tipo de reação durante a moagem é favorecida, pois durante essa etapa a área superficial dos materiais aumenta devido à redução do tamanho de partículas e uma reação que exigiria aumento da temperatura poderia ocorrer em temperaturas menores, uma vez que durante a moagem as bolas contribuem para um aumento no número de choques entre o material e o modificador e com isso a reação seria favorecida. Com isso, as mudanças provocadas nos materiais foram utilizadas para a análise direta de suspensões por ICP OES como uma alternativa para melhorar a eficiência de atomização-excitação desses materiais, que poderia eventualmente viabilizar a calibração com soluções de referência preparadas em meio aquoso e também aperfeiçoar a digestão em meio alcalino.

2.2.2 Homogeneização e Estabilização de Suspensões

A suspensão deve ser estabilizada e/ou homogeneizada imediatamente antes do início da análise para garantir a representatividade da amostra, sendo esse, um dos fatores mais críticos no trabalho com suspensões⁴¹. A homogeneização da suspensão pode ser obtida por diversos dispositivos homogeneizadores tais como agitadores magnéticos, misturadores por efeito vórtex, aqueles baseados no borbulhamento de gás ou agitadores ultrasônicos. Os agitadores são utilizados para evitar a sedimentação das partículas durante a introdução da amostra. Uma outra maneira de se obter a homogeneidade da suspensão é através da estabilização das partículas mediante o uso de agentes dispersantes. A necessidade de empregá-los decorre da taxa de sedimentação do material suspenso. Em soluções aquosas, o material sólido sofre uma rápida sedimentação, provavelmente devido a sua natureza hidrofóbica. A taxa de sedimentação depende da viscosidade do meio, do tamanho das partículas e da densidade do meio diluente⁴¹.

Os métodos de agitação (magnética, por efeito Vortex e ultra-som), asseguram uma homogeneização do material sólido na fase líquida e previnem a sedimentação das partículas. Erros causados pela sedimentação são diretamente relacionados com os tamanhos de partículas e presença de uma densa fase de partículas de composição variada que pode causar sedimentação diferencial³⁶.

BROEKAERT *et al.* analisaram materiais cerâmicos (Al_2O_3 , SiC e ZrO_2) por ICP OES⁶. Os materiais refratários foram adicionados em água e sonicados durante 10 min em banho de ultra-som. Não foi necessária adição de agente surfactante para estabilizar as suspensões, sendo que apenas a agitação ultra-sônica garantiu a homogeneização.

A estabilidade da suspensão é um pré-requisito para a eficiência e repetibilidade da nebulização. Assim, freqüentemente utilizam-se agentes estabilizantes, principalmente surfactantes. Para ilustrar a importância do ajuste do pH para estabilizar a suspensão LIM *et al.*⁷ investigaram suspensões 0,1% (m/v) de SiO_2 (325 Mesh, 99,6%) em meio aquoso. Esse estudo foi realizado com adição de HCl ou NH_4OH . As suspensões foram sonicadas durante 30 min antes da introdução, e homogeneizadas durante a etapa de introdução. Os autores verificaram que as

intensidades dos sinais e os desvios padrão relativos variavam quando o pH da suspensão mudava. Para a linha Si I 212,412 nm, foram encontrados maiores desvios em pH 1 e 2 e acima de 11. Os autores optaram por trabalhar em pH 8 sem o uso de agentes dispersantes, pois nesse pH não havia agregação das partículas.

FARIÑAS *et al.*²⁷ apresentaram um excelente estudo sobre a estabilidade de suspensões visando nebulização em ICP OES. Os autores utilizaram suspensões de alumina em diferentes pHs e agentes estabilizantes. Avaliaram diferentes tipos de agentes estabilizantes e o melhor uso deles, utilizando testes de dispersão. Em todos os casos o pH final proveniente da adição dos agentes estabilizantes era entre 8,8 e 9,2 (pH de mínima estabilidade encontrado pelos autores neste estudo). Os autores consideraram como sendo os melhores agentes estabilizantes aqueles que o volume de sedimentação não variava com o tempo, no caso em questão até 15 min, após o preparo da suspensão. Para alumina, os melhores agentes dispersantes foram Dolapix PC-33[®], Darvan-7[®], Darvan-C[®] e NaHMP[®]. Já o Triton X-100 que é um agente estabilizante freqüentemente usado, não se mostrou eficiente para alumina.

2.2.3 Nebulização de suspensões

A nebulização de suspensões em ICP combina as vantagens da amostragem de líquidos, pois pode ser implementada usando amostradores automáticos ou manuais comuns à amostragem de líquidos, e as vantagens da amostragem de sólidos, minimizando o manuseio da amostra. O preparo da amostra é simples e com isso há uma menor probabilidade de contaminação³⁶.

Na análise de suspensões por ICP OES é necessário ter o controle de diversos fatores experimentais que podem influenciar as intensidades dos sinais dos analitos, tais como: distribuição do tamanho de partículas, densidade da partícula, concentração da suspensão, vazão do gás de nebulização, geometria da câmara de nebulização, diâmetro do tubo injetor da tocha, potência de rádio freqüência, altura de observação e estabilidade da suspensão.

O controle da maioria desses parâmetros é importante para a obtenção de resultados precisos e exatos. Esse aspecto está diretamente relacionado a três critérios

fundamentais: a) eficiência do transporte do sólido suspenso através do sistema de introdução de amostras até o plasma, b) processo de atomização-excitação da partícula sólida no plasma e c) instabilidade da partícula no plasma^{42,43}.

A eficiência do transporte da suspensão até o plasma, eficiência de atomização- excitação da partícula suspensa e estratégia de calibração devem ser considerados na análise direta de suspensões por ICP OES, pois são diretamente afetados pela distribuição de tamanho de partículas. Esses fatores foram estudados por vários autores e alguns aspectos serão discutidos a seguir.

A distribuição de tamanho de partículas do material em suspensão influencia a estabilidade e a eficiência do transporte da amostra, afetando a precisão e a exatidão da técnica empregada. Partículas grandes não atingem o plasma ou não são eficientemente convertidas em átomos excitados durante o curto tempo de residência no plasma (2-3 ms). O tamanho ideal depende das características do sistema de introdução de amostras, do comportamento termoquímico das partículas e das propriedades do plasma, considerando-se os processos de transferência de calor e o tempo de residência. De acordo com BROEKAERT *et al.*¹⁰ a análise de suspensões de materiais cerâmicos requer partículas com tamanho inferior a 5 μm para evitar efeitos pronunciados sobre os processos de nebulização e atomização-excitação.

Segundo EBDON *et al.*³⁶ os desvios nos resultados observados entre medidas realizadas em soluções aquosas e em suspensões são decorrentes do ineficiente transporte das partículas de maior tamanho, sendo que o tamanho ideal das partículas não deve ser superior a 5 μm para que se possa utilizar calibração com soluções de referência preparadas em meio aquoso. Além disso, o uso de um agente dispersante pode ser fundamental para evitar a aglomeração dessas partículas. Anteriormente, FULLER *et al.*⁴⁴ já tinham destacado esse mesmo valor limite de 5 μm e que o pH das suspensões deveria estar entre 6 e 7 para manter a estabilidade das suspensões de minérios (ilmenita e rutilo).

EBDON *et al.*⁴⁵ avaliaram a influência do tamanho de partículas analisando suspensões de minérios com tamanho de partículas inferiores a 5 μm e notaram que os processos de excitação e atomização foram mais eficientes quando o tamanho de partículas foi inferior a 3 μm .

GOODALL *et al.*⁴⁶ relataram que, além da influência do tamanho de partículas, deve-se também considerar a densidade da amostra, pois quanto maior a densidade da amostra, menor deve ser o tamanho das partículas nas suspensões.

EBDON *et al.*⁴⁷ relataram que partículas inferiores a 2,9 μm geraram melhores resultados. Aumentando-se o tempo de moagem os resultados foram mais exatos, pois o tamanho das partículas diminuía, porém após 2 h de moagem observaram a contaminação das amostras de dolomita por Fe e Cr.

RAEYMAEKERS *et al.*¹¹ estudaram as propriedades de transporte das suspensões de óxidos de alumínio e sílica utilizando sistema de introdução de amostra combinando um nebulizador do tipo Babington e esfera de impacto em ICP OES. A distribuição de tamanho de partículas foi avaliada e os resultados mostraram que partículas menores que 5 μm geraram melhores resultados analíticos, porém suspensões com partículas de até 17 μm também foram analisadas com o uso de diferentes agentes estabilizantes. Ainda para amostras de alumina e sílica, VAN BORM *et al.*⁴⁸ estudaram a distribuição do tamanho de partículas do aerossol, a eficiência do transporte do analito sob diferentes vazões de aspiração da amostra e a transferência de massa das suspensões e de soluções contendo altas concentrações de sólidos dissolvidos. Esses autores observaram que suspensões contendo concentrações de sólidos mais elevadas causaram efeitos significativos sobre a vazão e sobre a eficiência de nebulização comparativamente às amostras líquidas. Nesse caso a calibração foi feita adicionando-se analito às suspensões. Esses autores concluíram que curvas de calibração obtidas com soluções de referência podem ser empregadas para suspensões contendo partículas com tamanhos inferiores a 4 μm . Concluíram também que o pH deveria permanecer entre 4 e 7 para as amostras de Al_2O_3 e entre 3,8 e 10 para amostras de SiC.

EBDON & COLLIER¹⁴ avaliaram o tamanho de partículas de suspensões de caulim relatando a distribuição do tamanho de partículas e a reatividade frente ao plasma. Utilizaram como sistema de introdução das suspensões um nebulizador do tipo Babington, com esfera de impacto e câmara de mistura com caminho duplo. A separação das partículas de acordo com o tamanho foi feita por sedimentação gravimétrica. Solução de NH_3 e agitação magnética foram empregadas para estabilizar

e homogeneizar as suspensões. Foi possível trabalhar com partículas de até 8 μm . Para o mesmo tipo de amostra, HALICZ & BRENNER¹⁵ utilizaram moinho de carbeto de tungstênio para obtenção de partículas com dimensões ainda inferiores (2 μm). O agente dispersante utilizado foi uma mistura de 40 % v/v de glicerol e 0,2 % v/v de Kodak Photoflow⁷. As suspensões foram agitadas por ação ultra-sônica previamente à introdução no plasma.

EBDON & WILKINSON³⁰ avaliaram a análise de carvão por ICP OES utilizando nebulizador de PTFE de alta densidade do tipo Babington e obtiveram resultados adequados para suspensões contendo 10 % m/v e com partículas relativamente grandes (250 μm). Utilizou-se 1 % v/v Triton X-100 como agente dispersante.

SANCHEZ *et al.*⁴⁹ avaliaram a influência do tamanho de partícula na análise de lava por ICP OES com arranjo radial. Os autores estudaram três diferentes frações de tamanhos de partículas. Uma massa de 0,1 g da amostra foi adicionada em frascos de 30 mL contendo 1 g óxido de zircônio (3 mm) e 0,5 mL de água e em seguida, homogeneizadas durante 3 h. O material resultante foi transferido para frascos calibrados de 100 mL e volume foi completado com 0,35 % (v/v) de amônia. As suspensões (0,1 % m/v), sem o óxido de zircônio foram sonicadas durante 15 min em banho de ultra-som. Os resultados obtidos indicaram que as suspensões preparadas com partículas de tamanho entre 63-180, 37-63 e < 37 μm , geraram diferentes intensidades de emissão, sendo que à medida que o tamanho de partícula diminuiu as intensidades dos sinais aumentaram. Os autores verificaram que as intensidades dos sinais para todos os analitos investigados aumentaram com a presença de óxido de zircônio, mas o percentual de aumento foi diferente para cada um dos elementos determinados.

O uso de misturas gasosas como Ar-H₂ e Ar-He para a formação do plasma também é um outro recurso para melhorar a sensibilidade nas análises de suspensões de materiais refratários em ICP OES. Segundo HEITLAND & BROEKAERT a mistura desses gases no plasma aumenta a eficiência dos processos de troca de calor para suspensões de materiais refratários²⁵. A mistura de 16,7 % v/v de He no gás central do plasma pode promover um aumento de até 1500 K na temperatura e a

adição da mesma quantidade de H₂ causa um aumento de 2000 K. Esse ganho de temperatura pode ser atribuído à maior condutividade térmica do H₂ e do He em relação ao Ar. Comportamento similar também foi observado por EBDON & GOODALL³² ao adicionarem H₂ ao Ar para a análise de suspensões de TiO₂ e observaram que a eficiência de atomização-excitação aumentou de 59 para 84 % quando 7,5 % v/v de H₂ foi adicionado ao Ar.

A concentração da suspensão é outro fator que deve ser considerado na análise direta de suspensões. Durante o preparo, as suspensões, podem ser diluídas dentro de uma faixa limitada de concentração, pois pode ocorrer perda em precisão quando se empregam suspensões excessivamente diluídas. Isso deve-se a um número menor de partículas que permanecem distribuídas no volume total após a diluição⁴¹. Um outro fator importante que SANCHEZ *et al.* avaliaram em seu trabalho foi a influência da porcentagem de sólido presente na suspensão sobre as intensidades dos sinais de emissão⁴⁹. Os autores obtiveram gráficos de calibração variando a concentração de sólidos na suspensão de lava (de 0,05 a 0,5 % m/v). As intensidades dos sinais aumentaram linearmente com o aumento da quantidade de lava suspensa para Si, Ca, Al, Fe, Ti, Na e K, com exceção do Mg para qual o observaram uma resposta não linear acima de 0,2 % m/m de sólidos na suspensão. Deve-se considerar que uma quantidade elevada de sólidos suspensos contribui para aumento da agregação e sedimentação.

A calibração do instrumento é outro fator crítico na análise direta de suspensões por ICP OES. O maior problema da presença de partículas sólidas na análise direta de suspensões por ICP OES são: 1) o analito presente na suspensão deve ser fisicamente transportado até o plasma com a mesma eficiência de uma solução. Geralmente, isso significa que o tamanho de partícula presente na suspensão deve ser menor que a gotícula que a transporta. 2) a interação entre a partícula-plasma é influenciada pelo tamanho da partícula, mineralogia e composição química da partícula sólida. Os processos que ocorrem no plasma para partículas refratárias são diferentes daqueles que ocorrem para uma solução. Os tempos de residência também são diferentes, assim como as alturas de observação também o são^{23,45}.

A calibração aquosa pode ser utilizada quando o tamanho de partícula for menor que 2 a 5 µm⁴⁴. A calibração com soluções de referência aquosas é um objetivo importante no desenvolvimento de métodos para análise direta de suspensões⁵⁰⁻⁵². O

tamanho de partículas deve ser suficientemente reduzido para o analito presente na suspensão ser atomizado-excitado com a mesma eficiência da solução de calibração²³.

Quando a intensidade de emissão obtida para uma mesma quantidade de analito na suspensão for diferente daquela medida para uma solução de referência, outras estratégias de calibração podem ser utilizadas: materiais de referência certificados^{28,53,54}, padrão interno^{43,55}, padrão interno intrínseco⁵⁶ e fatores de correção^{57,58} para compensar efeitos de transporte e diferenças nos processos de atomização-excitação. Entretanto, existem limitações para suas aplicações. A natureza do material de referência certificado utilizado na calibração deve ser idêntica ao da amostra e o padrão interno deve apresentar exatamente o mesmo comportamento do analito, considerando possíveis mudanças no transporte da amostra ou nas condições do plasma. Por outro lado, um padrão interno intrínseco deve estar presente em uma quantidade constante em todas as amostras. A aplicação de fatores de correção empíricos requer que a amostra seja analisada por métodos de digestão, e os resultados subseqüentes são utilizados para deduzir os fatores de correção. O método de adições do analito convencional com soluções de referência aquosas é descrito na literatura⁵¹. A limitação associada a esses procedimentos é a necessidade de pesar exatamente a mesma massa das amostras nas várias suspensões que serão empregadas para a calibração.

A literatura indica que os aspectos mais críticos na análise de suspensões por ICP OES com arranjo radial relacionam-se à distribuição de tamanho de partículas e à estratégia adotada para calibração. Contudo, pode-se afirmar que a análise direta de suspensões por ICP OES com configuração radial (tocha na posição vertical com relação ao sistema óptico) está bem estabelecida.

Na década de 90, alterações na interface entre o plasma e o sistema óptico viabilizaram o desenvolvimento de equipamentos com a tocha de quartzo em posição horizontal (arranjo axial). Esse arranjo apresenta vantagens e desvantagens, sendo que muitos desses aspectos foram discutidos por BRENNER e ZANDER⁵⁹. Algumas diferenças sobre os arranjos axial e radial serão discutidas a seguir.

Os limites de detecção para ICP OES's com configuração axial são melhorados em até 5 vezes⁶⁰, porém nota-se um decréscimo na faixa linear e um aumento dos efeitos de interferências matriciais, devido principalmente aos elementos

facilmente ionizáveis⁶¹. O decréscimo na faixa linear pode ser atribuído a processos de auto-absorção, enquanto que os efeitos de interferência da matriz podem ser atribuídos à distribuição espacial da emissão do analito⁶².

Com relação ao desempenho analítico, um critério prático importante para a determinação da robustez de um ICP é a razão de intensidade Mg II 280,00 / Mg I 285,210. Quando essa razão é maior que 8,0 indica robustez⁶³. A utilização de tochas com tubos injetores de amostras com diâmetro superior a 2 mm aumenta a razão Mg II / Mg I, pois causa aumento do tempo de residência das partículas no plasma. De acordo com a literatura⁵⁹ essa razão para o ICP com configuração axial é em geral menor comparativamente ao ICP com configuração radial, não havendo ainda explicação para esses efeitos.

Existem poucos trabalhos na literatura relatando a análise direta de suspensões de materiais inorgânicos por ICP OES com configuração axial, ou seja, o conhecimento do desempenho do arranjo axial para a análise direta de suspensões é limitado, mas vários aspectos com relação a esse arranjo devem ser estudados. Entre esses aspectos destacam-se os efeitos das partículas sólidas sobre a interface entre o plasma e o sistema óptico, a possibilidade de interferências espectrais mais severas e alterações no tempo médio de residência das partículas no plasma. A seguir serão discutidos alguns trabalhos que abordam esses fatores.

O'HANLON *et al.*²² avaliaram o efeito dos elementos facilmente ionizáveis em soluções aquosas de Mg e suspensões de MgO em um ICP OES com configuração axial. Para isso esses autores estudaram a razão Mg II / Mg I nas duas condições e observaram que a presença de elementos facilmente ionizáveis aumentou essa razão. Observaram ainda que para suspensões contendo partículas de tamanho inferiores a 4 µm a presença de Cs, K, Li e Na aumentou a eficiência de atomização entre 15 e 20 %.

SILVA *et al.*⁵⁰ mostraram a viabilidade da análise de suspensões de cimento com tamanho médio de partículas de 19 µm por ICP OES com arranjo axial. Os autores utilizaram dois tipos de calibração, uma baseada no uso de diferentes massas de materiais de referência certificados e outra baseada no uso de soluções de referência multielementares, ambas preparadas em meio 1 % v/v HCl. Recuperações quantitativas foram obtidas para a maioria dos elementos evidenciando que é possível a

análise desse tipo de material com partículas maiores do que aquelas recomendadas por vários autores.

WANG *et al.*⁵² analisaram suspensões de TiO₂ por ICP OES para determinar impurezas presentes nesse óxido. Os resultados obtidos foram semelhantes aos resultados via nebulização de soluções aquosas e apresentaram boa concordância com os valores certificados. Assim, curvas de calibração obtidas utilizando padrões aquosos podem ser utilizadas na análise de suspensões.

SILVA *et al.*⁶⁴ desenvolveram um método para a análise direta de argilas por ICP OES com configuração axial utilizando curva de calibração com materiais de referência certificados e soluções de referência aquosas para quantificar os analitos. Foi demonstrado que a curva analítica com materiais de referência não era adequada para a amostra IPT-28 (argila Pará), isso devido às diferenças entre as fases mineralógicas desse material com relação aos utilizados para obtenção da curva de calibração. Considerando-se esse efeito, foi possível obter resultados concordantes com os certificados com 95 % de confiança para a maioria dos elementos.

WANG *et al.*⁶⁵ desenvolveram um método para a análise de TiN por amostragem de suspensões por ICP OES com configuração axial. Os autores utilizaram curvas de calibração obtidas com soluções aquosas para as análises das suspensões com tamanhos de partículas de 4,9 µm. Os resultados foram concordantes com aqueles obtidos pelo método de fusão.

Considerando-se esses relatos, esta tese avaliou a influência do tamanho de partículas sobre as intensidades dos sinais de emissão e a quantificação dos analitos presentes em suspensões dos materiais executando as medidas por ICP OES com arranjo axial.

2.3 Emprego de bases fortes para a digestão de materiais inorgânicos

Existem poucos relatos na literatura sobre o emprego de bases fortes para promover a digestão de materiais inorgânicos assistido por radiação microondas.

ZEHR *et al.*⁶⁶ estudaram a digestão de amostras inorgânicas assistida por radiação microondas em meio alcalino. Segundo os autores os principais aspectos que devem ser considerados na digestão de amostras assistida por radiação microondas

utilizando-se reagentes alcalinos são: (a) o controle da temperatura no frasco de digestão devido aos altos pontos de ebulição das bases. Isso pode gerar temperaturas excessivamente altas mesmo sob baixas pressões. Porém, o ponto de ebulição depende da concentração da base; (b) a utilização de H_2O_2 favorece o aumento das pressões nos frascos, devido aos gases que são produzidos durante o processo de digestão; (c) a digestão da amostra nesse meio pode ser parcial, mas pode ser completada pela adição de ácido concentrado; (d) precipitados remanescentes podem surgir após o resfriamento dos frascos devido à hidrólise. A adição de água pode solubilizar esses precipitados. Em seu estudo sobre o emprego de bases para digestão de amostras inorgânicas ZEHR *et al.*⁶⁵ compararam a digestão empregando bases fortes utilizando radiação microondas com o método de fusão. As seguintes amostras foram digeridas empregando reagentes alcalinos: aluminato de bário (BaAl_2O_4), óxido de cobalto (CoO), óxidos de molibdênio (MoO_2 e MoO_3), óxido de tório (ThO_2), óxidos de tungstênio (WO_2 , W_2O_5 , W_4O_{11} , e WO_3). Os autores utilizaram solução de LiOH e H_2O_2 na digestão e, em seguida, essa mistura foi acidificada com HNO_3 e HF . A digestão em meio alcalino assistida por radiação microondas se mostrou eficaz e apresentou valores de recuperação acima de 94 %. O tempo de digestão gasto com o método de fusão foi bem maior que no método proposto.

COSTA⁶⁷ propôs um procedimento para a digestão de alumina e para a determinação das suas impurezas (Ca, Fe, Na, Si, e Ti) por ICP OES. O método de decomposição utilizado foi a digestão em meio alcalino assistido por radiação microondas em frascos fechados. A solução alcalina utilizada continha 25 % m/v solução de KOH e H_2O_2 . Após o resfriamento e abertura dos frascos, os digeridos foram acidificado até pH aproximadamente 1. O tempo total da digestão de amostra para Al_2O_3 não excedeu 30 min. Os valores obtidos utilizando-se esse procedimento de digestão foram condizentes aos obtidos por digestão em meio ácido.

OBJETIVOS

Capítulo 3

3- OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo principal avaliar o comportamento de suspensões de materiais cerâmicos em ICP OES com configuração axial usando plasma de argônio. Além disso, também será investigada a digestão assistida por radiação microondas em meio alcalino, utilizando-se materiais moídos juntamente com modificadores químicos.

Como objetivos específicos, pretende-se:

- ? Avaliar o efeito do tamanho de partículas em ICP OES com configuração axial;
- ? Avaliar a moagem das amostras juntamente com modificadores químicos;
- ? Investigar a composição química e mineralógica das amostras após modificação química durante a moagem dos materiais;
- ? Desenvolver procedimentos para análise direta de suspensões visando a calibração com soluções de referência em meio aquoso;

Desenvolver procedimentos de digestão assistidos por radiação microondas dos materiais modificados em meio alcalino.

PARTE EXPERIMENTAL

Capítulo 4

4- PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Soluções e Reagentes

Água – para o preparo de todas as soluções e suspensões utilizou-se água destilada e desmineralizada obtida a partir de sistema de purificação Milli-Q da Millipore (Bedford, MA, EUA).

Ácido Nítrico 60% (v/v) (HNO₃) - Merck, Darmstadt, Alemanha

Ácido Fluorídrico % (v/v) (HF) – Merck, Darmstadt, Alemanha

Metaborato de Lítio (LiBO₂) – Merck, Brasil

Carbonato de Sódio (Na₃CO₃) – Merck, Brasil

Grafite – Faber Castell, São Carlos, SP, Brasil

Ácido Ascórbico – Mallinckrodt Baker, Paris, KY, EUA

Cloreto de Amônio (NH₄Cl) - Synth, Diadema, SP, Brasil

Peróxido de Hidrogênio 30% (m/m) (H₂O₂) – o peróxido de hidrogênio da marca Merck (Brasil) foi utilizado concentrado em todas as decomposições em que foi empregado.

Hidróxido de Sódio (NaOH) - Merck, Alemanha

Soluções padrão de referência - Tec-Lab, Jundiaí, Brasil

4.2 Amostras

Materiais de referência certificados – Foram utilizados os seguintes materiais provenientes do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT, São Paulo, Brasil) (Anexo 1):

- **Argila Pará (PA)** – IPT-28
- **Argila Plástica (PL)** – IPT-32
- **Argila São Simão (SS)** – IPT-42
- **Refratário Silico-aluminoso (SIAL)** - IPT-51
- **Refratário Aluminoso (AL)** - IPT-57
- **Refratário Silicoso (SI)** - IPT-63

4.3 Instrumentação e Equipamentos

4.3.1 Espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente

Para a determinação das intensidades das linhas de emissão de Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Ti e Si em suspensões foi utilizado o espectrômetro simultâneo de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com configuração axial (Vista AX, Varian, Melbourne, Austrália) (Figura 4.1), com tocha de quartzo de corpo único (Figura 4.2) equipado com arranjo óptico Echelle e detector de estado sólido com arranjo CCD (Charge Coupled Device). O sistema de introdução de amostras é constituído por uma câmara de nebulização do tipo Sturman-Masters (Figura 4. 3) de politetrafluoretileno (PTFE) e um nebulizador com ranhura em V (Figura 4. 4) que possibilita a introdução de suspensões.



FIGURA 4.1. Espectrômetro simultâneo de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado com configuração axial.

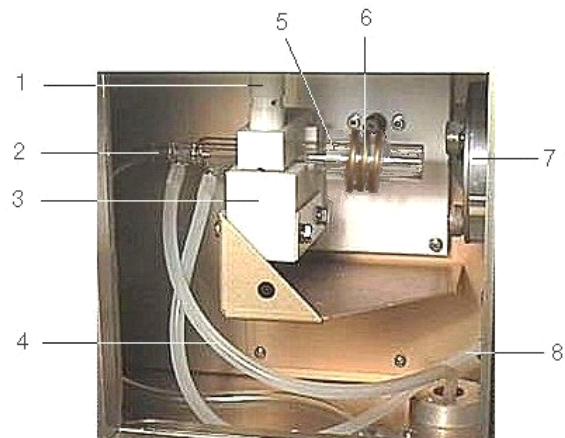


FIGURA 4.2. Espectrômetro de emissão óptica com plasma de argônio induzido (ICP OES) com configuração axial: (1) Parafuso de fixação da tocha; (2) Tubulação para transporte do aerossol; (3) Suporte para fixação da tocha; (4) Tubulação de gás auxiliar; (5) Tocha de quartzo; (6) Bobina de indução; (7) Interface com introdução de $Ar_{(g)}$ em contra-corrente (*End-on-gas*) e (8) Tubulação do gás do plasma.

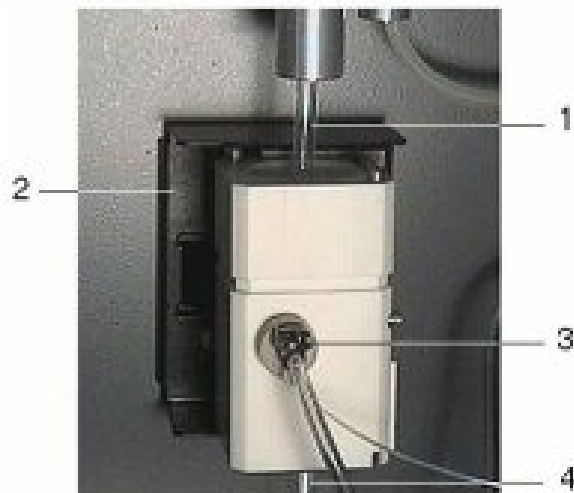


FIGURA 4.3. Câmara de Nebulização Sturman-Masters: (1) Tubulação de transporte do aerossol para a tocha; (2) suporte; (3) nebulizador; (4) dreno

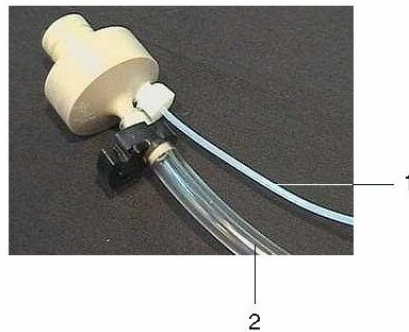


FIGURA 4.4. Nebulizador com ranhura em V: (1) Tubulação para entrada da amostra; (2) Tubulação para a entrada do gás de nebulização.

O nebulizador V-groove é uma alternativa ao nebulizador do tipo Babington e sua principal característica é que tanto soluções como suspensões podem ser nebulizadas sem bloqueios. Esse tipo de nebulizador não possui uma geometria ótima para a geração do aerossol, o que implica em uma distribuição de tamanho de partículas maior e uma menor eficiência. Para melhorar a eficiência de geração do aerossol, deve-se utilizar bombas de propulsão com maiores velocidades de rotação⁶⁸. A câmara de nebulização Sturman-Masters é considerada uma câmara de nebulização ciclônica modificada⁶⁹. As câmaras de nebulização ciclônicas são conhecidas por exibirem uma eficiência de transporte maior que as câmaras com designs do tipo duplo passo, mas a desvantagem é que elas permitem a passagem de partículas maiores⁷⁰⁻⁷². A modificação na câmara de nebulização Sturman-Masters consiste na presença de um tubo interno que orienta as partículas do aerossol em direção à tocha. Se o tubo interno for afastado, a câmara Sturman-Masters se torna semelhante à câmara ciclônica.

O espectrômetro utilizado possibilitou medidas em ampla faixa espectral (167 a 785 nm), um vez que possui sistema ótico purgado com argônio que possibilita a leitura em regiões abaixo de 190 nm e policromador termostatizado a 34°C. Nesse equipamento com configuração axial, a região fria do plasma foi removida do caminho ótico por um fluxo contra-corrente de argônio (end-on gas) utilizado para purgar a interface entre o plasma e o espectrômetro. Os parâmetros operacionais utilizados estão listados na Tabela 4.1 para condições não robustas (baixa potência e alta vazão de gás de nebulização) e Tabela 4.2 para condições robustas (alta potência e baixa vazão do gás de nebulização). O controle das condições robustas e não robustas foi

realizado medindo-se a razão Mg II/Mg I. Se a razão fosse menor que 8, o plasma estava sendo operado em condições não robustas e se a razão fosse maior que 8 o plasma estava sendo operado em condições robustas. Cabe ressaltar que os comprimentos de onda estudados foram escolhidos de acordo os melhores valores de SBR (razões sinal analítico / sinal de fundo) das linhas de emissão dos analitos.

TABELA 4.1. Parâmetros operacionais para determinação de Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Ti e Si em suspensões de materiais de referências certificados de argilas e refratários em condições não robustas.

