

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO**

**DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE MANGANÊS
EM AÇOS EMPREGANDO OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA
EM SISTEMAS DE ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO.**

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA
CATARINA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE
"MESTRE EM QUÍMICA"**

TATIANA DILLENBURG SAINT'PIERRE

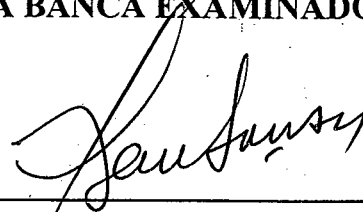
**FLORIANÓPOLIS
SANTA CATARINA - BRASIL**

1994

**DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE MANGANÊS
EM AÇOS EMPREGANDO OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA
EM SISTEMAS DE ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO.**

TATIANA DILLENBURG SAINT'PIERRE

**ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA
FINAL PELO ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA**

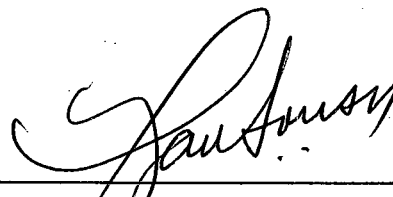


**PROF. DR. IVAN GONÇALVES DE SOUZA
ORIENTADOR**



**PROF. DR. FARUK NOME
COORDENADOR**

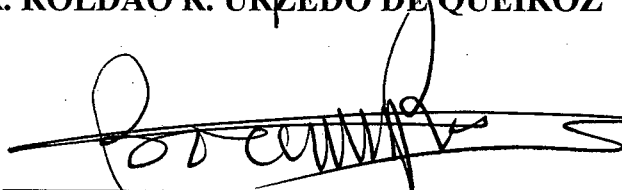
BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. IVAN GONÇALVES DE SOUZA



PROF. DR. ROLDÃO R. URZEDO DE QUEIRÓZ



PROF. DR. BOAVENTURA FREIRE DOS REIS

*Aos que utilizam a química como ferramenta
em favor da qualidade de vida,
com respeito à Natureza.*

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em especial ao Instituto de Química, por ter concedido a mim, como sua funcionária, afastamento para realização deste trabalho.

Ao amigo e admirado orientador Prof. Dr. Ivan Gonçalves de Souza, pelo incentivo e confiança, que foram ingredientes fundamentais à realização do trabalho e ao meu próprio amadurecimento profissional.

Ao Prof. Dr. Roldão R. Urzedo de Queiróz, pelo apoio e importante contribuição a este trabalho e pela sua participação na banca examinadora. Igualmente ao Prof. Dr. Boaventura Freire dos Reis pelas valiosas correções e sugestões.

Ao colega e amigo César Giacomozzi, pela incansável prestatividade, sempre muito importante, da qual eu muitas vezes abusei.

A Aços Villares, através de Elisa, e a Fundação Universitária da Região de Blumenau, através de Edésio L. Simionatto, que gentilmente cederam amostras para utilização no trabalho.

Aos demais professores, funcionários, colegas e amigos da Universidade Federal de Santa Catarina, a cada um pela sua colaboração.

A Harineide Macedo e Rogério Tessler, amigos e companheiros, que testemunharam de perto essa parte da minha trajetória pessoal.

Aos meus amigos.

À minha família.

À maravilhosa Ilha de Santa Catarina.

E, finalmente, à minha mãe, pelo seu amor, e pela minha existência.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.	vii
LISTA DE FIGURAS.	viii
RESUMO	9
ABSTRACT	10
INTRODUÇÃO	11
I. ELETROANALÍTICA	12
II. OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO MANGANÊS	13
II.I. MECANISMO	14
III. AUTOMAÇÃO	15
PARTE EXPERIMENTAL	17
I. REAGENTES	17
II. EQUIPAMENTOS	19
III. PROCEDIMENTO	21
IV. DEFINIÇÃO E OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ANÁLISE	26
IV.I. ELETRÓLITO	26
IV.I.I. EFEITO DO ÁCIDO UTILIZADO - Estudo Preliminar	26
IV.I.II. EFEITO DO ÁCIDO UTILIZADO - Estudo Complementar	28
IV.I.III. ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DE H ₂ SO ₄	30
IV.I.IV. ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DE AgNO ₃	30
IV.II. CORRENTE	30
IV.III. TEMPO DE ELETRÓLISE	31
IV.IV. COMPRIMENTO DE ONDA	31
IV.V. FAIXA DE CONCENTRAÇÕES	32
V. ANÁLISE DAS AMOSTRAS	33
V.I. MÉTODO DA ADIÇÃO-PADRÃO	34
V.II. MÉTODO DA CURVA ANALÍTICA	35
V.II.I. FIAgrama	36
V.II.III. MÉTODO CLÁSSICO	36
VI. ESTUDO EXPERIMENTAL DO MECANISMO	37
VI.I. ESTUDO ESPECTROFOTOMÉTRICO	37
VI.II. ESTUDO VOLTAMÉTRICO	38
RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
I. DEFINIÇÃO E OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ANÁLISE	40
I.I. ELETRÓLITO	40
I.I.I. EFEITO DO ÁCIDO UTILIZADO	40
I.I.II. ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DE H ₂ SO ₄	52
I.I.III. ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DE AgNO ₃	55
I.II. CORRENTE	57
I.III. TEMPO DE APLICAÇÃO DA CORRENTE	60
I.IV. COMPRIMENTO DE ONDA	63
I.V. FAIXA DE CONCENTRAÇÕES	66
II: ANÁLISE DAS AMOSTRAS	69
II.I. MÉTODO DA ADIÇÃO-PADRÃO	75
II.II. MÉTODO DA CURVA ANALÍTICA	79
II.II.I. FIAgrama	79
II.II.III. MÉTODO CLÁSSICO	85
III. ESTUDO DO MECANISMO DA REAÇÃO	89

III.I. ESTUDO ESPECTROFOTOMÉTRICO	89
III.II. ESTUDO VOLTAMÉTRICO	93
CONCLUSÕES	98
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	99

LISTA DE TABELAS

1. ESTUDO DO ELETRÓLITO: HNO_3 - Estudo Preliminar
2. ESTUDO DO ELETRÓLITO: HNO_3 - Estudo Complementar.
3. ESTUDO DO ELETRÓLITO: H_3PO_4 - Estudo Preliminar.
4. ESTUDO DO ELETRÓLITO: H_3PO_4 - Estudo Complementar.
5. ESTUDO DO ELETRÓLITO: HClO_4
6. ESTUDO DO ELETRÓLITO: Concentração de H_2SO_4
7. ESTUDO DO ELETRÓLITO: Concentração de AgNO_3
8. ESTUDO DA INTENSIDADE DA CORRENTE ELÉTRICA.
9. ESTUDO DO TEMPO DE ELETRÓLISE.
10. ESTUDO DO COMPRIMENTO DE ONDA.
11. ESTUDO DA FAIXA DE CONCENTRAÇÃO DE MANGANÊS.
12. COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS.
13. ANÁLISE DAS AMOSTRAS: Estudo Preliminar - Sol. anal. s/Fe.
14. ANÁLISE DAS AMOSTRAS: Estudo Preliminar - Sol. anal. c/Fe.
15. ANÁLISE DAS AMOSTRAS: Adição-Padrão s/ oxid. com HClO_4
 - 15-A. Preparação das amostras.
 - 15-B. Absorvâncias medidas.
 - 15-C. Resultados da análise.
16. ANÁLISE DAS AMOSTRAS: Adição-Padrão c/ oxid. com HClO_4
 - 16-A. Valores referentes às curvas analíticas.
 - 16-B. Resultados da análise.
17. CURVA ANALÍTICA - Método Eletroquímico.
18. DESVIO-PADRÃO.
19. ANÁLISE DAS AMOSTRAS: Curva Analítica.
20. CURVA ANALÍTICA - Método Clássico.
21. ANÁLISE DAS AMOSTRAS: Método Clássico.

LISTA DE FIGURAS

1. CÉLULA ELETROQUÍMICA.
2. SISTEMA DE ANÁLISE:
 - 2A. Posição I.
 - 2B. Posição II.
 - 2C. Posição III.
3. ESTUDO DO ELETRÓLITO: HNO_3 - Estudo Complementar.
4. ESTUDO DO ELETRÓLITO: H_3PO_4 - Estudo Complementar.
5. ESTUDO DO ELETRÓLITO: Concentração de H_2SO_4
6. ESTUDO DO ELETRÓLITO: Concentração de AgNO_3
7. ESTUDO DA CORRENTE.
8. ESTUDO DO TEMPO DE ELETRÓLISE.
9. ESTUDO DO COMPRIMENTO DE ONDA.
10. ESTUDO DA FAIXA DE CONCENTRAÇÃO DE MANGANÊS.
11. CURVA ANALÍTICA - Método Eletroquímico.
12. FIAGrama.
13. CURVA ANALÍTICA - Método Clássico.
14. ESPECTROS DE VARREDURA DE COMPRIMENTO DE ONDA:
 - 14A. Amostra AISI 1040 oxidada e branco.
 - 14B. Solução Mn(II) $100\mu\text{g/mL}$ oxidada e branco.
 - 14C. Solução $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e branco.
15. VOLTAMOGRAMAS:
 - 15A. Linha-base: Eletrólito sem Ag.
 - 15B. Eletrólito com Ag.
 - 15C. Solução Mn(II) $100\mu\text{g/mL}$ + Eletrólito sem Ag.

RESUMO

O método clássico de determinação de manganês em aços consiste na oxidação química do Mn(II) a Mn(VII) e posterior detecção espectrofotométrica. É um método trabalhoso e caro, que requer tempo e é limitado quanto à possibilidade de automação. Tendo em vista a necessidade de se obter resultados rápidos e precisos, com economia, desenvolveu-se um método automatizado, no qual a oxidação é realizada eletroquimicamente. Este método foi desenvolvido com base em sistemas de análise por injeção em fluxo, que proporcionam rapidez, economia e reprodutibilidade à determinação. O procedimento consiste na injeção da solução contendo íons Mn(II) em uma célula eletroquímica, juntamente com uma solução eletrolítica constituída de nitrato de prata, que age como catalisador da reação, em ácido sulfúrico diluído. Um pulso de corrente contínua, aplicado ao sistema durante um período de tempo definido, converte os íons Ag(I) a Ag(II). Por sua vez, a prata bivalente Ag(II) é um forte agente oxidante, capaz de levar o manganês da forma (II) a (VII). Os íons Mn(VII) produzidos, na forma de permanganato, são transportados ao espectrofotômetro, onde a medida da absorvância máxima é feita, em fluxo, a 545nm. Montado o sistema de análise, foram definidas e otimizadas as condições de trabalho, quais sejam, composição e concentração da solução eletrolítica, intensidade da corrente aplicada, tempo de eletrólise, comprimento de onda de medida da absorvância e faixa de concentração de trabalho. Posteriormente foram estudadas as interferências e a aplicabilidade do método a amostras reais, através da determinação do teor de manganês em amostras de aço certificadas. Foi ainda realizado um estudo espectroscópico e voltamétrico da oxidação, afim de se confirmar o mecanismo da reação. O método proposto mostrou-se vantajoso em relação ao método clássico, apresentando erros menores que 10% dos valores tabelados, com velocidade analítica em torno de 20 medidas por hora, podendo ainda ser melhorada em função da versatilidade que o método permite.

ABSTRACT

The classical method to evaluate manganese in steel consists on a chemical oxidation of Mn(II) to Mn(VII) followed by a spectrophotometric detection. It's a hard and expensive method, that requires time and is limited to automation possibilities. Considering the necessity of getting rapid and precise results, with economy, an automated method was developed, in which the oxidation was performed electrochemically. It is based on flow injection analysis system, wich gives a quick, economic and reproductive determination. The process consists on an injection of Mn(II) ions solution in an electrochemical cell, with an electrolytic solution of silver nitrate, wich catalyses the reaction, in diluited sulfuric acid. A continous current pulse is applied to the system during a definited time, converting Ag(I) to Ag(II) ions. Ag(II) is a powerful oxidizing agent, able to oxidize Mn(II) to Mn(VII). Mn(VII) ions, as permanganate, are transported to the spectrophotometer and the maximum absorbance on-line, at 545nm, is measured. After building the analysis system, the work conditions such as composition and concentration of electrolytic solution, applied current intensity, time of electrolysis, wavelenght of absorbance measurement and working concentration range were defined and otimized. After that, it was studied the interferences and the aplicability of the method to real samples, determinating manganese on certified steel samples. Spectroscopic and voltametric studies were also made to confirm the reaction mechanism. The proposed method shows to be vantageous in relation to the classical ones. The desviations on the data were less than 10% of the certified values and analytical velocity around 20h-1 and can be improved due to the versatility of the method.

INTRODUÇÃO

O método clássico de determinação de manganês em aços e ligas metálicas, proposto inicialmente em 1917 por WILLARD e GREATHOUSE (1), baseia-se na oxidação dos íons Mn(II) a Mn(VII), na forma de permanganato, e posterior determinação espectrofotométrica (2-4). Esse método tem sido empregado em análises de rotina até hoje por ser bastante preciso e permitir a determinação de manganês na presença de outros metais, inclusive simultaneamente com cromo (2,5). Apesar disso, é um método trabalhoso, onde a oxidação é promovida por poderosos agentes oxidantes, como persulfato de amônio ou periodato de potássio, sob fervura, o que representa grande consumo de reagentes, energia e tempo. Esses mesmos fatores que limitam a utilização do método em análises de rotina, já que a economia é um fator extremamente importante na indústria química, e da mesma forma o tempo, devido ao crescimento progressivo do número de amostras a analisar, dificultam também a sua implantação a procedimentos automatizados. Ainda assim, a automação é possível, como pode ser visto nos trabalhos de MESQUITA et al. (6) e SCHOLES e THULBOURNE (7), nos quais sistemas de análise automatizados foram desenvolvidos baseados no método clássico, empregando oxidação, sob aquecimento, com periodato de potássio ou de sódio.

Bismutato de sódio ou de potássio também pode ser usado como oxidante, com a vantagem de dispensar aquecimento (3,4) mas, como os persulfatos ou periodatos, tem um custo bastante elevado. Com isso, tem-se procurado formas alternativas de determinação de manganês, como as técnicas de espectrometria de absorção atômica e de emissão, que oferecem rapidez e pouco consumo de reagentes, mas a um custo instrumental ainda alto. Encontra-se também na literatura trabalhos empregando determinação espectrofotométrica de manganês, automatizada ou não, nos quais técnicas de complexação são utilizadas. Alguns exemplos são dados nas referências (8-13).

Visando eliminar tais limitações descritas, o presente trabalho propõe um procedimento espectrofotométrico automatizado para determinação de manganês, empregando oxidação eletroquímica catalisada, em sistemas de injeção em fluxo.

I.ELETROANALÍTICA:

A eletroquímica é uma ciência com extenso campo de aplicação, cujos conceitos servem de base à eletroanalítica e, mais precisamente, ao entendimento dos fenômenos envolvidos neste trabalho (2,14-16).

Segundo os princípios da coulometria, embasados nas leis de Faraday (1833), o efeito químico produzido pela passagem de corrente elétrica por uma solução iônica é proporcional à quantidade de carga aplicada Q:

$$N^{\circ} \text{ de mols reagidos} = Q/nF \quad (\text{Eq.1})$$

onde: n = número de mols envolvidos na reação

F = constante de Faraday

Sendo Q a expressão da corrente (i) em função do tempo (t):

$$Q = \int i(t).dt \quad (\text{Eq.2})$$

\int = integral de 0 a t

De acordo com VASSOS e EWING (15), considerando-se a reação genérica:



e dividindo-se ambos os lados da Eq.1 pelo volume da solução, pode-se determinar a concentração da espécie que reage em função do tempo:

$$C_{\text{red}}(t) = 1/nFV \int i(t).dt \quad (\text{Eq.4})$$

Assim, a concentração da espécie que reage é proporcional à integral da corrente em função do tempo. Ou seja, quando uma das variáveis (corrente ou tempo) é mantida constante, a concentração da espécie monitorada deve variar proporcionalmente à outra variável. E, por outro lado, mantendo-se constante as duas variáveis, a concentração da espécie que reage é proporcional somente à concentração inicial da espécie, considerando-se que no início nada tenha reagido. Dessa forma, é possível realizar-se determinações quantitativas. Além disso, ainda segundo VASSOS e EWING (15), para que essa proporcionalidade ocorra, é necessário que a única reação envolvida no sistema em questão seja o processo eletroquímico sofrido pela

espécie de interesse, não havendo reações paralelas, o que é dito de um sistema onde a eficiência de corrente é 100%. Isso significa que toda corrente aplicada é consumida unicamente no processo de oxidação ou redução da substância em estudo.

Nos últimos anos, a eletroquímica vem ganhando espaço na aplicação à química analítica (17,18) e quando o produto da reação eletroquímica pode ser detectado por meios espectrofotométricos, sendo a reação e a detecção realizadas simultaneamente, a técnica de análise é chamada espectroeletroquímica ou espectroeletroanalítica (15,16).

Alternativamente, costuma-se separar os sistemas reacional e de detecção em compartimentos independentes ou simplesmente como etapas sucessivas. Para tanto, células eletroquímicas (19-22) e células de detecção espectrofotométrica (23) têm sido propostas.

Com isso, o sistema desenvolvido compõe-se de duas etapas promovidas sucessivamente em linha: uma eletroquímica, onde o manganês é oxidado, e uma etapa espectroscópica, onde o Mn(VII) produzido é detectado.

II.OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DO MANGANÊS:

A oxidação eletroquímica do manganês vem sendo estudada, já há algum tempo por COMNINELLIS e PLATTNER (19,24) e BOARDMAN et al. (25), e mais recentemente ainda por COMNINELLIS e colaboradores (26,27). O mecanismo proposto envolve a oxidação do Mn(II) em meio ácido, na presença de íons Ag(I) como catalisador, através da passagem de corrente elétrica.

A aplicação de corrente elétrica a uma solução de Mn(II) sem a catálise da prata, mesmo atingindo o potencial de oxidação do Mn(VII), não é capaz de promover completamente a reação, pois forma-se também o estado intermediário Mn(III) e posteriormente Mn(IV), termodinamicamente mais estável, impedindo que a reação continue até total conversão ao estado de oxidação (VII), requerindo, para isso, um elevado sobrepotencial.

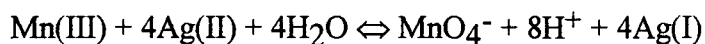
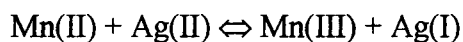
Por sua vez, a prata (II) é um poderoso agente oxidante capaz de promover a oxidação do Mn(II) a Mn(VII), agindo como carregador de corrente, e é obtida, não complexada, eletroquimicamente em meio fortemente ácido. Quando o potencial de oxidação da prata é atingido, pela aplicação de corrente elétrica à solução ácida, esta passa para o estado bivalente Ag(II), provavelmente na forma de óxido (AgO) (28,29), que é suposto devido à formação de um precipitado escuro na superfície anódica, observado experimentalmente. Esse fato é evidenciado pelo desaparecimento do precipitado logo que a aplicação da corrente é interrompida, devido à rápida cinética de decomposição da prata (II) (20,28). Devido a essa instabilidade, faz-se necessária a produção da prata bivalente *in situ*, afim de favorecer a eficiência da oxidação do manganês.

Assim, quando um pulso de corrente constante é aplicado por um período de tempo estabelecido a uma solução que contém manganês e prata em meio ácido, formam-se íons Ag(II) que produzem uma quantidade de íons permanganato proporcional à quantidade inicial de íons manganosos.

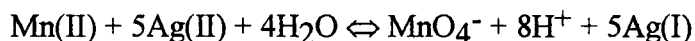
O efeito catalítico da prata foi descrito em detalhes por FLEISCHMANN et al. (28) e, a partir de então, vários outros autores têm empregado a prata na forma bivalente para promover a oxidação de metais (19,20,24,25,27,29,30).

II.1.MECANISMO:

A oxidação eletroquímica do manganês, do estado (II) a (VII), é promovida pela catálise da prata. No trabalho de COMNINELLIS e PETITPIERRE (27), é mostrado o possível mecanismo da reação, em duas etapas:



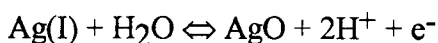
que também pode ser escrita numa só equação (20):



Sendo a prata bivalente produzida pela aplicação da corrente elétrica:



É mencionado ainda que, a diferença de potencial acima de 1,30V, ocorre decomposição da água, com liberação de oxigênio, e a oxidação do manganês, promovida pelo AgO formado na superfície do anodo:



Neste trabalho, não avaliou-se a formação do Mn(III) como espécie intermediária no mecanismo da oxidação, já que a espécie efetivamente presente quando da medida da absorvância é o MnO_4^- , pois nas condições de trabalho não se verifica a formação do precipitado de Mn(IV) (MnO_2). Assim, acredita-se que a passagem ocorre direto do estado (II) a (VII).

III. AUTOMAÇÃO:

Os procedimentos analíticos, de um modo geral, são caracterizados por rotinas de trabalho que envolvem repetição sistemática de métodos. Com o crescente desenvolvimento da química analítica e a necessidade de determinações e resultados cada vez mais precisos, o tempo tornou-se um fator de grande importância. Assim, a automação surgiu como um recurso fundamental, no sentido de minimizar desvantagens típicas dos métodos convencionais de análise, reduzindo o tempo requerido, o manuseio da amostra e, conseqüentemente, riscos de contaminação, ganhando-se em reprodutibilidade e exatidão.

O conceito de análise em fluxo contínuo foi introduzido inicialmente por SKEEGS em 1956 (31-33). Mais tarde, em 1975, RUZICKA e HANSEN (32,33) aperfeiçoaram o sistema, substituindo as bolhas de ar que no modelo original separavam as amostras, por uma solução carregadora, minimizando a contaminação entre amostras, sem aumento significativo na dispersão. Esse sistema é chamado, então, análise por injeção em fluxo (FIA, do inglês Flow

Injection Analysis) e foi definido por REIS, GINE e KRONKA (34) como um processo de automatização de procedimentos analíticos, no qual as amostras em solução aquosa são introduzidas consecutivamente em um fluido carregador que as transporta em direção ao detector. Durante o transporte, as amostras podem sofrer alguma forma de tratamento necessária à determinação, como receber reagentes, sofrer reações químicas e passar por etapas de separação, concentração, etc.

Desde então, esses sistemas vêm sendo adaptados, aperfeiçoados e aplicados a diversas áreas (31,35-39), inclusive à eletroanalítica (17,18). Com isso, vêm ganhando espaço progressivamente no meio científico e industrial, pela versatilidade e inúmeras vantagens que oferece. São sistemas simples, de fácil operação e implementação à maioria dos procedimentos químicos, e que proporcionam, de forma geral, economia de tempo e consumo de reagentes.

É uma técnica relativamente nova que vem sendo empregada e difundida com êxito, principalmente no Brasil, com vários trabalhos publicados, contribuindo para o aperfeiçoamento dessa técnica desde o início do seu desenvolvimento (6,8,34,38,40-42).

Por esse motivo e afim de tornar sua aplicação viável, procurou-se desenvolver o método em questão já adaptado a um procedimento de automação baseado em sistemas de análise por injeção em fluxo contínuo. A partir de exemplos de configurações possíveis para sistemas FIA encontradas na literatura (31,33,34,38,41), montou-se no laboratório um sistema próprio para utilização neste trabalho, como será descrito a seguir.

PARTE EXPERIMENTAL

I. REAGENTES:

Neste trabalho, foram usadas as seguintes soluções:

1. Mn 1000 μ g/mL: Dissolveu-se 1,0000g de manganês metálico puro em 100mL de HNO₃ 1:1. A solução foi aquecida à ebulição, mantendo-se o aquecimento por 10min para remover os óxidos de nitrogênio e, depois de fria, diluída a 1L em balão volumétrico.

2. Mn 100 μ g/mL: A partir da solução 1000 μ g/mL, diluída 10 vezes em água.

3. Soluções analíticas: Foram preparadas soluções 50, 80, 100, 130 e 150 μ g/mL em Mn(II) colocando-se, respectivamente 5, 8, 10, 13 e 15mL da solução 1000 μ g/mL em balões volumétricos de 100mL, adicionando-se a cada balão 85mL de solução de ferro e completando-se o volume com água.

Solução de ferro: Essa solução simula o efeito da matriz ferrosa dos aços e foi preparada da mesma maneira que as amostras, dissolvendo-se 10g de ferro metálico puro em 200mL de HNO₃ 1:1, adicionando-se 100mL de HClO₄ 75% e fervendo-se por 10min para eliminar os óxidos nitrosos e garantir a oxidação do ferro. Depois de fria, diluiu-se a 1L.

4. Amostras de aço: Dissolveu-se 1,0g \pm 0,1mg de cada amostra em 20mL de HNO₃ 1:1. Adicionou-se 20 a 30mL de HClO₄, dependendo do teor de cromo na amostra (2) e ferveu-se por 10min. Depois de fria, diluiu-se a 100mL em balão volumétrico.

5. AgNO₃ 0,1M: Por dissolução do sal em água (16,987g/L).

6. Soluções ácidas: Todas foram preparadas por diluição do respectivo ácido em água.

7. Solução interna do catodo: solução de H₂SO₄ 0,2M.

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água destilada. Para as soluções de manganês, soluções analíticas e amostras de aço, foi utilizada água ultrapura (MiliQ).

II. EQUIPAMENTOS:

Foram usados os seguintes equipamentos:

- Bomba peristáltica MICRONAL B332.

- Sistema de análise por injeção em fluxo montado no laboratório, constituído de tubos de polietileno e tubos de Tygon ($d=0,081\text{cm}$) marca MICRONAL e 2 injetores-comutadores.

- Uma célula eletroquímica construída no laboratório (Figura 1), feita em acrílico, com capacidade para aproximadamente 1mL, com uma abertura na parte inferior para entrada e saída de soluções e outra na parte superior para saída de ar. A célula é provida de tampa perfurada, na qual são fixos os eletrodos. O anodo é um cilindro de platina (área aproximada = 5cm^2) e o catodo um espiral de platina dentro de um tubo de vidro com Vycor na extremidade inferior e cheio com solução de H_2SO_4 0,2M.

- Uma fonte de corrente contínua construída no laboratório.

- Um temporizador também montado no laboratório.

- Multímetro CIE 7905A, que monitora a corrente aplicada.

- Espectrofotômetro MICRONAL B34211.

- Registrador ECB RB101.

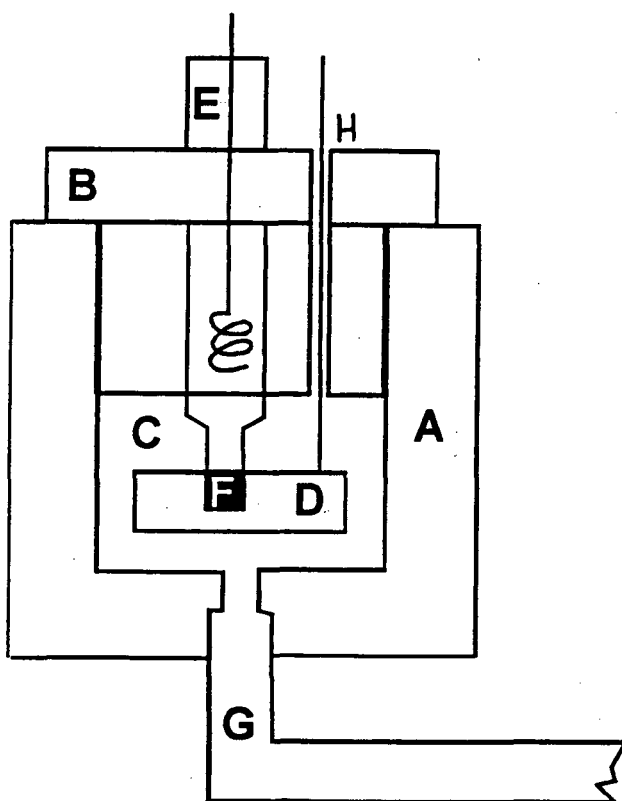


Figura 1: VISTA LATERAL DA CÉLULA ELETROQUÍMICA

- A - Bloco de acrílico**
- B - Tampa**
- C - Câmara de eletrólise**
- D - Anodo de platina**
- E - Catodo (espiral de platina dentro de um tubo de vidro com H_2SO_4 diluído)**
- F - Junção porosa de Vycor**
- G - Alimentador e dreno**
- H - Abertura superior**

III. PROCEDIMENTO:

O sistema proposto é representado na Figura 2.

Um ciclo de medidas inicia-se na posição I.

Posição I: (Fig. 2A)

-Amostra (A) e eletrólito (E) são impulsionadas pela bomba peristáltica (B) através de alças de amostragem (L_1 e L_2) onde têm seus volumes definidos (0,38 e 0,20mL). As soluções retornam aos respectivos recipientes.

-Solução carregadora (H_2O) passa continuamente através da célula de fluxo do espectrofotômetro (D).

Posição II: (Fig. 2B)

-O comutador-amostrador (C_1) é acionado e amostra e eletrólito são transportados por um fluxo de ar (F) até a célula eletroquímica (Q).

-O fluxo de ar continua sendo injetado na célula depois que amostra e eletrólito são introduzidos, proporcionando a homogeneização da solução.

-O temporizador (T), ligado à fonte de corrente contínua (I), é acionado e a corrente gerada é aplicada à solução. A corrente é monitorada através do multímetro (M), ligado em série à fonte. O temporizador, previamente programado, determina o tempo em que a corrente permanece sendo aplicada, desligando-se automaticamente ao final desse tempo.

-Observa-se no interior da célula a formação do ácido permangânico, pelo aparecimento da cor violeta característica.

Posição III: (Fig. 2C)

-Os comutadores (C_2 e C_1) são acionados, nessa ordem.

-O comutador C_1 volta à posição inicial e as alças de amostragem são novamente preenchidas.

-A solução que contém os íons permanganato gerados é retirada do interior da célula impulsionada pela bomba peristáltica e transportada através da alça de amostragem (L₃). Depois que toda solução sai da célula, o comutador C₂ é novamente acionado, voltando o sistema à posição I.

Posição I: (Fig. 2A)

-A solução carregadora (H₂O) leva a solução da alça L₃ através da célula de fluxo do espectrofotômetro, onde a absorvância máxima é medida e o FIAGrama correspondente é registrado (R).

-A célula de fluxo consiste simplesmente de um tubo de vidro fixado em um suporte próprio do espectrofotômetro, transversalmente ao qual é feita a medida da absorvância.

-Posteriormente, a solução é descartada (W) e o ciclo reiniciado.

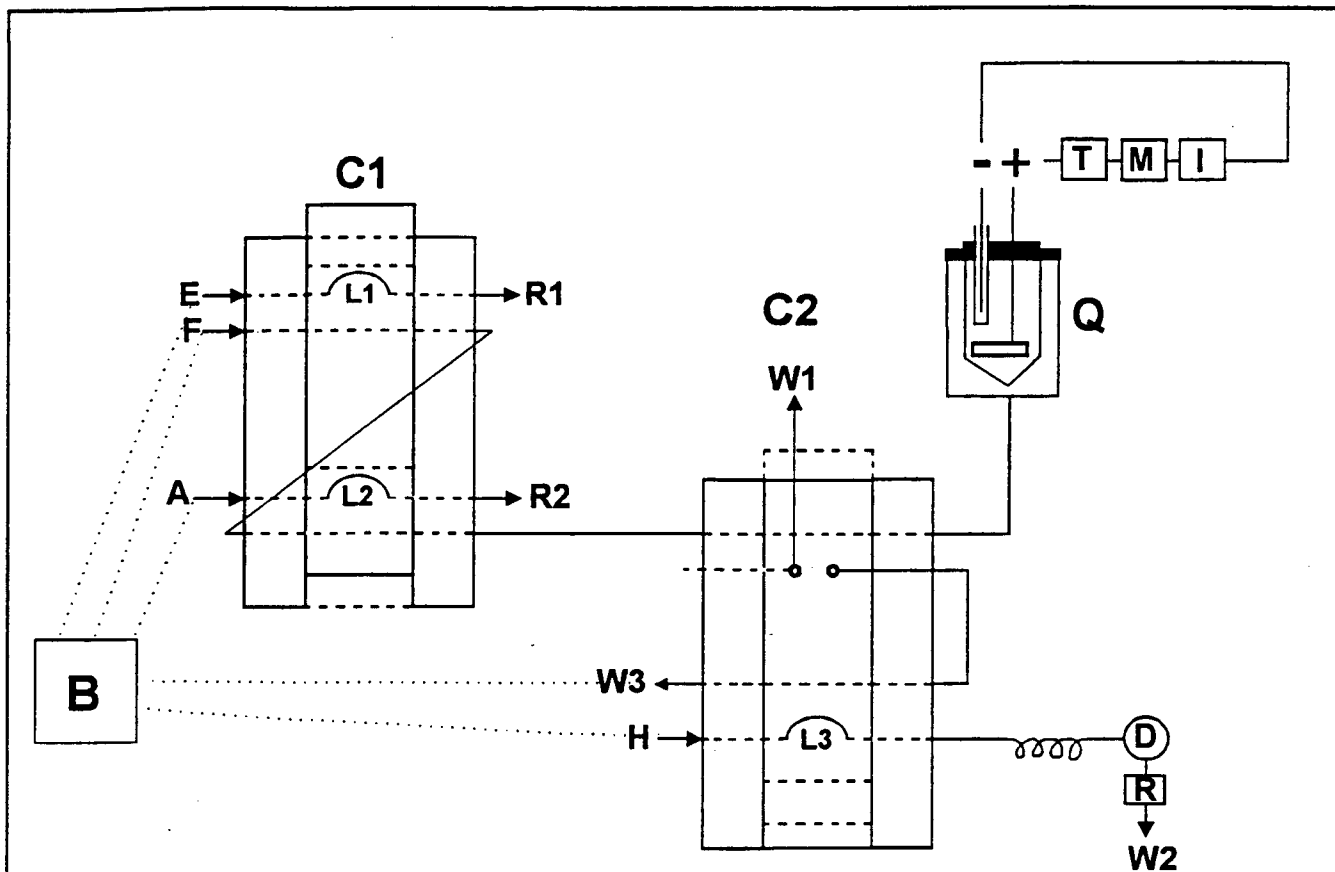


Figura 2A: Posição I

DIAGRAMA DE FLUXO DO SISTEMA ELETROQUÍMICO

- E** - Solução eletrolítica
- F** - Fluxo de ar
- A** - Amostra
- H** - Solução carregadora (água)
- C1, C2** - Comutadores - amostradores
- L1, L2, L3** - Alças de amostragem
- R1, R2** - Reciclo
- B** - Bomba peristáltica
- Q** - Célula eletroquímica
- T** - Temporizador
- I** - Fonte de corrente contínua
- M** - Multímetro
- D** - Detector (espectro fotômetro - 545nm)
- R** - Registrador