Parâmetros Operacionais

Rádio-freqüência do gerador (MHz)	40
Potência (kW)	0,9
Vazão do gás do plasma (l min ⁻¹)	15
Vazão do gás auxiliar (l min ⁻¹)	1,5
Vazão do gás de nebulização (l min ⁻¹)	1,0
Replicatas	3
Diâmetro interno do tubo central (mm)	2,4
Câmara de nebulização	Sturman-Masters
Nebulizador	Ranhura em V
Linhas de Emissão (nm)	Al I 394,405
	Ca II 396,486
	Fe II 238,204
	K I 766,498
	Mg II 280,265
	Na I 589,587
	Si I 288,158
Ti II 334,939	
P I 213,618	

TABELA 4.2. Parâmetros operacionais para determinação de Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Ti e Si em suspensões de materiais de referências certificados de argilas e refratários em condições robustas.

Parâmetros Operacionais

Rádio-freqüência do gerador (MHz)	40
Potência (kW)	1,3
Vazão do gás do plasma (l min ⁻¹)	15
Vazão do gás auxiliar (l min ⁻¹)	1,5
Vazão do gás de nebulização (l min ⁻¹)	0,9
Replicatas	3
Diâmetro interno do tubo central (mm)	2,4
Câmara de nebulização	Sturman-Masters
Nebulizador	Ranhura em V
Linhas de Emissão (nm)	Al I 394,405
	Ca II 396,486
	Fe II 238,204
	K I 766,498
	Mg II 280,265
	Na I 589,587
	Si I 288,158
	Ti II 334,939
	P I 213,618

Um banho de ultra-som USC (Uniquel 1400, SP, Brasil) foi utilizado para manter as partículas nas suspensões desagregadas após o seu preparo.

Durante o processo de introdução da amostra no ICP a suspensão foi homogeneizada com um agitador de efeito Vortex, Maxi Mix II (Type 3760 Mixer, Thermolyne, EUA).

4.3.2 Moinho de Bolas

Para efetuar as moagem dos materiais cerâmicos utilizou-se moinho de bolas (Mixer/Mill 8000 M, Spex CertPrep, EUA), com recipiente de carbeto de tungstênio (8004 Tungsten Carbide Vial, Spex CertPrep), que podem ser observados na Figura 4.5. Nesse tipo de moinho, a amostra é adicionada em um recipiente contendo bolas, que é preso por braçadeiras e sacudido energeticamente várias vezes por minuto para frente e para trás e esse movimento é acompanhado por movimentos laterais. Com esses movimentos, os impactos das bolas contra a amostra promove a moagem⁴.

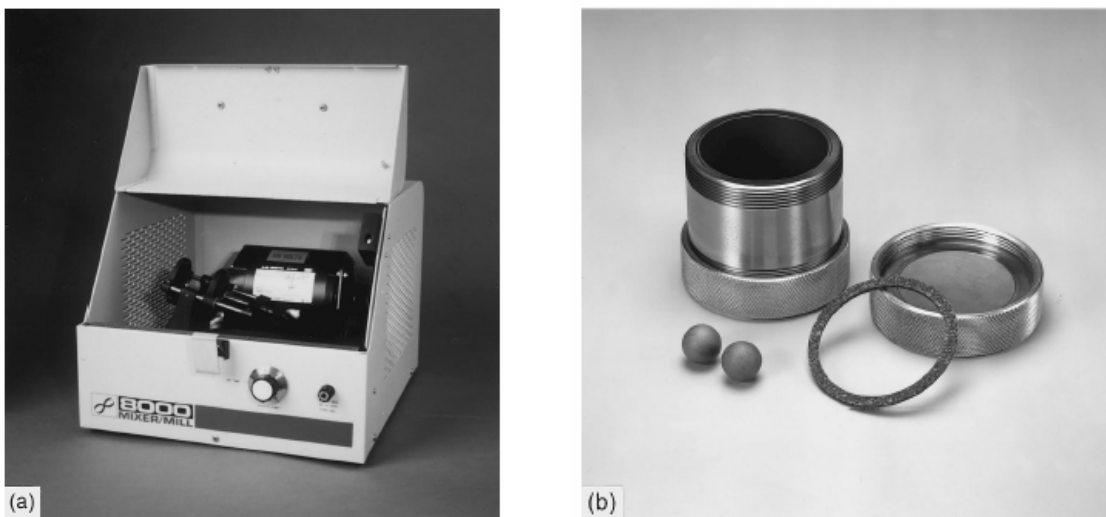


FIGURA 4.5. (a) Moinho de bolas utilizado na moagem dos materiais. (b) Recipiente de carbeto de tungstênio.

4.3.3 Espectrometria de difração por raios-x

Os difratogramas de raios-x dos materiais cerâmicos foram obtidos utilizando-se difratômetro de raios-x DIFFRAKTOMETER D5000, Siemens (Alemanha) equipado com um tubo de cobre operado a 40 kV, 40 mA e um filtro de Ni operado a $0,6^\circ$ (2?).

4.3.4 Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas foram obtidas a partir de um analisador termogravimétrico simultâneo DSC-TGA (modelo SDT 2960, TA Instruments, EUA).

Os estudos termogravimétricos dos materiais quimicamente modificados e não modificados foram efetuados usando porta-amostra de Pt e atmosfera de ar sintético ($0,1 \text{ L min}^{-1}$). A razão de aquecimento foi de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e a temperatura final foi $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.3.5 Análise dos tamanhos de partículas

A distribuição de tamanhos de partículas da fração V dos materiais cerâmicos ($F < 37 \text{ }\mu\text{m}$) foram determinadas utilizando-se um analisador de tamanho de partículas Mastersizer Microplus MAF 5005 (Malvern, Worcestershire, UK) baseado na difração à laser.

4.3.6 Forno de Microondas

Os procedimentos de digestão em fornos de microondas com cavidade foram conduzidos em um sistema ETHOS 1600 (Milestone, Sorisole, BG, Itália). Esse sistema opera sob altas pressões e temperaturas e possui rotor com capacidade para 10 frascos fechados de Teflon modificado PFA (perfluoralcóxi) com mecanismo de alívio de pressão e auto-fechamento quando essa atinge 110 atm. Sensores de temperatura e pressão foram utilizados para acompanhamento do processo de digestão. Porém, também podem-se executar programas de aquecimento sem os sensores, empregando o controle externo de temperatura. Neste trabalho, utilizaram-se os dois modos de operação do equipamento, o monitoramento da temperatura pelo sensor de infravermelho (T_{interna}) e o monitoramento externo usando sensores de infravermelho localizados na cavidade do forno (T_{externa}). A Figura 4.6 representa o equipamento utilizado.



FIGURA 4.6. ETHOS 1600 Milestone equipado com 10 frascos de Teflon PFA. Potência máxima: 1000 W e Pressão máxima: 100 atm (Fonte: www.milestone.it)⁷³.

4.4 Efeito do tamanho de partículas sobre as intensidades dos sinais de emissão dos analitos

4.4.1 Etapa de moagem da amostra sólida

Para efetuar a moagem dos materiais de referência certificados (Argila São Simão - IPT- 42, Argila Pará - IPT-28, Argila Plástica - IPT-32, Refratário Silico-aluminoso - IPT-51, Refratário Aluminoso - IPT-57 e Refratário Silicoso - IPT-63), utilizou-se moinho de bolas com recipiente de carbetto de tungstênio. As moagens foram conduzidas em diferentes tempos: 15, 30 e 45 min. Em seguida, as frações resultantes dos diferentes tempos de moagem foram separadas com peneiras de Nylon com diferentes tamanhos de poros: 149 μ m (100 mesh), 74 μ m (200 mesh), 44 μ m (325 mesh) e 37 μ m (400 mesh), resultando em cinco frações de diferentes tamanhos de partículas (ϕ): fração I ($\phi > 149 \mu$ m), fração II ($74 < \phi < 149 \mu$ m), fração III ($44 < \phi < 74 \mu$ m), fração IV ($37 < \phi < 44 \mu$ m) e fração V ($\phi < 37 \mu$ m).

4.4.2 Amostras e preparo das suspensões

As amostras utilizadas foram materiais de referência certificados de Argila São Simão - IPT- 42, Argila Pará - IPT-28, Argila Plástica - IPT-32, Refratário Silico-aluminoso - IPT-51, Refratário Aluminoso - IPT-57 e Refratário Silicoso - IPT-63. Essas amostras foram moídas e peneiradas conforme descrito na seção 4.4.1.

Após o peneiramento, as amostras foram secas durante 1 h em estufa a aproximadamente 105 °C e deixadas em dessecador até atingir temperatura ambiente. Para o preparo das suspensões foram utilizados 100 mg de material certificado de referência com diferentes tamanhos de partículas. As massas de cada material certificado de referência foram adicionadas em balões volumétricos de 100 mL contendo solução 10 % v/v HNO₃. Previamente à introdução no ICP OES, as suspensões foram sonicadas durante 5 min em banho de ultra-som para destruir os aglomerados e homogeneizar a suspensão.

Durante a introdução da amostra por nebulização pneumática as suspensões foram homogeneizadas por agitador de efeito Vortex para evitar a sedimentação.

4.4.3 Efeito do tamanho de partículas sobre as intensidades dos sinais de emissão

As suspensões de cada um dos materiais de referência recém preparadas e sonicadas foram medidas por ICP OES de forma que para cada tamanho de partícula a medida foi realizada no mesmo dia da seguinte forma:

- Método I: medição das intensidades dos sinais de emissão para os materiais da fração I do IPT-42, IPT-32, IPT-28, IPT-51, IPT-57 e IPT-63 em condições robustas (Mg II/Mg I = 11,6) e não robustas (Mg II/Mg I = 7,2).

- Método II: medição das intensidades dos sinais de emissão para os materiais da fração II do IPT-42, IPT-32, IPT-28, IPT-51, IPT-57 e IPT-63 em condições robustas (Mg II/Mg I = 11,5) e não robustas (Mg II/Mg I = 7,1).

- Método III: medição das intensidades dos sinais de emissão para os materiais da fração III do IPT-42, IPT-32, IPT-28, IPT-51, IPT-57 e IPT-63 em condições robustas (Mg II/Mg I = 11,7) e não robustas (Mg II/Mg I = 7,6).

- Método IV: medição das intensidades dos sinais de emissão para os materiais da fração IV do IPT-42, IPT-32, IPT-28, IPT-51, IPT-57 e IPT-63 em condições robustas (Mg II/Mg I = 11,6) e não robustas (Mg II/Mg I = 7,4).

- Método V: medição das intensidades dos sinais de emissão para os materiais da fração V do IPT-42, IPT-32, IPT-28, IPT-51, IPT-57 e IPT-63 em condições robustas (Mg II/Mg I = 11,9) e não robustas (Mg II/Mg I = 7,8).

Os valores da razões Mg II/Mg I apresentadas foram determinados para cada um dos métodos. As medidas das intensidades dos sinais de emissão dos analitos nas suspensões foram efetuadas no mesmo dia e em condições robustas e não robustas.

4.4.4 Efeito do pH sobre as intensidades dos sinais de emissão dos analitos nas suspensões

Para efetuar esse estudo prepararam-se suspensões utilizando-se 100 mg da fração V (menor tamanho de partícula) das argilas em meio 10% v v¹ HNO₃, ou apenas água ou NH₄OH. Os pHs avaliados foram <1, 6,2 e 9,8. As medições de intensidades foram realizadas em condições robustas (Mg II/Mg I >8).

4.5 Reações mecanoquímicas

As reações mecanoquímicas foram conduzidas em moinho de bolas, onde os materiais refratários e argilas foram moídos juntamente com os modificadores (LiBO₂ e Na₂CO₃, grafite, ácido ascórbico ou cloreto de amônio). As razões massa da amostra cerâmica e massa do modificador utilizadas foram 1:5 e 2:1 (m/m). Para a modificação química dos materiais cerâmicos foram utilizados os seguintes tempos de moagem 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 3,0 h.

4.5.1 Efeito da modificação química sobre as intensidades dos sinais de emissão dos analitos nas suspensões

Para avaliar o efeito da modificação química durante a etapa de moagem dos materiais realizou-se um estudo com o material de referência certificado IPT-42 com grafite, ácido ascórbico, NH_4Cl , LiBO_2 e Na_2CO_3 como modificadores. As reações mecanoquímicas foram conduzidas utilizando-se 2,5 g do modificador e 0,5 g da argila em moinho de bolas durante 2 h.

As argilas modificadas foram comparadas com a argila sem modificação química e com tamanho de partícula $< 37 \text{ }\mu\text{m}$. As suspensões foram preparadas em meio 10% v v⁻¹ de HNO_3 . Para o preparo das suspensões da argila sem modificação química utilizou-se uma massa de sólido de 20 mg e para as argilas quimicamente modificadas utilizou-se uma massa sólida de 120 mg (devido a proporção 1:5 m/m argila/modificador). As suspensões foram sonicadas durante 5 min em banho de ultrassom antes de serem introduzidas no plasma. Durante a introdução da amostra por nebulização pneumática as suspensões foram homogeneizadas por agitador de efeito Vortex.

4.5.2 Estudo do tempo da reação mecanoquímica sobre as intensidades dos sinais de emissão dos analitos

Para realização desse estudo também foi utilizada a amostra do material certificado de referência IPT-42 (argila São Simão). O procedimento para a moagem e preparo da suspensão foi o mesmo descrito na seção 4.4.1, mas nesse caso avaliaram-se diferentes tempos de reação durante a etapa de moagem. Os tempos estudados foram 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 3,0 h. Após as moagens, as suspensões resultantes de diferentes tempos de reação foram analisadas por ICP OES.

4.5.3 Efeito da modificação química sobre a composição mineralógica dos materiais e propriedades termogravimétricas

Após a modificação química dos materiais durante a etapa de moagem, os sólidos resultantes foram analisados por difração de raios-x e análise termogravimétrica.

4.5.4 Efeito da modificação química sobre a composição química dos materiais

Para a realização desse estudo os materiais quimicamente modificados foram submetidos à digestão ácida assistida por radiação microondas⁷⁴. Aproximadamente 0,1 g da amostra foi pesada em frascos de teflon-PFA e 5 mL de água régia foi adicionada à amostra e deixou-se a mistura em repouso durante 30 min. Posteriormente, foram adicionados 2 mL de HF à mistura e os frascos foram fechados e submetidos ao aquecimento (Tabela 4.3). Após resfriado, os frascos foram abertos e 24 mL de solução 4 % m v⁻¹ de H₃BO₃ foi adicionado e em seguida a solução foi transferida para frasco de polietileno e o volume completado para 50 mL com água destilada-desionizada. Previamente às medidas por ICP OES os digeridos foram diluídos 5 vezes no branco da digestão.

Tabela 4.3. Programa de aquecimento empregado na digestão dos materiais cerâmicos.

Etapa	Tempo/min	Potência/W	Temperatura/°C
1	2	600	180
2	5	250	240
ventilação	5	-	-

A curva de calibração foi preparada no branco da digestão com quatro pontos e com as seguintes concentrações de analitos:

- (1) 25 mg L⁻¹ Si e Al; 1,25 mg L⁻¹ Fe, K, Ti, Mg, Ca e Na
- (2) 50 mg L⁻¹ Si e Al; 2,5 mg L⁻¹ Fe, K, Ti, Mg, Ca e Na
- (3) 75 mg L⁻¹ Si e Al; 3,75 mg L⁻¹ Fe, K, Ti, Mg, Ca e Na
- (4) 100 mg L⁻¹ Si e Al; 5,0 mg L⁻¹ Fe, K, Ti, Mg, Ca e Na.

4.6 Efeito dos íons Li^+ e Na^+ sobre as intensidades dos sinais de emissão dos analitos em suspensões de argilas

O efeito do Li^+ e Na^+ sobre as intensidades dos sinais de emissão dos analitos presentes nas suspensões foi avaliado utilizando-se argila IPT-32, onde foram adicionadas massas dos modificadores nas suspensões argilas sem modificação química.

Para realização desse estudo utilizaram-se suspensões da argila IPT-42 sem modificação química (20 mg / 100 mL solução 10 % v/v HNO_3), às quais foram adicionadas massas de 0, 20, 40, 60, 80 e 100 mg de LiBO_2 ou Na_2CO_3 . As intensidades dos sinais dos analitos foram medidos por ICP OES e comparados com os sinais de uma suspensão de argila quimicamente modificada com LiBO_2 e Na_2CO_3 razão 1:5 (m/m, argila / modificador) no mesmo meio, para verificar se era a modificação química ou a presença dos íons Li^+ e Na^+ presentes nas soluções que provocava os aumentos nas intensidades dos sinais dos analitos.

4.7 Efeito das reações mecanoquímicas na análise direta de suspensões

Várias estratégias de calibração foram utilizadas para a quantificação dos materiais quimicamente modificados durante a etapa de moagem. A seguir serão descritos alguns procedimentos utilizados na análise direta de suspensões de argilas.

Os testes conduzidos para quantificação de suspensões de materiais cerâmicos por ICP OES foram feitos com argilas e materiais refratários quimicamente modificados e com a fração de menor tamanho de partícula ($d < 37 \text{ }\mu\text{m}$) dos materiais não modificados.

4.7.1 Quantificação utilizando calibração com soluções de referência aquosas

Para a realização dessa estratégia de calibração, foram comparados diferentes meios: 10 % v/v HNO_3 e 10 % v/v água régia com e sem compatibilização de matriz (adição do modificador (LiBO_2) ou da solução de Li^+ na curva de calibração).

(A) Soluções analíticas de referência em meio 10 % v v⁻¹ HNO₃:

- (1) 10,20 mg L⁻¹ Si e Al; 0,51 mg L⁻¹ Fe, K e Ti; 0,09 mg L⁻¹ Mg; 0,02 mg L⁻¹ P, Ca e Na,
- (2) 20,40 mg L⁻¹ Si e Al; 1,02 mg L⁻¹ Fe, K e Ti; 0,17 mg L⁻¹ Mg; 0,04 mg L⁻¹ P, Ca e Na,
- (3) 40,80 mg L⁻¹ Si e Al; 2,04 mg L⁻¹ Fe, K e Ti; 0,34 mg L⁻¹ Mg; 0,09 mg L⁻¹ P, Ca e Na,
- (4) 60,00 mg L⁻¹ Si e Al; 3,00 mg L⁻¹ Fe, K e Ti; 0,50 mg L⁻¹ Mg; 0,10 mg L⁻¹ P, Ca e Na.

(B) Soluções analíticas de referência em meio 10 % v/v HNO₃ e 90 mg L⁻¹ de solução de Li⁺:

- (1) 10,20 mg L⁻¹ Si e Al; 0,51 mg L⁻¹ Fe, K e Ti; 0,09 mg L⁻¹ Mg; 0,02 mg L⁻¹ P, Ca e Na,
- (2) 20,40 mg L⁻¹ Si e Al; 1,02 mg L⁻¹ Fe, K e Ti; 0,17 mg L⁻¹ Mg; 0,03 mg L⁻¹ P, Ca e Na,
- (3) 40,80 mg L⁻¹ Si e Al; 2,04 mg L⁻¹ Fe, K e Ti; 0,34 mg L⁻¹ Mg; 0,09 mg L⁻¹ P, Ca e Na,
- (4) 60,00 mg L⁻¹ Si e Al; 3,00 mg L⁻¹ Fe, K e Ti; 0,50 mg L⁻¹ Mg; 0,10 mg L⁻¹ P, Ca e Na.

(C) Soluções analíticas de referência em meio 10 % v/v HNO₃ ou água régia e 100 mg de LiBO₂ ou Na₂CO₃

- (1) 25,00 mg L⁻¹ Si e Al; 1,25 mg L⁻¹ Fe, K, Ti, Mg, Ca e Na,
- (2) 50,00 mg L⁻¹ Si e Al; 2,50 mg L⁻¹ Fe, K, Ti, Mg, Ca e Na,
- (3) 75,00 mg L⁻¹ Si e Al; 3,75 mg L⁻¹ Fe, K, Ti, Mg, Ca e Na,
- (4) 100,00 mg L⁻¹ Si e Al; 5,00 mg L⁻¹ Fe, K, Ti, Mg, Ca e Na.

(D) Soluções analíticas de referência em meio 10 % v/v HNO₃ ou água régia e 100 mg de LiBO₃ ou Na₂CO₃:

- (1) 25,00 mg L⁻¹ Si e Al; 1,25 mg L⁻¹ Fe, K, Ti, Mg, Ca e Na,
- (2) 50,00 mg L⁻¹ Si e Al; 2,50 mg L⁻¹ Fe, K, Ti, Mg, Ca e Na,
- (3) 75,00 mg L⁻¹ Si e Al; 3,75 mg L⁻¹ Fe, K, Ti, Mg, Ca e Na,
- (4) 100,00 mg L⁻¹ Si e Al; 5,00 mg L⁻¹ Fe, K, Ti, Mg, Ca e Na.

4.7.2 Quantificação utilizando calibração com materiais de referência certificados

Neste estudo a estratégia de calibração empregada foi a calibração com materiais de referência certificados, utilizando-se massas crescentes dos materiais suspensos em meio 10 % v/v HNO₃ visando a quantificação nas argilas. Os materiais utilizados no preparo da curva foram IPT-28, IPT-32 e IPT-42 quimicamente modificados com LiBO₂.

Suspensões contendo massas crescentes dos materiais quimicamente modificados em meio 10 % v/v HNO₃ foram preparadas para a obtenção das curvas analíticas de calibração para todos os analitos a partir das medidas das intensidades dos sinais para as suspensões contendo as seguintes massas de materiais (1) 120,0 mg IPT-42, (2) 240,0 mg IPT-42, (3) 180,0 mg IPT-32, (4) 240,0 mg IPT-32, (5) 60,0 mg IPT-29 e (6) 120,0 mg IPT-28. As intensidades de emissão medidas para cada uma dessas suspensões geraram seis pontos da curva de calibração para cada analito.

4.7.3 Quantificação utilizando o método generalizado das adições de padrão

O método generalizado das adições de padrão (GSAM) é uma expansão do método das adições de padrão convencional.

O GSAM fundamenta-se no fato de que tanto a concentração da suspensão quanto o volume de padrão adicionado devem ser variados simultaneamente⁷⁵.

Para a realização desse método foram realizadas adições múltiplas de padrão provenientes de uma solução estoque multielementar contendo Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si e Ti. As massas utilizadas no preparo das suspensões foram 60, 90 e 120 mg dos materiais em 100 mL de solução 10% v/v água régia (já que este meio como será mostrado posteriormente apresentou melhores teores de recuperação quando utilizou-se calibração aquosa) e para cada uma dessas massas foram adicionados 1,0, 2,0, e 3,0 mL da solução estoque multielementar (450 mg L⁻¹ Si e Al, 10 mg L⁻¹ Ca, K, Mg, Na e P, e 30 mg L⁻¹ Fe e Ti) . Assim, tanto a massa do material suspenso quanto o volume

do padrão adicionado foram variados e com o auxílio do software *Teach/Me*⁷⁶ os parâmetros foram determinados.

4.8 Digestões assistidas por radiação microondas em meio alcalino de materiais modificados por mecanossíntese

Para a execução das digestões em meio alcalino, utilizou-se a metodologia proposta por COSTA⁶⁶, onde 100,0 mg dos materiais cerâmicos modificados e não modificados foram pesados em frascos de teflon-PFA e 5 mL de solução alcalina 25 % m v⁻¹ de KOH ou NaOH e 1 mL de H₂O₂ 30 % m/m foram adicionados às amostras. Os frascos foram fechados e submetidos ao programa de aquecimento descrito na Tabela 4.4. Após o resfriamento dos frascos, os digeridos foram transferidos para frascos de polietileno e o pH ajustado para aproximadamente 1 com solução de HNO₃ concentrado e 0,1 g de ácido oxálico foi adicionado aos digeridos para evitar hidrólise. Os volumes foram completados para 50 mL. Os digeridos foram diluídos 5 vezes previamente às medidas por ICP OES.

TABELA 4.4. Programa de aquecimento utilizado nas digestões alcalinas.

Etapa	Tempo/min	Potência/W	Temperatura/°C
1	5	500	180
2	15	700	240
3	5	500	240
ventilação	5	-	-

A curva de calibração empregada na análise dos digeridos por ICP OES foi preparada com soluções analíticas de referência no branco da digestão:

- (1) 25 mg L⁻¹ Si e Al; 1,25 mg L⁻¹ Fe, K, Ti, Mg, Ca e Na,
- (2) 50 mg L⁻¹ Si e Al; 2,5 mg L⁻¹ Fe, K, Ti, Mg, Ca e Na,
- (3) 75 mg L⁻¹ Si e Al; 3,75 mg L⁻¹ Fe, K, Ti, Mg, Ca e Na,
- (4) 100 mg L⁻¹ Si e Al; 5,0 mg L⁻¹ Fe, K, Ti, Mg, Ca e Na.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Capítulo 5

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Efeito do tamanho de partículas e da estabilidade das suspensões sobre as intensidades dos sinais de emissão dos analitos

5.1.1 Moagem dos materiais de referência certificados

As amostras foram moídas durante 15, 30 e 45 min, sendo que para esses dois últimos tempos, utilizaram-se intervalos de moagem de 15 min, para evitar o aquecimento das amostras e mudanças de fases. Esses tempos de moagem resultaram em diferentes quantidades das frações de tamanho de partícula, ou seja, à medida que ocorreu um aumento no tempo de moagem, as massas das frações com menor tamanho de partículas aumentaram. As quantidades de cada fração em porcentagem podem ser observadas nas Tabelas 5.1 e 5.2.

TABELA 5.1. Percentuais de cada fração de tamanho de partícula obtidos por moagem das argilas com diferentes tempos (15, 30 e 45 min).

Tamanho de partícula / μm	Intensidades dos sinais de emissão								
	IPT-28			IPT-32			IPT-42		
	15 min	30 min	45 min	15 min	30 min	45 min	15 min	30 min	45 min
? * > 149	31,4	19,1	14,7	23,9	21,1	16,2	22,7	18,2	18,5
74 < ? < 149	36,2	23,6	20,3	28,3	22,0	20,6	18,9	20,6	25,8
44 < ? < 74	27,2	33,3	34,7	29,7	30,2	31,5	23,9	22,3	31,2
44 < ? < 37	4,2	15,6	21,7	13,1	19,9	18,3	31,4	31,5	15,8
? < 37	1,0	8,4	7,3	5,0	6,8	13,4	3,1	7,4	8,7

TABELA 5.2. Percentuais de cada fração de tamanho de partícula obtidos por moagem dos materiais refratários com diferentes tempos (15, 30 e 45 min).

Tamanho de partícula / μm	Intensidades dos sinais de emissão								
	IPT-28			IPT-32			IPT-42		
	15 min	30 min	45 min	15 min	30 min	45 min	15 min	30 min	45 min
? * > 149	13,6	11,7	11,5	35,4	27,3	23,8	12,1	19,0	15,6
74 < ? < 149	14,9	17,2	15,3	23,4	13,0	19,5	17,7	24,3	14,5
44 < ? < 74	20,8	19,8	23,3	18,8	28,6	25,6	55,7	9,8	24,8
44 < ? < 37	13,9	13,6	9,8	6,1	5,8	3,1	9,4	25,6	16,9
? < 37	36,8	37,7	40,1	16,2	25,3	28,0	5,1	21,3	28,2

A separação dos tamanhos de partículas dos materiais refratários (refratário aluminoso, refratário silicoso e refratário sílico-aluminoso) exigiu mais tempo que a separação das argilas, pois continham uma maior quantidade da fração com o menor tamanho de partícula e essas partículas têm tendência a formarem aglomerados dificultando o peneiramento.

No caso das argilas, a maior dificuldade foi obtenção de uma quantidade representativa da fração de menor tamanho de partícula. Para os materiais refratários era mais difícil obter maiores quantidades da fração com maior tamanho de partícula. Para obtenção de maior quantidade dessa fração optou-se por não moer a amostra, ou seja, a separação do tamanho de partícula foi realizada diretamente sem a etapa de moagem. Essa etapa foi importante para obtenção de quantidades adequadas de cada fração com diferentes tamanhos de partículas.

Todas as frações (I-V) com diferentes tamanhos de partículas foram submetidas a análise de difração por raios-X, e as fases mineralógicas para cada um dos materiais foram iguais independente da fração analisada. Isso indicou que não houve segregação de fases durante o processo de peneiramento.

Após a separação das frações escolheu-se a fração com menor tamanho de partículas (fração V, $F < 37 \mu\text{m}$) para a determinação da distribuição do tamanho de partículas. O método utilizado para a análise foi o de difração a laser que além de fornecer o tamanho médio das partículas, também forneceu a distribuição do tamanho das partículas presentes na fração V. Os dados obtidos estão apresentados na Tabela 5.3.

TABELA 5.3. Tamanho médio e distribuição do tamanho de partículas dos materiais cerâmicos.

Material	Tamanho médio de partículas / μm	Distribuição tamanho de partículas (%)	
		< 4,8 μm	< 19,3 μm
IPT-28	11,87	6,4	71,2
IPT-32	10,84	6,1	70,8
IPT-42	12,83	4,8	70,8
IPT-51	9,14	9,8	73,1
IPT-57	6,12	12,8	75,6
IPT-63	11,21	6,6	76,1

Apesar do tamanho médio das partículas estar entre 6 e 13 μm esses valores são superiores ao do tamanho de partícula ideal (< 5 μm) para introdução de suspensões no ICP OES^{10,36,44}. A distribuição do tamanho das partículas fornece informações mais relevantes sobre as amostras, por exemplo, para as amostras em estudo apenas 4,8-12,8 % das partículas são menores que 4,8 μm , isso indica que uma pequena fração da amostra contém o tamanho de partículas ideal (< 5 μm). Por outro lado, 70,8-76,1 % das partículas nas amostras são menores que 19,3 μm . SILVA *et al.*⁵⁰ mostraram que é possível a análise química de amostras de cimentos a partir da nebulização de suspensões em ICP OES com tamanho médio de partículas de 19,4 μm , sendo que 10 % das partículas eram menores que 6,3 μm e 10 % das partículas eram maiores que 34,5 μm .

5.1.2 Efeito do tamanho de partículas sobre as intensidades dos sinais de emissão dos analitos nas suspensões de argilas e materiais refratários

Para avaliar o efeito do tamanho de partículas sobre o preparo de suspensões dos materiais inorgânicos em ICP OES com configuração axial foi realizado um estudo onde mediu-se as intensidades dos sinais de emissão dos elementos Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si e Ti em suspensões de argilas e materiais refratários em condições robustas e não robustas.

Em geral, a condição de robustez é avaliada determinando-se a razão Mg II 280,00 / Mg I 285,210 nm, e essa razão sendo maior que 8,0 indica que o plasma está sendo operado em condições robustas^{59,63,77}.

A seguir são apresentadas as intensidades dos sinais de emissão dos analitos obtidos para as argilas (Al (Figura 5.1), Ca (Figura 5.2), Fe (Figura 5.3), K (Figura 5.4), Mg (Figura 5.5), P (Figura 5.6), Si (Figura 5.6) e Ti (Figura 5.8)) e materiais refratários (Al (Figura 5.9), Ca (Figura 5.10), Fe (Figura 5.11), K (Figura 5.12), Mg (Figura 5.13), Na (Figura 5.14), P (Figura 5.15), Si (Figura 5.16) e Ti (Figura 5.7)).

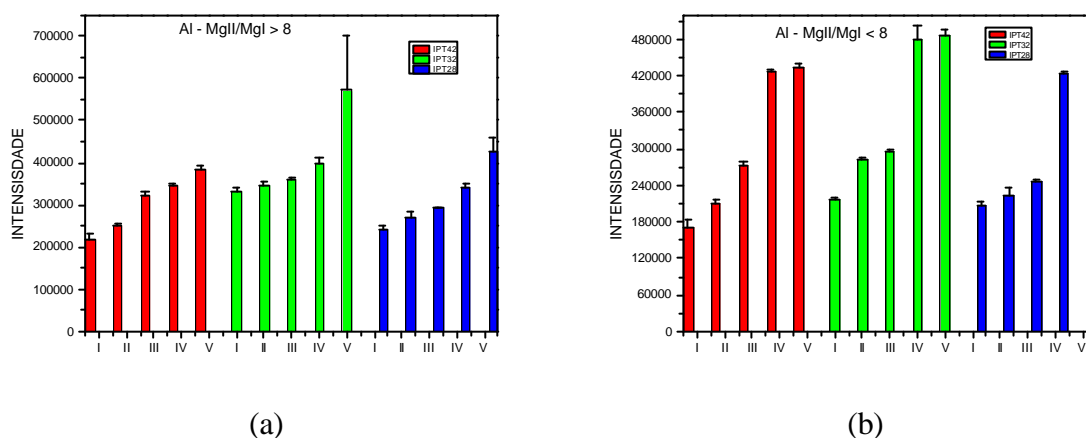


FIGURA 5.1. Intensidades de emissão para a linha Al I 394,403 nm em suspensões de argilas em condições (a) robustas Mg II/Mg I > 8 e (b) não robustas Mg II/Mg I < 8. I - fração $> 149 \mu\text{m}$, II - fração $74 < ? < 149 \mu\text{m}$, III - fração $44 < ? < 74 \mu\text{m}$, IV - fração $37 < ? < 44 \mu\text{m}$ e V - fração $? < 37 \mu\text{m}$. Suspensão 100 mg/100 mL em 10% v/v HNO₃. As barras representam os valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).