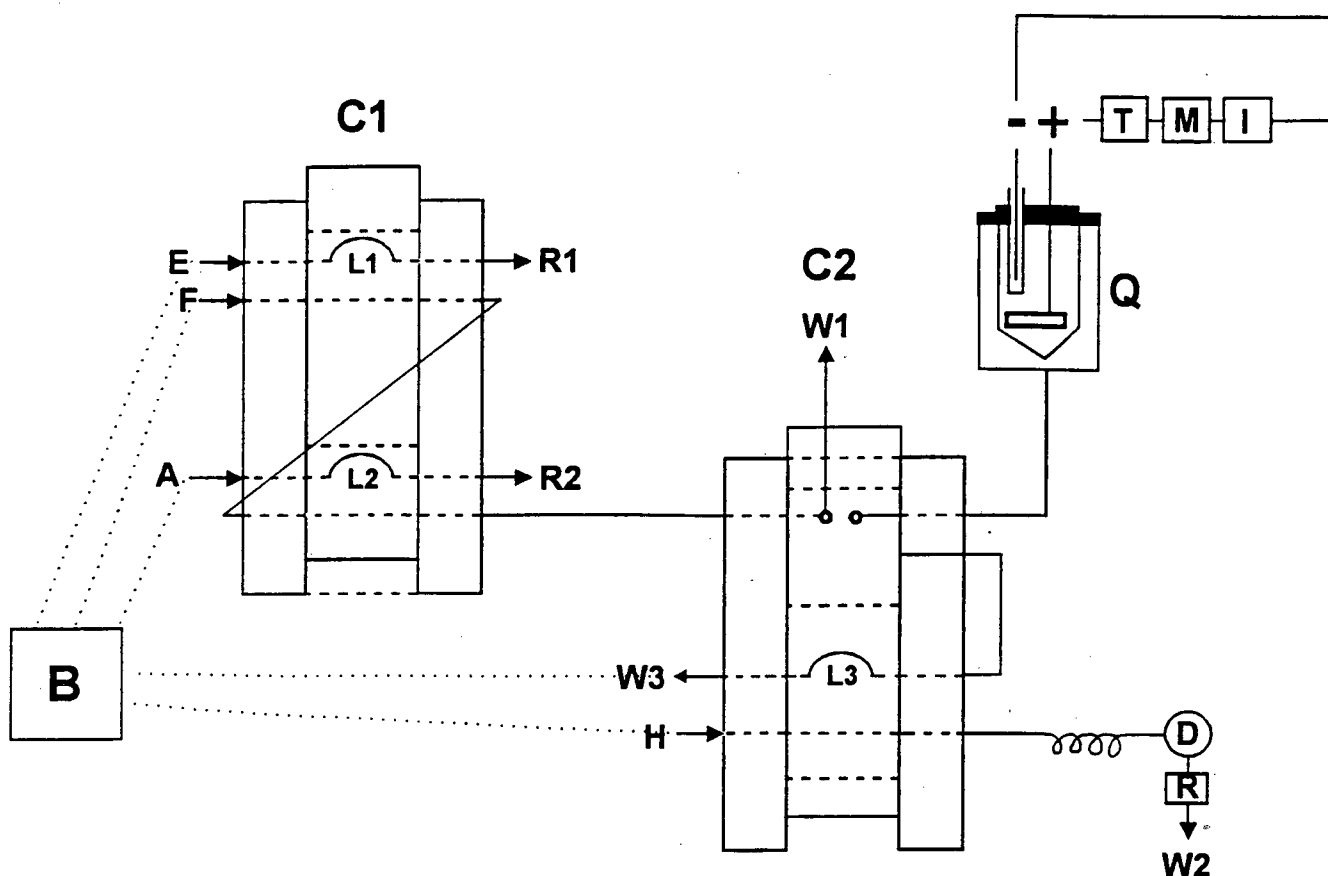


Figura 2B: Posição II

DIAGRAMA DE FLUXO DO SISTEMA ELETROQUÍMICO

- E - Solução eletrolítica
- F - Fluxo de ar
- A - Amostra
- H - Solução carregadora (água)
- C1, C2 - Comutadores - amostradores
- L1, L2, L3 - Alças de amostragem
- R1, R2 - Reciclo
- B - Bomba peristáltica
- Q - Célula eletroquímica
- T - Temporizador
- I - Fonte de corrente contínua
- M - Multímetro
- D - Detector (espectro fotômetro - 545nm)
- R - Registrador

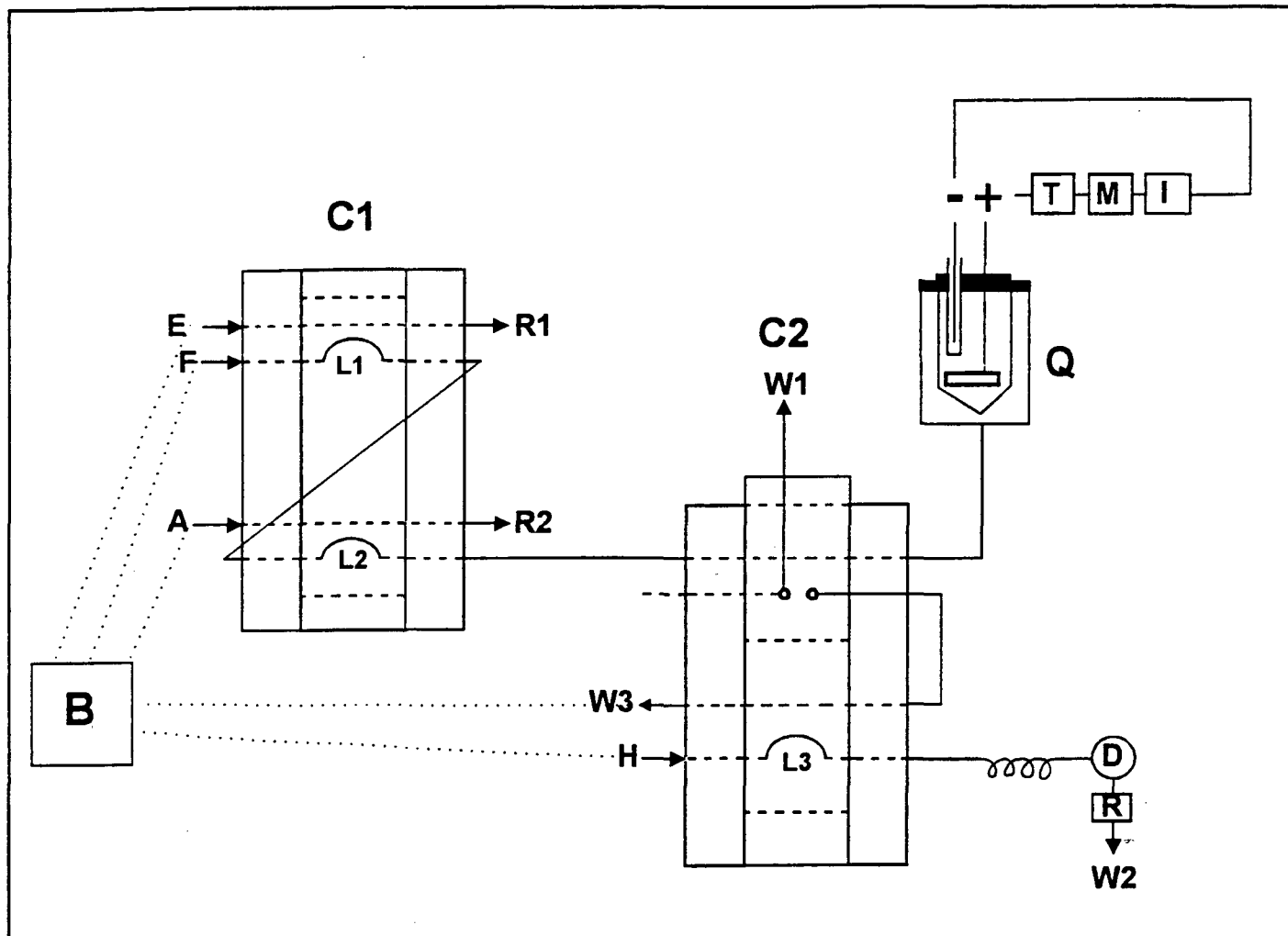


Figura 2C: Posição III

DIAGRAMA DE FLUXO DO SISTEMA ELETROQUÍMICO

- E - Solução eletrolítica
- F - Fluxo de ar
- A - Amostra
- H - Solução carregadora (água)
- C1, C2 - Comutadores - amostradores
- L1, L2, L3 - Alças de amostragem
- R1, R2 - Reciclo
- B - Bomba peristáltica
- Q - Célula eletroquímica
- T - Temporizador
- I - Fonte de corrente contínua
- M - Multímetro
- D - Detector (espectro fotômetro - 545nm)
- R - Registrador

IV. DEFINIÇÃO E OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ANÁLISE:

Tendo sempre em vista que esse trabalho se propõe a desenvolver um método para determinação de manganês eficiente e caracterizado por rapidez e baixo custo, depois de montado o sistema, a etapa seguinte consistiu na definição e otimização das condições experimentais.

IV.I. ELETRÓLITO:

Nos trabalhos de COMNINELLIS e colaboradores (19,26,27), a oxidação do manganês é feita em meio ácido sulfúrico na presença de íons Ag^+ , cujas concentrações foram definidas com base nos estudos feitos em determinadas condições experimentais. A partir dessas informações, procurou-se elaborar um eletrólito que melhor se adaptasse ao sistema proposto. Para isso, estudou-se vários eletrólitos e o efeito causado na absorvância de uma solução $100\mu\text{g/mL}$ em manganês, quando submetida à eletrólise, mantendo-se fixas as condições de trabalho:

- Concentração de Mn(II) : $100\mu\text{g/mL}$
- Tempo de eletrólise: 60s
- Corrente aplicada: $100,0 \pm 0,5\text{mA}$
- Comprimento de onda: 525nm

IV.I.I. EFEITO DO ÁCIDO UTILIZADO - Estudo Preliminar:

A oxidação do manganês nos trabalhos consultados foi sempre promovida em meio fortemente ácido, afim de que a prata bivalente formada não seja complexada, mantendo sua natureza altamente oxidante (28). No trabalho de BOARDMAN et al. (25), a eletrólise do manganês (II) foi realizada na presença dos ácidos perclórico, nítrico e fosfórico e a formação de dióxido de manganês foi observada em todos os casos. Apesar disso, foi feito um estudo do ácido que melhor se adequava ao sistema, já que as condições experimentais aplicadas nesse estudo foram diferentes das utilizadas no referido trabalho.

-HNO₃:

Sabendo-se que a reação ocorre em meio ácido, procurou-se usar ácido nítrico em alternativa ao ácido sulfúrico, que é normalmente empregado, afim de aumentar as possibilidades de condições analíticas, proporcionando maior flexibilidade ao método.

Inicialmente, foram elaborados três eletrólitos diferentes, preparados com ácido sulfúrico ou ácido nítrico ou uma mistura dos dois:

<p>Eletrólito A: $6,0 \times 10^{-3} \text{M AgNO}_3$ $0,75 \text{M H}_2\text{SO}_4$</p>	<p>Eletrólito B: $6,0 \times 10^{-3} \text{M AgNO}_3$ $0,375 \text{M H}_2\text{SO}_4$ $0,75 \text{M HNO}_3$</p>	<p>Eletrólito C: $6,0 \times 10^{-3} \text{M AgNO}_3$ $1,5 \text{M HNO}_3$</p>
---	--	---

Como será mostrado nos resultados, esses dados não são conclusivos quanto à possibilidade de ser usado um ou outro ácido. Posteriormente foi feito um estudo mais completo nesse sentido.

-H₃PO₄:

Partiu-se de um eletrólito base, formado por uma solução de AgNO₃ e H₂SO₄ em concentrações que foram definidas aleatoriamente, e considerando-se o caráter complexante do ácido fosfórico sobre o ferro (2), procurou-se avaliar o efeito que sua presença no eletrólito produzia na medida da absorvância da solução oxidada neste meio. Isso foi feito porque as amostras de aço contém grande porcentagem de ferro.

Assim, foram preparadas duas soluções-eletrólito e duas soluções-amostra:

<p>Eletrólito A: $6,0 \times 10^{-3} \text{M AgNO}_3$ $0,75 \text{M H}_2\text{SO}_4$</p>	<p>Eletrólito B: $6,0 \times 10^{-3} \text{M AgNO}_3$ $0,375 \text{M H}_2\text{SO}_4$ $0,22 \text{M H}_3\text{PO}_4$</p>
---	---

Amostra 1:

100µg/mL Mn(II)

Amostra 2:

100µg/mL Mn(II)

0,03% Fe(III)

Os resultados obtidos também não foram conclusivos, posteriormente foi feito um estudo com amostras reais.

-HClO₄:

Devido ao seu forte poder oxidante, o ácido perclórico foi estudado, com o objetivo de possibilitar uma diminuição da concentração ácida e/ou dispensa do uso da prata, sem perda de sensibilidade, nas mesmas condições anteriores.

Eletrólito A:1,5M HClO₄**Eletrólito B:**1,5M HClO₄6,0X10⁻³M AgNO₃**IV.I.II. EFEITO DO ÁCIDO UTILIZADO - Estudo Complementar:**

No estudo inicial, não foram observados resultados significativos quanto à possibilidade do uso do ácido nítrico como alternativa ao ácido sulfúrico ou quanto às vantagens da presença do ácido fosfórico no eletrólito. Por isso, foi proposto um estudo mais completo, construindo-se curvas analíticas com os diferentes eletrólitos e os resultados foram avaliados.

No estudo preliminar, não foi observada alteração significativa nos resultados obtidos quando a solução eletrolítica era à base de ácido nítrico ou sulfúrico (ver resultados).

Com o objetivo de se obter uma resposta conclusiva, foram realizadas curvas analíticas com cada um dos eletrólitos, nas seguintes condições:

-Concentrações de Mn(II): 0,0; 50,0; 80,0; 100,0; 130,0 e 150,0 μ g/mL

Eletrólito A: 6,0X10 ⁻³ M AgNO ₃ 0,75M H ₂ SO ₄	Eletrólito B: 6,0X10 ⁻³ M AgNO ₃ 1,5M HNO ₃
--	---

-Corrente: 100,0 \pm 0,5mA

-Tempo: 60s

-Comprimento de onda: 525nm

-Estudo do Efeito do H₃PO₄ na Análise de Amostras:

No estudo preliminar, onde a matriz ferrosa de aços foi simulada por adição de ferro à solução de manganês, os resultados obtidos não foram conclusivos quanto à necessidade de se usar ou não ácido fosfórico no eletrólito como complexante de ferro. Por esse motivo, partiu-se para um estudo de curvas analíticas e análise de amostras reais, realizadas com eletrólito com e sem adição desse ácido.

Eletrólito A: 6,0X10 ⁻³ M AgNO ₃ 0,75M H ₂ SO ₄	Eletrólito B: 6,0X10 ⁻³ M AgNO ₃ 0,5M H ₂ SO ₄ 0,15M H ₃ PO ₄	Eletrólito C: 6,0X10 ⁻³ M AgNO ₃ 0,375M H ₂ SO ₄ 0,22M H ₃ PO ₄
--	---	---

As condições de trabalho foram as mesmas usadas anteriormente.

IV.I.III. ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DE H_2SO_4 :

Tendo-se observado que o ácido sulfúrico foi o ácido que melhor se adequava ao ser usado como constituinte da solução eletrolítica (ver resultados), confirmando trabalhos já publicados (25,27), partiu-se para o estudo da sua concentração ótima de trabalho.

Novamente utilizando-se a solução de $Mn(II)$ $100\mu g/mL$ e as condições fixadas anteriormente, foram medidos valores de absorvâncias resultantes da oxidação dessa solução, quando utilizados eletrólitos cuja concentração ácida era modificada.

A concentração de prata foi mantida em $6,0 \times 10^{-3} M$ e a concentração do ácido sulfúrico variada de 0,5; 1,0; 2,0 e 3,0M.

IV.I.IV. ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DE $AgNO_3$:

Estabelecida a concentração ácida ótima ($1,0M H_2SO_4$), nessas condições, foi estudada a concentração de prata, ao mesmo tempo em que foi avaliada a necessidade da sua presença na oxidação do manganês, do estado (II) a (VII).

Então, nas mesmas condições descritas, a concentração de prata no eletrólito foi variada de 0,0; $3,0 \times 10^{-3}$; $6,0 \times 10^{-3}$ e $1,20 \times 10^{-2} M$. Os resultados obtidos são mostrados adiante.

IV.II. CORRENTE:

A oxidação do manganês é realizada por aplicação de um pulso de corrente contínua á solução que contém o metal, na presença de eletrólito catalisador. Estudou-se o valor da corrente aplicada, avaliando-se a variação da absorvância apresentada pela solução $100\mu g/mL Mn(II)$ submetida á oxidação a diferentes valores de corrente, aplicada durante 60s. O eletrólito usado foi uma solução $5,0 \times 10^{-3} M AgNO_3$ em $1,0M H_2SO_4$, e o comprimento de onda 525nm.

A corrente aplicada foi variada de 40 a 140mA.

IV.III. TEMPO DE ELETRÓLISE:

Da mesma forma que foi feito para a corrente, o tempo de aplicação da mesma foi avaliado, afim de se obter a maior sensibilidade, preservando, na medida do possível, a rapidez e economia a que o método se propõe.

Assim, estudou-se a variação do sinal de absorvância medido com o tempo de eletrólise, entre 30 e 90s. O tempo ótimo de aplicação da corrente elétrica foi escolhido tendo em vista o melhor sinal de absorvância e maior velocidade analítica.

IV.IV. COMPRIMENTO DE ONDA:

Segundo VOGEL (2) e LINGANE e COLLAT (5), cromo na forma de dicromato interfere na determinação de manganês, absorvendo radiação a 525nm, que é o comprimento de onda no qual o permanganato apresenta absorvância máxima. Uma alternativa que pode ser aplicada é a medida no segundo comprimento onda de absorvância máxima do permanganato, 545nm, no qual a absorvância devida ao cromo é mínima, podendo ser até desconsiderada quando o teor de cromo é muito baixo, sem perda significativa da sensibilidade do sinal do próprio permanganato. É relatado na bibliografia (5,6,13) que essa perda de sensibilidade é pequena, da ordem de 10%, o que não representa prejuízo significativo na determinação.

O coeficiente de absorvância molar do dicromato nesse comprimento de onda ($\epsilon_{Cr,545}=0,011$) é bem menor que do permanganato ($\epsilon_{Mn,545}=2,35$) (2), mas em quantidades usualmente presentes em aços, o cromo é um interferente que deve ser considerado. Isso pode ser feito, em determinações de manganês, descontando-se da medida da absorvância o valor atribuído ao cromo ou a outros metais interferentes que porventura possam estar presentes na amostra, através de cálculos específicos (2,5).

Procurou-se, então, determinar o melhor comprimento de onda para a aplicação do método desenvolvido, em que é proposta a análise de aços que contém cromo na sua formulação. Para isso, mediu-se a absorvância de soluções de permanganato de potássio e dicromato de potássio, separadamente, em comprimentos de onda variando de 525 a 570nm.

Ambas soluções foram preparadas por diluição de soluções 0,1N de cada sal, sem preocupação com a determinação da exata concentração das soluções finais.

IV.V. FAIXA DE CONCENTRAÇÕES:

As condições experimentais foram definidas com base numa solução de Mn(II) 100µg/mL, que foi escolhida por ser um valor de concentração conveniente para o trabalho com as soluções analíticas e amostras de aço. Em tais condições, foi feita a determinação da faixa de concentrações de manganês para a qual o método mostra-se aplicável, procedendo-se ao sistema eletroquímico desenvolvido, submetendo-se ao mesmo soluções de manganês com concentrações variando de 5,0 a 200,0µg/mL. As soluções foram preparadas por diluição, com água, de uma solução 1000,0µg/mL, preparada por dissolução de manganês metálico, como descrito.

V. ANÁLISE DAS AMOSTRAS:

Realizado o estudo das condições experimentais, estas foram fixadas e partiu-se para a análise das amostras de aço. A partir de então, trabalhou-se sempre nestas condições estabelecidas:

-Faixa de trabalho: de 50,0 a 150,0 μ g/mL em Mn(II)

-Eletrólito: 5,0 $\times 10^{-3}$ M AgNO₃

1,0M H₂SO₄

-Volumes: amostra: 0,38mL

eletrólito: 0,20mL

-Corrente: 100,0 \pm 0,5mA

-Tempo: 60s

-Comprimento de onda: 545nm

Inicialmente foram estudadas apenas três amostras, afim de ser testada a aplicabilidade do método nessas condições. Essas amostras consistiram de:

1.Amostra sintética de manganês: preparada a partir da solução 1000,0 μ g/mL. C=80,0 μ g/mL.

2.Amostra sintética de manganês em matriz ferrosa: preparada a partir da solução 1000,0 μ g/mL Mn(II) e uma solução 1% em Fe(III). C=80,0 μ g/mL.

3.Amostra de aço: aço-padrão AISI 1040 certificado: dissolveu-se 1g em 20mL HNO₃ 1:1 e diluiu-se a 100mL.

Foi observado que a determinação de manganês através do método proposto mostrava-se pouco reprodutível para amostras contendo ferro, o que indica que provavelmente ocorre interferência devido ao ferro presente na matriz, que é característica de aços.

A partir dessa informação foram preparadas novas soluções analíticas em matriz contendo ferro, preparadas como as amostras, com concentração de ferro aproximadamente 1%.

Dessa vez, foram analisadas uma amostra sintética e cinco amostras de aço, cujas concentrações são conhecidas. Nesse estudo, tomou-se como referência os valores certificados dos teores de manganês nas amostras de aço.

Os resultados obtidos dessa forma mostram que ainda assim o método não responde conforme esperado para análise de amostras reais, indicando que o problema de interferência devido à matriz persistia.

V.I. MÉTODO DA ADIÇÃO DE PADRÃO:

Sabendo-se que muitos tipos de interferência podem ser minimizados pela aplicação do método da adição de padrão, preparou-se curvas analíticas típicas para três amostras. Cada curva foi preparada de uma maneira, afim de se estabelecer uma rotina ideal de preparação.

Observou-se que para apenas uma amostra o teor de manganês encontrado aproximou-se do valor certificado. Antes de continuar esse estudo, procurou-se a partir da análise da composição das amostras encontrar uma justificativa que esclarecesse esse resultado e então, definir uma linha de ação.

Dos valores certificados, verificou-se que a amostra AISI 1040, cujo valor percentual de manganês calculado foi próximo do tabelado, contém baixa concentração em cromo, comparada com as outras amostras que, por sua vez, apresentavam grandes erros nos teores de manganês encontrados. Imaginou-se, portanto, que o cromo poderia ser oxidado juntamente com o manganês durante a aplicação da corrente, já que ele tem potencial de redução menor e não necessita de catalisador para ser oxidado eletroquimicamente a dicromato. Com isso, a eficiência de corrente não seria 100%, ou seja, a corrente aplicada não seria toda consumida na oxidação da prata, o que prejudicaria a reprodutibilidade do sistema. É necessário, então, que o cromo, ou qualquer outra espécie oxidável presente, seja oxidado antes de ser submetido ao sistema eletroquímico. Segundo VOGEL (2), ácido perclórico oxida o cromo a dicromato e não o manganês. Esse ácido foi adicionado depois do ácido nítrico na abertura da amostra, em quantidades determinadas de acordo com o teor de cromo presente (até 0,1% - 20,0mL HClO₄ 75%; de 0,1 a 1% - 30,0mL HClO₄ 75%, para cada grama de aço dissolvido).

Preparou-se, então, novas amostras e foram repetidas as curvas analíticas pelo método da adição de padrão. As amostras foram preparadas dissolvendo-se 1g em 20mL HNO₃ 1:1, adicionando-se o ácido perclórico, fervendo-se por 10min e diluindo-se a 100mL. Em balões de 50mL, adicionou-se 15mL dessa solução, em cada, e, respectivamente, 0,0; 10,0; 20,0; 25,0 e 30,0mL de solução 100µg/mL Mn(II). As condições de análise foram as mesmas já descritas.

V.II. MÉTODO DA CURVA ANALÍTICA:

É visto que o método da adição de padrão fornece resultados muito bons em relação aos valores de teor de manganês tabelados, mostrando finalmente que o sistema desenvolvido é aplicável à determinação deste metal em aços, com inúmeras vantagens. Mas, o método de adição de padrão tem a desvantagem de requerer muito tempo de análise, pois é feita uma curva analítica para cada amostra. Uma curva analítica com 5 pontos, em triplicata (3 medidas de cada ponto), representa um tempo médio de 45 minutos para análise de uma única amostra. Considerando-se ainda o tempo gasto com a preparação da amostra e das soluções analíticas, o método torna-se impraticável em trabalhos de rotina, quando se tem um número grande de amostras a analisar.

Sistemas de injeção em fluxo podem ser empregados de forma a permitir análises por adição de padrão configuradas em linha, tornando o método muito mais rápido e eliminando efeitos de matriz (43). Optou-se por não se utilizar esse artifício, que tornaria o sistema muito complexo, e resolver as interferências decorrentes da matriz.

Repetiu-se, portanto, a determinação construindo-se uma curva analítica com soluções analíticas preparadas em matriz ferrosa e as amostras tratadas como descrito acima, com oxidação prévia do cromo com ácido perclórico. Para fins de distinção desse procedimento com o método de adição de padrão, convencionou-se chamá-lo método da curva analítica.

V.II.I. FIAgrama:

Posteriormente, foi traçado um FIAgrama, que é o nome dado ao diagrama resultante de determinação em sistemas de análise por injeção em fluxo, traçado num registrador acoplado ao sistema de detecção. O FIAgrama traçado é relativo à curva analítica e análise de três amostras, realizadas como descrito no método da curva analítica.

V.III. MÉTODO CLÁSSICO:

Com o objetivo de avaliar o método desenvolvido, quanto à praticidade e confiabilidade dos resultados, procedeu-se à análise das mesmas amostras pelo método clássico, no qual a oxidação do manganês é promovida quimicamente, conforme procedimento relatado na literatura (2-4).

Foi construída uma curva analítica pipetando-se alíquotas de 2, 4, 6, 8 e 10mL da solução 100µg/mL Mn(II), aquecendo-se a fervura e adicionando aproximadamente 1g de persulfato de amônia. As soluções foram fervidas até desenvolver a cor violeta característica e por mais dez minutos para decompor o excesso de persulfato. Nas soluções em que ocorreu a precipitação do bióxido de manganês, foram adicionadas algumas gotas de solução de sulfito de sódio 10%, recém preparada, até a dissolução do mesmo e, posteriormente, nova adição de persulfato de amônia e aquecimento. As soluções resultantes foram esfriadas e diluídas à 50,0mL.

As amostras foram preparadas dissolvendo-se 0,5g em 10mL HNO₃ 1:3, fervendo-se para remover os óxidos de nitrogênio e diluindo-se a 50,0mL. Foram retiradas alíquotas de 10mL e tratadas identicamente às soluções analíticas. Os brancos constituíram-se das soluções oxidadas, às quais foram adicionadas uma ou duas gotas da solução de sulfito de sódio 10% para descorar o permanganato. O efeito da diluição provocada pela adição dessa solução foi desprezado porque a variação no volume era muito pequena e a magnitude da absorvância da solução descorada era mínima.

As medidas das absorvâncias foram realizadas no mesmo espectrofotômetro usado no método eletroquímico, a 545nm.

VI. ESTUDO EXPERIMENTAL DO MECANISMO:

VII. ESTUDO ESPECTROFOTOMÉTRICO:

A amostra de aço foi dissolvida em ácido nítrico e ácido perclórico, conferindo prévia oxidação dos componentes do aço, como ferro e cromo, sem oxidar o manganês. Quando a corrente elétrica é aplicada à solução, forma prata bivalente que promove unicamente a oxidação do manganês (II), retornando à prata monovalente. Assim, não ocorrem reações paralelas e a eficiência da reação é 100%.

Para melhor observação do fenômeno químico que ocorre no sistema, foram feitas varreduras espectrofotométricas na região em torno do visível (350 a 700nm) com uma amostra antes e depois de submetida à oxidação. Comparativamente, foram traçados espectros de uma solução 100µg/mL Mn(II) com e sem oxidação e de uma solução de dicromato de potássio.

Os espectros foram traçados no espectrofotômetro de varredura HEWLETT PACKARD 8452A Diode Array Spectrophotometer e as soluções utilizadas no experimento foram:

1. Mn(II) 100µg/mL: -s/ oxidação (branco)
-c/ oxidação.
2. Amostra de aço AISI1040: -s/ oxidação (branco)
-c/ oxidação.
3. Solução $K_2Cr_2O_7 \pm 100\mu\text{g/mL}$ (branco: água)

Os espectros relativos à amostra antes e depois de ser submetida ao processo de oxidação eletroquímica são comparados aos espectros da solução de Mn(II) afim de se verificar sua oxidação e ao espectro da solução de dicromato de potássio para confirmar a prévia oxidação do cromo.

Verifica-se também as faixas de comprimentos de onda características de permanganato e dicromato, confirmando a escolha pelo λ melhor para medida da absorvância.

VI.II. ESTUDO VOLTAMÉTRICO:

Conforme foi visto, a oxidação do Mn(II) a Mn(VII) ocorre pela catálise da prata. Para confirmar essa afirmação, realizou-se um estudo voltamétrico, fazendo-se varreduras de potencial e observando-se o comportamento apresentado pelas seguintes soluções:

1. Linha-base: aplicação do potencial à solução composta apenas pelo eletrólito H_2SO_4 1,0M em água.
2. Solução de manganês $100\mu\text{g/mL}$ e eletrólito H_2SO_4 1,0M, na proporção aproximadamente 2:1 em volume.
3. Solução de manganês $100\mu\text{g/mL}$ e eletrólito constituído de AgNO_3 $5 \times 10^{-3}\text{M}$ em H_2SO_4 1,0M, na mesma proporção (2:1).
4. Solução de AgNO_3 $5,0 \times 10^{-3}\text{M}$.

As condições experimentais foram as seguintes:

-Aparelhos: VOLTAMOGRAPH BAS CV-27 acoplado ao registrador RECORDER HOUSTON INSTRUMENT - OMNIGRAPHIC.

-Eletrodos: -Eletrodo de trabalho: eletrodo de pasta de carbono em óleo mineral (Nujol) e quitosana acetilada (para favorecer a adsorção do metal no eletrodo);

-Eletrodo de referência: pseudo-eletrodo de calomelano: é formado por um eletrodo de calomelano ao qual é feito contato através de um fio de platina. Esse artifício foi usado porque o cloreto presente no eletrodo de calomelano precipita a prata quando em contato direto com a solução. O potencial desse eletrodo foi medido contra um eletrodo de referência num sistema padrão: utilizou-se para isso o sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ contra um eletrodo de Ag/AgCl ;

-Contra-eletrodo: fio de platina.

-Faixa de potencial: 0 a 1,8V

-Velocidade de varredura: 0,5mA/cm

RESULTADOS E DISCUSSÃO

I. DEFINIÇÃO E OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ANÁLISE:

I.I. ELETRÓLITO.