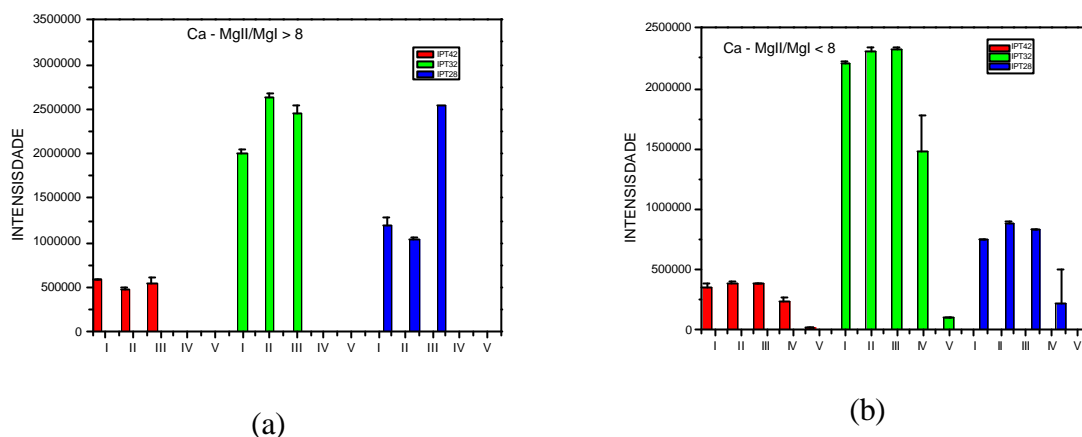


FIGURA 5.2. Intensidades de emissão para a linha Ca II 422,673 nm em suspensões de argilas em condições (a) robustas Mg II/Mg I > 8 e (b) não robustas Mg II/Mg I < 8. I - fração > 149 μm, II - fração 74 < μm < 149 μm, III - fração 44 < μm < 74 μm, IV - fração 37 < μm < 44 μm e V - fração < 37 μm. Suspensão 100 mg/100 mL em 10% v/v HNO₃. As barras representam os valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).

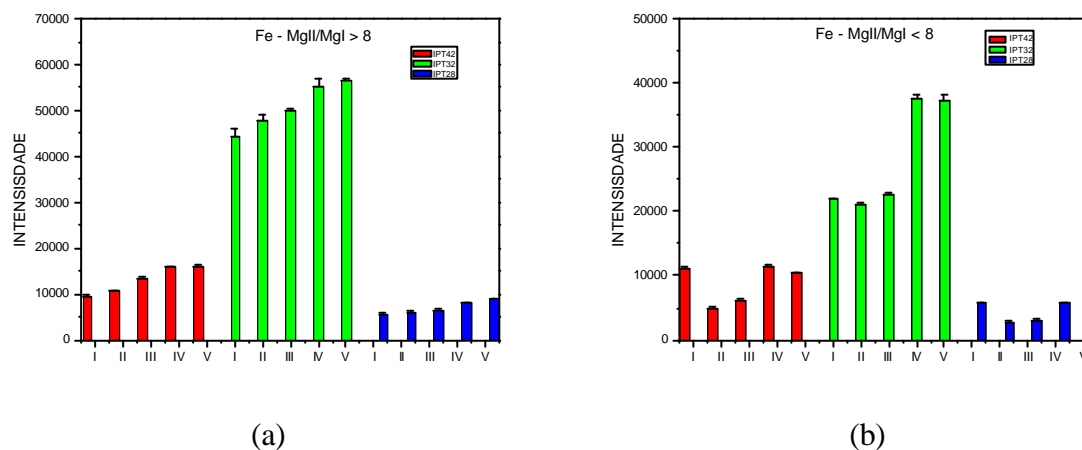


FIGURA 5.3. Intensidades de emissão para a linha Fe II 238,203 nm em suspensões de argilas em condições (a) robustas Mg II/Mg I > 8 e (b) não robustas Mg II/Mg I < 8. I - fração > 149 μm, II - fração 74 < μm < 149 μm, III - fração 44 < μm < 74 μm, IV - fração 37 < μm < 44 μm e V - fração < 37 μm. Suspensão 100 mg/100 mL em 10% v/v HNO₃. As barras representam os valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).

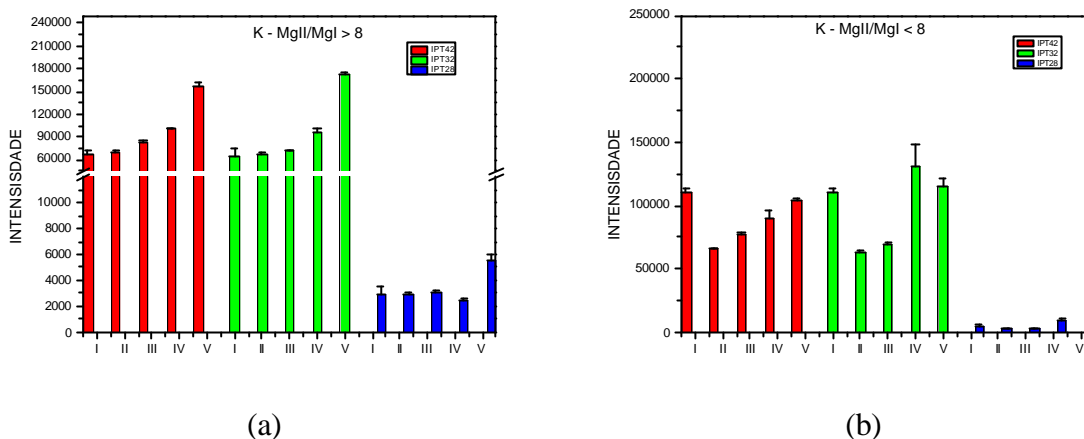


FIGURA 5.4. Intensidades de emissão para a linha K I 766,498 nm em suspensões de argilas em condições (a) robustas Mg II/Mg I > 8 e (b) não robustas Mg II/Mg I < 8. I - fração > 149 μm, II - fração 74 < ? < 149 μm, III - fração 44 < ? < 74 μm, IV - fração 37 < ? < 44 μm e V - fração < 37 μm. Suspensão 100 mg/100 mL em 10% v/v HNO₃. As barras representam os valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).

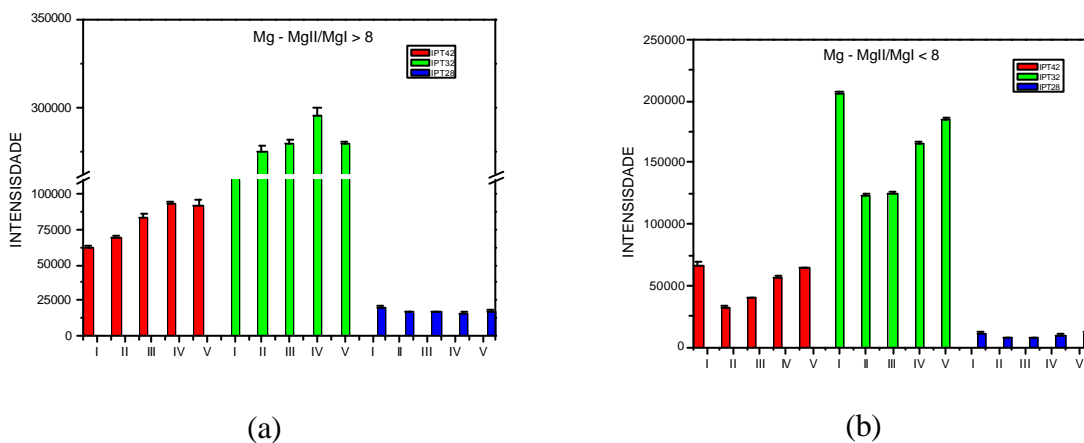


FIGURA 5.5. Intensidades de emissão para a linha Mg II 280,265 nm em suspensões de argilas em condições (a) robustas Mg II/Mg I > 8 e (b) não robustas Mg II/Mg I < 8. I - fração > 149 μm, II - fração 74 < ? < 149 μm, III - fração 44 < ? < 74 μm, IV - fração 37 < ? < 44 μm e V - fração < 37 μm. Suspensão 100 mg/100 mL em 10% v/v HNO₃. As barras representam os valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).

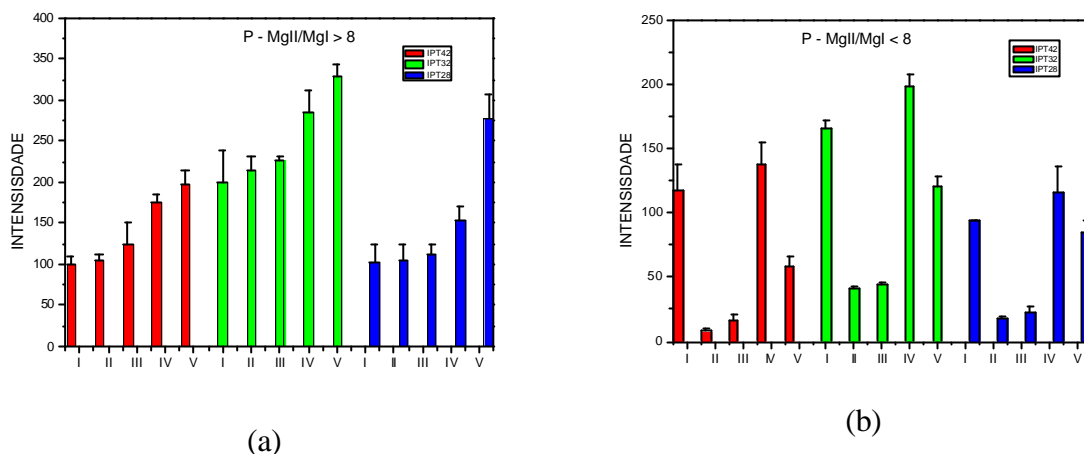


FIGURA 5.6. Intensidades de emissão para a linha P I 213,618 nm em suspensões de argilas em condições (a) robustas Mg II/Mg I > 8 e (b) não robustas Mg II/Mg I < 8. I - fração $\phi > 149 \mu\text{m}$, II - fração $74 < \phi < 149 \mu\text{m}$, III - fração $44 < \phi < 74 \mu\text{m}$, IV - fração $37 < \phi < 44 \mu\text{m}$ e V - fração $\phi < 37 \mu\text{m}$. Suspensão 100 mg/100 mL em 10% v/v HNO₃. As barras representam os valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).

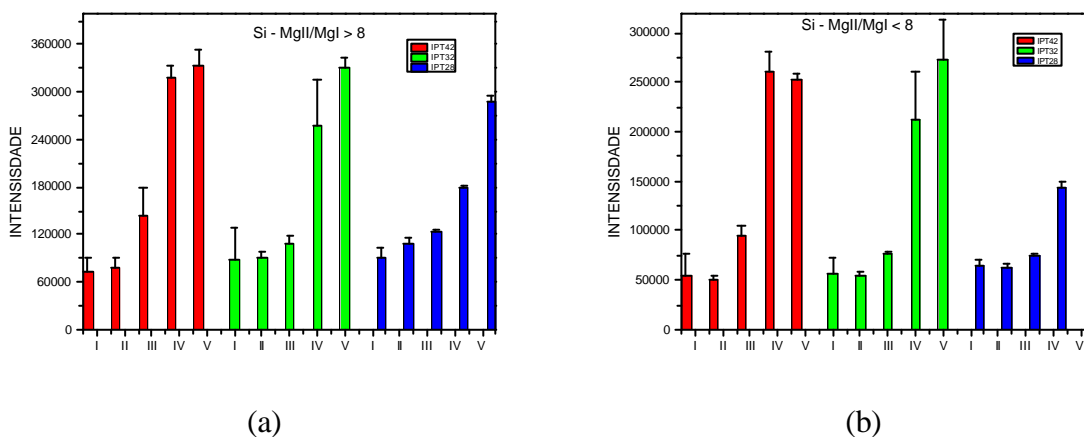


FIGURA 5.7. Intensidades de emissão para a linha Si I 288,158 nm em suspensões de argilas em condições (a) robustas MgII/MgI > 8 e (b) não robustas MgII/MgI < 8. I - fração $\phi > 149 \mu\text{m}$, II - fração $74 < \phi < 149 \mu\text{m}$, III - fração $44 < \phi < 74 \mu\text{m}$, IV - fração $37 < \phi < 44 \mu\text{m}$ e V - fração $\phi < 37 \mu\text{m}$. Suspensão 100 mg/100 mL em 10% HNO₃ v/v. As barras representam os valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).

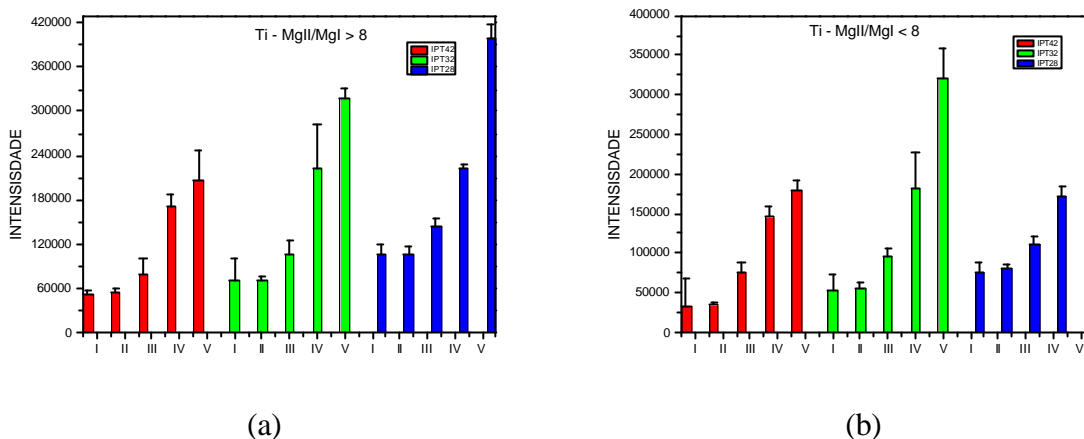


FIGURA 5.8. Intensidades de emissão para a linha Ti II 334,939 nm em suspensões de argilas em condições (a) robustas Mg II/Mg I > 8 e (b) não robustas Mg II/Mg I < 8. I - fração > 149 μm, II - fração 74 < < 149 μm, III - fração 44 < < 74 μm, IV - fração 37 < < 44 μm e V - fração < 37 μm. Suspensão 100 mg/100 mL em 10% v/v HNO₃. As barras representam os valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).

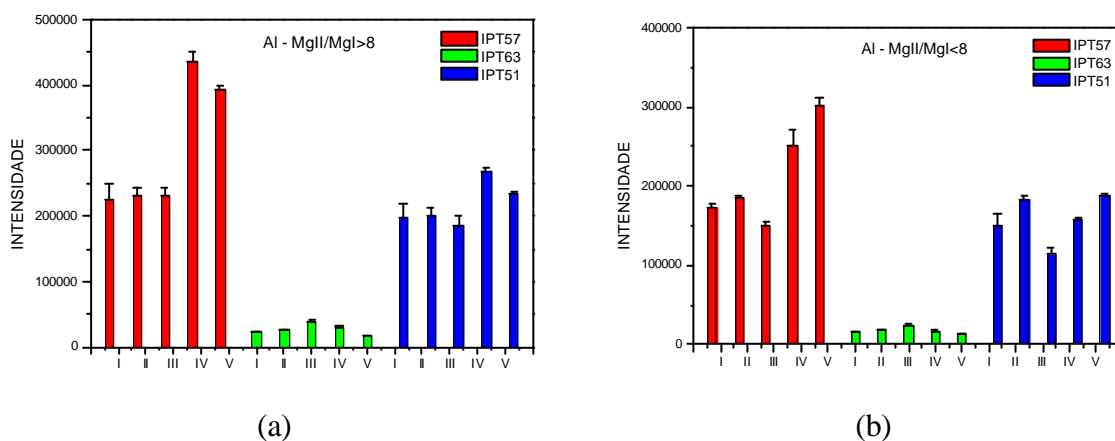


FIGURA 5.9. Intensidades de emissão para a linha Al I 394,403 nm em suspensões de argilas em condições (a) robustas Mg II/Mg I > 8 e (b) não robustas Mg II/Mg I < 8. I - fração > 149 μm, II - fração 74 < < 149 μm, III - fração 44 < < 74 μm, IV - fração 37 < < 44 μm e V - fração < 37 μm. Suspensão 100 mg/100 mL em 10% v/v HNO₃. As barras representam os valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).

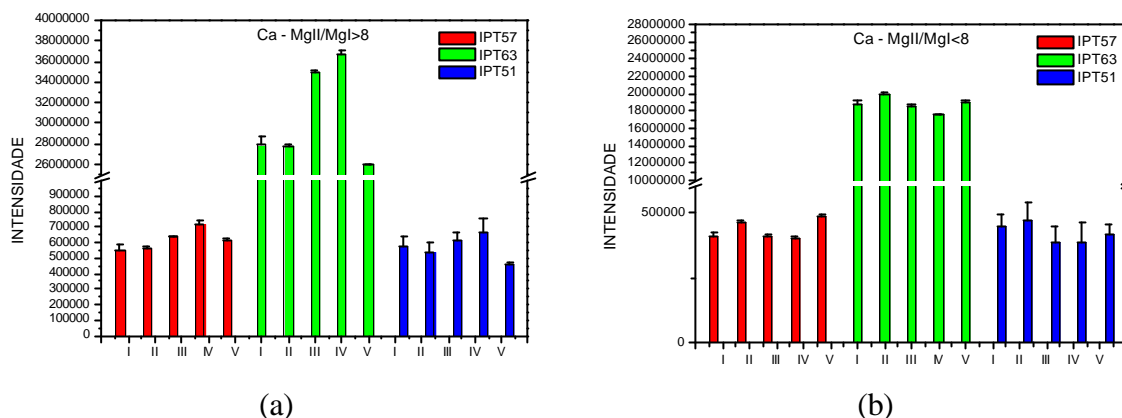


FIGURA 5.10. Intensidades de emissão para a linha Ca II 422,673 nm em suspensões de argilas em condições (a) robustas Mg II/Mg I > 8 e (b) não robustas Mg II/Mg I < 8. I - fração > 149 μm, II - fração 74 < < 149 μm, III - fração 44 < < 74 μm, IV - fração 37 < < 44 μm e V - fração < 37 μm. Suspensão 100 mg/100 mL em 10% v/v HNO₃. As barras representam os valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).

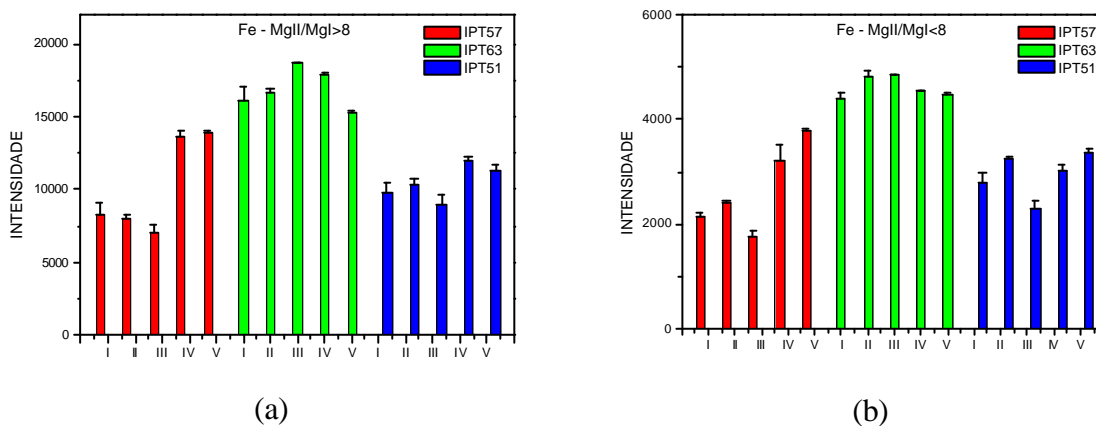


FIGURA 5.11. Intensidades de emissão para a linha Fe II 238,203 nm em suspensões de argilas em condições (a) robustas Mg II/Mg I > 8 e (b) não robustas Mg II/Mg I < 8. I - fração > 149 μm, II - fração 74 < < 149 μm, III - fração 44 < < 74 μm, IV - fração 37 < < 44 μm e V - fração < 37 μm. Suspensão 100 mg/100 mL em 10% v/v HNO₃. As barras representam os valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).

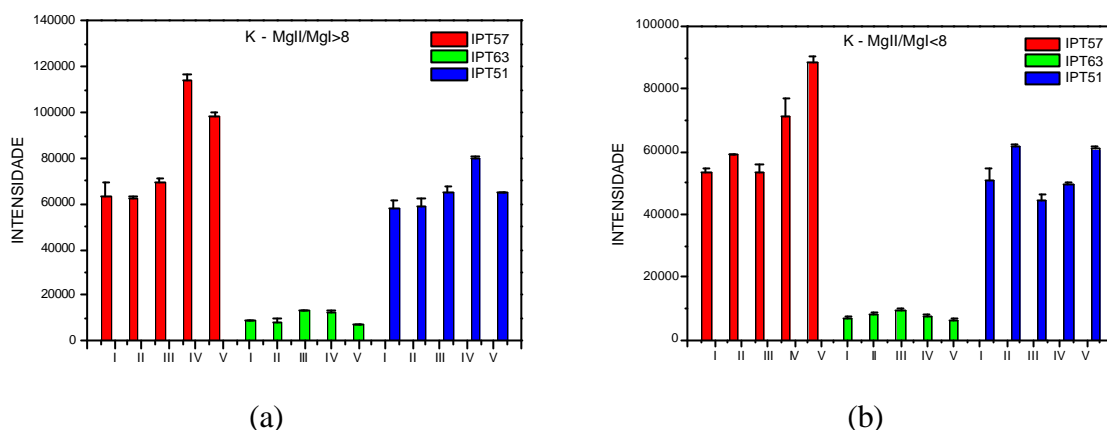


FIGURA 5.12. Intensidades de emissão para a linha K I 766,498 nm em suspensões de argilas em condições (a) robustas Mg II/Mg I > 8 e (b) não robustas Mg II/Mg I < 8. I - fração $\lambda > 149 \mu\text{m}$, II - fração $74 < \lambda < 149 \mu\text{m}$, III - fração $44 < \lambda < 74 \mu\text{m}$, IV - fração $37 < \lambda < 44 \mu\text{m}$ e V - fração $\lambda < 37 \mu\text{m}$. Suspensão 100 mg/100 mL em 10% v/v HNO₃. As barras representam os valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).

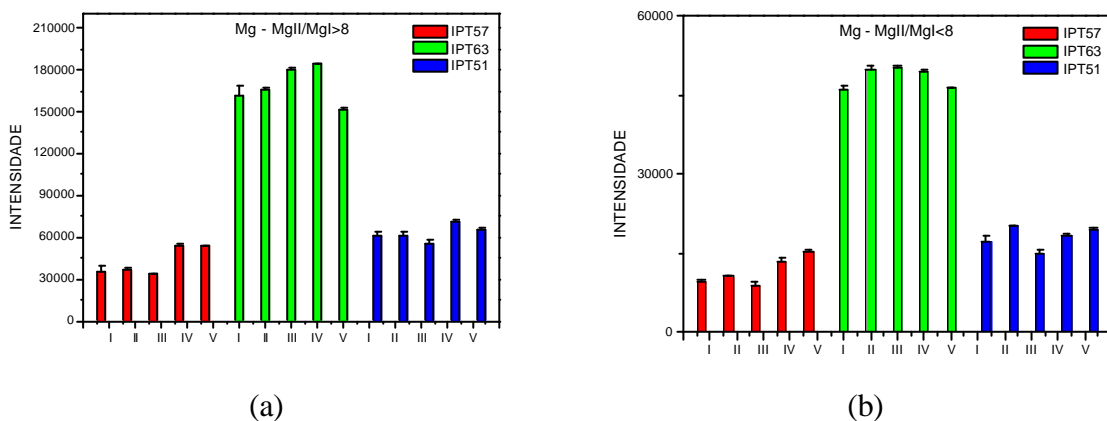


FIGURA 5.13. Intensidades de emissão para a linha Mg II 280,265 nm em suspensões de argilas em condições (a) robustas Mg II/Mg I > 8 e (b) não robustas Mg II/Mg I < 8. I - fração $\lambda > 149 \mu\text{m}$, II - fração $74 < \lambda < 149 \mu\text{m}$, III - fração $44 < \lambda < 74 \mu\text{m}$, IV - fração $37 < \lambda < 44 \mu\text{m}$ e V - fração $\lambda < 37 \mu\text{m}$. Suspensão 100 mg/100 mL em 10% v/v HNO₃. As barras representam os valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).

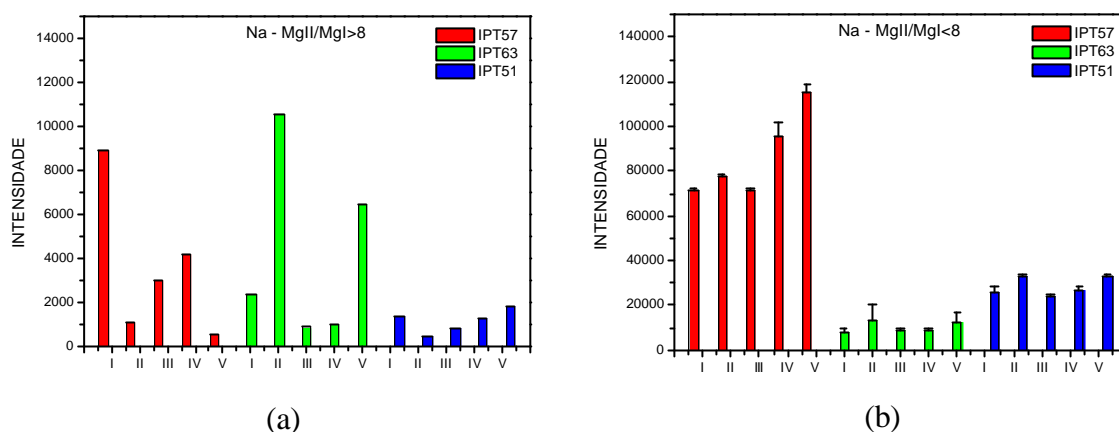


FIGURA 5.14. Intensidades de emissão para a linha Na 589,587 nm em suspensões de argilas em condições (a) robustas Mg II/Mg I > 8 e (b) não robustas Mg II/Mg I < 8. I - fração ? > 149 ?m, II - fração 74 < ? < 149 ?m, III - fração 44 < ? < 74 ?m, IV - fração 37 < ? < 44 ?m e V - fração ? < 37 ?m. Suspensão 100 mg/100 mL em 10% v/v HNO₃. As barras representam os valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).

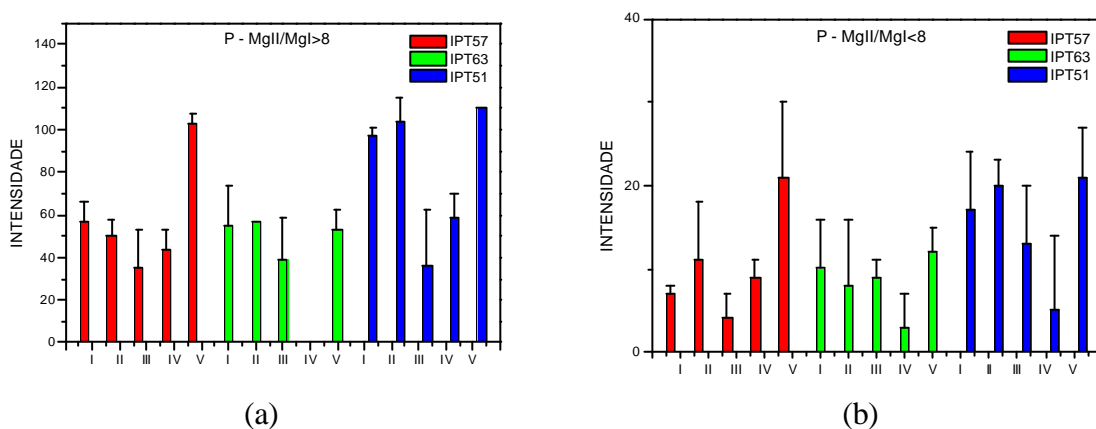


FIGURA 5.15. Intensidades de emissão para a linha P I 213,618 nm em suspensões de argilas em condições (a) robustas Mg II/Mg I > 8 e (b) não robustas Mg II/Mg I < 8. I - fração ? > 149 ?m, II - fração 74 < ? < 149 ?m, III - fração 44 < ? < 74 ?m, IV - fração 37 < ? < 44 ?m e V - fração ? < 37 ?m. Suspensão 100 mg/100 mL em 10% v/v HNO₃. As barras representam os valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).

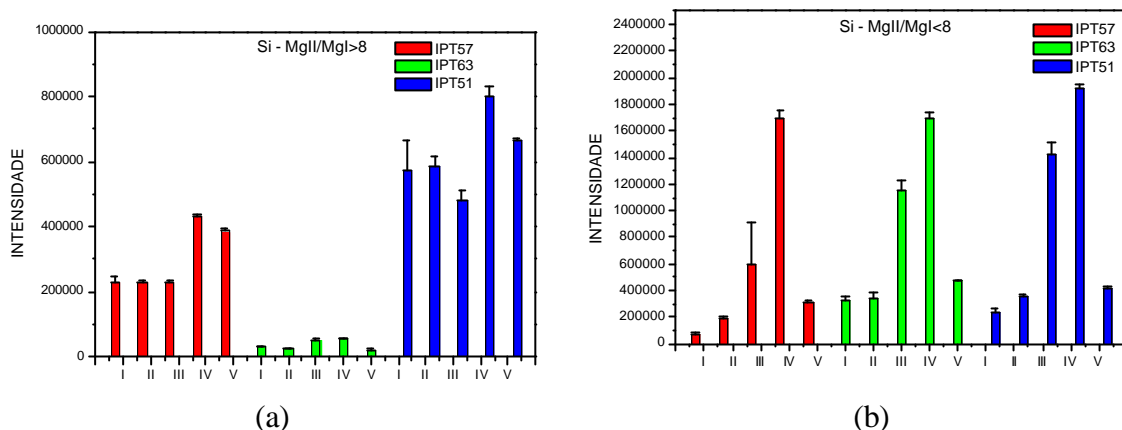


FIGURA 5.16. Intensidades de emissão para a linha Si I 288,158 nm em suspensões de argilas em condições (a) robustas Mg II/Mg I > 8 e (b) não robustas Mg II/Mg I < 8. I - fração > 149 μm, II - fração 74 < ? < 149 μm, III - fração 44 < ? < 74 μm, IV - fração 37 < ? < 44 μm e V - fração ? < 37 μm. Suspensão 100 mg/100 mL em 10% v/v HNO₃. As barras representam os valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).