I.I.I. EFEITO DO ÁCIDO UTILIZADO:

- HNO_3

-Estudo Preliminar:

A utilização do ácido nítrico no eletrólito, em substituição ao ácido sulfúrico, que é usado em quase todos os trabalhos consultados (19,25-27), foi proposta com o objetivo de proporcionar maior versatilidade ao método. Os resultados das absorvâncias apresentadas por uma solução de Mn(II) $100\mu\text{g/mL}$, depois de submetida à eletrólise através do sistema desenvolvido, com eletrólito à base de ácido sulfúrico, nítrico ou uma mistura dos dois, são mostrados na Tabela 1.

Não verifica-se diferença significativa nos sinais de absorvâncias quando se utiliza um ou outro ácido no eletrólito, o que, a princípio, não descarta a possibilidade de se empregar ácido nítrico. O eletrólito preparado com uma mistura dos dois ácidos proporcionou um pequeno acréscimo na absorvância da solução (menor que 2%), não justificando o uso desse eletrólito. Isso ocorre porque a dissociação do ácido sulfúrico é favorecida, tornando o meio levemente mais ácido do que quando se usa unicamente um ou outro ácido.

-Estudo Complementar:

Posteriormente, foram realizadas curvas analíticas com eletrólitos à base de ácido sulfúrico e nítrico. Os resultados são apresentados na Tabela 2 e na Figura 3.

Dessa vez, observa-se que as absorvâncias apresentadas pelas soluções de Mn(II) submetidas ao sistema eletrolítico são sempre um pouco maiores quando o eletrólito usado

contém ácido sulfúrico do que o que contém ácido nítrico. Isso ocorre porque em meio nítrico parte do Mn(II) é oxidado a MnO₂ (25), conforme é observado experimentalmente pela formação de MnO₂ precipitado no interior da célula eletroquímica, impedindo assim a oxidação total a Mn(VII).

Além disso, pelos coeficientes de correlação das duas curvas:

$$r = 0,9998 \text{ (ácido sulfúrico)}$$

$$r = 0,9975 \text{ (ácido nítrico)}$$

verifica-se uma menor linearidade da curva traçada em meio nítrico, que pode ter ocorrido por algum erro no padrão de 100µg/mL, pois esse ponto ficou fora da curva. O coeficiente de correlação calculado desconsiderando-se esse ponto é $r = 0,9993$, que é próximo do valor obtido em meio sulfúrico, não podendo-se então afirmar que a linearidade nesse meio seja pior. Mesmo assim, espera-se que ocorra um desvio negativo nas absorvâncias de soluções mais concentradas em meio nítrico devido à oxidação incompleta do manganês.

TABELA 1: Estudo do Eletrólito: HNO₃ - Estudo Preliminar.

- Estudo comparativo do efeito dos ácidos sulfúrico e nítrico sobre a absorvância média de uma solução 100µg/mL Mn(II), submetida à eletrólise.

Condições experimentais: $t = 60s$; $i = 100mA$; $\lambda = 525nm$.

Eletrólito: $C_{Ag^+} = 6,0 \times 10^{-3}M$

A: 0,75M H₂SO₄

B: 0,375M H₂SO₄ + 0,75M HNO₃

C: 1,5M HNO₃

ELETRÓLITO	ABSORVÂNCIA
A	0,328
B	0,336
C	0,330

TABELA 2: Estudo do Eletrólito: HNO₃ - Estudo Complementar.

- Estudo comparativo do efeito dos ácidos sulfúrico e nítrico sobre a variação da absorvância com a concentração de Mn(II) em uma solução submetida à eletrólise.

Condições experimentais: $t = 60s$; $i = 100mA$; $\lambda = 525nm$.

Eletrólito: $C_{Ag^+} = 6,0 \times 10^{-3}M$

A: 0,75M H₂SO₄

B: 1,5M HNO₃

C_{Mn(II)} (µg/mL)	ABSORVÂNCIAS	
	Eletrólito A	Eletrólito B
0,0	0,0	0,0
50,0	0,096	0,090
80,0	0,153	0,141
100,0	0,192	0,187
130,0	0,245	0,228
150,0	0,290	0,253

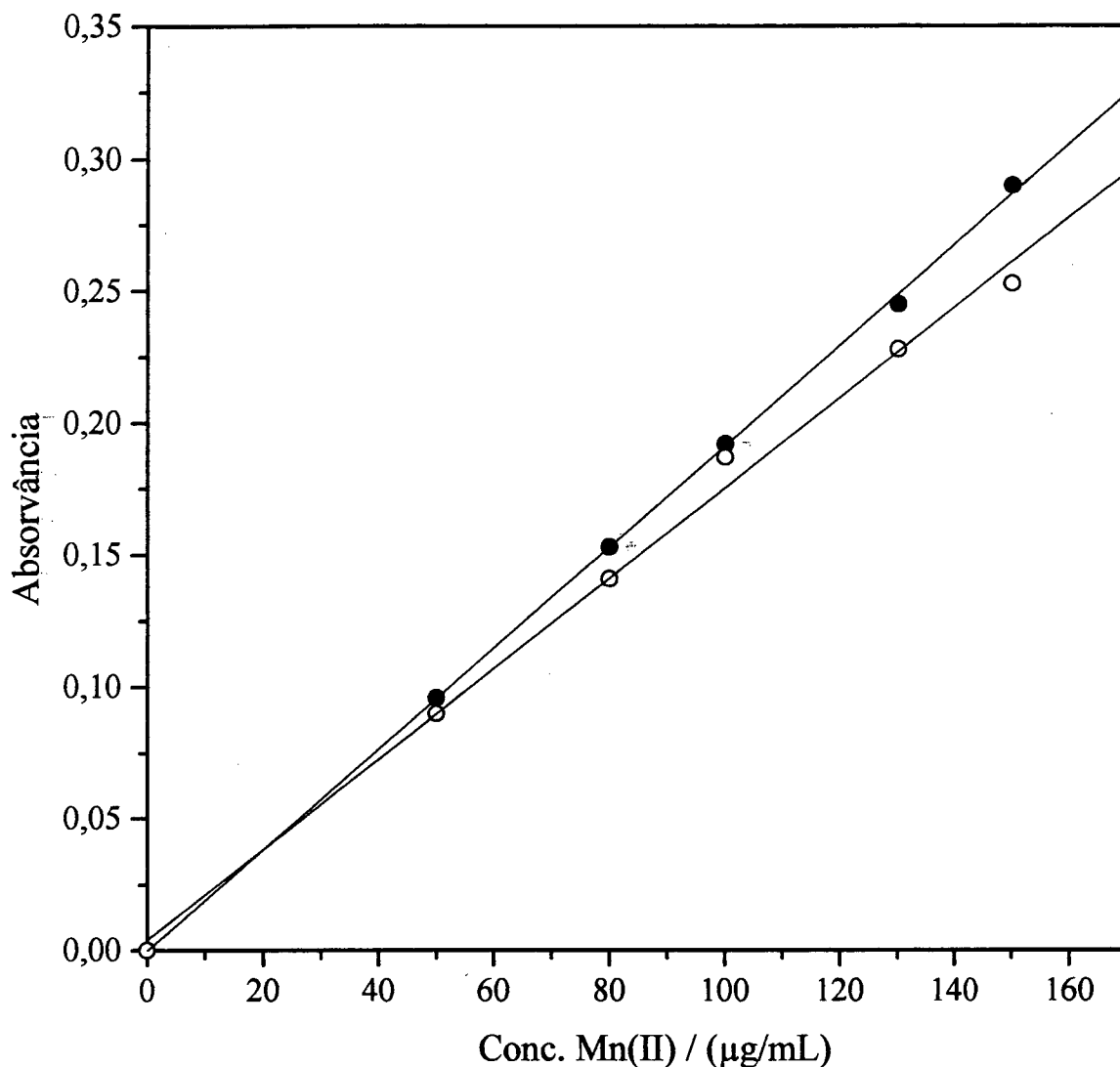


FIGURA 3: Estudo do Eletrólito: HNO₃ - Estudo Complementar.

Variação da absorvância com a concentração de Mn(II) em soluções submetidas à eletrólise com eletrólitos à base de ácido sulfúrico ou nítrico.

Condições experimentais: $t = 60s$ $i = 100mA$ $\lambda = 525nm$

Eletrólito: $C_{Ag^+} = 6,0 \times 10^{-3}M$

● 0,75M H₂SO₄

○ 1,5M HNO₃

- H₃PO₄

-Estudo Preliminar:

Com o objetivo de eliminar-se possíveis interferências devidas ao ferro presente na matriz das amostras de aço, procurou-se estudar o efeito complexante do ácido fosfórico, empregando-o no sistema reacional proposto, já que este é usado no método clássico de determinação de manganês por via úmida (2,3).

Foram realizadas oxidações com duas amostras, ambas contendo 100µg/mL em Mn(II), tendo sido adicionado 0,03% de FeSO₄ a uma delas. Para tanto, foram usados eletrólitos à base de ácido sulfúrico, com e sem adição de ácido fosfórico.

Nos resultados apresentados na Tabela 3, observa-se que, para as duas amostras, as absorvâncias apresentadas quando o eletrólito contém somente ácido sulfúrico é maior do que quando se utiliza uma mistura dos dois. Isso ocorre possivelmente porque o ácido fosfórico possui efeito complexante também sobre o Mn(II), requerendo um meio oxidante mais forte. Por outro lado, observa-se a interferência devida ao ferro pela diminuição do sinal apresentado pela amostra 2, que contém ferro. Esse efeito é atribuído ao fato do ácido fosfórico não conseguir complexar eficientemente o ferro presente que, por sua vez, é oxidado também quando a corrente elétrica é aplicada, competindo com a oxidação do manganês.

-Estudo Complementar:

Afim de se confirmar os resultados obtidos preliminarmente, realizaram-se curvas analíticas e análise de amostras reais de aço com eletrólitos nos quais foi variada a concentração de ácido fosfórico.

Os resultados são mostrados na Tabela 4 e Figura 4, onde verifica-se que as magnitudes das absorvâncias praticamente não são afetadas pela adição desse ácido mas, as linearidades das curvas resultantes são prejudicadas com a sua presença. Além disso, os resultados encontrados para as amostras foram piores. Apesar de não se ter trabalhado nas condições ideais, pois os teores de manganês calculados apresentaram erros em relação aos valores tabelados em todos os casos, considerou-se apenas o fato da presença do ácido fosfórico aumentar o erro nas medidas.

Esses resultados confirmam a idéia de que o ácido fosfórico age como complexante também do Mn(II), prejudicando a determinação, ao contrário do que ocorre no método clássico, no qual são utilizados agentes oxidantes muito poderosos e a oxidação do Mn(II) é completa.

TABELA 3: Estudo do Eletrólito: H₃PO₄ - Estudo Preliminar.

- Estudo do efeito do ácido perclórico sobre a absorvância de amostras 100µg/mL Mn(II), com e sem ferro, submetidas à eletrólise.

Condições experimentais: $t = 60\text{s}$; $i = 100\text{mA}$; $\lambda = 525\text{nm}$.

Eletrólito: $C_{\text{Ag}^+} = 6,0 \times 10^{-3}\text{M}$

A: 0,75M H₂SO₄

B: 0,375M H₂SO₄ + 0,22M H₃PO₄

Amostras: 1 = 100µg/mL Mn(II)

2 = 100µg/mL Mn(II) + 0,03% Fe(III)

ABSORVÂNCIAS		
ELETRÓLITO	AMOSTRA 1	AMOSTRA 2
A	0,374	0,210
B	0,311	0,173

TABELA 4: Estudo do Eletrólito: H₃PO₄ - Estudo Complementar.

- Estudo do efeito da adição de ácido fosfórico no eletrólito sobre a variação da absorvância com a concentração de Mn(II) em uma solução submetida à eletrólise.

Condições experimentais: $t = 60\text{s}$; $i = 100\text{mA}$; $\lambda = 525\text{nm}$.

Eletrólito: $C_{\text{Ag}^+} = 6,0 \times 10^{-3}\text{M}$

A: 0,75M H₂SO₄

B: 0,5M H₂SO₄ + 0,15M H₃PO₄

C: 0,375M H₂SO₄ + 0,22M H₃PO₄

$C_{\text{Mn(II)}} (\mu\text{g/mL})$	ABSORVÂNCIAS		
	Eletrólito A	Eletrólito B	Eletrólito C
0,0	0,0	0,0	0,0
50,0	0,092	0,090	0,093
80,0	0,143	0,142	0,148
100,0	0,173	0,181	0,181
130,0	0,226	0,218	0,221
150,0	0,256	0,245	0,259

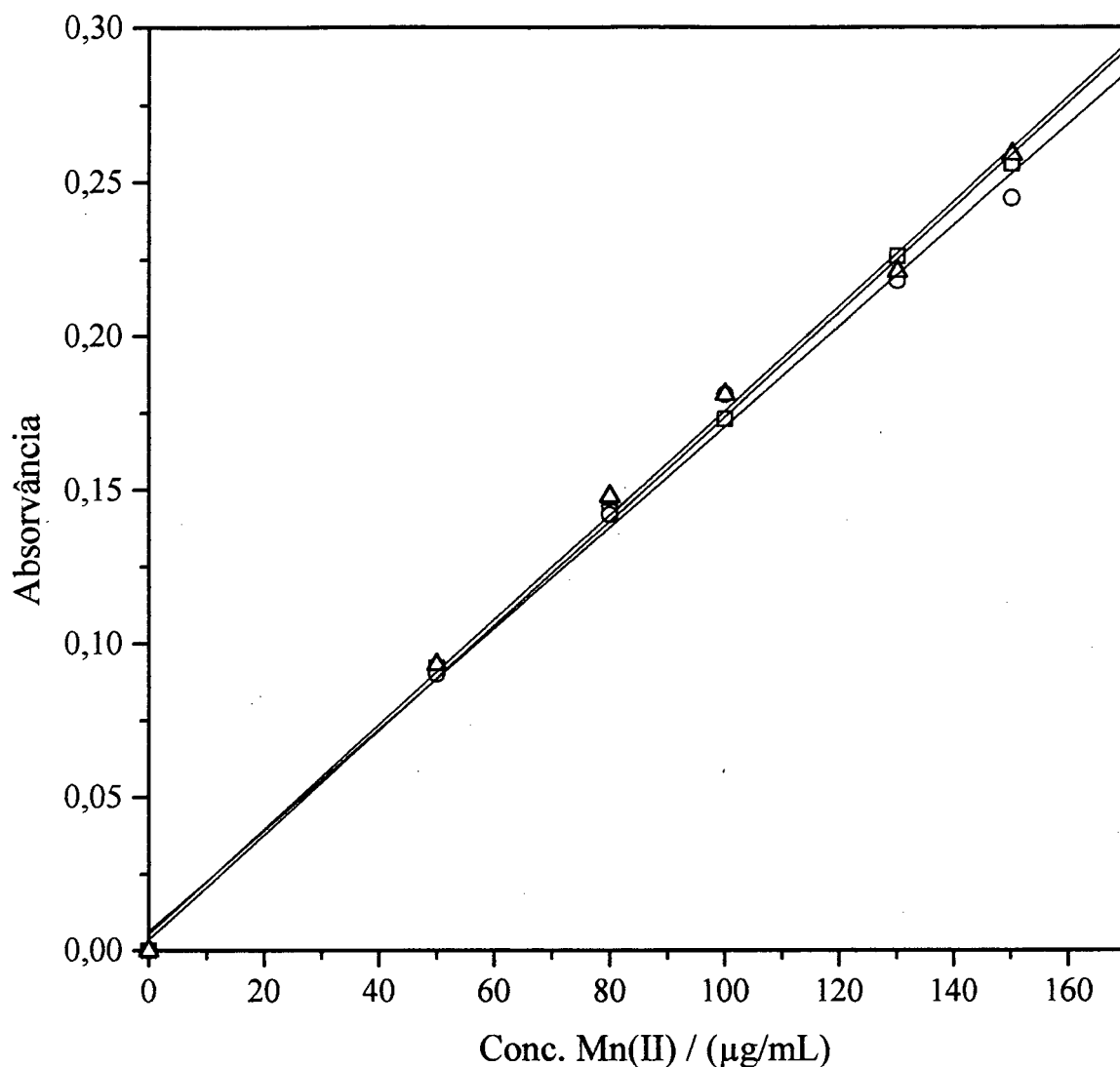


FIGURA 4: Estudo do Eletrólito: H_3PO_4 - Estudo Complementar.

Efeito da adição de ácido fosfórico no eletrólito sobre a variação da absorvância com a concentração de Mn(II) em soluções submetidas à eletrólise.