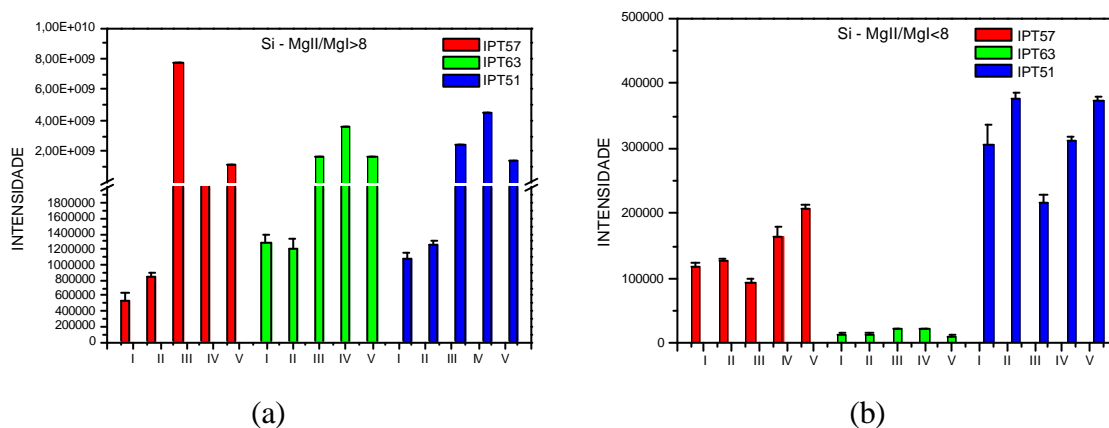


FIGURA 5.17. Intensidades de emissão para a linha Ti II 334,939 nm em suspensões de argilas em condições (a) robustas Mg II/Mg I > 8 e (b) não robustas Mg II/Mg I < 8. I - fração > 149 μm, II - fração 74 < ? < 149 μm, III - fração 44 < ? < 74 μm, IV - fração 37 < ? < 44 μm e V - fração ? < 37 μm. Suspensão 100 mg/100 mL em 10% v/v HNO₃. As barras representam os valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).

As linhas espectrais estudadas foram selecionadas de acordo com a sensibilidade da linha e da razão SBR (razão sinal analítico / sinal de fundo). Além disso, também foram consideradas a possibilidade de interferências espectrais e a correlação linear entre concentração e intensidade de sinal para os diferentes meios estudados. Para alguns elementos tais como: Al, K, Na, P e Si foram selecionadas linhas atômicas e para Ca, Fe, Mg e Ti foram selecionadas linhas iônicas.

Os resultados para Na I 589,587 nm nas medidas das suspensões de argilas não foram apresentados, pois para a maioria das intensidades dos sinais de emissão obtidas para esse elemento foram menores que as intensidades dos sinais do branco.

A partir da análise dessas Figuras, observou-se que quando se opera o ICP em condições robustas, as intensidades dos sinais de uma determinada linha espectral aumentam para um mesmo tamanho de partícula, comparativamente às condições não robustas de operação. Isso foi observado para a maioria das frações de diferentes tamanhos de partículas para todos os elementos analisados em todos os materiais.

Espera-se que quanto menor o tamanho de partículas, tanto maior a intensidade de sinal de emissão. Esse comportamento foi observado quando o plasma foi operado em condições robustas, mas ocorreram exceções quando em condições não robustas. Isso pode ser decorrente do fato de que quando se opera o ICP em condições não robustas aumenta-se a probabilidade de ocorrência de interferências espectrais. Conseqüentemente, os desvios nas análises serão mais pronunciados do que quando se opera o ICP em condições robustas⁵⁹. Porém, ao contrário dessas afirmações, o Na (589,587 nm) que é um elemento facilmente ionizável, apresentou o comportamento esperado para as medidas realizadas em condições não robustas. Isso pode ser explicado pela razão Mg II / Mg I de 7,1 a 7,8 nas condições não robustas adotadas, sendo que esses valores são próximos ao valor limite recomendado de 8.

Em geral, partículas sólidas e partículas líquidas são excitadas com diferentes eficiências de produção de átomos ou íons excitados. O processo de nebulização das suspensões é diferente da nebulização das soluções, pois o processo de transporte é prejudicado devido ao tamanho e a quantidade de partículas sólidas nas suspensões³⁶. Além disso, o processo de transferência de calor torna-se menos eficiente quando se tem alta concentração de sólidos. EBDON

& COLLIER¹⁴ realizaram um estudo comparativo para suspensões contendo diferentes tamanhos de partículas e observaram que a eficiência de transporte aumentou de 3-4% para 14-15% quando o tamanho de partícula diminuiu de 10 para 5 μm . Esses valores de eficiência relacionam-se com a eficiência de nebulização de soluções, que foi assumida como o máximo sinal possível.

No trabalho em questão, nas condições robustas de operação (para todos os elementos analisados), percebeu-se que em geral à medida que o tamanho de partícula diminuiu as intensidades dos sinais de emissão aumentaram, o que já era esperado, pois segundo a literatura^{6,14} quanto menor o tamanho de partícula, maior a intensidade de emissão do analito.

5.1.3 Efeito do pH na análise de suspensões de argilas e materiais refratários

Este estudo foi realizado a fim de verificar se o meio 10% v/v HNO_3 utilizado nas análises de argilas e materiais refratários, o mesmo utilizado por SILVA *et. al.*⁶⁴ no trabalho com argilas, é o meio mais estável para se realizar as análises com as suspensões em questão. A escolha do menor tamanho de partículas para desse estudo deve-se ao fato de que, geralmente, esse tamanho de partícula apresenta maior tendência à aglomeração quando suspenso e, conseqüentemente, é necessário escolher um meio estável para o preparo dessas suspensões para partículas com menores dimensões.

Segundo FARIÑAS *et al.*²⁷ a estabilidade da suspensão depende da interação ao redor das partículas, onde existem interações atrativas provenientes das forças de London-Van-der Waals, que tendem a unir as partículas em solução. Quando partículas sólidas são imersas em um líquido polar, elas desenvolvem uma dupla camada elétrica ao seu redor. Essa dupla camada promove uma força de repulsão ao redor das partículas. A estabilidade de uma suspensão é encontrada quando as forças de interação repulsivas predominam sobre as forças atrativas de London-Van-der Waals. Esse aspecto consiste no mecanismo eletrostático de estabilização que pode ser promovido pelo pH, eletrólitos e agentes surfactantes.

Neste trabalho avaliou-se o efeito do pH sobre a estabilidade de suspensões. As medidas foram realizadas imediatamente após o preparo das suspensões e em condições robustas ($\text{Mg II/ Mg I} > 8$). Os resultados estão

apresentados nas Figuras 5.18-5.23 a seguir. Cada Figura apresenta as intensidades de emissão de cada elemento constituinte dos materiais em diferentes pHs.

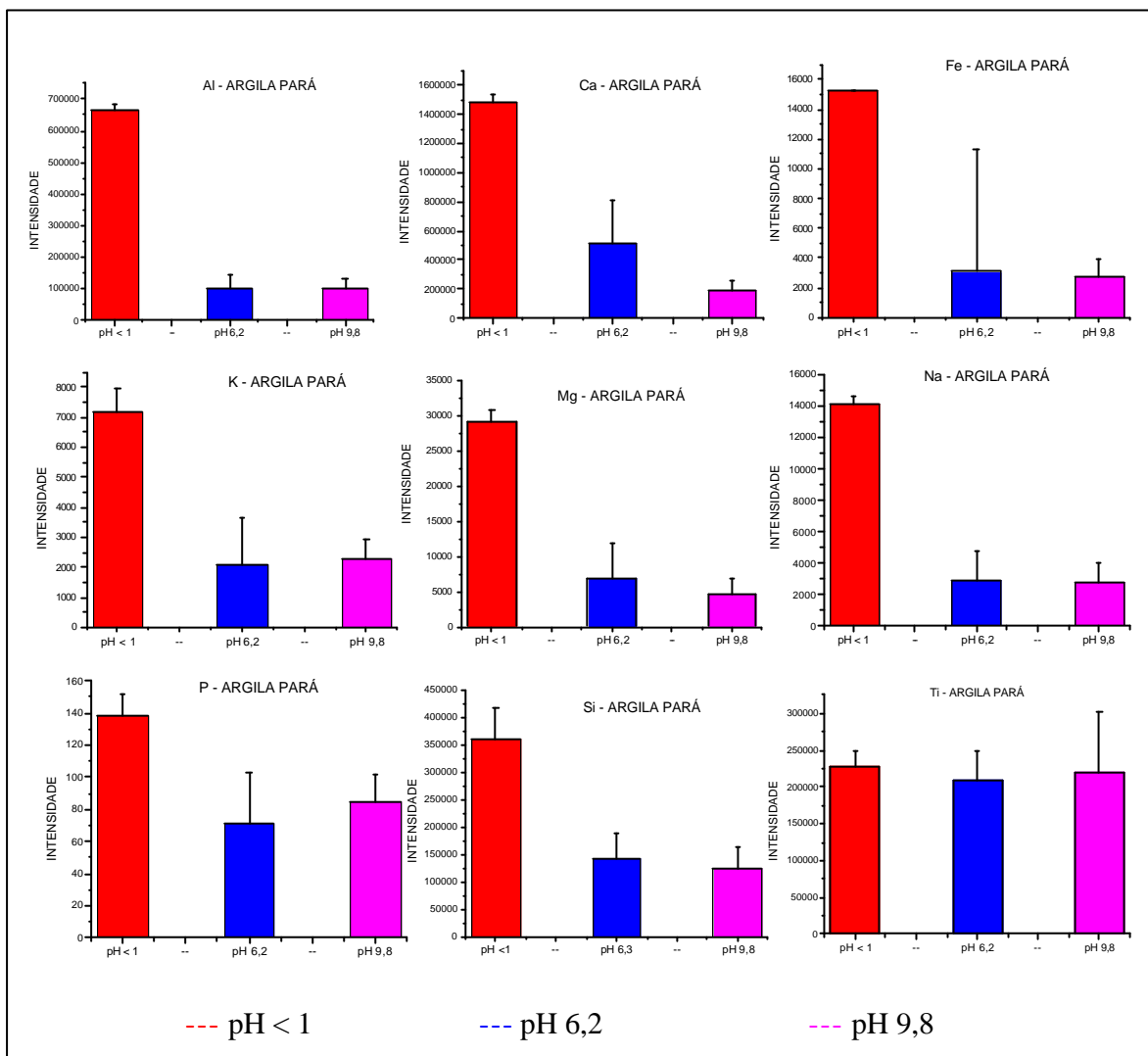


FIGURA 5. 18. Intensidades das linhas de emissão para os elementos Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si e Ti em diferentes pHs para a argila Pará. As barras representam valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).

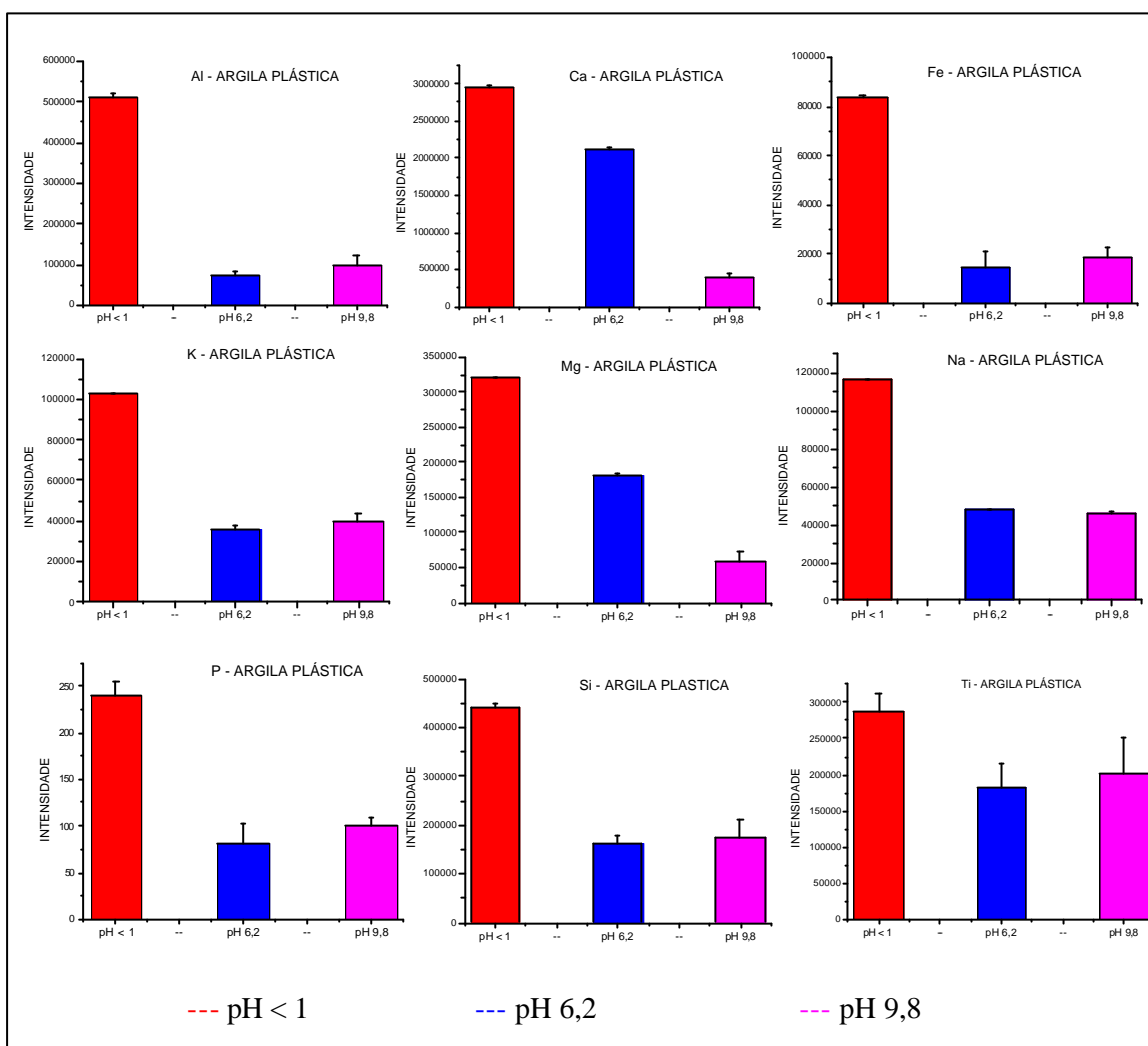


FIGURA 5.19. Intensidades das linhas de emissão para os elementos Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si e Ti em diferentes pHs para a argila Plástica. As barras representam valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).

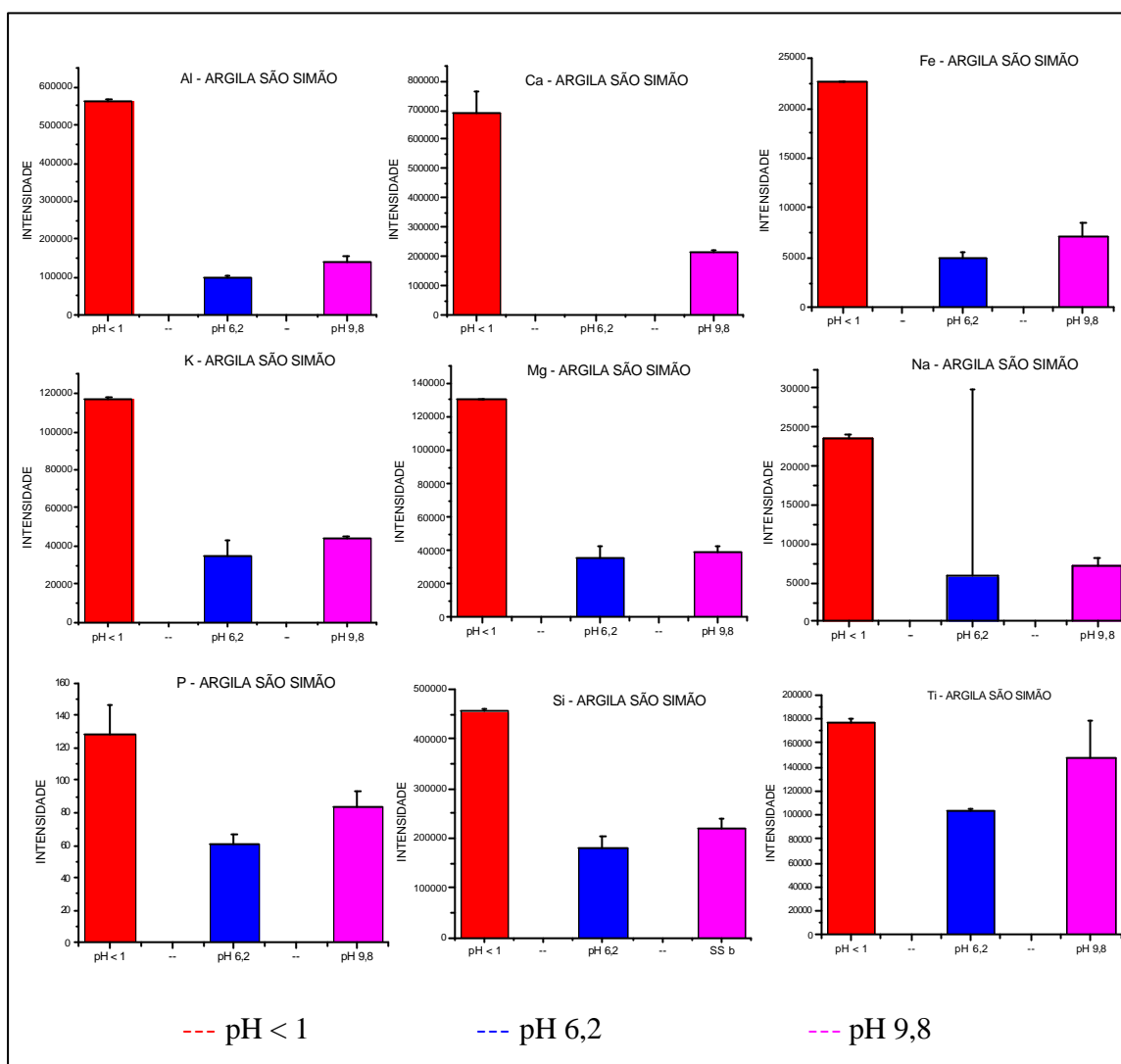


FIGURA 5.20. Intensidades das linhas de emissão para os elementos Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si e Ti em diferentes pHs para a argila São Simão. As barras representam valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).

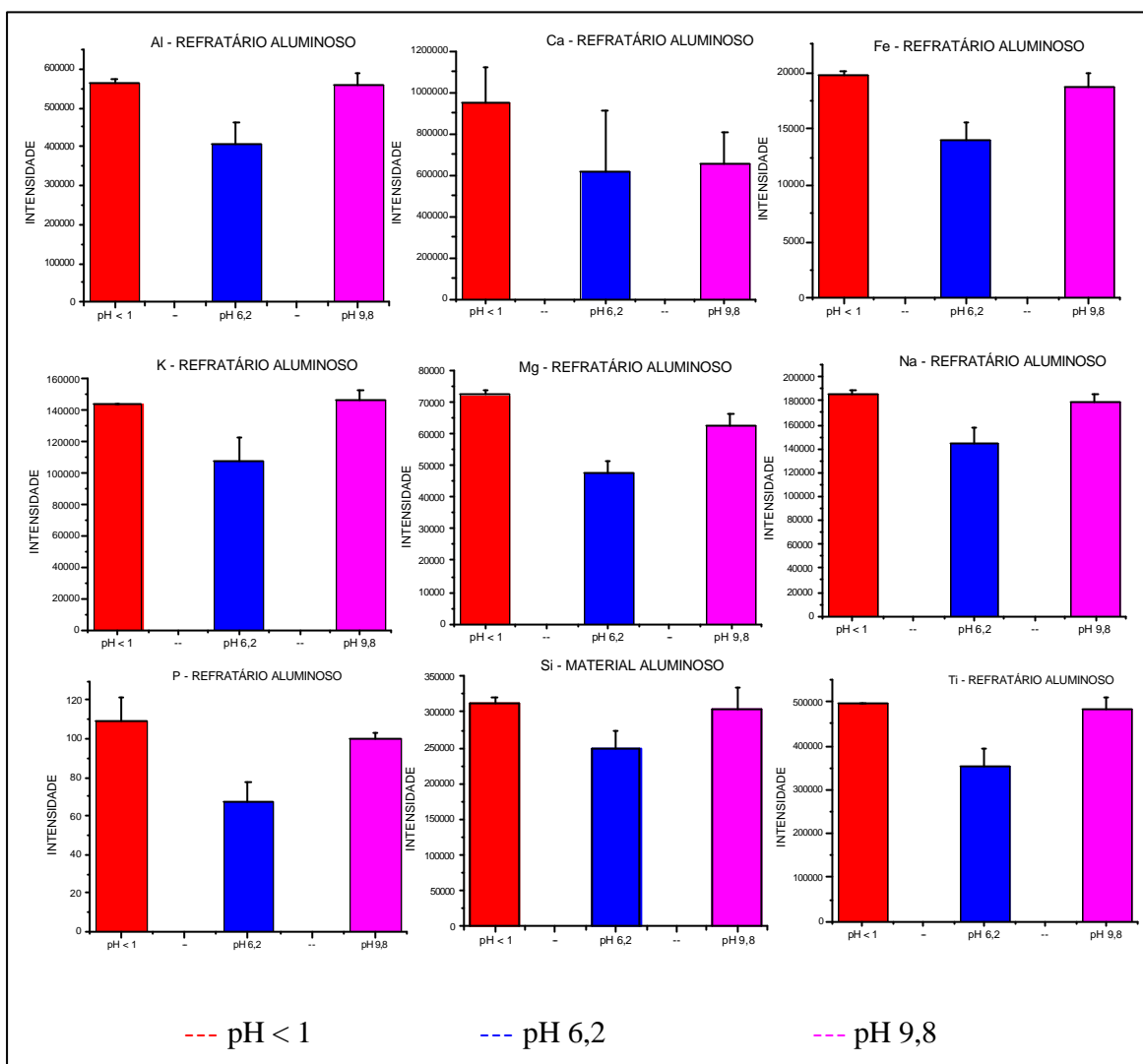


FIGURA 5.21. Intensidades das linhas de emissão para os elementos Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si e Ti em diferentes pHs para o refratário aluminoso. As barras representam valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).

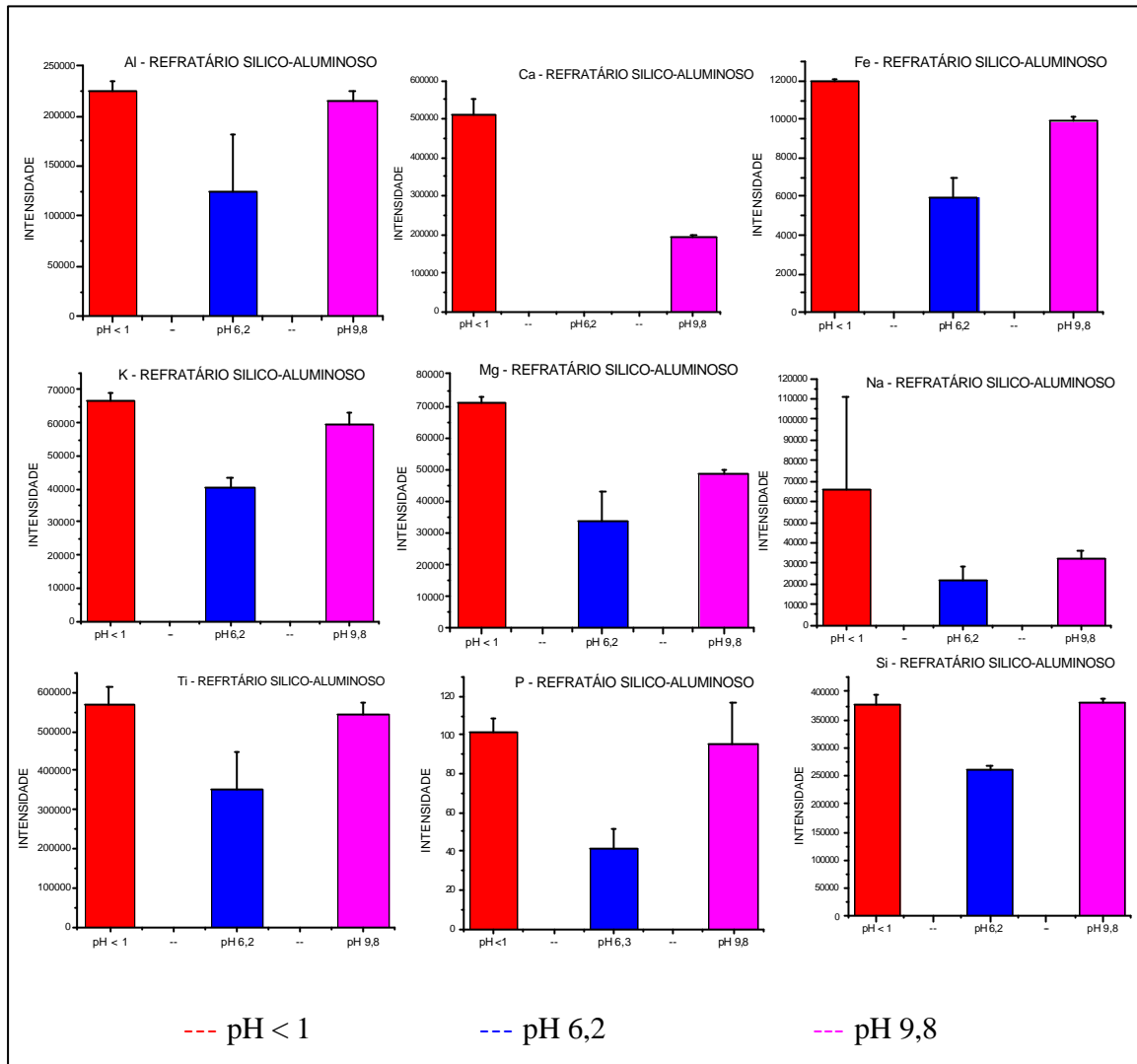


FIGURA 5.22. Intensidades das linhas de emissão para os elementos Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si e Ti em diferentes pHs para o refratário silico-aluminoso. As barras representam valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).

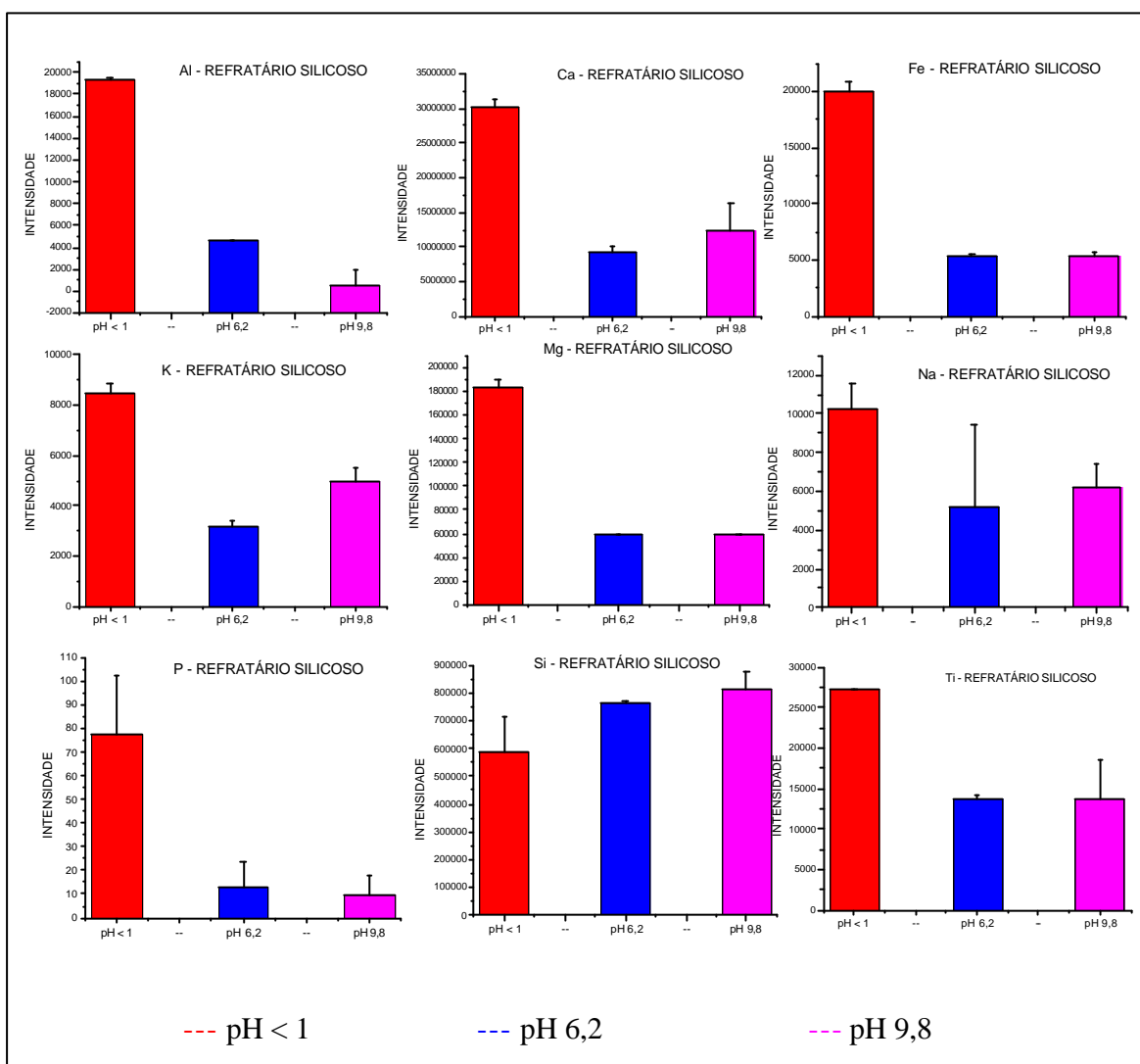


FIGURA 5.23. Intensidades das linhas de emissão para os elementos Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si e Ti em diferentes pHs para o refratário silicoso. As barras representam valores médios e os desvios padrão estão representados para cada medida (n = 3).

Analisando-se essas Figuras pode ser observado que o pH exerceu acentuada influência sobre a estabilidade das suspensões. Esse efeito pode ser verificado a partir de dois parâmetros experimentais apresentados nas figuras: a intensidades dos sinais de emissão dos analitos e os desvios padrão relativo das medições. Esses dois parâmetros são fundamentais para verificação da influência do pH sobre a estabilidade da suspensão e não devem ser avaliados separadamente, pois uma maior estabilidade da suspensão implica em maiores intensidades dos sinais e menores valores de desvios padrão. O melhor valor de pH encontrado para

a análise dos materiais foi para $\text{pH} < 1$, confirmando, portanto que o meio utilizado por SILVA *et al.*⁸ é adequado para o preparo de suspensões de argilas e materiais refratários.

5.2 Reações mecanoquímicas

Os modificadores químicos investigados neste trabalho foram: LiBO_2 e Na_2CO_3 , grafite, ácido ascórbico e cloreto de amônio. Os modificadores LiBO_2 e Na_2CO_3 foram selecionados devido as suas propriedades como fundentes. Já o grafite, ácido ascórbico e cloreto de amônio foram escolhidos por serem utilizados como modificadores químicos em espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS).

A técnica de modificação química é geralmente adotada em GFAAS para diminuir a volatilidade do analito impedindo sua volatilização durante a etapa de pirólise e aumentar a volatilidade dos concomitantes para que sejam volatilizados durante a etapa de pirólise. Os modificadores químicos empregados em GFAAS são aditivos químicos que alteram as propriedades termoquímicas da amostra. Nesse sentido, optou-se por utilizar aditivos químicos, tais como: grafite, ácido ascórbico e cloreto de amônio durante a etapa de moagem dos materiais refratários e argilas para provocar alterações nas propriedades físicas e químicas desses materiais^{78,79}.

Em GFAAS os aditivos químicos são adicionados em altas concentrações e com isso o analito é convertido geralmente, em uma forma menos volátil e, idealmente, os concomitantes em uma forma mais volátil, com isso o analito pode ser mais facilmente separado da matriz^{78,79}. Diferentemente do que ocorre em GFAAS, o principal objetivo da modificação química durante a etapa de moagem é tornar os materiais menos refratários, ou seja, mais voláteis para facilitar a eficiência de atomização-excitação no plasma ou então, facilitar a digestão desses materiais que geralmente é morosa.

5.2.1 Efeito da modificação química sobre as intensidades dos sinais de emissão dos analitos nas suspensões

Este estudo foi realizado para avaliar o comportamento das suspensões no plasma após a modificação química da argila durante a etapa de

moagem utilizando diferentes modificadores. A razão argila / modificador investigada foi 1:5 m/m, essa razão é a mínima utilizada em procedimentos de fusão. Em GFAAS também há a necessidade de empregar um excesso de modificador químico para promover reações em fase sólida. Dessa forma, optou-se por trabalhar com excesso de modificador nos procedimentos de modificação química durante a moagem das amostras. Esse comportamento foi avaliado verificando-se a influência da modificação química sobre as intensidades de emissão das suspensões preparadas com materiais não modificados e modificados. Na Figura 5.24 encontram-se as intensidades dos sinais de emissão obtidos para os analitos investigados com o uso dos diferentes tipos de modificadores.

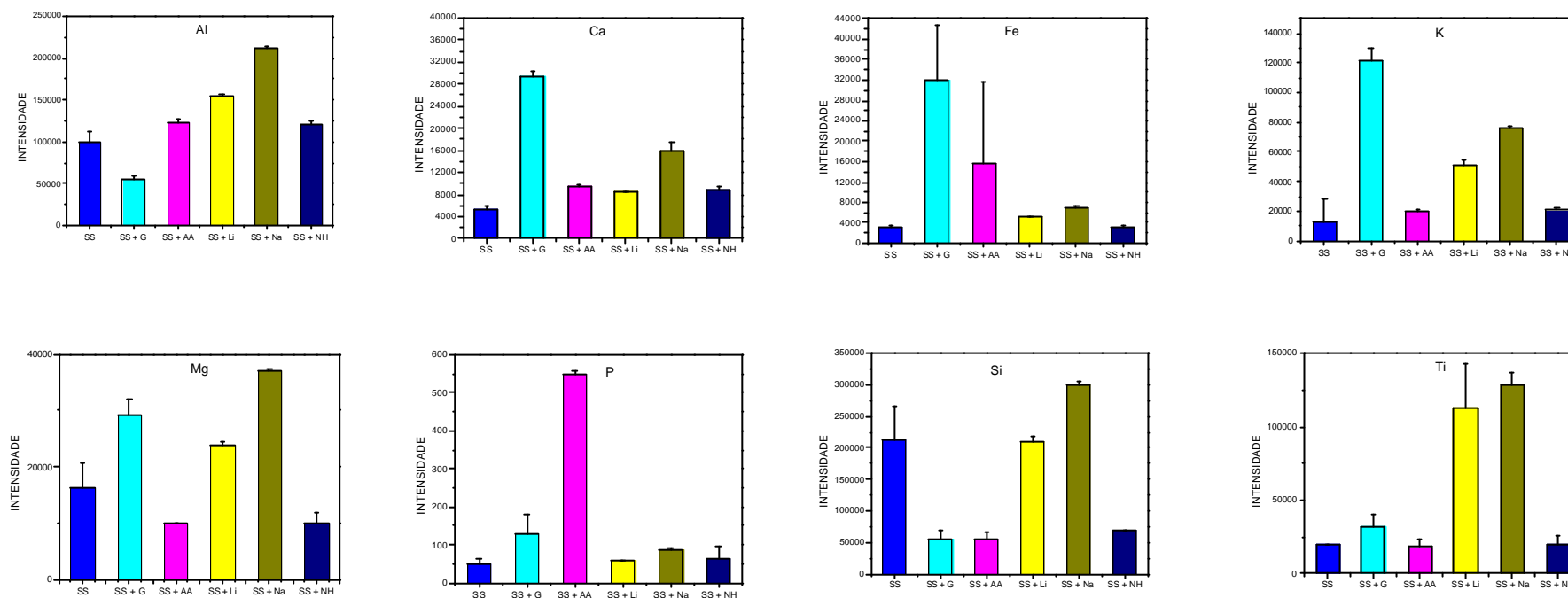


FIGURA 5.24. Efeito do uso de diferentes modificadores químicos durante a etapa de moagem (2 h) sobre as intensidades dos sinais de emissão. SS- argila São Simão sem modificação química; SS + G – argila São Simão moída com grafite; SS + AA - argila São Simão moída com ácido ascórbico; SS + Li - argila São Simão moída com LiBO₂; SS + Na - argila São Simão moída com Na₂CO₃; SS + NH - argila São Simão moída com NH₄Cl. Suspensões preparadas em 10% v/v HNO₃. As barras representam valores médios e os desvios padrão foram representados com traços verticais (n = 3). O plasma foi operado em condições robustas (Mg II / Mg I > 8). Razão 1:5 m/m argila/modificador.

A utilização de modificadores químicos durante a etapa de moagem em geral provocou um aumento nas intensidades dos sinais, conforme pode ser verificado na Figura 5.24. O Na_2CO_3 e LiBO_2 foram os modificadores que causaram maiores ganhos de sinal. Para alguns elementos tais como Ca, Fe, K, Mg, P e Ti o grafite apresentou intensidades de sinal maiores que as intensidades dos sinais das suspensões sem modificadores e, em alguns casos, maiores que as dos demais modificadores. Porém, os desvios padrão também foram elevados o que é uma desvantagem. O ácido ascórbico e o NH_4Cl não foram tão eficientes quanto o Na_2CO_3 e LiBO_2 . Para todos elementos determinados a modificação com Na_2CO_3 e LiBO_2 provocou um aumento nas intensidades dos sinais de emissão de até 566% e 483%, respectivamente. Isso sugere que o uso de modificadores causou a formação de novos compostos. Por provocarem incrementos mais pronunciados nas intensidades dos sinais, o Na_2CO_3 e LiBO_2 foram selecionados para estudos posteriores.

O Na_2CO_3 e o LiBO_2 foram utilizados na modificação química dos materiais refratários. A seguir são apresentados os resultados obtidos para esses materiais (Figuras 5.25 - 5.27).

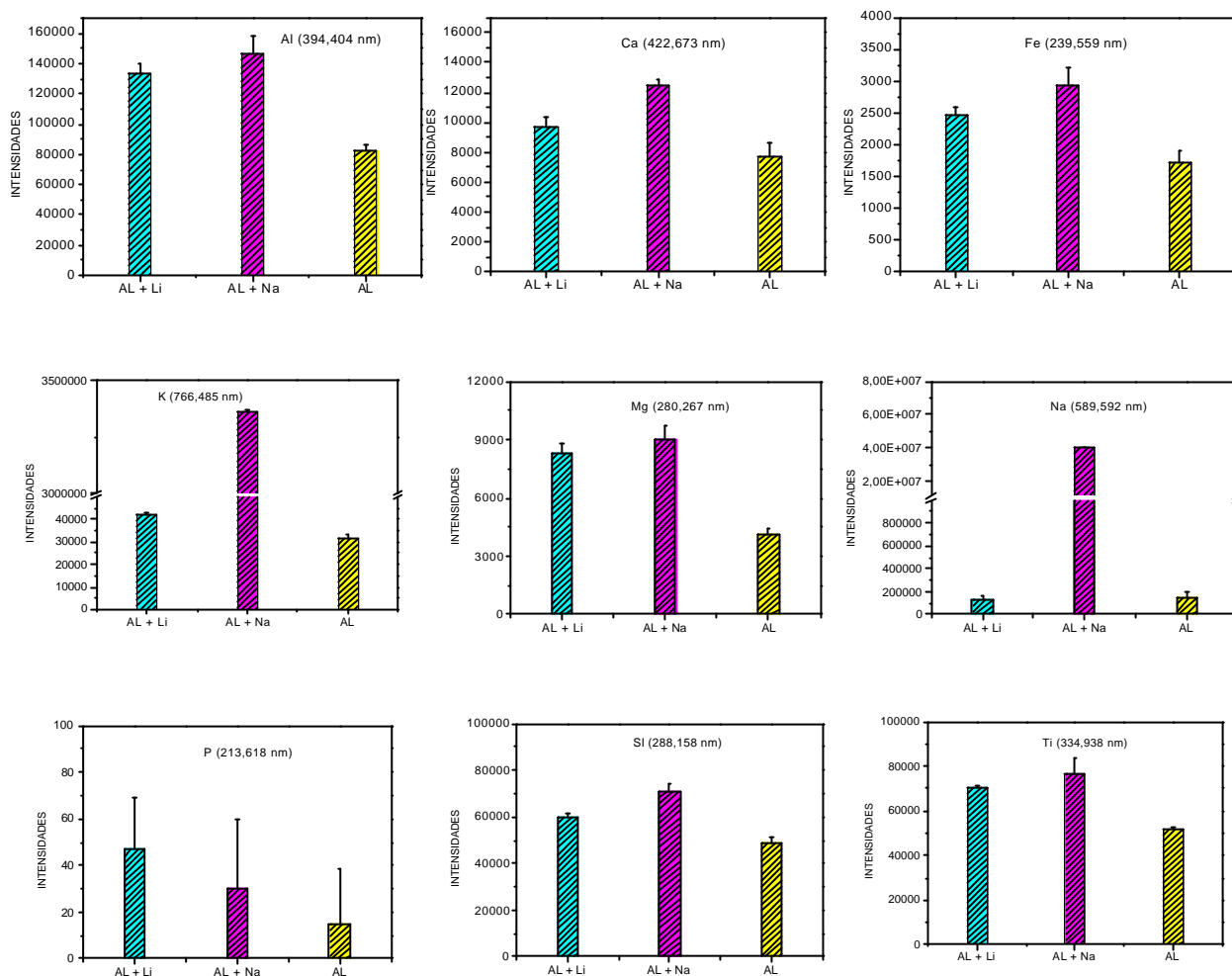


FIGURA 5.25. Efeito do uso de Na_2CO_3 e LiBO_2 durante a etapa de moagem do refratário aluminoso (IPT-57) sobre as intensidades dos sinais. AL – refratário aluminoso sem modificação química; AL + Li - refratário aluminoso moído com LiBO_2 ; AL + Na - refratário aluminoso moído com Na_2CO_3 . As barras representam valores médios e os desvios padrão foram representados com traços verticais ($n = 3$). O plasma operou em condições robustas ($\text{Mg II} / \text{Mg I} > 8$). Razão 1:5 m/m argila/modificador.

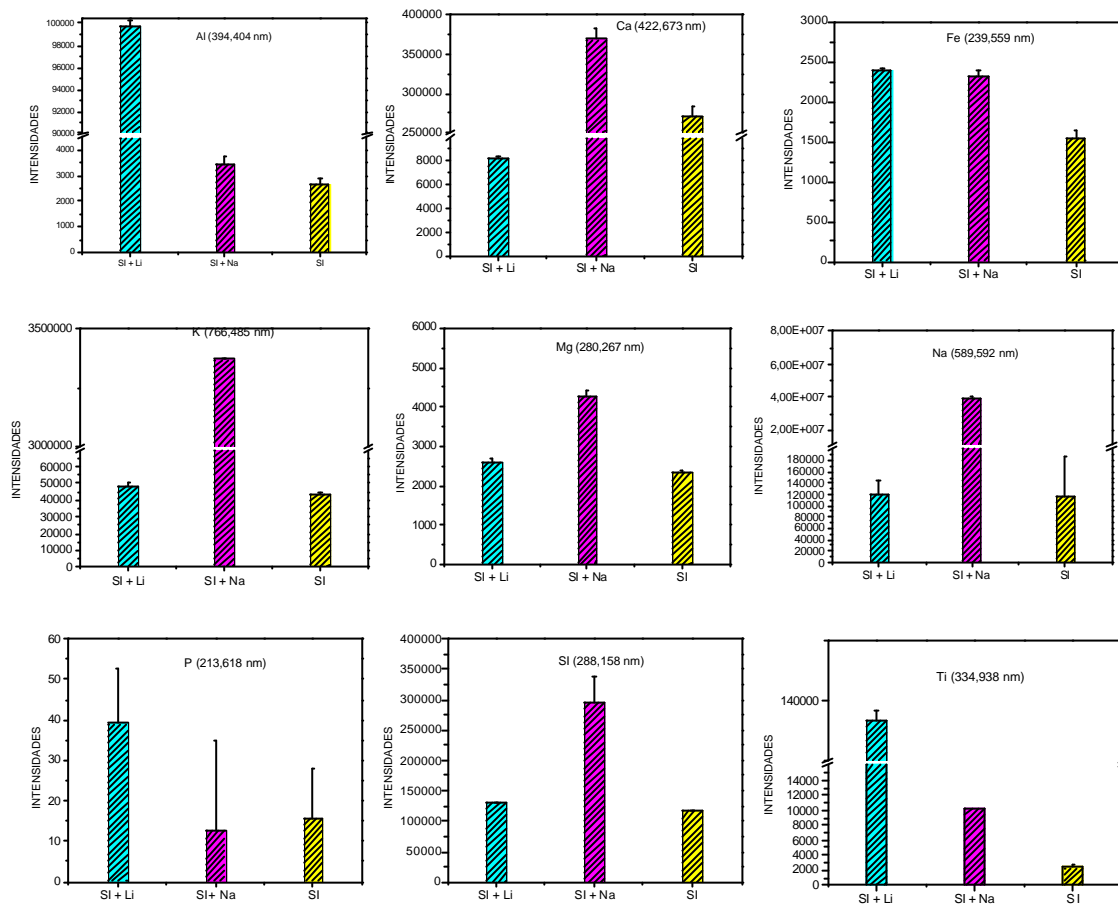


FIGURA 5.26. Efeito do uso de Na_2CO_3 e LiBO_2 durante a etapa de moagem do refratário silicoso (IPT-63) sobre as intensidades dos sinais. SI – refratário silicoso sem modificação química; SI + Li - refratário silicoso moído com LiBO_2 ; SI + Na - refratário silicoso moído com Na_2CO_3 . As barras representam valores médios e os desvios padrão foram representados com traços verticais ($n = 3$). O plasma operou em condições robustas ($\text{Mg II} / \text{Mg I} > 8$). Razão 1:5 m/m argila/modificador.

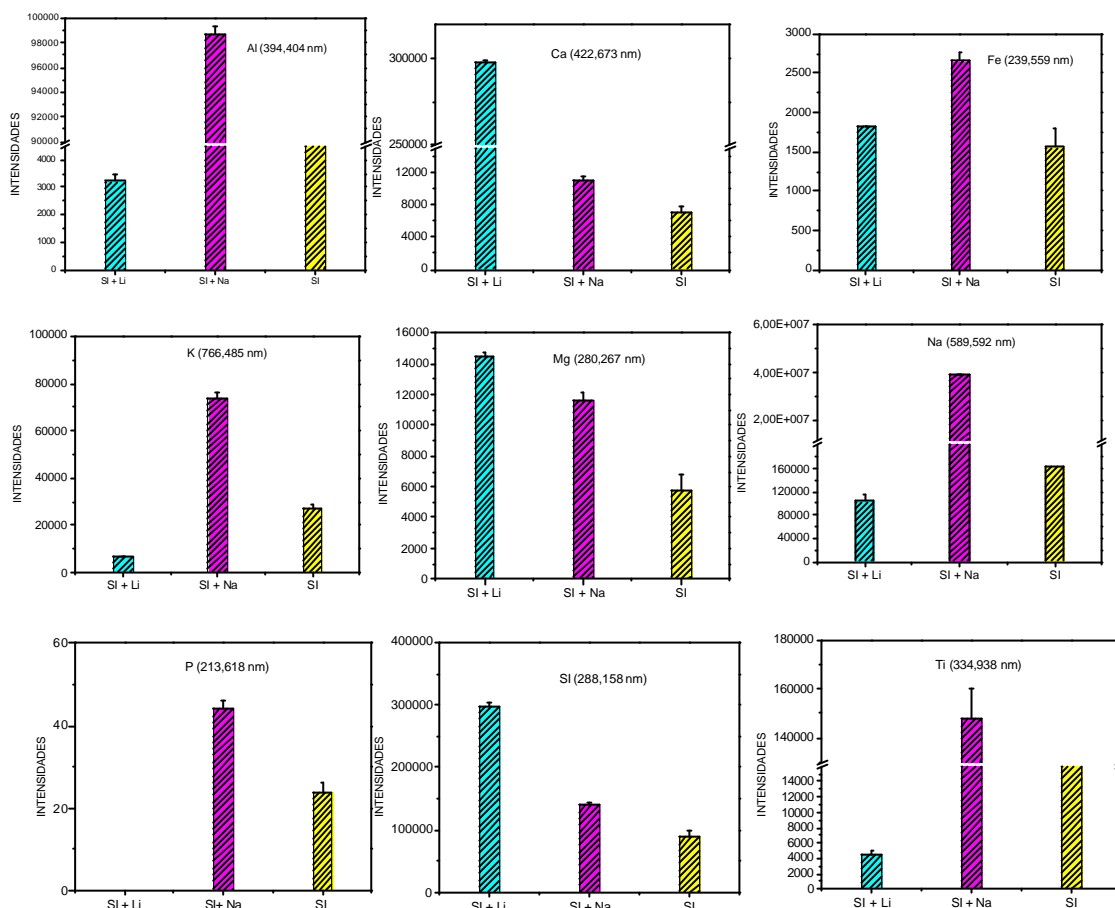


FIGURA 5.27. Efeito do uso de Na_2CO_3 e LiBO_2 durante a etapa de moagem do refratário aluminoso (IPT-51) sobre as intensidades dos sinais. SI – refratário silico-aluminoso sem modificação química; SI + Li - refratário silico-aluminoso moído com LiBO_2 ; SI + Na - refratário silico-aluminoso moído com Na_2CO_3 . As barras representam valores médios e os desvios padrão foram representados com traços verticais ($n = 3$). O plasma operou em condições robustas ($\text{Mg II} / \text{Mg I} > 8$). Razão 1:5 m/m argila/modificador.

Assim como ocorreu para as argilas, a utilização de modificadores químicos durante a etapa de moagem dos materiais refratários, também provocou um aumento nas intensidades dos sinais de emissão dos analitos. Como pode ser observado, para todos os materiais analisados a modificação química com Na_2CO_3 e LiBO_2 geralmente causou aumento nas intensidades dos sinais de emissão dos analitos nas suspensões, com exceção do Ca no refratário silicoso quimicamente modificado com LiBO_2 e dos elementos P e Ti no refratário aluminoso quimicamente

modificado com LiBO_2 . Para os demais elementos, os modificadores Na_2CO_3 e LiBO_2 provocaram incrementos pronunciados nas intensidades dos sinais, e por isso foram utilizados para a modificação desses materiais para fins de quantificação.

5.2.2 Avaliação do efeito do tempo moagem sobre as intensidades dos sinais de emissão dos analitos

Este estudo foi efetuado para avaliar como o tempo de moagem afetava as intensidades dos sinais de emissão dos analitos. As Tabelas 5.4 e 5.5 mostram os valores de intensidades obtidos a partir da análise de suspensões dos materiais quimicamente modificados com diferentes tempos de moagem.

TABELA 5.4. Intensidades dos sinais de emissão dos analitos em suspensões preparadas a partir de diferentes tempos de moagem da argila São Simão (IPT-42) quimicamente modificada com Na_2CO_3 . Suspensão 10% v/v de HNO_3 e $\text{MgII} / \text{MgI} = 11,4$.

Elemento	Intensidade dos sinais									
	0,5 / h		0,5 / h				0,5 / h			
	média	desvio	média	desvio	média	desvio	média	desvio	média	desvio
Al	$4,6 \cdot 10^4$	$1,2 \cdot 10^3$	$4,6 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^3$	$5,1 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^2$	$5,2 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^3$	$5,2 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^3$
Ca	$2,0 \cdot 10^5$	$5,1 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^5$	$6,9 \cdot 10^3$	$2,7 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^5$	$5,3 \cdot 10^4$	$3,0 \cdot 10^5$	$9,2 \cdot 10^4$
Fe	$6,4 \cdot 10^3$	$2,3 \cdot 10^2$	$6,0 \cdot 10^3$	$3,1 \cdot 10^2$	$7,2 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^2$	$7,9 \cdot 10^3$	$5,2 \cdot 10^2$	$8,2 \cdot 10^3$	$4,6 \cdot 10^2$
K	$4,6 \cdot 10^4$	$3,1 \cdot 10^3$	$4,7 \cdot 10^4$	$5,2 \cdot 10^3$	$5,2 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^3$	$5,4 \cdot 10^4$	$8,2 \cdot 10^3$	$5,7 \cdot 10^4$	$6,3 \cdot 10^3$
Mg	$3,6 \cdot 10^4$	$8,4 \cdot 10^3$	$3,6 \cdot 10^4$	$9,1 \cdot 10^3$	$4,2 \cdot 10^4$	$6,3 \cdot 10^3$	$4,5 \cdot 10^4$	$5,9 \cdot 10^3$	$4,7 \cdot 10^4$	$6,8 \cdot 10^3$
P	$5,7 \cdot 10^1$	$1,1 \cdot 10^1$	$4,6 \cdot 10^1$	7,0	$4,1 \cdot 10^1$	8,0	$6,8 \cdot 10^1$	$1,5 \cdot 10^1$	$7,0 \cdot 10^1$	$1,2 \cdot 10^1$
Si	$6,5 \cdot 10^5$	$4,1 \cdot 10^4$	$3,9 \cdot 10^5$	$5,4 \cdot 10^4$	$7,6 \cdot 10^5$	$5,8 \cdot 10^4$	$8,1 \cdot 10^5$	$7,9 \cdot 10^4$	$8,5 \cdot 10^5$	$9,1 \cdot 10^4$
Ti	$1,5 \cdot 10^5$	$2,9 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^5$	$4,7 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^5$	$3,2 \cdot 10^5$	$1,8 \cdot 10^5$	$7,7 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^5$	$6,1 \cdot 10^5$

TABELA 5.5. Intensidades dos sinais de emissão dos analitos em suspensões preparadas a partir de diferentes tempos de moagem da argila São Simão (IPT-42) quimicamente modificada com LiBO_2 . Suspensão 10% v/v de HNO_3 e $\text{MgII} / \text{MgI} = 11,4$.

Elemento	Intensidade dos sinais									
	0,5 / h		1,0 / h		1,5 / h		2,0 / h		3,0 / h	
	média	desvio	média	desvio	média	desvio	média	desvio	média	desvio
Al	$4,1 \cdot 10^4$	$4,7 \cdot 10^3$	$4,5 \cdot 10^4$	$4,1 \cdot 10^3$	$4,8 \cdot 10^4$	$4,7 \cdot 10^3$	$4,9 \cdot 10^4$	$6,8 \cdot 10^3$	$5,0 \cdot 10^4$	$6,7 \cdot 10^3$
Ca	$1,2 \cdot 10^5$	$4,3 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^5$	$5,2 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^5$	$4,1 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^5$	$3,3 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^5$	$5,2 \cdot 10^4$
Fe	$5,7 \cdot 10^3$	$3,4 \cdot 10^2$	$6,4 \cdot 10^3$	$3,1 \cdot 10^2$	$6,6 \cdot 10^3$	$3,2 \cdot 10^2$	$7,1 \cdot 10^3$	$4,6 \cdot 10^2$	$7,4 \cdot 10^3$	$4,9 \cdot 10^2$
K	$4,3 \cdot 10^4$	$3,7 \cdot 10^3$	$4,9 \cdot 10^4$	$4,9 \cdot 10^3$	$5,0 \cdot 10^4$	$6,7 \cdot 10^3$	$5,2 \cdot 10^4$	$5,1 \cdot 10^3$	$5,6 \cdot 10^4$	$4,9 \cdot 10^3$
Mg	$3,5 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^3$	$3,8 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^3$	$4,0 \cdot 10^4$	$4,1 \cdot 10^3$	$4,2 \cdot 10^4$	$5,7 \cdot 10^3$	$4,6 \cdot 10^4$	$6,3 \cdot 10^3$
Na	$3,0 \cdot 10^2$	$3,3 \cdot 10^1$	$7,6 \cdot 10^3$	$4,5 \cdot 10^2$	$1,5 \cdot 10^4$	$5,3 \cdot 10^3$	$2,1 \cdot 10^4$	$6,3 \cdot 10^3$	$4,0 \cdot 10^4$	$6,9 \cdot 10^3$
P	$4,3 \cdot 10^1$	$1,1 \cdot 10^1$	$3,2 \cdot 10^1$	$0,8 \cdot 10^1$	$4,6 \cdot 10^1$	$0,9 \cdot 10^1$	$3,6 \cdot 10^1$	$0,7 \cdot 10^1$	$4,0 \cdot 10^1$	$1,0 \cdot 10^1$
Si	$2,8 \cdot 10^5$	$3,2 \cdot 10^4$	$3,9 \cdot 10^5$	$4,5 \cdot 10^4$	$4,9 \cdot 10^5$	$4,9 \cdot 10^4$	$5,8 \cdot 10^5$	$5,8 \cdot 10^4$	$6,3 \cdot 10^5$	$5,3 \cdot 10^4$
Ti	$1,4 \cdot 10^5$	$2,7 \cdot 10^4$	$1,4 \cdot 10^5$	$3,5 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^5$	$5,1 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^5$	$6,3 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^5$	$7,4 \cdot 10^4$

Verifica-se que o aumento no tempo de moagem dos materiais cerâmicos na presença dos modificadores provocou um aumento nas intensidades dos sinais de emissão dos analitos. Visando a diminuição do tempo de análise desse tipo de material e máximos valores de intensidade, optou-se por trabalhar com o tempo de moagem de 2,0 h, na análise direta de suspensões, uma vez que as intensidades dos sinais dos analitos para essa condição são similares com 95% de confiança quando aplicou-se o teste-t comparativamente aos sinais obtidos para o tempo de moagem de 3,0 h.

5.2.3 Efeito da modificação química sobre a composição mineralógica dos materiais

Os efeitos causados por Na_2CO_3 e LiBO_2 nas intensidades de emissão podem ser explicados pela geração de compostos durante a etapa de moagem de acordo com as caracterizações realizadas usando difração de raios-X e análise termogravimétrica logo após a modificação química.

As Figuras 5.28-5.33 apresentam os difratogramas para os materiais originais e modificados quimicamente.

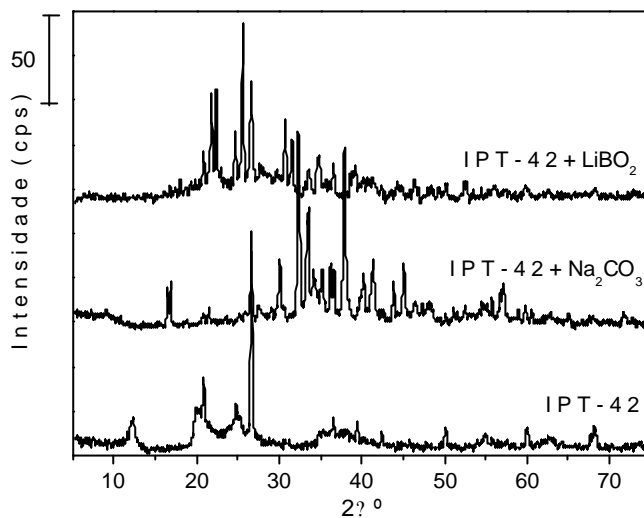


FIGURA 5.28. Difratomogramas da argila São Simão (IPT-42): material original e materiais moídos usando LiBO₂ ou Na₂CO₃.

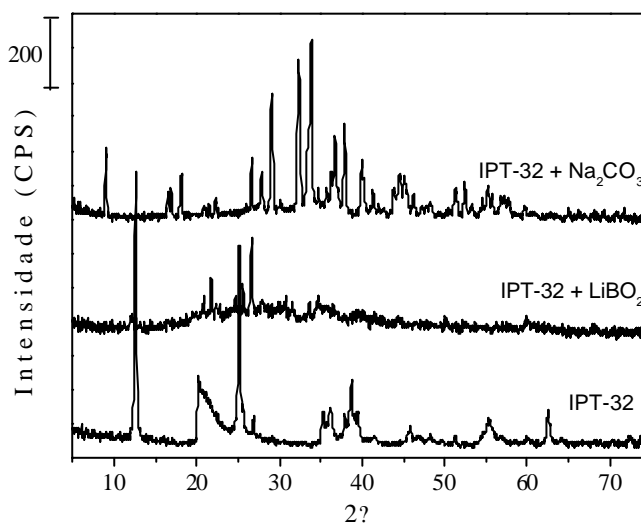


FIGURA 5.29. Difratomogramas da argila Plástica (IPT-32): material original e materiais moídos usando LiBO₂ ou Na₂CO₃.

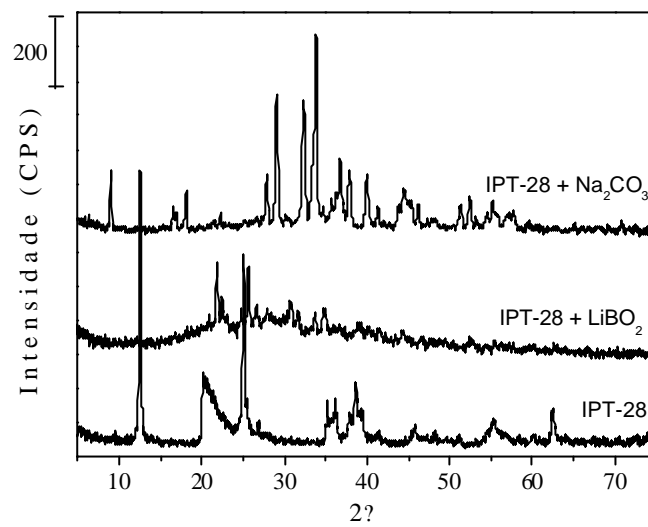


FIGURA 5.30. Difratomogramas da argila Pará (IPT-28): material original e materiais moídos usando LiBO₂ ou Na₂CO₃.

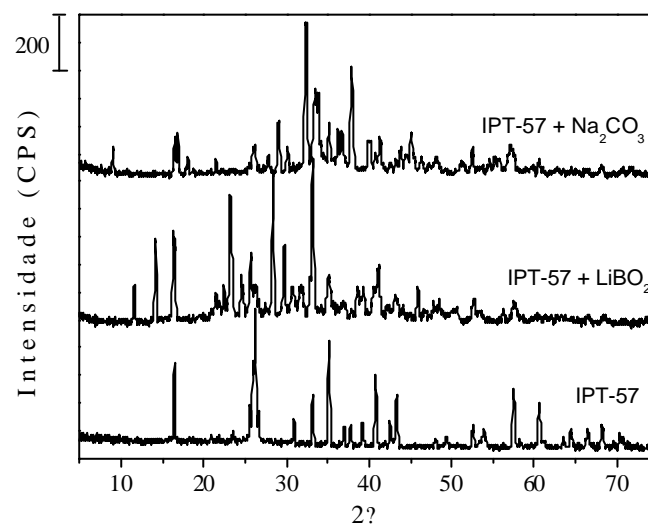


FIGURA 5.31. Difratomogramas do refratário aluminoso (IPT-57): material original e materiais moídos usando LiBO₂ ou Na₂CO₃.

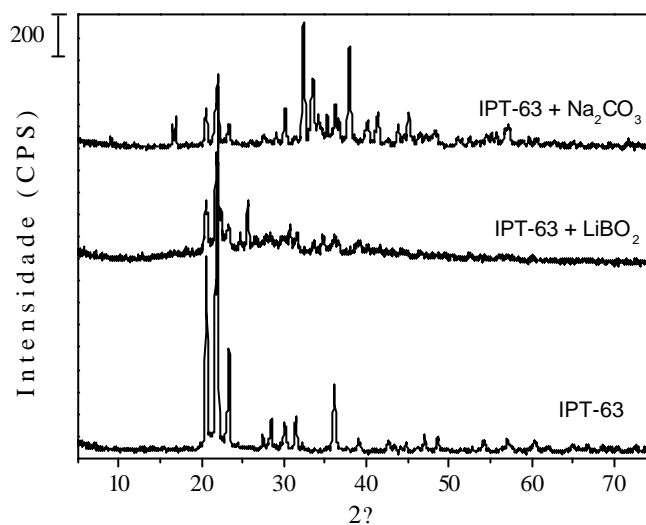


FIGURA 5.32. Difratogramas do refratário silicoso (IPT-63): material original e materiais moídos usando LiBO₂ ou Na₂CO₃.