Condições experimentais: $t = 60\text{s}$ $i = 100\text{mA}$ $\lambda = 525\text{nm}$

Eletrólito: $C_{\text{Ag}^+} = 6,0 \times 10^{-3}\text{M}$

Δ $0,75\text{M H}_2\text{SO}_4$

□ $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,15\text{M H}_3\text{PO}_4$

○ $0,375\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,22\text{M H}_3\text{PO}_4$

- HClO₄

Foi proposto substituir o eletrólito constituído de prata em meio sulfúrico por um eletrólito mais simples, formado apenas por ácido perclórico que é também um forte agente oxidante. Preparou-se, então, dois eletrólitos constituídos por HClO₄ com e sem adição de prata.

Os resultados são mostrados na Tabela 5, de onde conclui-se que esse ácido é desvantajoso em relação ao ácido sulfúrico, necessitando igualmente da presença da prata. Além disso, observa-se experimentalmente que a evolução de oxigênio no anodo é maior, devido à decomposição do próprio ácido, prejudicando o andamento da eletrólise pela formação de bolhas na superfície dos eletrodos.

Com isso, optou-se por utilizar o eletrólito à base de prata em solução de ácido sulfúrico, definido inicialmente de acordo com trabalhos consultados (19,25-27). Partiu-se, então, para a determinação das concentrações ótimas de ácido sulfúrico e nitrato de prata, nas condições de trabalho estabelecidas.

TABELA 5: Estudo do Eletrólito: HClO₄

- Estudo do efeito do ácido perclórico sobre a variação da absorvância de uma solução 100µg/mL Mn(II) submetida à eletrólise.

Condições experimentais: $t = 60s$; $i = 100mA$; $\lambda = 525nm$.

Eletrólitos: A = 1,5M HClO₄

B = 1,5M HClO₄ + 6,0X10⁻³M AgNO₃

C = 0,75M H₂SO₄ + 6,0X10⁻³M AgNO₃

ELETRÓLITO	ABSORVÂNCIA
A	0,207
B	0,245
C	0,328

I.I.II. ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DE H_2SO_4 :

Fixadas a concentração de prata e as demais variáveis, a concentração ácida foi variada e as absorvâncias resultantes são mostradas na Tabela 6 e Figura 5.

Como foi dito, o meio deve ser fortemente ácido para manter a natureza oxidante da prata (II) não complexada. Segundo COMNINELLIS e PETITPIERRE (27), baixas concentrações de ácido sulfúrico favorecem a hidrólise do Mn(III):



Por outro lado, em meio com alta concentração ácida, ocorre a decomposição do permanganato formado.

No estudo da melhor concentração ácida, observou-se que a eficiência da oxidação realmente aumenta com a acidez do meio mas, a partir de 2,0M, a densidade da solução aumentava muito em relação à solução carregadora (água), formando duas fases líquidas de densidades diferentes no interior da célula de fluxo do espectrofotômetro e prejudicando a medida.

A célula de fluxo é formada por um tubo de vidro conectado a tubos de Tygon por onde entra e sai a solução em estudo impulsionada pela solução carregadora, que nesse caso foi usada água, e transversalmente ao qual é passado o feixe luminoso, fazendo-se a medida da absorvância. Como os tubos de vidro e Tygon têm diâmetros diferentes, a solução, mais densa, passa preferencialmente pela parte inferior do mesmo, sendo arrastada mais lentamente que o fluxo normal, produzindo instabilidade nas medidas.

Optou-se por trabalhar com concentração de ácido sulfúrico em 1,0M, que promove boa sensibilidade sem prejudicar as medidas por aumento da densidade da solução. A partir de então, trabalhou-se sempre com essa concentração ácida.

TABELA 6: Estudo do Eletrólito: Concentração de H₂SO₄

- Efeito da variação da concentração de ácido sulfúrico sobre a absorvância de uma solução 100µg/mL Mn(II).

Condições experimentais: t = 60s; i = 100mA; λ = 525nm.

Eletrólito: C_{Ag⁺} = 6,0X10⁻³M

Conc. H₂SO₄(M)	ABSORVÂNCIA
0,5	0,176
1,0	0,197
2,0	0,210
3,0	0,221

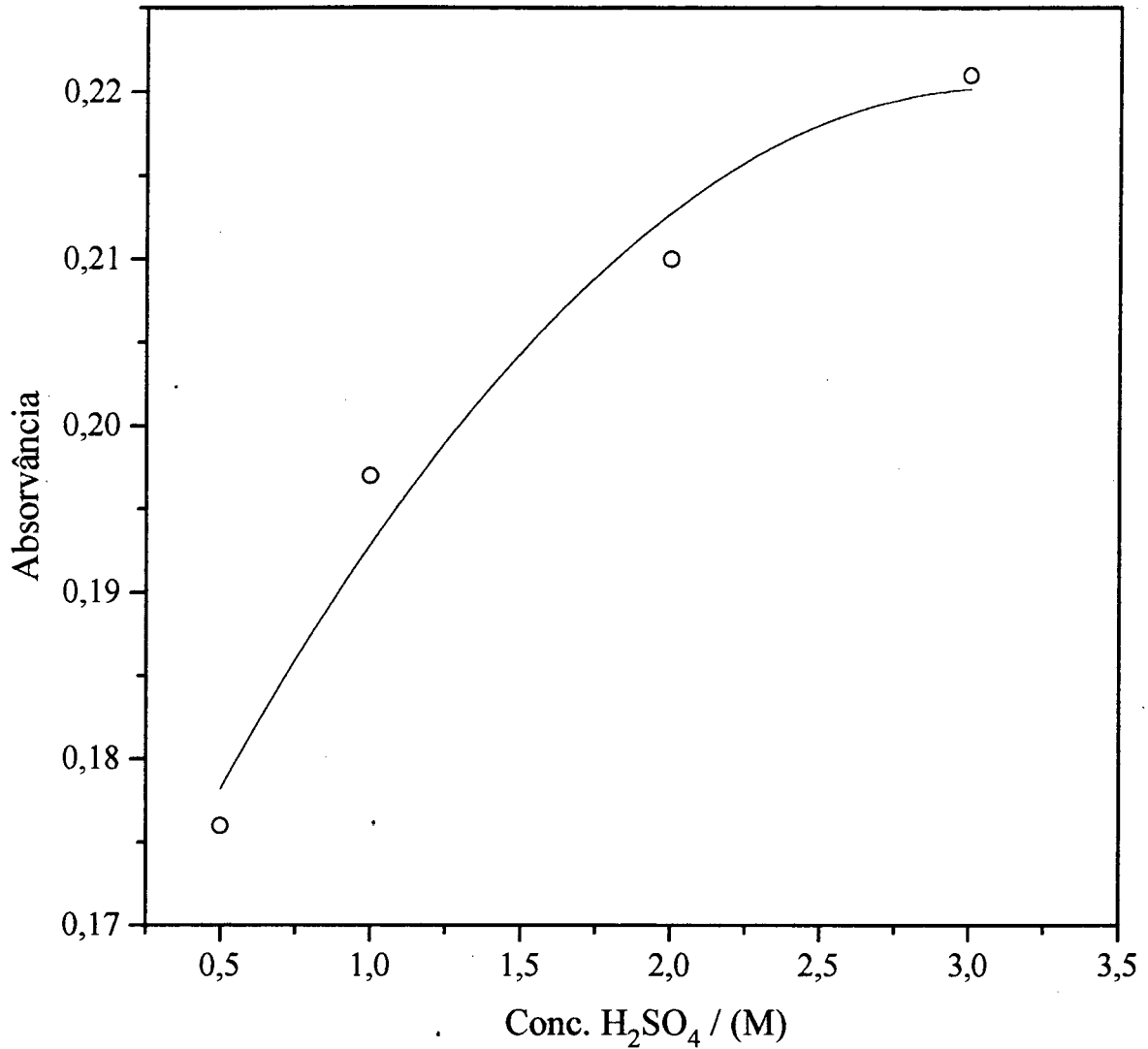


FIGURA 5: Estudo do Eletrólito: Concentração de H₂SO₄

Efeito da variação da concentração de ácido sulfúrico sobre a absorvância de uma solução 100µg/mL Mn(II).

Condições experimentais: $t = 60s$ $i = 100mA$ $\lambda = 525nm$

Eletrólito: $C_{Ag^+} = 6,0 \times 10^{-3}M$

I.I.III. ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DE AgNO_3 :

Da mesma forma procedeu-se à determinação da melhor concentração de prata no eletrólito, avaliando-se seu efeito sobre a absorvância de uma solução de Mn(II) $100\mu\text{g/mL}$, nas condições fixadas no início do trabalho. Os resultados são apresentados na Tabela 7 e Figura 6. Observou-se experimentalmente a formação de ácido permangânico decorrente da oxidação do Mn(II) pelo aparecimento da cor violeta mesmo sem a presença de prata no eletrólito mas, ao mesmo tempo, observou-se a formação de precipitado de dióxido de manganês devido à oxidação incompleta, quando a concentração de prata é baixa ou nula.

Além disso, notou-se que a presença da prata é fundamental, mas o excesso não garante maior sensibilidade ao método. Esse dado confirma o trabalho desenvolvido por COMNINELLIS e PETITPIERRE (27), apesar de serem usadas concentrações diferentes, tendo em vista que as condições de análise também o são. Foi escolhida a concentração de $5,0 \times 10^{-3} \text{M}$ Ag^+ , que foi usada nas medidas seguintes, não observando-se assim a formação de MnO_2 .

TABELA 7: Estudo do Eletrólito: Concentração de AgNO_3

- Efeito da variação da concentração de prata sobre a absorvância de uma solução $100\mu\text{g/mL}$ Mn(II) .

Condições experimentais: $t = 60\text{s}$; $i = 100\text{mA}$; $\lambda = 525\text{nm}$.

Eletrólito: $C_{\text{H}^+} = 1,0\text{M}$

Cone. $\text{Ag}^+(\text{M})$	ABSORVÂNCIA
0,0	0,204
$3,0 \times 10^{-3}$	0,215
$6,0 \times 10^{-3}$	0,218
$1,20 \times 10^{-2}$	0,224

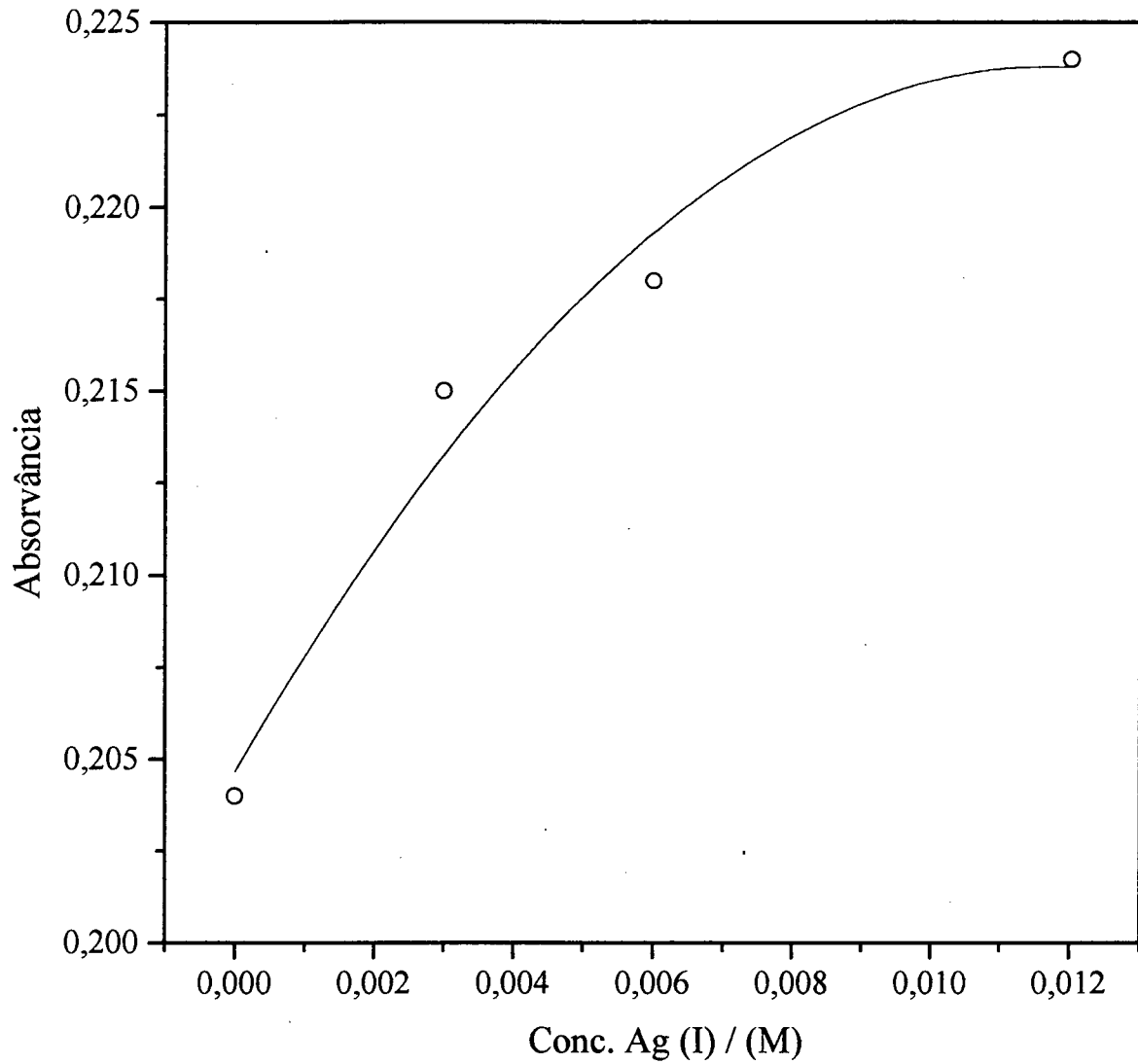


FIGURA 6: Estudo do Eletrólito: Concentração de AgNO_3
Efeito da variação da concentração de prata sobre a absorvância de uma solução $100\mu\text{g/mL}$ Mn(II) .

Condições experimentais: $t = 60\text{s}$ $i = 100\text{mA}$ $\lambda = 525\text{nm}$
Eletrólito: $C_{\text{H}^+} = 1,0\text{M}$

I.II. CORRENTE:

Tendo sido definido o eletrólito, partiu-se para a determinação do valor do pulso de corrente elétrica que permitiria melhor sensibilidade, aliada a menor consumo. A partir do valor inicialmente fixado de 100mA, variou-se a intensidade da corrente aplicada e avaliou-se seu efeito sobre a absorvância da solução 100 μ g/mL Mn(II). Foram aplicadas correntes de 40 a 140mA e os resultados são mostrados na Tabela 8 e Figura 7.

A magnitude da absorvância apresentada pela solução de manganês oxidada eletroquimicamente aumentou com o aumento da intensidade da corrente elétrica fornecida ao sistema. Optou-se por manter o valor inicial de 100mA na continuidade do trabalho, pois esse valor proporciona um bom sinal de absorvância da solução, sem grande consumo de energia, permitindo que se trabalhe adequadamente com soluções de manganês na faixa de concentração de 50 a 150 μ g/mL.

Com esse valor de corrente elétrica aplicada, a densidade de corrente resultante no anodo era 20mA/cm²:

$$d_i = i / A$$

onde: d_i = densidade de corrente elétrica

i = corrente elétrica

A = área do anodo

$$d_i = 100\text{mA} / 5\text{cm}^2$$

$$d_i = 20\text{mA/cm}^2$$

TABELA 8: Estudo da Intensidade da Corrente Elétrica.

- Efeito da variação da intensidade da corrente elétrica aplicada (I) sobre a absorvância de uma solução 100µg/mL Mn(II).

Condições experimentais: $t = 60s$; $\lambda = 525nm$.