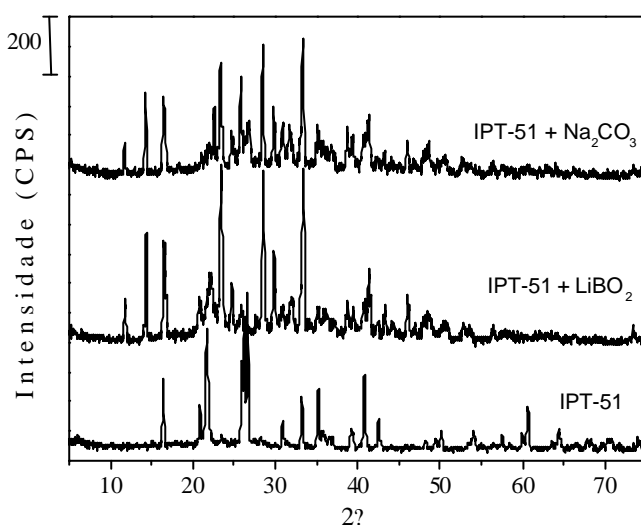


FIGURA 5.33. Difratogramas do refratário silico-aluminoso (IPT-51): material original e materiais moídos usando LiBO₂ ou Na₂CO₃.

Analisando-se esses difratogramas é possível verificar que a modificação química durante a etapa de moagem efetivamente ocorreu. Isso é comprovado devido à formação de novas fases mineralógicas após a utilização de Na₂CO₃ e LiBO₂ como modificadores, os quais provocaram alterações nos

difratogramas de todos os materiais comparativamente ao original sem modificação química. Essas alterações comprovaram que as reações em fase sólida podem ocorrer com diferentes tipos de materiais gerando novos compostos.

As fases mineralógicas formadas após a modificação química dos materiais em questão foram caracterizadas e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.6.

TABELA 5.6. Fases mineralógicas presentes nos materiais analisados por difração de raios-X.

Material	Sem Modificação Química	Modificado com LiBO_2	Modificado com Na_2CO_3
IPT-28	Caulinita	Quartzo	Trona
		Hidróxido de boro e lítio Diomignita	Termonatrito
IPT – 32	Caulinita	Caulinita	Trona
		Diomignita	Termonatrito
		Sassolita	Quartzo
IPT-42	Quartzo	Quartzo	Quartzo
		Anquerita	Termonatrito
	Caulinita	Cristobalita	Moscovita
		Rutilo Hidróxido de boro e lítio	Rutilo
IPT – 57	Mulita	Quartzo	Termonatrito
		Hidroxido de boro e lítio	Mulita
	Quartzo	Mulita	Quartzo
	Coríndon	Rutilo	Trona
		Coríndon	Coríndon
			Natrita
IPT – 63	Cristobalita	Quartzo	Termonatrito
	Tridimita	Cristobalita	Cristobalita
	Rutilo	Tridimita	Tridimita

A formação de novas fases por reações mecanoquímicas e o aumento nas intensidades dos sinais de emissão provavelmente estão relacionados com o comportamento térmico dos materiais sem modificação e após terem sido

quimicamente modificados. A análise termogravimétrica pode evidenciar a influência da formação de novas fases sobre as propriedades térmicas do material. Para a realização desse estudo utilizaram-se os materiais refratários e as argilas quimicamente modificadas com LiBO_2 . As Figuras 5.34 - 5.39 apresentam as curvas termogravimétricas para os materiais investigados neste trabalho. Todas as figuras apresentam as curvas termogravimétricas dos materiais modificados, dos materiais sem modificação (inicial) e do modificador (LiBO_2).

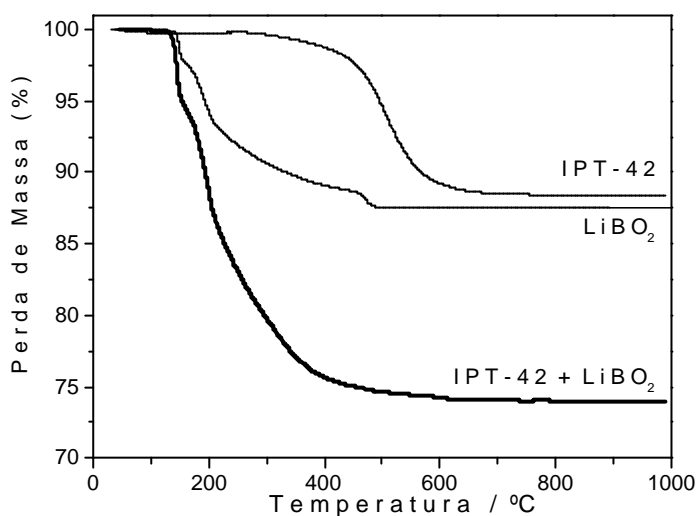


FIGURA 5.34. Curvas termogravimétricas da argila São Simão (IPT-42) não modificada, modificada com LiBO_2 e do LiBO_2 .

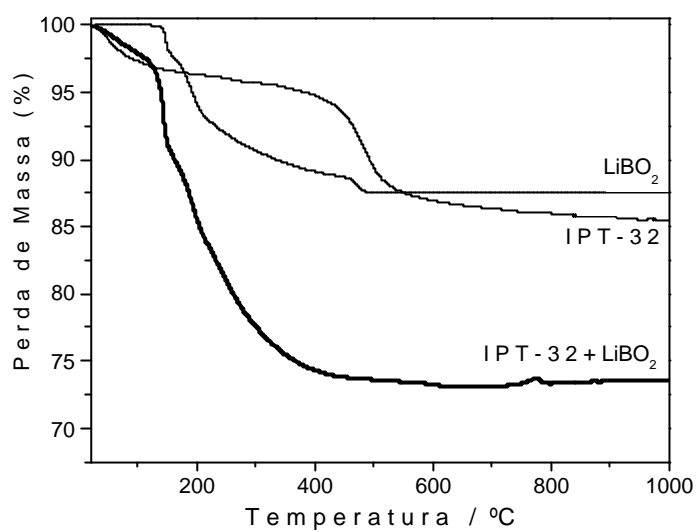


FIGURA 5.35. Curvas termogravimétricas da argila Plástica (IPT-32) não modificada, modificada com LiBO₂ e do LiBO₂.

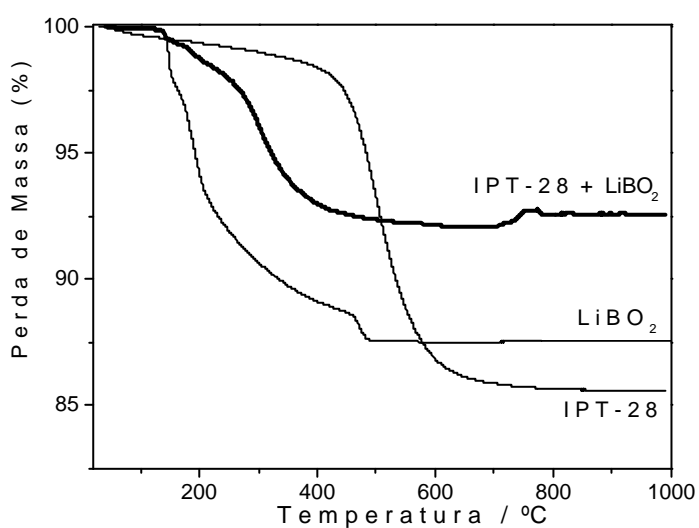


FIGURA 5.36. Curvas termogravimétricas da argila Pará (IPT-28) não modificada, modificada com LiBO₂ e do LiBO₂.

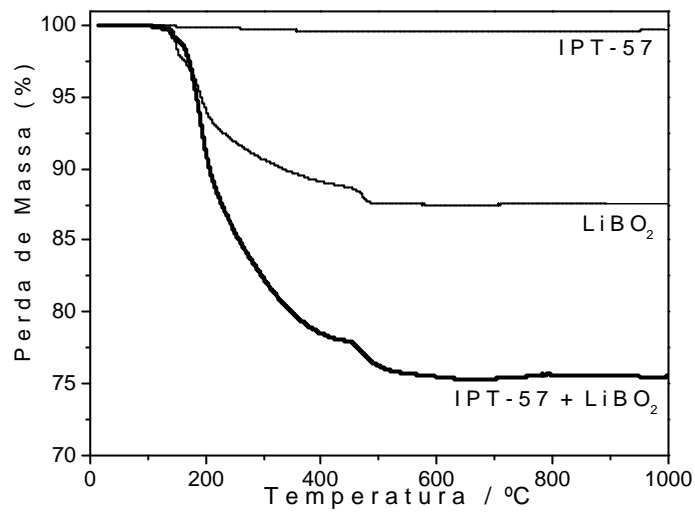


FIGURA 5.37. Curvas termogravimétricas do refratário aluminoso (IPT-57) não modificada, modificada com LiBO₂ e do LiBO₂.

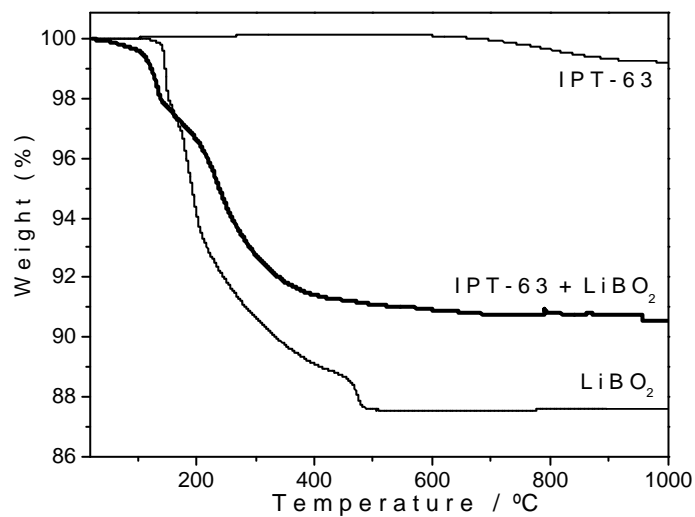


FIGURA 5.38. Curvas termogravimétricas do refratário silicoso (IPT-63) não modificada, modificada com LiBO₂ e do LiBO₂.

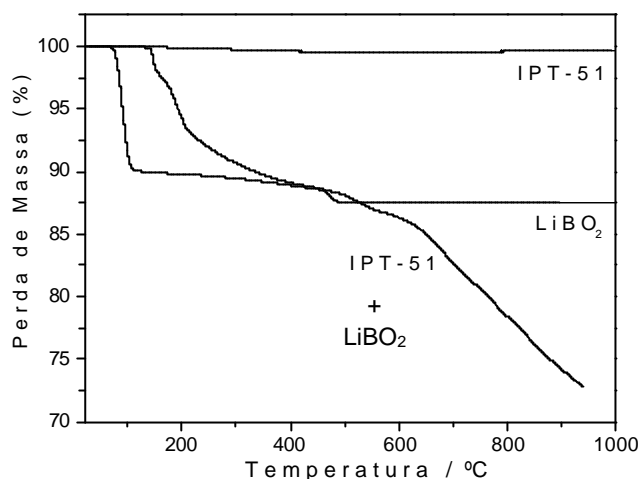


FIGURA 5.39. Curvas termogravimétricas do refratário silico-aluminoso (IPT-51) não modificada, modificada com LiBO_2 e do LiBO_2 .

As alterações nas propriedades térmicas dos materiais foram estudadas devido ao fato de estarem relacionadas com a eficiência de atomização-excitação das suspensões desses materiais no plasma. Como pode ser observado nas Figuras a modificação química provocou alterações no comportamento térmico dos materiais investigados. Os novos materiais formados se caracterizam por propriedades térmicas diferentes dos materiais originais e do modificador. Essas alterações podem ser facilmente verificadas nas figuras anteriores. As argilas IPT-32 e IPT-42 (Figuras 5.34 e 5.35) sem modificação química tiveram uma etapa de perda de massa entre 350 e 600 °C indicando uma degradação térmica neste intervalo de temperatura. As massas residuais para essas duas argilas próximo de 1000 °C foi de aproximadamente 90% da massa inicial. Após a modificação química, essas argilas sofreram degradação térmica entre 100 e 450 °C e tiveram massas residuais próximo de 1000 °C de aproximadamente 75% das massas iniciais. Como pode ser observado o intervalo de temperatura que ocorreu a degradação térmica para as argilas modificadas foi inferior aos das argilas sem modificação química e as porcentagens de massas residuais para as argilas modificadas também foram menores quando comparadas com as argilas não modificadas. Isso mostra que as argilas modificadas são mais voláteis que as argilas não modificada quimicamente durante a etapa de moagem.

A argila IPT-28 (Figura 5.36) após a modificação química com LiBO_2 apresentou curvas termogravimétricas diferentes das demais argilas. Para essa argila sem modificação química a degradação térmica ocorreu entre 400 e 600 °C e após a modificação com LiBO_2 entre 150 e 400 °C. O intervalo de temperatura da degradação térmica para a argila modificada com LiBO_2 foi menor que o da argila sem modificação química, mas a massa residual próximo de 1000 °C foi maior para argila modificada (93%) que para argila sem modificação (85%).

Com relação aos materiais refratários (Figuras 5.37, 5.38 e 5.39) as curvas termogravimétricas foram diferentes para os materiais sem modificação e com modificação. Para os materiais originais sem a modificação química praticamente não houve degradação térmica no intervalo de temperatura investigado já que os materiais não tiveram perda significativa de massa. Após a modificação, os materiais IPT-63 e IPT-57 sofreram degradação térmica entre 100 e 450 °C e as massas residuais foram de 75 % para o IPT-57 e de 91 % para o IPT-63. O material IPT-51 sofreu degradação térmica no intervalo de 100 a 900 °C, e sua massa residual foi de aproximadamente 73 % . Esses resultados mostraram novamente que a modificação química diminuiu a refratariedade dos materiais investigados. Porém, deve-se ressaltar que esse efeito foi inferior ao desejável.

5.2.4 Determinação da composição química dos materiais após a modificação química

Este estudo foi realizado para verificar se durante a etapa de moagem dos materiais cerâmicos juntamente com o modificador químico ocorreram perdas dos analitos ou contaminação. Neste ponto, cabe destacar que a pureza dos fundentes utilizados (LiBO_2 e Na_2CO_3) era de 99%, e as possíveis impurezas que poderiam estar presentes nos modificadores com concentração máxima de 0,05% eram: cloreto, fosfato, silicato, sulfato, bário, cromo, ferro, potássio, magnésio, manganês, sódio, níquel, chumbo e estrôncio. Geralmente a concentração presente de alguma impureza é significativamente inferior a 0,05%.

Para realizar esse estudo, digeriram-se os materiais quimicamente modificados e determinaram-se as concentrações dos analitos. Os valores determinados foram comparados com valores certificados dos materiais sem modificação química. Os teores recuperados obtidos estão apresentados na Tabela 5.7.

TABELA 5.7. Teores de óxidos determinados e recuperações (%) obtidos a partir da digestão das argilas quimicamente modificadas por moagem durante 2,0 h com LiBO₂ e análise por ICP OES. O teor determinado representa o valor médio de três medidas. Rsd é o desvio padrão relativo.

	Material	Teor Certificado (%)	Teor determinado ¹ (%)	rsd (%)	Recuperação (%)
Al ₂ O ₃	IPT-28	37,58 ± 0,22	36,01	0,06	96
	IPT-32	28,5 ± 0,3	29,65	0,45	104
	IPT-42	32,2 ± 0,1	32,54	0,21	101
CaO	IPT-28	0,10 ± 0,03	0,09	0,02	90
	IPT-32	0,17 ± 0,03	0,19	0,06	114
	IPT-42	0,06 ± 0,01	0,06	0,02	100
Fe ₂ O ₃	IPT-28	0,83 ± 0,06	0,86	0,07	103
	IPT-32	3,46 ± 0,10	3,81	0,21	110
	IPT-42	1,09 ± 0,06	0,98	0,07	90
K ₂ O	IPT-28	0,03 ± 0,01	*		*
	IPT-32	0,80 ± 0,05	0,42	0,05	53
	IPT-42	2,15	1,16	0,09	54
MgO	IPT-28	0,04 ± 0,01	*		*
	IPT-32	0,39 ± 0,07	0,70	0,09	180
	IPT-42	0,39 ± 0,05	0,71	0,02	181
SiO ₂	IPT-28	45,14 ± 0,26	45,80	0,31	102
	IPT-32	51,8 ± 0,03	54,51	0,08	105
	IPT-42	51,9 ± 0,1	51,92	0,13	100
TiO ₂	IPT-28	2,04 ± 0,15	1,89	0,16	93
	IPT-32	1,49 ± 0,05	1,47	0,06	99
	IPT-42	0,96 ± 0,04	0,92	0,06	96

¹LD / mg kg⁻¹: Al- 1,71 ; Ca- 0,33; Fe- 0,70; K- 0,11; Mg- 0,23; Si- 0,79; Ti- 0,07

* Não foram determinados devido à insuficiente sensibilidade.

Analisando-se os dados da Tabela 5.6 é possível verificar que não ocorreram mudanças nas quantidades dos analitos Al, Ca, Fe, Si e Ti durante a modificação química já que os valores de recuperação obtidos para esses elementos foram concordantes com os valores certificados. Com relação ao K e Mg, os teores de recuperação obtidos foram diferentes dos valores certificados, observando-se perda para o K e ganho para o Mg. Já os valores obtidos para Na e P foram inconsistentes. Esses problemas podem ser decorrentes de efeitos matriciais, já que o processo de decomposição utilizado emprega HF que requer neutralização com H_3BO_3 e os sais formados nessa etapa interferem no processo de nebulização e aumentam o sinal de fundo diminuindo assim a sensibilidade, dificultando a determinação de P e Na que estão em baixa quantidade na amostra. Além disso, a presença do elemento facilmente ionizável lítio, proveniente do modificador, pode provocar supressão de algumas linhas iônicas como por exemplo para o Mg.

Na Tabela 5.8 estão apresentados os valores obtidos para argilas quimicamente modificadas durante 120 min com Na_2CO_3 .

TABELA 5.8 Teores de óxidos determinados e recuperações (%) obtidos a partir da digestão das argilas quimicamente modificadas durante 2,0 h com Na₂CO₃ e análise por ICP OES. O teor determinado representa o valor médio de três medidas. Rsd é o desvio padrão relativo.

Óxido	Material	Teor	Teor	Rsd	Recuperação
		certificado (%)	determinado ¹ (%)		
Al ₂ O ₃	IPT-28	37,58 ± 0,22	37,58	2,07	100
	IPT-32	28,5 ± 0,3	27,65	0,31	97
	IPT-42	32,2 ± 0,1	32,84	1,76	102
Fe ₂ O ₃	IPT-28	0,83 ± 0,06	0,62	0,03	75
	IPT-32	3,46 ± 0,10	3,11	0,02	90
	IPT-42	1,09 ± 0,06	0,89	0,02	82
K ₂ O	IPT-28	0,03 ± 0,01	*	*	*
	IPT-32	0,80 ± 0,05	0,38	0,00	47
	IPT-42	2,15	0,86	0,11	40
MgO	IPT-28	0,04 ± 0,01	*	*	*
	IPT-32	0,39 ± 0,07	0,58	0,01	149
	IPT-42	0,39 ± 0,05	0,59	0,01	150
P ₂ O ₅	IPT-28	0,15 ± 0,01	0,35	0,03	233
	IPT-32	0,13 ± 0,01	0,19	0,02	146
	IPT-42	0,07 ± 0,01	0,12	0,03	167
SiO ₂	IPT-28	45,14 ± 0,26	45,59	1,71	101
	IPT-32	51,8 ± 0,03	51,80	0,01	100
	IPT-42	51,9 ± 0,1	51,90	0,82	100
TiO ₂	IPT-28	2,04 ± 0,15	2,00	0,06	98
	IPT-32	1,49 ± 0,05	1,59	0,01	107
	IPT-42	0,96 ± 0,04	0,93	0,02	97

¹ LD / mg kg⁻¹: **Al**- 2,31, **Fe**- 1,78; **K**- 0,1; **Mg**- 0,2; **P**- 0,3; **Si**- 0,86 e **Ti**- 0,09.

* Não foram determinados devido à insuficiente sensibilidade.

Neste caso a modificação com Na₂CO₃ não provocou alterações nas quantidades dos óxidos Al₂O₃, SiO₂ e TiO₂. Já para Fe₂O₃, os teores obtidos foram menores do que os certificados. Isso pode ser explicado pelo alto valor de limite de detecção encontrado para o Fe sendo que os valores de concentração obtidos para as amostras estão abaixo do limite de quantificação o que pode ter contribuído para

os baixos valores recuperados para esse elemento. Com relação às quantidades dos óxidos MgO e K₂O, tiveram o mesmo comportamento anteriormente observado com LiBO₂, ou seja, o MgO apresentou valores de recuperação maiores que o esperado enquanto o K₂O apresentou valores menores. Os resultados inadequados para o P₂O₅ podem estar relacionados com efeitos de matriz como explicado anteriormente, mas neste caso o elemento facilmente ionizável na matriz é o sódio, que também provoca supressão do sinal de algumas linhas iônicas. Com relação ao CaO os valores obtidos foram inconsistentes e por isso não foram apresentados. Na₂O não foi determinado.

Um outro aspecto que deve ser considerado no processo da modificação química é a representatividade. Considerando-se que novos compostos são formados, a amostra modificada não tem exatamente a mesma composição que a amostra original e isso inviabilizaria o uso dos valores certificados para cálculos de recuperação dos materiais quimicamente modificados. Considerando-se esse aspecto e o fato da modificação química ter provocado alterações em alguns constituintes das argilas, nas etapas seguintes serão utilizados os dados das digestões dos materiais quimicamente modificados (Tabelas 5.7 e 5.8) para comparação de resultados.

5.3 Efeitos dos íons Li⁺ e Na⁺ sobre as intensidades dos sinais de emissão dos analitos nas suspensões

O Na₂CO₃ e LiBO₂ foram os modificadores químicos que conferiram maior volatilidade às amostras, contudo sabe-se que Na⁺ e Li⁺, são elementos facilmente ionizáveis e exercem efeitos pronunciados nas intensidades dos sinais de emissão dos analitos quando presentes em elevadas concentrações na matriz²¹. Nesse sentido realizou-se um estudo para verificar o efeito desses elementos sobre as intensidades dos sinais de emissão dos analitos.

O primeiro passo neste estudo foi verificar como o Na₂CO₃ e LiBO₂ influenciavam nas intensidades dos sinais de emissão dos analitos presentes nas suspensões de argila IPT-42. Para isso, foram adicionadas massas crescentes dos modificadores (0, 20, 40, 60, 80 e 100 mg) em suspensões contendo 20 mg de argilas. Os resultados obtidos podem ser observados nas Figuras 5.40 e 5.41.

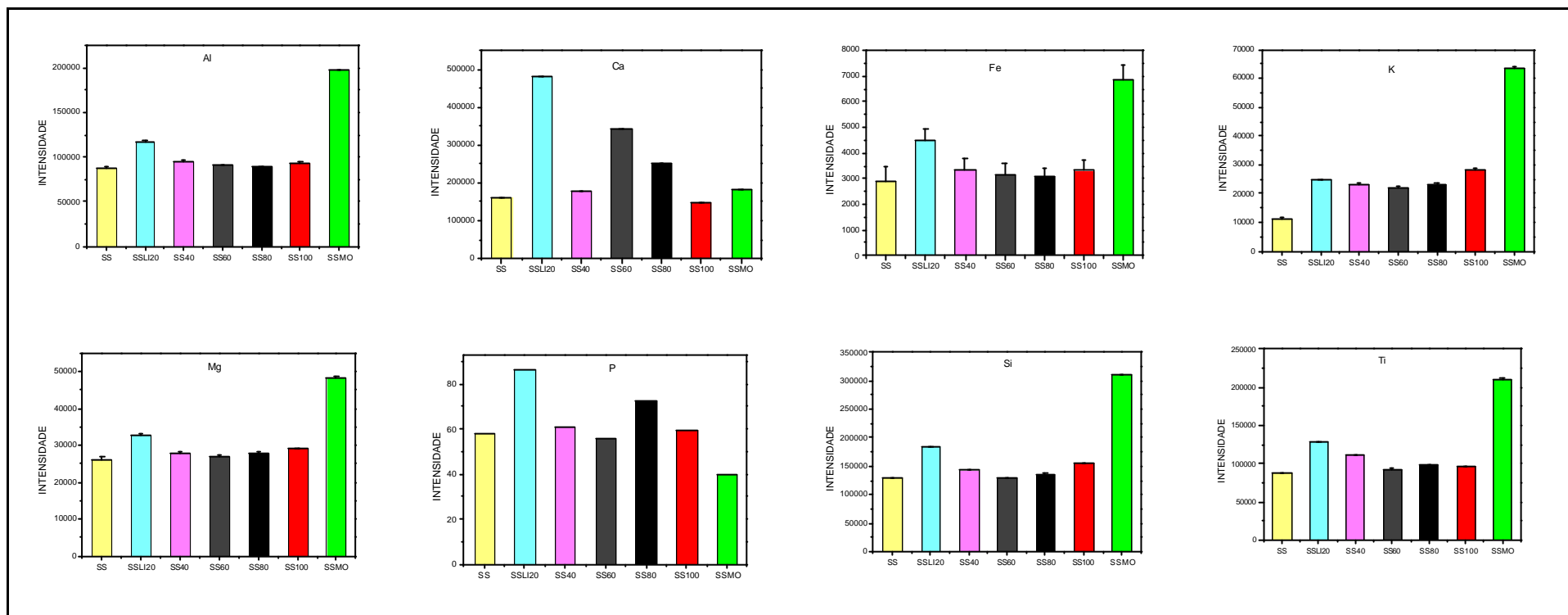


FIGURA 5.40. Efeito da adição de LiBO₂ em suspensões de argilas IPT-42 (20 mg) em meio 10% v/v HNO₃ sobre as intensidades dos sinais de emissão. SS – sem adição de LiBO₂; SS20 – adição de 20 mg de LiBO₂; SS40 – adição de 40 mg de LiBO₂; SS60 – adição de 60 mg de LiBO₂; SS80 – adição de 80 mg de LiBO₂; SS100 – adição de 100 mg de LiBO₂; e SSMO – suspensão de 120 mg argila IPT-42 quimicamente modificada com LiBO₂ na razão 1:5 m/m (argila:modificador). As barras representam os teores médios e os traços verticais os desvios padrão (n = 3).

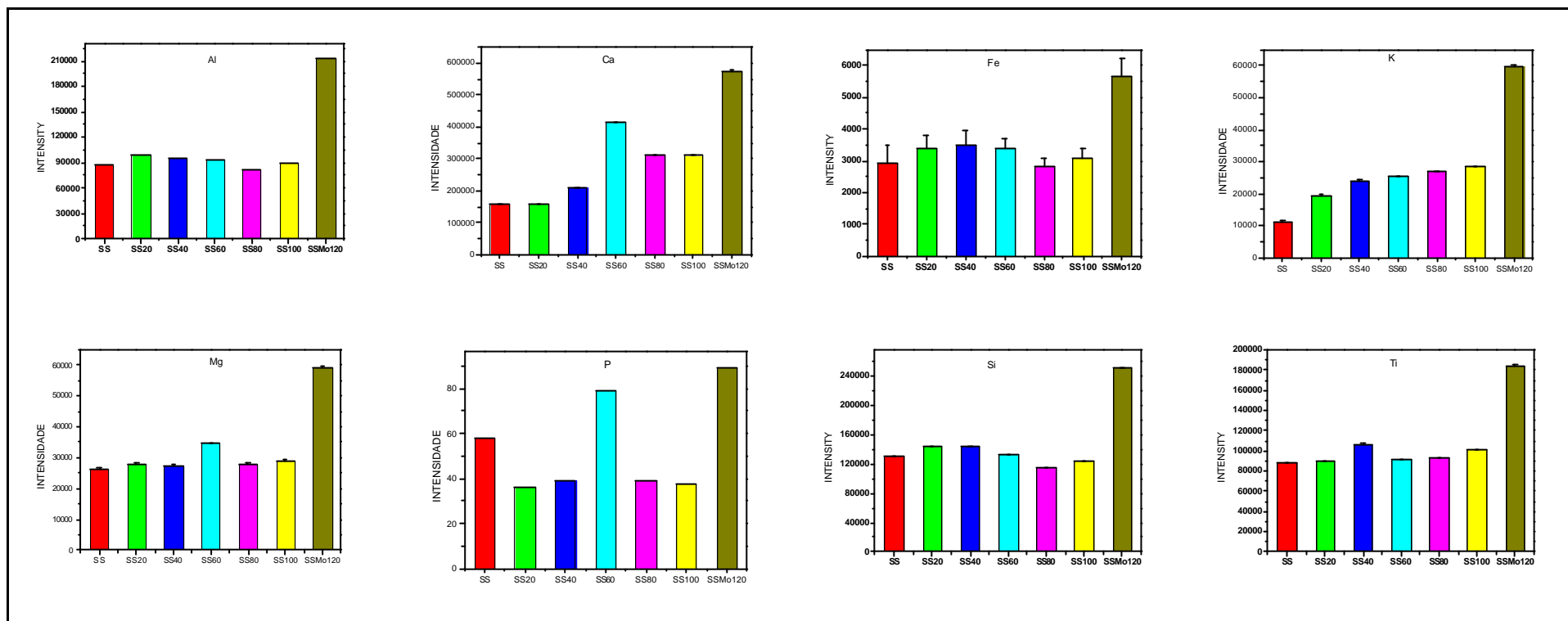


FIGURA 5.41. Efeito da adição de Na_2CO_3 em suspensões de argilas IPT-42 (20 mg) em meio 10% v/v HNO_3 sobre as intensidades dos sinais de emissão. SS – sem adição de Na_2CO_3 ; SS20 – adição de 20 mg de Na_2CO_3 ; SS40 – adição de 40 mg de Na_2CO_3 ; SS60 – adição de 60 mg de Na_2CO_3 ; SS80 – adição de 80 mg de Na_2CO_3 ; SS100 – adição de 100 mg de Na_2CO_3 ; e SSMO – suspensão de 120 mg argila IPT-42 quimicamente modificada com Na_2CO_3 na razão 1:5 m/m (argila:modificador). As barras representam os teores médios e os traços verticais os desvios padrão ($n = 3$).

A presença dos sais LiBO_2 ou Na_2CO_3 nas suspensões de argila sem modificação química exerceu efeitos mais pronunciados nas intensidades dos sinais de emissão dos elementos Ca, K e P. Esse fato pode explicar a inexatidão na determinação desses elementos nos materiais quimicamente modificados anteriormente observada. Com relação aos demais elementos o efeito do LiBO_2 ou Na_2CO_3 sobre as intensidades dos sinais de emissão não foi crítico.

As Figuras 5.41 e 5.41 apresentam os dados referentes ao efeito do LiBO_2 ou Na_2CO_3 sobre as intensidades dos sinais de emissão dos analitos dos materiais sem modificação química e também contém dados relacionados à modificação química comparando-se as intensidades dos sinais dos analitos em suspensões dos materiais cerâmicos modificados e sem modificação química com a mesma razão argila / modificador (1:5 m/m). Comparando-se a suspensão de 20 mg argila com 100 mg de LiBO_2 ou Na_2CO_3 (sem modificação química) com a suspensão de 120 mg de argila quimicamente modificada com LiBO_2 ou Na_2CO_3 , ambas com a mesma razão argila/ modificador (1:5 m/m), no'vamente constatou-se que a modificação química realmente ocorreu e que para todos os elementos ocorreu um incremento nas intensidades dos sinais, exceto para P na suspensão de argila quimicamente modificada com LiBO_2 . Isso explica porque esse elemento não pôde ser determinado com exatidão nas argilas quimicamente modificadas com LiBO_2 na Seção anterior.