Eletrólito: $6,0 \times 10^{-3}M AgNO_3 + 0,75N H_2SO_4$

I(mA)	ABSORVÂNCIA
0	0,0
40	0,223
60	0,238
80	0,261
100	0,275
120	0,310
140	0,320

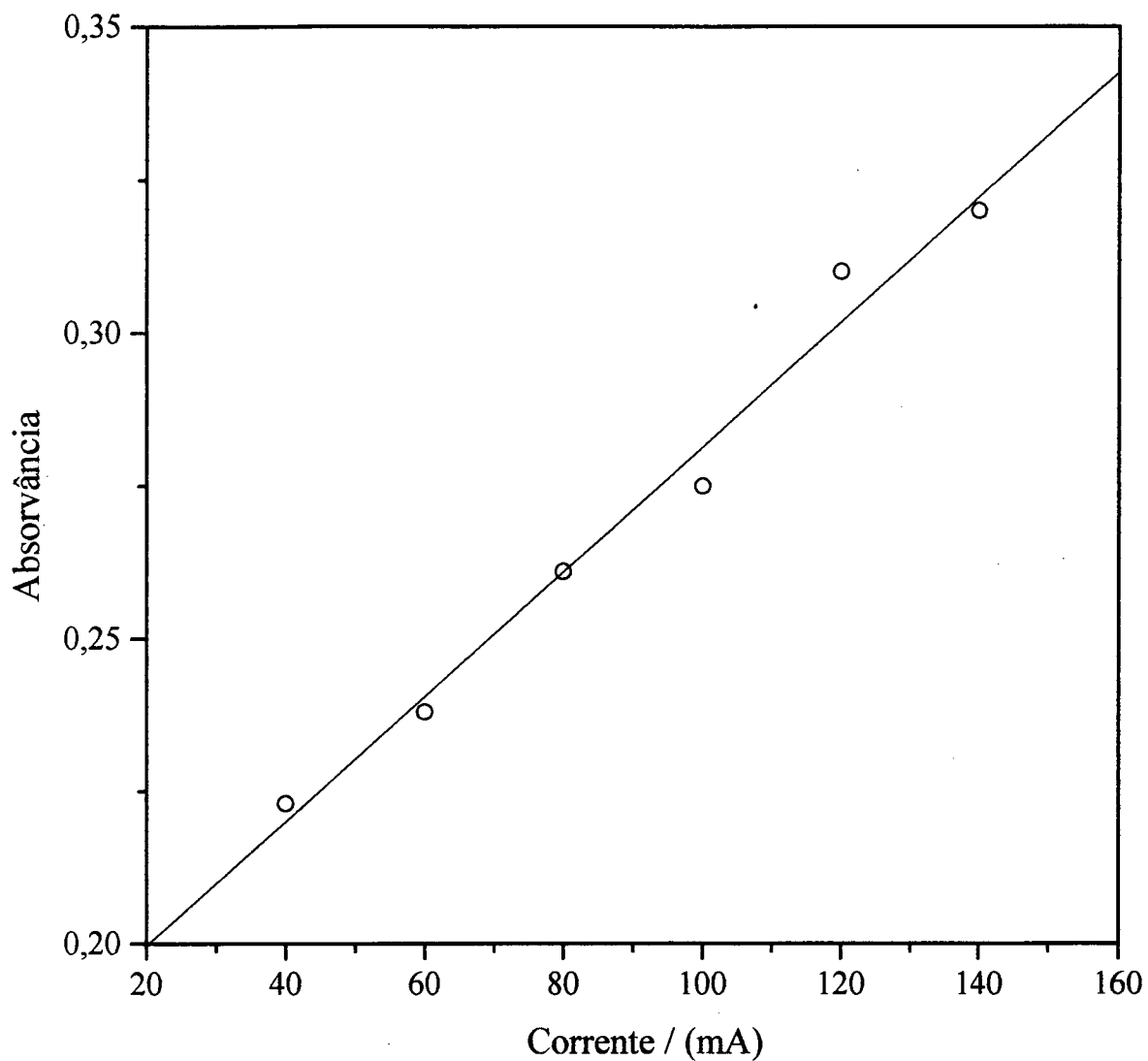


FIGURA 7: Estudo da Corrente Elétrica.

Efeito da variação da intensidade da corrente elétrica aplicada sobre a absorvância de uma solução $100\mu\text{g/mL}$ Mn(II).

Condições experimentais: $t = 60\text{s}$ $\lambda = 525\text{nm}$

Eletrólito: $5,0 \times 10^{-3}\text{M}$ $\text{AgNO}_3 + 1,0\text{M}$ H_2SO_4

I.III. TEMPO DE APLICAÇÃO DA CORRENTE:

Da mesma maneira, foi avaliada a variação produzida na absorvância da mesma solução com o aumento do tempo de eletrólise. Foram realizadas medidas variando-se o tempo de 30 a 90s, os resultados encontram-se na Tabela 9 e Figura 8. Novamente, ocorre um aumento na magnitude do sinal com o aumento do tempo de aplicação da corrente, como era esperado e, novamente optou-se por manter o valor estabelecido no início do trabalho, em 60s, que permite boa sensibilidade e, ao mesmo tempo confere uma velocidade analítica razoável, da ordem de 20 medidas por hora.

TABELA 9: Estudo do Tempo de Eletrólise.

- Efeito da variação do tempo de aplicação da corrente elétrica (T) sobre a absorvância de uma solução 100 μ g/mL Mn(II).

Condições experimentais: $i = 100\text{mA}$; $\lambda = 525\text{nm}$.

Eletrólito: $6,0 \times 10^{-3}\text{M AgNO}_3 + 0,75\text{M H}_2\text{SO}_4$

T(s)	ABSORVÂNCIA
0	0,0
30	0,168
45	0,226
60	0,273
75	0,327
90	0,368

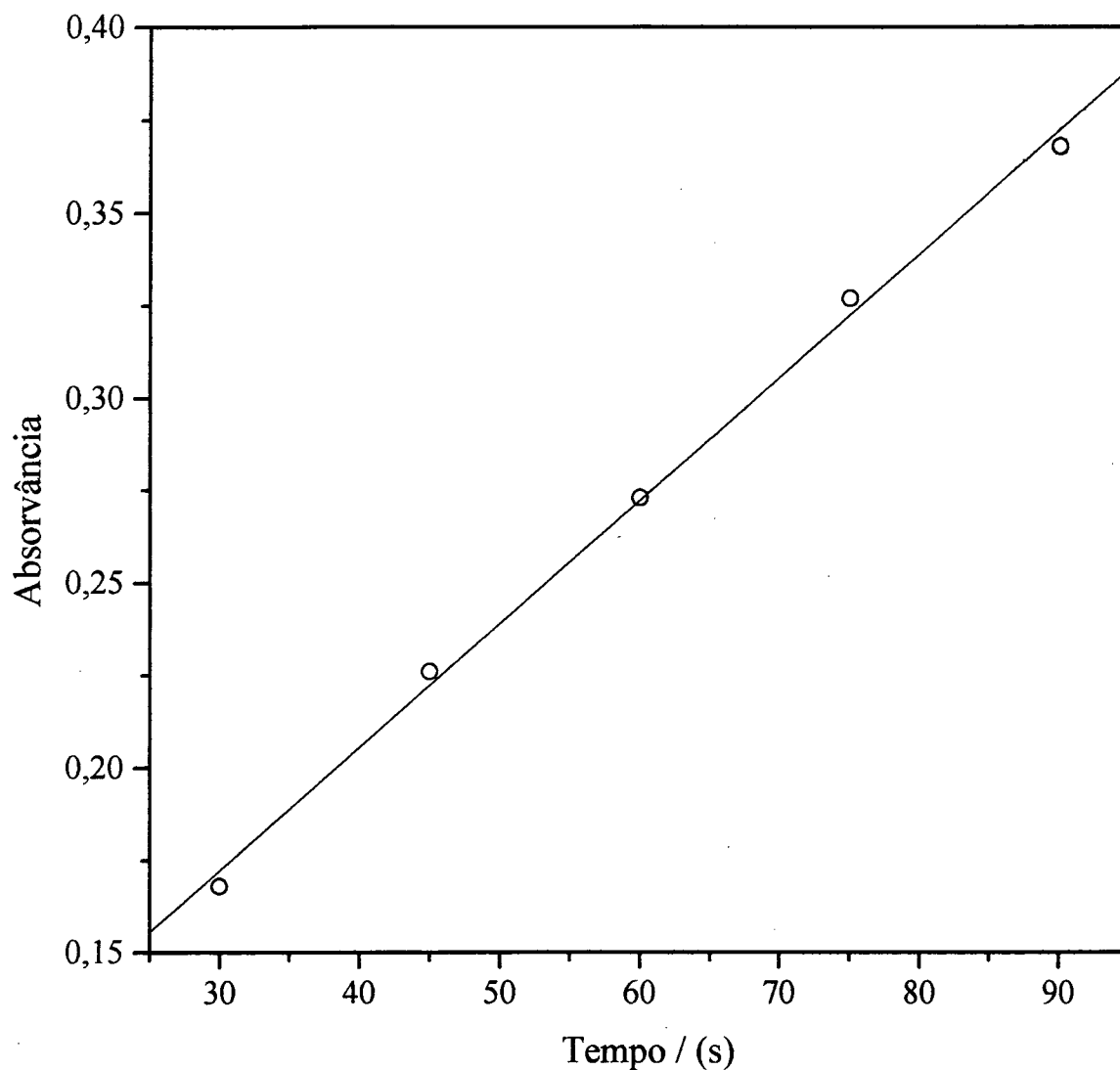


FIGURA 8: Estudo do Tempo de Eletrólise.

Efeito da variação do tempo de aplicação da corrente elétrica sobre a absorvância de uma solução $100\mu\text{g/mL}$ Mn(II).

Condições experimentais: $i = 100\text{mA}$ $\lambda = 525\text{nm}$

Eletrólito: $5,0 \times 10^{-3}\text{M}$ $\text{AgNO}_3 + 1,0\text{M}$ H_2SO_4

I.IV. COMPRIMENTO DE ONDA:

É relatado na literatura que soluções de permanganato têm comprimento de onda máximo de absorvância em 525nm, e apresentam um segundo máximo em 545nm. Também é dito que soluções de dicromato absorvem alguma radiação nessa faixa de comprimentos de onda, daí o cromo ser um interferente constante nas determinações espectrofotométricas de manganês (2,5). Esse fato foi confirmado fazendo-se medidas de absorvâncias de soluções de permanganato e dicromato de potássio, no mesmo espectrofotômetro que foi usado no trabalho, na faixa de comprimentos de onda variando de 520 a 560nm. Os resultados mostrados na Tabela 10 indicam que no comprimento de onda de absorção máxima do permanganato a interferência por cromo é bastante significativa mas, por outro lado, a 545nm é mínima. Esse foi então o comprimento de onda escolhido para se proceder à determinação de manganês nas amostras de aço pelo método proposto.

TABELA 10: Estudo do Comprimento de Onda.

- Variação da absorvância de soluções de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e MnO_4^- em função do comprimento de onda de medida.

	ABSORVÂNCIA								
λ (nm)	520	525	530	535	540	545	550	555	560
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	0,075	0,050	0,025	0,015	0,010	0,010	0,010	0,010	0,005
MnO_4^-	0,450	0,480	0,440	0,420	0,390	0,380	0,300	0,250	0,170

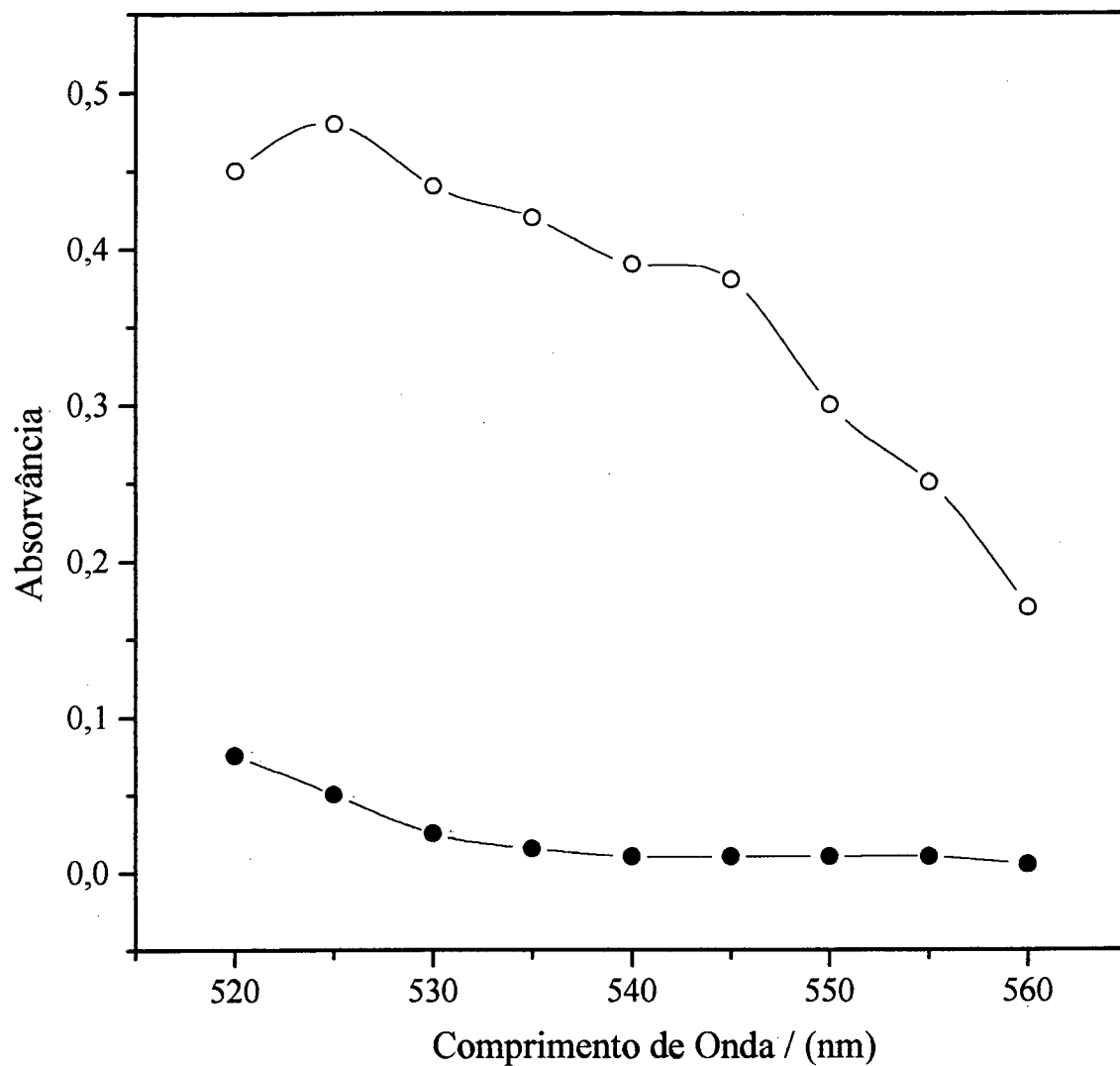


FIGURA 9: Estudo do Comprimento de Onda.

Variação da absorvância de soluções de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e MnO_4^- em função do comprimento de onda de medida.

—●— $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$

—○— MnO_4^-

I.V. FAIXA DE CONCENTRAÇÕES:

As condições de trabalho foram definidas a partir de uma solução $100\mu\text{g/mL}$, supõe-se portanto que sejam válidas para determinação de manganês em amostras cujas concentrações sejam dessa ordem. Assim, avaliou-se a faixa de concentrações para a qual a linearidade e a reprodutibilidade do método são boas, garantindo a confiabilidade das determinações.

Foram medidas as absorvâncias de soluções de manganês submetidas ao sistema em estudo, cujas concentrações variaram entre $5,0$ e $200,0\mu\text{g/mL}$, e o resultado obtido é apresentado na Tabela 11 e na Figura 9. Observa-se que o método é aplicável a quase toda a faixa de concentrações estudada. Para concentrações muito baixas, a precisão foi um pouco prejudicada porque a absorvância é muito pequena. Já para concentrações mais altas, a curva apresentou um pequeno desvio em relação à lei de Beer-Lambert, provavelmente porque a oxidação do manganês não seja tão efetiva quanto em soluções mais diluídas, nas quais a transferência de elétrons pelo mediador é facilitada.

Assim, foi escolhida a faixa de concentração ótima de trabalho entre $50,0$ e $150,0\mu\text{g/mL}$, que nesse estudo apresentou linearidade muito boa ($r=0,9998$) e, a partir de então, todas as análises foram realizadas dentro dessa faixa de concentrações.

TABELA 11: Estudo da Faixa de Concentração de Manganês.

- Variação da absorvância com a concentração de Mn(II) em soluções submetidas à eletrólise.

Condições experimentais: $t = 60\text{s}$; $i = 100\text{mA}$; $\lambda = 545\text{nm}$.