5.4 Efeito das reações mecanoquímicas sobre a análise direta de suspensões

5.4.1 Quantificação utilizando calibração aquosa

Este estudo foi realizado para verificar se após a modificação química é possível quantificar os materiais quimicamente modificados utilizando-se curva de calibração com soluções de referência aquosas. Os materiais investigados neste estudo foram argilas quimicamente modificadas (120 mg) com razão 1:5 argila / modificador. Primeiramente foram avaliados quatro diferentes meios aquosos (10% v v⁻¹ HNO_3 , 10% v v⁻¹ HNO_3 e 90 mg L⁻¹ Li, 10% v v⁻¹ HNO_3 e 100 mg de modificador, e 10% v v⁻¹ água régia e 100 mg de modificador) para o prepara da curva de calibração. Os valores de recuperação obtidos para as suspensões de argilas modificadas com LiBO_2 estão apresentadas na Tabela 5.9.

TABELA 5.9. Recuperações obtidas a partir das diferentes estratégias de calibração empregadas na análise direta de suspensões de argilas modificadas e não modificadas.

		Não modificada ¹	Argilas modificadas ² - LiBO ₂ (1:5 m/m)			
			A	A	B	C
Al ₂ O ₃	IPT-28	29	56	90	95	94
	IPT-32	44	55	130	90	95
	IPT-42	35	62	110	105	108
CaO	IPT-28	-	25	-	51	64
	IPT-32	-	31	-	31	31
	IPT-42	-	35	-	58	58
Fe ₂ O ₃	IPT-28	9	54	74	77	84
	IPT-32	16	55	19	81	90
	IPT-42	13	57	85	71	85
K ₂ O	IPT-28	-	-	-	-	-
	IPT-32	11	67	9	95	106
	IPT-42	16	83	107	98	105
MgO	IPT-28	-	-	-	-	-
	IPT-32	35	45	11	101	112
	IPT-42	22	51	87	94	105
SiO ₂	IPT-28	17	84	64	65	71
	IPT-32	17	88	60	54	54
	IPT-42	17	100	63	46	59
TiO ₂	IPT-28	7	55	84	54	55
	IPT-32	8	48	115	54	55
	IPT-42	7	44	82	49	50

¹ Os valores de recuperações foram calculados utilizando-se os valores certificados.

² Os valores de recuperações foram calculados utilizando-se os valores obtidos nas digestões.

A- Calibração com soluções de referência em meio 10% v v⁻¹ HNO₃;

B- Calibração com soluções de referência em meio 10% v v⁻¹ HNO₃ e com 90 mg L⁻¹ Li⁺;

C- Calibração com soluções de referência em meio 10% v v⁻¹ HNO₃ e 100 mg LiBO₂;

D- Calibração com soluções de referência em meio 10% v v⁻¹ água régia e 100 mg LiBO₂

Constata-se que a modificação química das argilas resultou em valores de recuperação maiores do que as argilas não modificadas. Isso provavelmente decorre do fato da modificação química, que ocorre durante a moagem, diminui o tamanho das partículas e também altera as propriedades químicas e físicas das argilas e, conseqüentemente, facilita os processos de nebulização e atomização-excitação e medidas dos sinais de emissão. Os valores de recuperações encontrados utilizando-se as calibrações C e D para as argilas quimicamente modificadas foram maiores. Os valores de recuperações encontrados para o Al, K e Mg estão condizentes com os valores obtidos nas digestões dos materiais modificados. Os elementos K e Mg não foram determinados para o material IPT-42 devido à não detectabilidade. Já para Ca, Fe, Si e Ti os valores de recuperações encontrados ainda são baixos. Em algumas calibrações os resultados obtidos para Ca foram inconsistentes, assim como, para os elementos Na e P. Conforme observado anteriormente (FIGURA 5.40), após a modificação química com LiBO_2 a intensidade do P diminuiu e isso dificultou a análise desse elemento.

Com o intuito de alcançar melhores teores de recuperação foram realizados dois novos estudos nos quais em um deles a concentração da argila na suspensão foi aumentada para 240 mg de argila em 100 mL de solução 10 % v/v água régia. Em outro experimento a razão argila / modificador foi alterada de 1:5 para 1:2 e concentração de argilas nas suspensões continuou 120 mg de argila em 100 mL de solução 10 % v/v água régia. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.10.

TABELA 5.10. Comparação entre os teores percentuais recuperados¹ (%) obtidos a partir da análise de 120 mg de suspensões de argilas (1:5), 240 mg de suspensões de argilas (5:1 m/m) e 120 mg de suspensões de argilas (1:2 m/m) modificadas com LiBO₂ em meio 10% v/v água régia. Razão Mg II / Mg I > 8.

		120 mg argila (1:5 m/m)	240 mg argila (1:5 m/m)	120 mg argila (1:2 m/m)
Al ₂ O ₃	IPT-28	94	94	86
	IPT-32	95	91	84
	IPT-42	108	103	88
CaO	IPT-28	64	56	49
	IPT-32	31	37	28
	IPT-42	58	54	53
Fe ₂ O ₃	IPT-28	84	82	106
	IPT-32	90	91	80
	IPT-42	85	82	84
K ₂ O	IPT-28	-	-	-
	IPT-32	106	103	96
	IPT-42	105	98	80
MgO	IPT-28	-	-	-
	IPT-32	112	115	120
	IPT-42	105	100	115
SiO ₂	IPT-28	71	62	63
	IPT-32	54	63	47
	IPT-42	59	52	41
TiO ₂	IPT-28	55	49	63
	IPT-32	55	67	38
	IPT-42	50	45	31

¹ Os valores de recuperações foram calculados utilizando-se os valores obtidos nas digestões.

As diferenças ocorridas não foram significativas com 95% de confiança quando aplicou-se o teste-t para a razão para Al, Ca, Fe, K e Mg, mas em geral as condições que já vinham sendo utilizadas, razão argila / modificador (1:5 m/m) e concentração da suspensão de 120 mg / 100 mL de solução foram as que geraram

melhores recuperações. Os resultados encontrados para o Na e P foram inconsistentes e não foram apresentados.

A próxima etapa envolveu a comparação dos dois modificadores que mais contribuíram com o aumento das intensidades dos sinais de emissão dos analitos nas suspensões após a modificação química. Esse estudo foi realizado utilizando-se meio 10% v v⁻¹ água régia e 120 mg de argila quimicamente modificada com LiBO₂ ou Na₂CO₃ (razão argila / modificador, 1:5 m/m) em 100 mL de solução. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.11.

TABELA 5.11. Comparação entre os teores percentuais recuperados¹ (%) obtidos a partir da análise direta de suspensões de argilas (1:5 m/m) quimicamente modificadas com LiBO₂ e Na₂CO₃ e medidas por ICP OES.

Óxido	Material	Argilas modificadas com LiBO ₂				Argilas modificadas com Na ₂ CO ₃			
		Det.	rsd	Rec. ¹	Rec. ²	Det.	rsd	Rec. ¹	Rec. ²
Al ₂ O ₃	IPT-28	33,85	1,23	94	90	33,07	1,98	88	88
	IPT-32	28,17	0,93	95	99	24,06	0,56	87	84
	IPT-42	35,14	1,13	108	109	29,88	1,83	91	93
CaO	IPT-28	0,06	0,02	64	58	*	*	*	*
	IPT-32	0,06	0,01	31	35	*	*	*	*
	IPT-42	0,03	0,01	58	58	*	*	*	*
Fe ₂ O ₃	IPT-28	0,70	0,08	84	82	0,45	0,09	73	55
	IPT-32	3,43	0,25	90	99	3,36	0,87	108	97
	IPT-42	0,83	0,05	85	76	1,27	0,12	143	117
K ₂ O	IPT-28	**	**	**	**	**	**	**	**
	IPT-32	0,45	0,03	106	56	0,11	0,02	29	14
	IPT-42	1,22	0,11	105	57	0,36	0,06	42	17
MgO	IPT-28	**	**	**	**	**	**	**	**
	IPT-32	0,78	0,09	112	201	0,34	0,08	58	86
	IPT-42	0,75	0,08	105	191	0,47	0,06	80	121
SiO ₂	IPT-28	32,52	0,75	71	72	40,58	1,25	89	90
	IPT-32	29,44	0,56	54	57	37,81	1,23	73	73
	IPT-42	30,63	0,37	59	59	39,44	1,58	76	76
TiO ₂	IPT-28	1,04	0,11	55	51	1,58	0,15	79	77
	IPT-32	0,81	0,09	55	54	1,21	0,09	76	81
	IPT-42	0,46	0,08	50	48	0,60	0,07	65	63

¹Os valores de recuperações foram calculados utilizando-se os valores obtidos nas digestões.

²Os valores de recuperações foram calculados utilizando-se os valores certificados.

* os resultados obtidos foram inconsistentes

** não foram determinados devido à falta de sensibilidade.

Os cálculos de recuperações realizados na Tabela 5.10 foram realizados utilizando-se os dados obtidos nas digestões dos materiais quimicamente

modificados e também os valores certificados dos materiais originais sem modificação química. Comparando-se os valores de recuperações 1 e 2, i.e. resultados das digestões e valores certificados, respectivamente, é possível verificar que os valores obtidos são similares com 95% de confiança quando aplicou-se o teste-t exceto para Mg e K, o que já era esperado, pois como anteriormente discutido, a modificação química provoca alterações nas intensidades dos sinais desses elementos.

Também pode ser constatado na Tabela 5.10 a utilização do Na_2CO_3 causou uma diminuição nos valores de recuperações dos elementos Al e Fe, mas contribuiu para uma melhora significativa nos valores de recuperações do Si e Ti, mesmo assim os valores obtidos são inadequados para uma análise quantitativa. Com relação aos outros elementos, os resultados estão concordantes com os valores de recuperações obtidos na digestão desses materiais. Os estudos realizados com análise direta de suspensões de materiais quimicamente modificados utilizando-se calibração com soluções aquosas não geraram resultados quantitativos. Isso pode ser decorrente dos efeitos matriciais e de transporte principalmente no caso do Si e Ti que apresentaram menores teores de recuperação. Apesar de a modificação química ter melhorado significativamente os teores recuperados dos elementos investigados, os resultados ainda não foram adequados para a análise direta de suspensões.

Para justificar os resultados obtidos até o momento, é necessário uma discussão sobre efeitos de matriz.

Cabe ressaltar que no caso em questão o Li e Na são elementos em maior concentração na matriz, provenientes da modificação química. O Li e Na são elementos facilmente ionizáveis 5,39 e 3,89 eV, respectivamente. Esses elementos contribuem para severos efeitos matriciais e a magnitude da interferência aumenta de acordo que o potencial de ionização diminui. Portanto, o Na exerce efeitos de matriz mais pronunciados que o Li. Conseqüentemente, optou-se por realizar os estudos posteriores com os materiais quimicamente modificados com LiBO_2 , o que também justifica os piores resultados obtidos quando se utilizou Na_2CO_3 na modificação química dos materiais⁸⁰.

Com relação à presença de Li na matriz, esse pode causar interferências do tipo⁸⁰: 1) alterações na tensão superficial e viscosidade da solução quando comparada à água, o que altera as propriedades do aerossol primário

mudando suas características. Entretanto, CANO *et al*⁸¹ verificaram que o uso de um nebulizador adequado, indicado para grandes quantidades de sais (ex. ranhura em V), os efeitos resultantes das alterações na tensão superficial e viscosidade não foram detectados. 2) deslocamento do equilíbrio de ionização na direção das espécies atômicas devido ao aumento da densidade eletrônica provocada pela presença de Li. Essa alteração no equilíbrio de ionização provoca aumento nas intensidades dos sinais de emissão das linhas atômicas com baixo potencial de excitação e uma diminuição para as linhas iônicas que possuem potenciais de ionização mais altos.

Considerando-se esses resultados, decidiu-se avaliar novos procedimentos de calibração.

5.4.2 Quantificação utilizando calibração com suspensões de materiais de referência certificados

Na tentativa de alcançar teores recuperação quantitativos na análise de suspensões de argilas quimicamente modificadas, investigou-se a viabilidade da calibração utilizando-se suspensões preparadas com massas crescentes de materiais de referência certificados quimicamente modificados com LiBO_2 em meio 10% de HNO_3 . Segundo SILVA⁶⁴ *et al.* se possível deve-se utilizar a calibração com suspensões preparadas a partir do material contendo composição química e estrutura mineralógica similar às amostras. Essa estratégia corrige efeitos matriciais, porém é pouco aplicável pois requer informações sobre as amostras e materiais de calibração que normalmente não estão disponíveis. Os teores recuperação obtidos para os materiais IPT-28, IPT-32 e IPT-42 estão apresentados nas Tabelas 5.12-5.14.

TABELA 5.12. Recuperações (%) obtidas a partir da análise por ICP OES com visão axial para a argila São Simão - IPT-42 empregando curva analítica de calibração

com suspensões de materiais refratários. Os valores representam médias de três determinações.

Elemento	Calibração com soluções *	Calibração com suspensões
Al	108	95
Ca	58	85
Fe	85	69
K	105	91
Mg	105	**
Si	59	26
Ti	50	**

* Calibração aquosa meio 10 v/v HNO₃ e 100 mg de LiBO₂ (adição de ácido sobre o material)

** O coeficiente de correlação da curva de calibração foi < 0,5.

TABELA 5.13. Recuperações (%) obtidas a partir da análise por ICP-OES com visão axial para a argila Plástica - IPT-32 empregando curva analítica de calibração com suspensões de materiais refratários. Os valores representam médias de três determinações.

Elemento	Calibração aquosa *	Calibração com materiais certificados
Al	95	88
Ca	31	85
Fe	90	26
K	106	73
Mg	112	**
Si	54	29
Ti	55	**

* Calibração aquosa meio 10 v/v HNO₃ e 100 mg de LiBO₂ (adição de ácido sobre o material)

** O coeficiente de correlação da curva de calibração foi < 0,5.

TABELA 5.14. Recuperações (%) obtidas a partir da análise por ICP OES com visão axial para a argila Pará - IPT-28 empregando curva analítica de calibração com

suspensões de materiais refratários. Os valores representam médias de três determinações.

Elemento	Calibração com soluções[*]	Calibração com suspensões
Al	94	90
Ca	64	88
Fe	84	87
K	**	192
Mg	**	***
Si	71	34
Ti	55	***

* Calibração aquosa meio 10 v/v HNO₃ e 100 mg de LiBO₂ (adição de ácido sobre o material).

** O elementos K e Mg não foram determinados devido a falta de sensibilidade.

*** O coeficiente de correlação da curva de calibração foi < 0,5.

A calibração com suspensões de materiais de referência certificados quimicamente modificados com LiBO₂ não se mostrou superior à calibração com soluções aquosas. Os teores recuperação obtidos na calibração com soluções de referência aquosas geralmente foram maiores e um maior número de elementos foi determinado, o que não ocorreu com a calibração com suspensões dos materiais modificados, pois os elementos presentes em menores teores na amostra não apresentaram curvas de calibração lineares. O problema com a linearidade da curva de calibração de elementos que possuem menores teores na amostra (Mg, Na, P e Ti) pode ser devido ao fato de que todas as suspensões contêm concentrações próximas desses elementos, o que dificultou a diferenciação dos sinais. Uma tentativa para solucionar esse problema seria trabalhar com concentrações maiores dos materiais nas suspensões, mas sem aumentar a quantidade de sólidos. Para isso seria necessário realizar a calibração com suspensões de materiais quimicamente modificados com uma razão argila/modificador maior, por exemplo, a razão 1:2 m/m, já que a que foi utilizada neste estudo foi a 1:5 m/m. Cabe ressaltar que esse estudo não foi realizado devido a problemas com o recipiente do moinho de bolas, que impossibilitaram a obtenção de material preparado na razão 1:2 m/m.

Os resultados para Na e P não foram apresentados, pois em ambas as calibrações utilizadas os resultados obtidos foram inconsistentes.

5.4.3 Quantificação utilizando o método generalizado das adições de padrão

O método generalizado das adições de padrão (GSAM) é uma expansão do método das adições de padrão convencional⁷⁵. São realizadas adições múltiplas de vários padrões simultaneamente e as concentrações dos analitos em materiais com vários componentes podem ser determinadas. Esse método baseia-se na variação simultânea das quantidades de amostra e das quantidades de padrões adicionados. Como representado a seguir, a massa de amostra e o volume de solução padrão foram variadas em três níveis:

V1 – 1 mL

V2 – 2 mL

V3 – 3 mL

Em sistemas complexos, uma única medida é raramente suficiente para descrever um sistema ou prever uma propriedade quantitativa do mesmo. O método de regressão linear múltipla é um tipo de calibração que acresce precisão devido ao uso de vários canais de dados, onde as variáveis podem ser alteradas simultaneamente.

As determinações se baseiam no fato de que a concentração do analito é função de duas variáveis independentes massa (x) e volume de padrão adicionado (y), e de uma variável dependente, a intensidade do sinal (z)^{82,83}. O modelo de regressão linear múltipla descreve a variável de interesse z como uma soma de parte determinística e parte aleatória, sendo a parte determinística mais geral, de forma que se pode expressar o valor esperado de z de duas maneiras, a saber: 1) como função de duas variáveis regressoras e 2) como função de polinômio de maior grau de uma única variável regressora. A relação linear existente entre as variáveis é:

$$z_i = a + b x_i + q c y_i + e_i \quad (\text{eq1})$$

onde, $i = 1, 2, \dots, N$ a é o sinal de fundo, b é a sensibilidade de x , q é a sensibilidade de y , c é a concentração do analito na amostra e e_i é o erro assumido para ponto i , sendo que esse termo é independente e a partir de várias observações pode ser assumido como sendo igual a zero. Pode ser assumido que b e q são os mesmos

para a massa da amostra e a solução padrão^{82,83}. Então a equação 1 pode ser expressa da seguinte forma:

$$z_i = a + b x_i + d y_i \quad \text{onde} \quad d = q b c \quad (\text{eq2})$$

Assim os termos desconhecidos a serem estimados são a , b e d . A concentração c pode ser estimada a partir da razão dos parâmetros d e b , que podem ser estimados juntos com o parâmetro a por regressão linear múltipla. Neste trabalho utilizou-se o software *Teach me*⁷⁶ para efetuar os cálculos.

Métodos para remover ou corrigir interferências são importantes no desenvolvimento da química analítica instrumental. Muitos trabalhos se concentram em remover as interferências com pré-tratamento da amostra ou utilizar métodos de separação antes da análise⁸⁴. Nesse caso, ao invés da remoção ou separação da matriz, optou-se pela correção das interferências através do uso da quimiometria, utilizando-se o método de regressão linear.

Segundo SELBY o efeito de um interferente sobre a curva analítica é sua capacidade em mudar o coeficiente linear da curva, enquanto o efeito de matriz altera o coeficiente angular⁸⁴. Os métodos de regressão linear vêm se mostrando métodos efetivos para compensação de interferências espectrais e interferências matriciais.

Os resultados obtidos para as suspensões de argilas quimicamente modificadas com LiBO_2 estão apresentados na Tabela 5.15.

Tabela 5.15. Resultados obtidos a partir da análise direta de suspensões de argilas quimicamente modificadas com LiBO_2 usando GSAM simplificado e por digestão em meio ácido e medidas por ICP OES.

Óxido		Certificado (%)	Digestão (mg/kg)	GSAM (mg/kg)
Al_2O_3	IPT-28	$37,58 \pm 0,22$	$36,01 \pm 0,06$	$37,07 \pm 3,08$
	IPT-32	$28,5 \pm 0,3$	$29,65 \pm 0,45$	$31,94 \pm 3,49$
	IPT-42	$32,2 \pm 0,1$	$32,54 \pm 0,21$	$34,68 \pm 2,70$
CaO	IPT-28	$0,10 \pm 0,03$	$0,09 \pm 0,02$	$0,06 \pm 0,03$
	IPT-32	$0,17 \pm 0,03$	$0,19 \pm 0,06$	$0,14 \pm 0,05$
	IPT-42	$0,06 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,02$	$0,11 \pm 0,05$
Fe_2O_3	IPT-28	$0,83 \pm 0,06$	$0,86 \pm 0,07$	$0,89 \pm 0,04$
	IPT-32	$3,46 \pm 0,10$	$3,81 \pm 0,21$	$3,81 \pm 0,08$
	IPT-42	$1,09 \pm 0,06$	$0,98 \pm 0,07$	$0,99 \pm 0,07$
K_2O	IPT-28	$0,03 \pm 0,01$	**	$0,09 \pm 0,04$
	IPT-32	$0,80 \pm 0,05$	$0,42 \pm 0,05$	$0,48 \pm 0,06$
	IPT-42	2,15	$1,16 \pm 0,09$	$1,23 \pm 0,09$
MgO	IPT-28	$0,04 \pm 0,01$	**	*
	IPT-32	$0,39 \pm 0,07$	$0,70 \pm 0,09$	*
	IPT-42	$0,39 \pm 0,05$	$0,34 \pm 0,02$	*
SiO_2	IPT-28	$45,14 \pm 0,26$	$45,80 \pm 0,31$	$43,4 \pm 2,56$
	IPT-32	$51,8 \pm 0,03$	$54,51 \pm 0,08$	$57,01 \pm 3,11$
	IPT-42	$51,9 \pm 0,1$	$51,92 \pm 0,13$	$48,52 \pm 3,25$
TiO_2	IPT-28	$2,04 \pm 0,15$	$1,89 \pm 0,16$	$1,85 \pm 0,04$
	IPT-32	$1,49 \pm 0,05$	$1,47 \pm 0,06$	$1,30 \pm 0,17$
	IPT-42	$0,96 \pm 0,04$	$0,92 \pm 0,06$	$0,93 \pm 0,09$

* coeficiente de correlação foi $< 0,3$

** os valores determinados foram inconsistentes

Aplicou-se o teste-t de Student para verificar a exatidão a partir da comparação dos resultados obtidos aplicando-se GSAM com os valores obtidos a partir da digestão dos materiais quimicamente modificados em meio ácido e com os valores certificados dos materiais original sem modificação química. O teste-t com um nível de 95% de confiança mostrou que não houve diferenças significativas entre os valores provenientes da digestão e os valores certificados com relação aos

valores obtidos pelo método GSAM simplificado, com exceção do K e Mg com relação aos valores certificados.

O método de regressão linear trata todos os dados simultaneamente, ou seja, todas as informações individuais com relação as variáveis (massa de amostra x e volume de padrão y) e relação existente entre as variáveis (intensidade do sinal z). Assim, os efeitos matriciais e de transporte podem ser corrigidos simultaneamente pelo modelo^{85,86}, já que ele estabelece uma relação matemática existente entre a massa da amostra e o volume de padrão que será refletido na intensidade do sinal (variável dependente y). O GSAM é efetivo, pois utiliza toda informação contida na matriz de dados para modelar a concentração.

Os valores de desvios padrão apresentados na Tabela 5.10 foram calculados partir dos valores de b e q usando-se a equação⁸⁷:

$$\frac{S_c}{c} = \left(\left(\frac{S_q}{q} \right)^2 + \left(\frac{S_d}{d} \right)^2 \right) \quad (\text{eq 3})$$

onde S_c é o desvio padrão da concentração c, S_d o desvio padrão de d e S_q o desvio padrão de q, todos calculados pelo software *Teach Me*.

Pode-se concluir que a análise de argilas quimicamente modificadas a partir de nebulização de suspensões por ICP OES com configuração axial utilizando-se o método GSAM é viável. Devido ao sucesso desse método, aplicou-se o mesmo procedimento para argilas e materiais refratários não modificados (fração V, $F < 37 \mu\text{m}$). Os resultados obtidos para os materiais estão apresentados nas Tabelas 5.16 a 5.21.

TABELA 5.16. Teores médios e desvios padrão obtidos a partir da análise direta da suspensão da argila IPT-28 usando o GSAM simplificado (n=3).

Óxido	Valor certificado (%)	Valor determinado (%)
Al ₂ O ₃	37,58 ± 0,22	37,8 ± 8,18
CaO	0,10 ± 0,03	0,13 ± 0,02
Fe ₂ O ₃	0,83 ± 0,06	0,88 ± 0,14
K ₂ O	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,03
MgO	0,04 ± 0,01	0,06 ± 0,02
Na ₂ O	0,02 ± 0,01	0,03 ± 0,03
P ₂ O ₅	0,15 ± 0,01	0,13 ± 0,02
SiO ₂	45,14 ± 0,26	42,5 ± 2,6
TiO ₂	2,04 ± 0,15	1,93 ± 0,35

TABELA 5.17. Teores médios e desvios padrão obtidos a partir da análise direta da suspensão da argila IPT-32 usando o GSAM simplificado (n=3).

Óxido	Valor certificado (%)	Valor determinado (%)
Al ₂ O ₃	28,5 ± 0,3	31,2 ± 2,8
CaO	0,17 ± 0,03	0,18 ± 0,01
Fe ₂ O ₃	3,46 ± 0,10	3,39 ± 0,31
K ₂ O	0,80 ± 0,05	0,96 ± 0,05
MgO	0,39 ± 0,07	0,47 ± 0,04
Na ₂ O	0,16 ± 0,02	0,14 ± 0,06
P ₂ O ₅	0,13 ± 0,01	0,09 ± 0,03
SiO ₂	51,8 ± 0,03	55,4 ± 9,5
TiO ₂	1,49 ± 0,05	1,68 ± 0,28

TABELA 5.18. Teores médios e desvios padrão obtidos a partir da análise direta da suspensão da argila IPT-42 usando o GSAM simplificado (n=3).

Óxido	Valor	Valor
	certificado (%)	determinado (%)
Al ₂ O ₃	32,2 ± 0,1	32,1 ± 11,18
CaO	0,06 ± 0,01	0,07 ± 0,16
Fe ₂ O ₃	1,09 ± 0,06	1,24 ± 0,99
K ₂ O	2,15	3,58 ± 2,62
MgO	0,39 ± 0,05	*
Na ₂ O	0,02 ± 0,01	0,012 ± 0,08
P ₂ O ₅	0,07 ± 0,01	*
SiO ₂	51,9 ± 0,1	54,7 ± 4,3
TiO ₂	0,96 ± 0,04	1,00 ± 0,01

* coeficiente de correlação < 0,5

TABELA 5.19. Teores médios e desvios padrão obtidos a partir da análise direta da suspensão do material refratário IPT-51 usando o GSAM simplificado (n=3).

Óxido	Valor	Valor
	certificado (%)	determinado (%)
Al ₂ O ₃	40,3 ± 0,1	45,2 ± 10,6
CaO	0,06 ± 0,01	0,07 ± 0,03
Fe ₂ O ₃	1,19 ± 0,03	0,99 ± 0,27
K ₂ O	0,69 ± 0,03	0,59 ± 0,11
MgO	0,20 ± 0,01	0,23 ± 0,07
Na ₂ O	0,09 ± 0,02	*
P ₂ O ₅	0,09 ± 0,01	0,05 ± 0,03
SiO ₂	55,0 ± 0,1	58,9 ± 5,6
TiO ₂	2,19 ± 0,03	1,95 ± 0,30

* coeficiente de correlação < 0,5

TABELA 5.20. Teores médios e desvios padrão obtidos a partir da análise direta da suspensão do material refratário IPT-57 usando o GSAM simplificado (n=3).

Óxido	Valor certificado (%)	Valor determinado (%)
Al ₂ O ₃	71,5 ± 0,2	73,0 ± 4,46
CaO	0,05 ± 0,01	0,06 ± 0,01
Fe ₂ O ₃	1,25 ± 0,02	1,08 ± 0,18
K ₂ O	0,83 ± 0,03	0,75 ± 0,05
MgO	0,13 ± 0,01	0,15 ± 0,02
Na ₂ O	0,35 ± 0,02	0,45 ± 0,12
P ₂ O ₅	0,05 ± 0,05	0,08 ± 0,01
SiO ₂	24,3 ± 0,1	22,2 ± 2,0
TiO ₂	1,19 ± 0,05	1,13 ± 0,10

TABELA 5.21. Teores médios e desvios padrão obtidos a partir da análise direta da suspensão do material refratário IPT-63 usando o GSAM simplificado (n=3).

Óxido	Valor certificado (%)	Valor determinado (%)
Al ₂ O ₃	0,48 ± 0,01	0,36 ± 0,11
CaO	2,21 ± 0,03	2,13 ± 0,16
Fe ₂ O ₃	0,52 ± 0,02	0,56 ± 0,07
K ₂ O	0,043 ± 0,003	0,063 ± 0,049
MgO	0,18 ± 0,01	0,17 ± 0,01
Na ₂ O	0,013 ± 0,002	*
P ₂ O ₅	0,013 ± 0,002	*
SiO ₂	96,28 ± 0,04	98,42 ± 3,29
TiO ₂	0,030 ± 0,002	0,06 ± 0,03

* O valores determinados foram aproximadamente 0.

A exatidão do método foi verificada a partir da comparação dos resultados obtidos com os valores certificados dos materiais em estudo usando o teste-t de Student. O teste-t com um nível de 95% de confiança mostrou que não houve diferenças significativas entre os valores certificados e os valores obtidos pelo método GSAM simplificado. Assim, conforme discutido anteriormente o GSAM é efetivo, pois utiliza toda informação contida na matriz de dados para modelar a concentração. Esses resultados indicam que a análise direta de suspensões desses materiais é possível sem a modificação química, o que a torna mais adequada para análises de rotina.

5.3 Digestões assistidas por radiação microondas em meio alcalino de materiais modificados por meconsíntese

Outro procedimento avaliado foi a digestão alcalina das amostras de materiais cerâmicos modificados durante a moagem.

ZEHR *et al.*⁶⁶ propuseram a digestão assistida por microondas para amostras inorgânicas utilizando soluções alcalinas. Os autores exploraram a alta solubilidade dos hidróxidos de potássio e sódio, além de seus elevados pontos de ebulição. Amostras de óxidos de tungstênio, aluminato de bário e óxidos de molibdênio foram totalmente digeridas em meio básico, com adição de H₂O₂ e posterior adição de HNO₃. A adição de H₂O₂ foi necessária para alcançar a total digestão dos óxidos. Os autores ressaltaram a importância do controle da temperatura nesse tipo de sistema (base-H₂O₂), pois durante a digestão a degradação do peróxido de hidrogênio associada aos altos pontos de ebulição das bases pode elevar excessivamente a temperatura nos frascos de digestão, mesmo sob baixas pressões. Sob essas condições (base-H₂O₂), foi obtida uma digestão parcial das amostras. A posterior adição de HNO₃ promoveu a total digestão do material sólido resultante. Embora um número limitado de digestões tenha sido desenvolvido sob essas condições, os resultados obtidos demonstraram a potencialidade de digestões em meio alcalino assistida por radiação microondas, sugerindo que esse procedimento poderia ser utilizado para outros tipos de materiais refratários.

Neste trabalho primeiramente foram investigadas duas soluções alcalinas (25% m/v KOH e 25% NaOH m/v em água) na digestão dos materiais não

modificados e quimicamente modificados durante a etapa de moagem por um período de 0,5 e 2,0 h. Os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 5.22 e 5.23 para soluções de KOH e NaOH, respectivamente.

TABELA 5.22. Teores médios determinados por ICP OES, desvios padrão relativos e percentuais de recuperação para argilas modificadas por moagem com LiBO_2 e digeridas com 25% m/v KOH (n = 3).

Constituinte		Amostra não modificada ¹			Moagem durante 0,5 h ²			Moagem durante 2,0 h ²		
		Teor determinado	rsd	rec (%)	Teor determinado	rsd	rec (%)	Teor determinado	rsd	rec (%)
Al_2O_3	IPT-28	37,79	0,60	101	40,67	3,74	106	36,87	0,74	96
	IPT-32	26,51	0,34	93	27,00	0,02	92	30,30	1,96	104
	IPT-42	35,43	1,17	110	35,74	0,20	96	35,38	0,24	95
CaO	IPT-28	0,07	0,01	70	0,08	0,01	110	0,09	0,11	124
	IPT-32	0,16	0,01	96	0,19	0,01	117	0,18	0,02	111
	IPT-42	0,05	0,00	81	0,08	0,12	136	0,06	0,02	102
Fe_2O_3	IPT-28	0,67	0,01	81	0,77	0,08	96	0,76	0,00	94
	IPT-32	2,74	0,23	79	2,93	0,00	79	3,44	0,25	93
	IPT-42	0,83	0,05	76	0,71	0,15	96	0,70	0,02	95
MgO	IPT-28	0,05	0,00	117	0,07	0,02	93	0,09	0,00	114
	IPT-32	0,28	0,02	73	0,51	0,03	85	0,52	0,03	87
	IPT-42	0,27	0,02	70	0,50	0,02	85	0,54	0,00	93
SiO_2	IPT-28	46,79	0,86	104	50,78	4,28	111	47,04	0,60	103
	IPT-32	40,59	7,28	78	47,15	0,15	87	58,87	4,14	108
	IPT-42	46,52	6,35	90	51,02	3,36	99	42,77	3,77	83
TiO_2	IPT-28	1,63	0,13	80	1,58	0,31	84	1,60	0,66	85
	IPT-32	0,91	0,08	61	0,98	0,02	68	0,96	1,72	66
	IPT-42	0,58	0,03	60	0,56	0,05	63	0,57	0,18	64

P e K não foram determinados.

¹ Os cálculos de recuperação foram realizados com relação ao valor certificado.

² Os cálculos de recuperação foram realizados com relação à digestão.

TABELA 5.23. Teores médios determinados por ICP OES, desvios padrão relativos e percentuais de recuperação para argilas modificadas por moagem com LiBO_2 e digeridas com 25% m/v NaOH (n = 3).

Constituinte		Amostra não modificada			Moagem durante 0,5 h			Moagem durante 2,0 h		
		Teor determinado	rsd	rec (%)	Teor determinado	rsd	rec (%)	Teor determinado	rsd	rec (%)
Al_2O_3	IPT-28	31,47	2,42	84	38,82	2,00	101	39,09	0,98	102
	IPT-32	28,89	3,55	101	29,47	0,10	101	28,79	2,16	99
	IPT-42	35,97	0,12	112	34,84	0,85	94	37,16	5,57	100
CaO	IPT-28	0,20	0,00	203	0,09	0,01	128	0,08	0,00	110
	IPT-32	0,18	0,04	107	0,18	0,00	109	0,15	0,08	91
	IPT-42	0,06	0,01	105	0,06	0,01	102	0,06	0,08	102
Fe_2O_3	IPT-28	2,02	0,32	243	0,85	0,05	105	0,83	0,10	103
	IPT-32	2,91	0,36	84	3,51	0,08	95	3,24	1,42	88
	IPT-42	0,94	0,09	86	0,71	0,17	96	0,75	1,51	102
MgO	IPT-28	0,03	0,02	75	0,07	0,01	93	0,09	0,07	114
	IPT-32	0,32	0,03	83	0,42	0,01	70	0,52	0,30	87
	IPT-42	0,36	0,02	92	0,51	0,11	88	0,54	0,69	93
SiO_2	IPT-28	37,44	5,50	83	47,06	2,89	103	48,67	0,41	107
	IPT-32	44,84	8,57	87	52,11	0,98	96	48,93	0,40	90
	IPT-42	42,62	2,77	82	49,26	0,90	95	50,22	0,72	97
TiO_2	IPT-28	1,73	0,13	85	1,69	0,44	90	1,62	0,24	86
	IPT-32	0,95	0,08	64	1,10	0,23	76	1,20	0,02	83
	IPT-42	0,63	0,03	66	0,67	0,14	75	0,65	0,31	73

P e K não foram determinados.

¹ Os cálculos de recuperação foram realizados com relação ao valor certificado.

² Os cálculos de recuperação foram realizados com relação à digestão.

Vários aspectos podem ser discutidos a partir dos resultados apresentados nas Tabelas 5.22 e 5.23. Primeiramente, é possível verificar que a modificação química dos materiais provocou um aumento dos teores recuperados principalmente para Si e Ti que são elementos refratários, indicando que a modificação química durante a etapa de moagem possibilitou que a amostra fosse mais facilmente digerida. Com relação à solução alcalina utilizada, é notório que a solução de NaOH foi mais efetiva que a solução de KOH para Si e Ti. Esses resultados ainda não são adequados, mas mostrou que a digestão em meio alcalino pode ser viável. Nos estudos posteriores optou-se pela utilização de solução de NaOH para digestões dos materiais quimicamente modificados durante 30 min na tentativa de reduzir o tempo total da análise. O uso de 2,0 h de moagem visando modificação seria inviável considerando-se procedimentos para análise de rotina.

Na etapa seguinte utilizou-se um agente complexante (ácido oxálico), sendo que esse foi adicionado após a digestão na tentativa de evitar a hidrólise de alguns elementos, como por exemplo Ti(IV) que forma $Ti(OH)_4$ em meio básico, que não se dissolve até pH 1. Os resultados obtidos foram comparados com a digestão em meio ácido e estão apresentados na Tabela 5.24.

TABELA 5.24. Digestão assistida por radiação microondas de argilas quimicamente modificadas com LiBO_2 . Resultados apresentam teores médios, desvios padrão relativos e percentuais de recuperação (n = 3).

		Meio alcalino com adição de agente complexante*		
Constituinte		mg / kg	rsd	rec (%)
Al_2O_3	IPT-28	38,55	0,08	100
	IPT-32	28,00	0,79	96
	IPT-42	38,14	0,01	103
CaO	IPT-28	0,08	0,01	110
	IPT-32	0,17	0,01	104
	IPT-42	0,06	0,01	102
Fe_2O_3	IPT-28	0,79	0,01	98
	IPT-32	3,51	0,11	95
	IPT-42	0,75	0,01	102
MgO	IPT-28	**	**	**
	IPT-32	0,62	0,00	104
	IPT-42	0,54	0,03	93
P_2O_5	IPT-28	45,00	0,03	-
	IPT-32	56,00	0,01	-
	IPT-42	52,00	0,05	-
SiO_2	IPT-28	1,78	0,09	95
	IPT-32	1,39	1,27	96
	IPT-42	0,92	0,03	103
TiO_2	IPT-28	38,55	0,08	100
	IPT-32	28,00	0,79	96
	IPT-42	38,14	0,00	103

Os cálculos de recuperação foram realizados com relação à digestão.

** Não foi determinado devido à falta de sensibilidade.

Como pode ser observado o método de digestão em meio alcalino foi concordante com a digestão em meio ácido com 95% de confiança quando aplicou-se o teste t. Os elementos Na e K não foram determinados.

5.5.1 – Razão sinal analítico / sinal de fundo (SBR) e limites de detecção (LOD) para os diferentes meios empregados nas digestões dos materiais quimicamente modificados

As razões sinal analítico / sinal de fundo (SBR) e os limites de detecção (LOD) foram calculados para os diferentes elementos e procedimentos de digestão: **1)** Digestão com 5 mL de solução 25% m/v NaOH + 1 mL H₂O₂ (pH ajustado para 1) com adição de 0,1 mg ácido oxálico (pH ajustado para 1); e **2)** 4 mL de água régia + 2 mL de HF e posterior adição de 24 mL de solução 4% m/v de H₃BO₃. De acordo com THOMSEN *et al.*⁸⁸:

$$BEC = \frac{C_{sr}}{SBR}, \quad SBR = \frac{I_{rs} \cdot I_{branco}}{I_{branco}}, \quad LOD = \frac{3 \cdot BEC \cdot rsd}{100}, \quad LOQ = \frac{10 \cdot BEC \cdot rsd}{100}$$

sendo:

BEC = concentração equivalente ao sinal de fundo;

C_{sr} = concentração da solução de referência multielementar (20 mg l⁻¹);

I_{rs} e I_{branco} = intensidades de sinal da solução de referência e do branco, respectivamente;

rsd = desvio padrão relativo para 10 medidas da solução do branco analítico;

Os limites de detecção do ICP OES com configuração axial para o procedimento de digestão ácida e em meio alcalino foram calculados após a medida de 10 brancos analíticos para cada procedimento. Os valores de SBR e limites de detecção obtidos estão apresentados nas Tabelas 5.25 e 5.26.

TABELA 5.25. Valores de SBR para digestões em meio alcalino e em meio ácido de argilas quimicamente modificadas.

Digestão	SBR								
	Al	Ca	Fe	K	Mg	P	Si	Ti	Na
1	238,1	174,3	86,4	0,3	223,1	18,7	137,3	173,2	-
2	101,5	3,9	24,8	18,9	66,4	6,6	30,6	63,1	1,7

1) Digestão com 5 mL solução 25% m/v NaOH + 1 mL H₂O₂ (pH ajustado para 1) com adição de 0,1 mg ácido oxálico (pH ajustado para 1)

2) 4 mL de água régia + 2 mL de HF e posterior adição de 24 mL de solução 4% m/v de H₃BO₃

TABELA 5.26. Limites de detecção (mg L⁻¹) e quantificação para as digestões em meio alcalino e em meio ácido de argilas quimicamente modificadas.

	Al	Ca	Fe	K	Mg	P	Si	Ti
1 LOD	0,130	0,002	0,004	0,374	0,001	0,010	0,335	0,007
1 LOQ	0,432	0,007	0,015	1,246	0,003	0,032	1,116	0,022
2 LOD	0,394	0,131	0,038	0,013	0,006	0,037	0,633	0,043
2 LOQ	1,312	0,437	0,126	0,044	0,019	0,122	2,110	0,143

1) Digestão com 5 mL solução 25% m/v NaOH + 1 mL H₂O₂ (pH ajustado para 1) com adição de 0,1 mg ácido oxálico (pH ajustado para 1)

2) 4 mL de água régia + 2 mL de HF e posterior adição de 24 mL de solução 4% m/v de H₃BO₃

Os maiores valores de SBR foram determinados para a digestão com 5 mL solução 25% m/v NaOH + 1 mL H₂O₂ (pH ajustado para 1) com posterior adição de 0,1 mg ácido oxálico (pH ajustado para 1), isso implica que é esse o meio que gera os menores sinais de fundo e melhores LOD's e LOQ's. Com base nos resultados obtidos pode-se considerar que o meio alcalino juntamente com a modificação química durante a etapa de moagem é uma alternativa para análise de argilas quando comparado ao método de digestão ácida que emprega HF. O uso de HF é necessário para a digestão dos silicatos nesse tipo de amostra e a posterior adição de H₃BO₃ é necessária para complexação dos F para que seja possível a análise por ICP OES, utilizando-se uma tocha de quartzo que é atacada quimicamente por HF. Esse procedimento gera elevados valores de sinais de fundo e, conseqüentemente, limites de detecção mais altos quando comparados aqueles obtidos em meio alcalino.

CONCLUSÕES

Capítulo 6

6- CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que o tamanho de partícula exerceu uma influência nas intensidades dos sinais de emissão dos elementos analisados por ICP OES com arranjo axial. Houve necessidade de operar o ICP OES em condições robustas, devido às características desse tipo de arranjo (melhor sensibilidade e maior ocorrência de interferências espectrais), para minimizar as interferências espectrais que são mais severas com o aumento do tamanho de partículas.

Com relação aos estudos de estabilidade das suspensões de materiais refratários e argilas, verificou-se que o pH exerceu uma forte influência. Esse tipo de estudo é necessário para verificar qual o melhor meio para efetuar as medidas, pois assim problemas como sedimentação e aglomeração das partículas, que são prejudiciais à análise de suspensões, são minimizados. Para esse tipo de material o melhor meio encontrado para análise de suspensões foi 10% v/v HNO₃.

Considerando-se o estudo com modificadores químicos, conclui-se que a utilização de LiBO₂ e Na₂CO₃ durante a etapa de moagem de argilas e materiais refratários formou novos compostos com propriedades termoquímicas diferentes das originais. Esses novos compostos são menos refratários e, portanto mais atomizáveis no plasma o que contribuiu para aumento nos teores recuperados desses materiais na análise de suspensões quando utilizou-se calibração com soluções de referência em meio aquoso e calibração com massas crescentes de materiais de referência certificados.

O método simplificado GSAM foi utilizado com sucesso para os materiais quimicamente modificados e não modificados, isso é decorrente desse método tratar todos os dados simultaneamente, ou seja, todas as informações individuais com relação as variáveis e relação existente entre as variáveis, com isso os efeitos matriciais e de transporte podem ser corrigidos simultaneamente pelo modelo a partir do estabelecimento de uma relação matemática existente entre a massa da amostra e o volume de padrão que é refletido na intensidade do sinal. Os resultados obtidos por GSAM indicaram que a modificação química para análise direta de suspensões desses materiais é desnecessária.

Por outro lado, a modificação química facilitou a digestão de argilas em meio alcalino gerando teores de recuperação adequados e, quando comparados à digestão em meio ácido, apresentou melhores valores de SBR's e LOD's para as linhas de emissão dos analitos estudados.

Esta tese proporciona à área de química analítica uma nova abordagem sobre processos de moagem. Contudo, os resultados apresentados evidenciam uma limitada aplicação das estratégias investigadas para análises de rotina.

Entre os procedimentos investigados as melhores alternativas que poderiam ser implementadas em análises de rotina são o GSAM e a digestão em meio alcalino assistida por radiação microondas. A primeira estratégia prescinde da modificação química. Por outro lado, a digestão em meio alcalino é mais eficiente para materiais modificados durante moagem.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Capítulo 7

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- INGLE, J.D. & CROUCH, S.R.; *Spectrochemical Analysis*. Prentice Hall, New Jersey, EUA, 1988.
- 2- LAU, O; LAM, L & LUK, S. "Analysis of siliceous materials and coal by atomic absorption spectrophotometry with fusion for sample decomposition". *Talanta*, **51**: 1009, 2000.
- 3- MCGRATH, D. "Use of Microwave Digestion for Estimation of Heavy Metal Content of Soils in a Geochemical Survey". *Talanta*, **46**: 439, 1998.
- 4- SILVA, C.R.; BLANCO, T. & NÓBREGA, J.A. "Decomposição de argilas em forno de microondas e determinação simultânea dos seus constituintes principais por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente". *Quim. Nova*, **28**: 137, 2005.
- 5- SURYANARAYANA, C. "Mechanical alloying and milling". *Progr. Mat. Scien.*, **46**: 1, 2001.
- 6- BROEKAERT, J.A.C.; LATHEN, C.; BRANDT, R.; PILGER, C.; POLLMANN, D.; TSCHÖPEL, P. & TÖLG, G. "The use of plasma atomic spectrometric methods for the analysis of ceramic powders". *Fresenius J. Anal. Chem.*, **349**: 20, 1994.
- 7- LIM, H.B.; KIM, T.H.; EOM, S.H.; YONG-IK, S.; MOON, M.H. & LEE, D.W. "Vaporization process of SiO₂ particles for slurry injection in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**: 109, 2002.
- 8- RICHERSON, D. W.; *Modern Ceramic Engineering*. 2^a ed, Marcel Dekker, New York, EUA, 1992, p23.
- 9- BROEKART J.A.C; GRAULE. T; JENETT, H; TÖLG, G & TSCHÖPEL, P. "Analysis of advanced ceramics and their basics products". *Fresenius J. Anal. Chem.*, **332**: 825, 1989.
- 10- BROEKAERT, J.A.C; LATHEN, C; BRANDT, R; PILGER, C; POLLMANN, D; TSCHÖPEL, P & TOLG, G. "The uses of it shapes atomic spectrometric methods it goes the analysis of ceramic powders". *Fresenius J. Anal. Chem.*, **349**: 20, 1994.
- 11- RAEYMAEKERS, B; GRAULE, T; BROEKAERT, J.A.C.; ADAMS, F. & TSCHÖPEL, P. "Characteristics of nebulized suspensions of refractory oxide powders used for the production of ceramics and their evaporation behavior in an inductively coupled plasma". *Spectrochim. Acta.*, **43**: 923, 1988.
- 12- KINGERY, W.D.; *Introduction to Ceramics*. John Wiley & Sons, New York, EUA, 1960. cap 1.
- 13- SANTOS, P. *Ciência e Tecnologia de Argilas*. Vol. 1, 2^a ed, Edgard Blücher, São Paulo, 1989. caps. 1, 2, 4 e 7.
- 14- EBDON, L. & COLLIER, A.R. "Particle size effects on kaolin slurry analysis by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *Spectrochim. Acta*, **43**: 355, 1988.
- 15- HALICZ, L. & BRENNER I.B. "Nebulization of slurries and suspensions of geological materials for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *Spectrochim. Acta*, 42(B): 207, 1987.

- 16-FOULKES, M.; EBDON, L. & HILL, S. "Ore and Mineral Analysis by Slurry Atomization – Plasma Emission Spectrometry". *Anal. Proc.*, **25**: 92, 1988.
- 17-EBDON, L.; FOULKES, M. & HILL, S. "Fundamental and comparative studies of aerosol sample introduction for solutions and slurries in atomic spectrometry". *Microchem. J.*, **40**: 30, 1989.
- 18-VERBEEK, A. & BRENNER, I.B. "Slurry nebulisation of geological materials into argon, argon-nitrogen and argon-oxygen inductively coupled plasmas". *J. Anal. At. Spectrom.*, **4**: 23, 1989.
- 19-AMBROSE, A. J., EBDON, L.; FOULKES, M. & JONES, P. "Direct atomic spectrometric analysis by slurry atomisation. Part 8. Flow injection inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **4**: 219, 1989.
- 20-GERVAIS, L.S. & SALIN, E.D. "Heated sample introduction system for the analysis of slurries by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **6**: 41, 1991.
- 21-LONG, G.L. & BRENNER, I.B. "Analysis of ceramic, geological and related refractory materials by slurry injection mixed gas inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **5**: 495, 1990.
- 22-O'HANLON, K.; EBDON, L. & FOULKES, M. "Effect of easily ionizable elements on solutions and slurries in an axially viewed inductively coupled plasma". *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**: 427, 1996.
- 23-CHEN, C. & McREARY, T.W. "Non refractory slurries in the ICP: size control and recovery". *Appl. Spectrosc.*, **48**: 410, 1994.
- 24-LAIRD, A.D.; DOWDY, R.H. & MUNTER, R.C. "Elemental recoveries for clay minerals analysed by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using slurry nebulisation". *J. Anal. At. Spectrom.*, **5**: 515, 1990.
- 25-HEITLAND, P. & BROEKAERT, J.A.C. "Addition of small amounts of helium and hydrogen to the working gases in slurry nebulization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for the analysis of ceramic powders". *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**: 981, 1997.
- 26-MERTEN, D.; HEITLAND, P. & BROEKAERT, J.A.C. "Modelling of the evaporation behaviour of particulate material for slurry nebulization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *Spectrochim. Acta*, **52**: 1905, 1997.
- 27-FARIÑAS, J.C.; MORENO, R. & MERMET, J.M. "Effect of colloidal stability of ceramic suspensions on nebulization of slurries for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**: 841, 1994.
- 28-MARJANOVIC L.; MCCRINDLE, R.I.; BOTHA, B.M. & POTGIETER, J.H. "Analysis of cement by inductively coupled plasma optical spectrometry using slurry nebulization". *J. Anal. At. Spectrom.*, **15**: 983, 2000.
- 29-MIN, H. & XI-EN, S. "Analysis of ultrafine ZrO₂ powder of minor and trace elements by a slurry sampling inductively coupled plasma atomic emission spectrometry method". *Spectrochim. Acta*, **44**: 957, 1989.
- 30-EBDON, L. & WILKINSON, J.R. "Direct atomic spectrometric analysis by slurry atomisation Part 1. Optimisation of whole coal analysis by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **2**: 39, 1987.

- 31-McCURDY, D.L. & FRY, R.C. "Rapid sulfur determination in bituminous and subbituminous coal by slurry atomization by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *Anal. Chem.*, **58**: 3126, 1986.
- 32-EBDON, L. & GOODALL, P. "Slurry atomization using hydrogen-modified inductively coupled plasmas". *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**: 1111, 1992.
- 33- TOTLAND, M; JARVIS, I & JARVIS, K.E. "Determination of the platinum-group elements and gold in solid samples by slurry nebulization ICP-MS". *Chem. Geol.*, **104**: 175, 1993.
- 34- PERRY, R.H & GREEN, D. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, sixth edition, McGraw-Hill Inc., 1984, New York.
- 35- JARVIS, K. E. "Chemical Geology, Role of slurry nebulisation for the analysis of geological samples by inductively coupled plasma spectrometry". *Chem. Geol.*, **95**: 73, 1992.
- 36- EBDON, L.; FOULKES, M. & SUTTON, K. "Slurry nebulization in plasmas". *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**: 213-229, 1997.
- 37- OBENAUF, R.H.; BOSTWICK, R.; FITHIAN, W.; DESTEFANO, M. & MACK, W.; *SPEX CertPrep Handbook of Sample Preparation and Handling*, SPEX CertPrep, Inc, 7th edition, USA, 2000.
- 38- MARKERT, B. "Sample preparation (cleaning, drying, homogenization) for trace element analysis in plant matrices". *Sci. total Environment.*, **176**: 45, 1995.
- 39- JILLAVENKATESA, A; DAPKUNAS, S.J & LUM, L.S.H.; *Particle size characterization*, NIST, Washington, DC, 2001.
- 40- NIKCEVIC, I.; JOKANOVIC, V.; MITRIC, M.; NEDIC, Z.; MAKOVEC, D. & USKOKOVIC, D. "Mechanochemical synthesis of nanostructured fluorapatite / fluorhydroxyapatite and carbonated fluorapatite / fluorhydroxyapatite "J. Solid State Chem. **177**: 2565, 2004.
- 41- MAGALHÃES, C.E.C. & ARRUDA, M.A.Z. "Amostragem de suspensões: emprego da técnica na análise direta de amostras". *Quím. Nova*, **21**: 459, 1998.
- 42- BORSZEKI, I.B; HALMOS, P & GEGUS, E. "Analysis of powdered materials by slurry nebulization – ICP-OES". *Can. J. Anal. Scienc. Spectros.*, **42**: 165, 1997.
- 43- ABOLLINO, O.; BRAGLIA, M.; CONTARDI, C; DAI, G.; MENTASTI, E.; MOSSO, S. & SARZANINI, C. "Optical fibres: atomic spectroscopic methods for the determination of fluoride glasses composition". *Anal. Chim. Acta.* **383** : 243, 1999.
- 44- FULLER, C.W.; HUTTON, R.C. & PRESTON, B. "Comparison of flame, electrothermal and inductively coupled plasma atomisation techniques for the direct analysis of slurries". *Analyst*, **106**: 913, 1981.
- 45-EBDON, L.; FOULKES, M. E. & HILL, S. "Direct atomic spectrometric analysis by slurry atomisation. Part 9. Fundamental studies of refractory samples". *J. Anal. At. Spectrom.*, **5**: 67-73, 1990.
- 46-GOODALL, P; FOULKES, M.E. & EBDON, L.; "Slurry nebulization inductively coupled plasmas spectrometry – the fundamental parameters discussed". *Spectrochim. Acta*, **48**: 1563, 1993.
- 47-EBDON, L.; FOULKES, M.E. & O'HANLON, K. "Optimized simultaneous multi-element analysis of environmental slurry samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using a segmented array charge-coupled device". *Anal. Chim. Acta*, **311**: 123-134, 1995.

-
- 48- VAN BORM, W.A.H.; BROEKAERT, J.A.C., KLOCKENKÄMPER, R.; TSCHÖPEL, P. & ADAMS, F. "Aerosol sizing and transport studies with slurry nebulization in inductively coupled plasma spectrometry". *Spectrochim. Acta*, **46B**: 1033, 1991.
- 49- SANCHEZ, M.L.F.; FAIRMAN, B. & SANZ-MEDEL, A. "Direct analysis of slags by inductively coupled atomic emission spectrometry using slurry sample introduction techniques". *J. Anal. At. Spectrom.*, **6**: 397-401, 1991.
- 50- SILVA, C.S.; BLANCO, T. & NÓBREGA, J.A. "Analysis of cement slurries by inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axial viewing". *Spectrochim. Acta*, **57(1)**: 29, 2002.
- 51- HYUN, J.H.; LIM, H.B. & LIM, C.H. "Application of slurry sample introduction to low-power inductively coupled plasma atomic emission spectrometer incorporating a mini-torch". *Anal. Chim. Acta*, **342**: 83, 1997.
- 52- WANG, Z.; NI, Z.; QIU, D.; CHEN, T.; TAO, G. & Yang, P. "Determination of metal impurities in titanium dioxide using slurry sample introduction by axial viewing inductively coupled plasma optical emission spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.* **19**: 273, 2004.
- 53- RENFROW, M.B; RILEY, J.M. & RILEY, J.T. "Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometric analysis of aqueous slurries of solids". *Microchem. J.*, **56**: 30, 1997.
- 54- SANCHEZ, M.L.F.; FAIRMAN, B.; & SANZ-MEDEL A. "Direct analysis of slags by inductively coupled plasma atomic emission-spectrometry using slurry sample introduction techniques". *J. Anal. At. Spectrom.*, **5**: 397, 1991.
- 55- EBDON, L. & FOULKES, M.E. "Direct atomic spectrometric analysis by slurry atomization. Part 7. Analysis of coal using inductively coupled plasma mass-spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**: 753, 1988.
- 56- EBDON, L. & COLLIER, A.R. "Direct atomic determination spectrometric analysis by slurry atomization. Part 5. Analysis of kaolin using inductively coupled plasma atomic emission-spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**: 557, 1988.
- 57- KOHL, F.; JAKUBOWSKI, N.; BRANDT, R.; PILGER, C. & BROEKAERT, J.A.C. "New strategies for trace analysis of ZrO₂, SiC and Al₂O₃ ceramic powders". *Fresenius J. Anal. Chem.*, **359**: 317, 1997.
- 58- HALICZ, L.; BRENNER, I.B. & YOFFE, O. "Direct solids analysis of geological samples using slurry nebulization inductively-coupled plasma-atomic emission-spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**: 475, 1993.
- 59- BRENNER, I.B. & ZANDER, A.T. "Axially and radially viewed inductively coupled plasmas – a critical review". *Spectrochim. Acta*, **55B**: 1195, 2000.
- 60- IVALDI, J.C. & TYSON, J.F. "Performance evaluation of an axially viewed horizontal inductively coupled plasma for optical emission spectrometry". *Spectrochim. Acta*, **50**: 1207, 1995.
- 61- NAKAMURA, Y.; TAKAHASHI, K.; KUJIRAI, D.; OKOCHI, H. & MCLEOD, C. W. "Evaluation of an axially and radially viewed inductively coupled plasmas using a echelle spectrometer with wavelength modulation and a 2nd-derivate detection". *J. Anal. At. Spectrom.*, **9**: 751, 1994.
- 62- GALLEY, P.J.; GLICK, M. & HIEFTJE, G.M. "Easily Ionizable Element Interferences in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy – I Effect on Radial Analyte Emission Patterns". *Spectrochim. Acta*, **48**: 769, 1993.

- 63- MERMET, J.M. "Use of magnesium as a test element for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry diagnostics". *Anal. Chim. Acta*, **250**: 85, 1991.
- 64- SILVA, C.S.; BLANCO, T. & NÓBREGA, J.A. "Clay slurries analysis using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with axial view configuration". *Quím. Nova*, **25**: 1194, 2002.
- 65- WANG, Z.; NI, Z.; QIU, D.; TAO, G. & YANG, P. "Determination of impurities in titanium nitride by slurry introduction axial inductively coupled plasma optical emission spectrometry". *Spectrochim. Acta*, **60**: 361, 2005.
- 66- ZEHR, B.D.; VANKUREN, J.P. & MCMAHON, H.M. "Inorganic microwave digestions incorporating bases". *Anal. Chem.*, **66**: 2194, 1994.
- 67- COSTA, L.M. Digestão de aluminas e óleos em fornos de microondas com cavidade e com radiação focalizada, São Carlos, PPG-DQ/UFSCar, 2003. Tese de doutorado.
- 68- SHARP, B.L. "Pneumatic nebulisers and spray chambers for inductively coupled plasma spectrometry. A review: Part 1. Nebulisers". *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**: 613, 1988.
- 69- MORA, J.; MAESTRE, S.; HERNANDIS, V. & TODOLI, J.L. "Liquid-sample introduction in plasma spectrometry". *Trends Anal. Chem.*, **22**: 123, 2003.
- 70- SCHALDACH, G.; BERNDT, H. & SHARP, B.L. "An application of computational fluid dynamics (CFD) to the characterisation and optimisation of a cyclonic spray chamber for ICP-AES". *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**: 742, 2003.
- 71- SHARP, B.L. "Pneumatic nebulisers and spray chambers for inductively coupled plasma spectrometry. A review: Part 2. Spray chambers". *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**: 939, 1988.
- 72- TREVIZAN, L.C.; VIEIRA, E.C.; NOGUEIRA, A.R.A. & NÓBREGA J.A. "Use of factorial design for evaluation of plasma conditions and comparison of two liquid sample introduction systems for an axially viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometer". *Spectrochim. Acta Part B*, **60**: 575, 2005.
- 73- www.milestone.it, acessado em 2000.
- 74- SILVA, C.R. Avaliação de procedimentos de preparo de amostras de materiais tecnológicos em fornos de microondas, São Carlos PPG-IQSC/USP, 2000. Dissertação de Mestrado.
- 75- SAXBERG, B.E.H. & KOWALSKI, B.R. "Generalized standard addition method". *Anal. Chem.*, **51**: 1031, 1979.
- 76- Software *Teach/Me, data Analysis 1.0 Copyright (c) 1999, Springer (desenvolvido por H. Lohniger et al. na Universidade de Tecnologia de Viena)*.
- 77- SANTOS, D.M. Avaliação de procedimentos para preparo de amostras de leite visando determinação elementar por ICP-OES com visão axial. São Carlos, PPG-DQ/UFSCar, 2002. Tese de Doutorado.
- 78- WELZ, B.; SCHLEMMER, G. & MUDAKAVI, J. R. "Palladium nitrate-magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry Part 5. Performance for determination of 21 elements". *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**: 1257, 1992.
- 79- EDIGER, R.D. "Atomic absorption analysis with the graphite furnace using matrix modification". *At. Absorption Newsletter*, **5**: 127, 1975.

-
- 80-TODOLÍ, J.L.; GRAS, L.; HERNANDIS, V. & MORA, J. "Elemental matrix effects in ICP-AES". *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**: 142, 2002.
- 81-CANO, J.M.; TODOLÍ, J.L. & HERNANDIS, V. "The role of the nebulizer on the sodium interferent effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry". *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**: 57, 2002.
- 82- MOKGALAKA, N.S.; MCCRINDLE, R.I. & BOTHA, B.M. "Multi-element analysis of tea leaves by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using slurry nebulisation". *J. Anal. At. Spectrom.*, **19**: 1375, 2004.
- 83- MARJANOVIC, L.; MCCRINDLE, R.I.; BOTHA, B.M. & POTGIETER, H.J. "Use of a simplified generalized standard additions method for the analysis of cement, gypsum and basic slag by slurry nebulization ICP-OES". *Anal. Bioanal. Chem.*, **379**: 104, 2004.
- 84- SELBY, M. "Approaches to interference-free elemental analysis with ICP-MS" *Atom. Spectrosc.*, **15**: 27, 1994.
- 85-SHEN, L.; PANG, H.M. & HOUK, R.S. "Application of generalized standard additions method to inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy with an echelle spectrometer and segmented-array charge-coupled detectors". *Spectrochim. Acta*, **50**: 791, 1995.
- 86- VEEN, E.H.V. & LOOS-VOLLEBREGT, M.T.C. "Application of mathematical procedures to background correction and multivariate analysis in inductively coupled plasma-optical emission spectrometry". *Spectrochim. Acta*, **53**, 639, 1998.
- 87-SKOOG, D.A.; WEST, D.M. & HOLLER, F.J. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 7 th. ed. Saunders College Publishing, Philadelphia, EUA, 1996.
- 2- THOMSEN, V.; ROBERTS, G. & BURGESS, K. "The concept of background equivalent concentration in spectroscopy". *Spectrosc.* **15**: 33, 2000.