Eletrólito: $6,0 \times 10^{-3}\text{M AgNO}_3 + 0,75\text{M H}_2\text{SO}_4$

C Mn(II) ($\mu\text{g/mL}$)	ABSORVÂNCIA
0,0	0,0
5,0	0,010
10,0	0,019
25,0	0,051
50,0	0,094
80,0	0,147
100,0	0,180
130,0	0,234
150,0	0,268
180,0	0,303
200,0	0,321

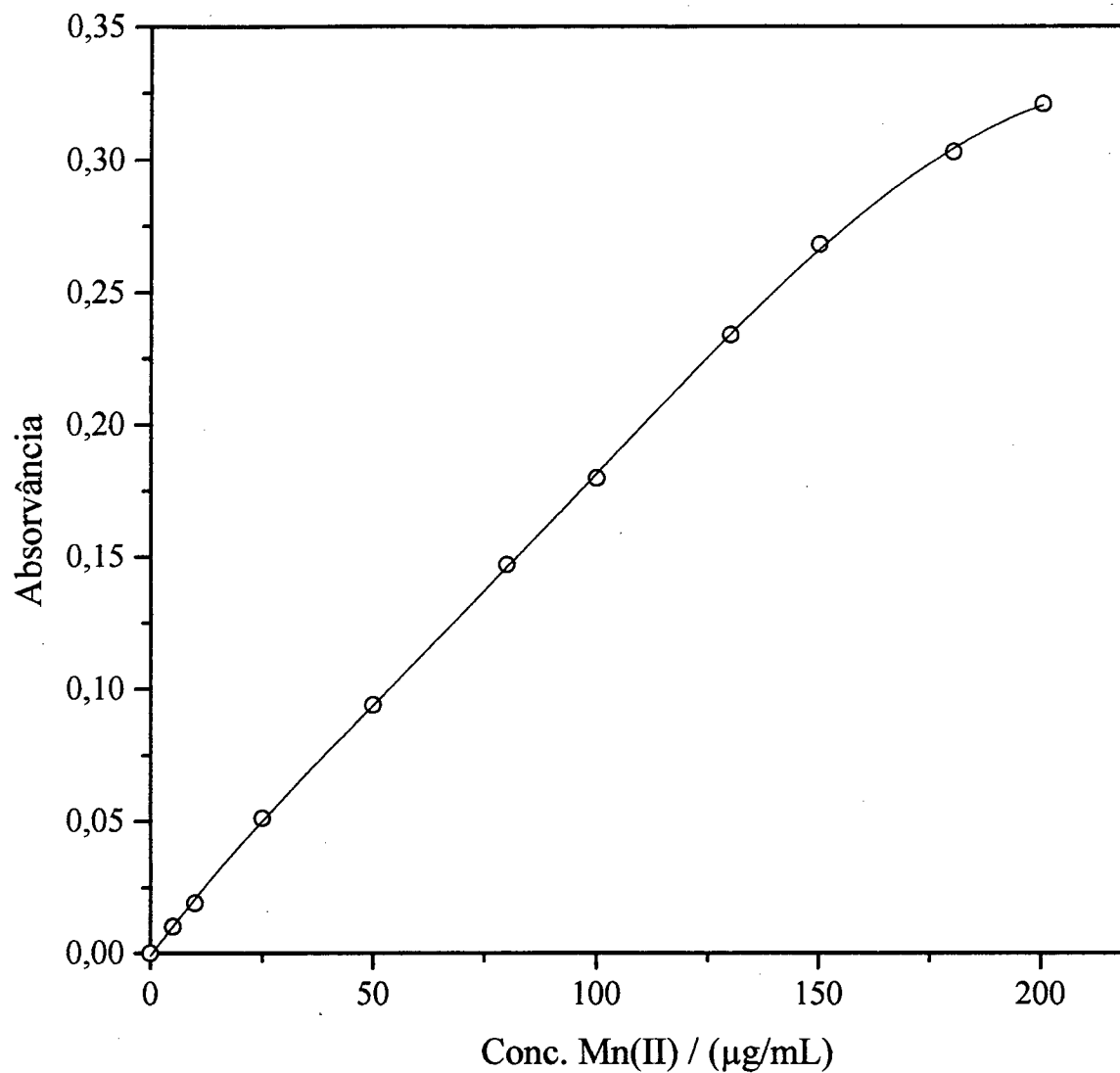


FIGURA 10: Estudo da Faixa de Concentração de Manganês.

Varição da absorvância com a concentração de Mn(II), em soluções submetidas à eletrólise.

Condições experimentais: $t = 60s$ $i = 100mA$ $\lambda = 545nm$.

Eletrólito: $5,0 \times 10^{-3}M AgNO_3 + 1,0M H_2SO_4$

II. ANÁLISE DAS AMOSTRAS:

Definidas as condições de trabalho, partiu-se para a sua aplicação à análise de amostras, inicialmente com amostras sintéticas e, posteriormente, a determinação dos teores de manganês em amostras de aços cujas composições são conhecidas e certificadas. As concentrações de alguns dos componentes das dez amostras selecionadas para uso neste trabalho são apresentadas na Tabela 12.

TABELA 12: Composição das Amostras.

- Teores percentuais dos principais elementos componentes das amostras de aço. Valores retirados dos certificados das respectivas amostras.

Amostra	% Mn	% Cr	% Cu	% Ni
AISI 1040	0,776	0,069	0,032	0,030
EURO 177-1	0,519	1,150	0,146	1,015
EURO 178-1	0,672	0,920	0,098	0,048
IPT 11A	0,439	0,121	0,013	0,079
IPT 13A	0,723	0,098	0,076	0,065
IPT 16	0,737	0,514	0,016	0,502
IPT 39	0,340	0,084	0,019	0,048
IPT 43	1,42	0,098	0,056	0,056
IPT 55	0,923	0,215	0,187	0,174
NBS 19G	0,554	0,374	0,093	0,066

Inicialmente, preparou-se uma nova curva analítica com as mesmas soluções utilizadas nos estudos preliminares e aplicou-se o método às seguintes amostras:

-duas amostras sintéticas ($C_{\text{Mn(II)}}=80,0\mu\text{g/mL}$), com e sem adição de ferro (1% Fe(III))

-uma amostra de aço AISI 1040: 1,0140g aço / 100mL

(%Mn=0,776; $C_{\text{Mn(II)}}=78,6864\mu\text{g/mL}$).

Os resultados apresentados na Tabela 13 mostram que os valores obtidos para as amostras contendo ferro não coincidiram com os valores reais, indicando que ocorre interferência devido a esse metal.

TABELA 13: Análise das Amostras: Estudo Preliminar - Sol. anal. s/Fe.

- Variação da absorvância com a concentração de Mn(II) em soluções analíticas submetidas à eletrólise e análise de três amostras.

- Amostras: 1. am. sintética $C_{\text{Mn(II)}} = 80\mu\text{g/mL}$
 2. am. sintética $C_{\text{Mn(II)}} = 80\mu\text{g/mL} + 1\% \text{Fe(III)}$
 3. aço-padrão AISI 1040 $\% \text{Mn} = 0,776$ $m_{\text{aço}} = 1,0140\text{g}$ em 100mL

Eq. da reta: $y = 4,17 \times 10^{-3} + 1,812 \times 10^{-3}x$ $r = 0,9994$

Condições experimentais: $t = 60\text{s}$; $i = 100\text{mA}$; $\lambda = 545\text{nm}$.

Eletrólito: $5,0 \times 10^{-3}\text{M AgNO}_3 + 1,0\text{M H}_2\text{SO}_4$

	$C_{\text{Mn(II)}} (\mu\text{g/mL})$	ABSORVÂNCIA		
	0,0	0,0		
	50,0	0,099		
	80,0	0,150		
	100,0	0,188		
	130,0	0,240		
	150,0	0,272	$C_{\text{Mn calc.}}$	erro %
am. 1	80,0	0,152	81,60	2,0
am. 2	80,0	0,160	86,01	7,5
am. 3	78,6864	0,159	85,46	8,6

Como as amostras de aço contém grande percentagem de ferro na sua formulação, esse problema teve que ser eliminado. É aconselhado na literatura (2-4) que as soluções analíticas sejam preparadas a partir de um aço-padrão, afim de eliminarem-se problemas decorrentes da matriz. Considerando-se que nem sempre esse recurso pode ser empregado, procurou-se simular uma matriz de aço, preparando-se novas soluções analíticas, adicionando-se às mesmas uma solução de ferro, de forma que a concentração de ferro resultante fosse aproximadamente a mesma das amostras (em torno de 1%).

Repetiu-se, então, a análise para uma amostra sintética contendo ferro e mais cinco amostras de aço (Tabela 14). Verificou-se que algumas amostras ainda apresentavam erros bastante significativos nos valores de manganês calculados. Como a amostra sintética apresentou um resultado bom (erro=1,6%), considerou-se que a interferência por ferro pode ser eliminada dessa maneira, mas ainda assim outros constituintes das amostras interferiam na determinação.

Partiu-se para o método de adição de padrão.

TABELA 14: Análise das Amostras: Estudo Preliminar - Sol. anal. c/Fe.

- Variação da absorvância com a concentração de Mn(II) em soluções analíticas contendo 1% Fe, submetidas à eletrólise, e análise de uma amostra sintética e cinco amostras de aço.

am. 1: amostra sintética $C_{Mn(II)} = 80\mu\text{g/mL} + 1\% \text{Fe(III)}$

Massas das amostras dissolvidas em 100mL:

AISI 1040 = 1,0140g

IPT 11A = 1,5489g

IPT 39 = 2,1340g

IPT 55 = 1,0040g

NBS 19G = 2,0023g

Eq. da reta: $y = 3,52 \times 10^{-3} + 1,704 \times 10^{-3}x$ $r = 0,9995$

Condições experimentais: $t = 60\text{s}$; $i = 100\text{mA}$; $\lambda = 545\text{nm}$.

Eletrólito: $5,0 \times 10^{-3}\text{M AgNO}_3 + 1,0\text{M H}_2\text{SO}_4$

	$C_{Mn(II)} (\mu\text{g/mL})$	ABSORVÂNCIA		
	0,0	0,0		
	50,0	0,092		
	80,0	0,143		
	100,0	0,173		
	130,0	0,226		
	150,0	0,256		
			C_{Mn} calc.	erro %
am. 1	80,0	0,142	81,28	1,6
AISI 1040	78,6864	0,130	74,24	5,7
IPT 11A	67,9967	0,110	62,50	8,1
IPT 39	72,5570	0,119	67,78	6,6
IPT 55	92,6692	0,124	70,72	23,7
NBS 19G	110,9274	0,156	89,50	19,3

II.1. MÉTODO DA ADIÇÃO DE PADRÃO:

Foram preparadas curvas analíticas aplicando-se o método de adição de padrão para três amostras de aço. As massas de amostra dissolvidas em 100mL, bem como os volumes de amostra e solução-padrão de Mn 100 μ g/mL usados na preparação das curvas estão listados na Tabela 15-A, e as respectivas absorvâncias medidas, na Tabela 15-B.

Dos resultados na Tabela 15-C, verificou-se que as interferências não haviam sido eliminadas. Apenas para uma amostra (AISI 1040) entre as três analisadas, o valor calculado dessa forma foi bem próximo do tabelado.

TABELA 15: Análise das Amostras: Adição de padrão s/ oxid. c/ HClO₄**TABELA 15-A: Preparação das amostras.**

amostra	M _{aco} /100mL	V _{sol. aco} (mL)	V _{Mn100mL} (mL)
AISI 1040	1,4008g	25	0, 5, 10 e 15
IPT 11A	1,5489g	10	0, 10, 20, 30 e 35
IPT 55	1,0040g	15	0, 10, 15, 20 e 25

TABELA 15-B: Absorvâncias medidas.

AISI 1040		IPT 11A		IPT 55	
V _{Mn 100}	A	V _{Mn 100}	A	V _{Mn 100}	A
0	0,086	0	0,030	0	0,029
5	0,102	10	0,064	10	0,066
10	0,118	20	0,106	15	0,092
15	0,135	30	0,141	20	0,109
		35	0,159	25	0,141

TABELA 15-C: Resultados da análise.

- Resultados da análise de três amostras de aço pelo método de adição de padrão, sem oxidação prévia com ácido perclórico.

Condições experimentais: t = 60s; i = 100mA; λ = 545nm.

Eletrólito: 5,0X10⁻³M AgNO₃ + 1,0M H₂SO₄

	AISI 1040	IPT 11A	IPT 55
Eq. reta	Y=0,0858+1,63X10 ⁻³ X	Y=0,0292+1,86X10 ⁻³ X	Y=0,0258+2,20X10 ⁻³ X
r	0,9999	0,9995	0,9948
%Mn cale.	0,752	0,506	0,780
%Mn cert.	0,776	0,439	0,923
erro %	3,1	15,3	15,5

A partir da análise das composições das amostras (Tabela 12), concluiu-se que essa amostra tem na sua formulação pequena quantidade de cromo comparada às outras:

- AISI 1040: 0,069 %Cr

-IPT 11A: 0,121 %Cr

-IPT 55: 0,215 %Cr

Imaginou-se, assim, que o cromo poderia ainda ser interferente, mesmo procedendo-se a medida das absorvâncias a 545nm. Uma possível explicação seria o fato de o cromo estar competindo com o manganês quando da aplicação da corrente elétrica. Se o cromo na amostra dissolvida não estivesse na sua forma oxidada, ocorreria uma reação paralela no interior da célula eletroquímica, onde parte da corrente que seria utilizada na oxidação da prata seria consumida na oxidação do cromo (III) a dicromato. Isso é obviamente esperado que ocorra, tendo em vista os potenciais envolvidos ($E^{\circ}_{Cr(VI),Cr(III)} = -1,33V$ e $E^{\circ}_{Ag(II),Ag(I)} = -1,91V$). Com isso, a eficiência da reação de oxidação do manganês não seria 100%, e como em sistemas de injeção em fluxo não se trabalha com reações completas, a reprodutibilidade do sistema reacional estaria comprometida.

A forma de resolver esse problema seria, então, garantir a oxidação completa do cromo antes de submeter a amostra à aplicação da corrente elétrica. Segundo VOGEL (2), cromo pode ser determinado espectrofotometricamente na forma de dicromato a partir da sua oxidação com ácido perclórico. Com base nessa informação, foram realizadas novas curvas analíticas empregando o método da adição de padrão, procedendo-se à prévia oxidação com ácido perclórico na etapa de preparação da amostra. Às amostras dissolvidas em ácido nítrico (1g em 20mL), era adicionado ácido perclórico, em quantidade definida de acordo com a percentagem de cromo presente (até 0,1% - 20,0mL HClO₄; de 0,1 a 1% - 30,0mL HClO₄) e, após ferver alguns minutos, diluídas a 100mL. As massas dessas novas amostras, o volume de ácido perclórico adicionado e os dados referentes às curvas são mostrados na Tabela 16-A.

Dessa forma, determinou-se o teor de manganês nas amostras de aço e os valores encontrados, comparados aos valores tabelados, são mostrados na Tabela 16-B. Obteve-se, assim, resultados muito bons, eliminando-se a interferência por cromo de maneira simples e rápida, sem prejudicar o andamento do método.

TABELA 16: Análise das Amostras: Adição de padrão c/ oxid. c/ HClO₄**TABELA 16-A:** Valores referentes às curvas analíticas.

amostra	M _{am.} /g	V(HClO ₄)/mL	y = A + Bx		r
			A	B/10 ⁻³	
AISI 1040	1,0014	20	0,0412	1,766	0,9998
EURO 177	1,0350	35	0,0289	1,844	0,9981
EURO 178	1,0030	30	0,0396	1,936	0,9996
IPT 11A	1,6427	25	0,0438	2,035	0,9957
IPT 13A	1,0188	20	0,0372	1,705	0,9990
IPT 16	1,0168	30	0,0404	1,801	0,9986
IPT 39	1,0089	20	0,0207	1,985	0,9991
IPT 43	0,9085	20	0,0680	1,743	0,9993
IPT 55	1,0577	30	0,0482	1,696	0,9996
NBS 19G	1,0105	30	0,0362	2,189	0,9994

TABELA 16-B: Resultados da análise.

- Resultados da análise das amostras de aço pelo método de adição de padrão, com oxidação prévia com ácido perclórico.

Condições experimentais: t = 60s; i = 100mA; λ = 545nm.

Eletrólito: 5,0X10⁻³M AgNO₃ + 1,0M H₂SO₄

Amostra	%Mn cert.	%Mn an.	erro %
AISI 1040	0,776	0,776	0
EURO 177-1	0,519	0,521	0,39
EURO 178-1	0,672	0,679	1,04
IPT 11A	0,439	0,437	0,46
IPT 13A	0,723	0,714	1,24
IPT 16	0,737	0,735	0,27
IPT 39	0,340	0,344	1,18
IPT 43	1,42	1,422	0,14
IPT 55	0,923	0,895	3,03
NBS 19G	0,554	0,545	1,62

II.II. MÉTODO DA CURVA ANALÍTICA:

Apesar de ter-se obtido ótimos resultados com o método da adição de padrão, esse é um método desvantajoso no que diz respeito ao tempo requerido, pois para cada amostra é necessário realizar uma curva analítica. Partiu-se, então, para a análise das amostras pelo método da curva analítica, utilizando-se as soluções preparadas anteriormente em matriz contendo 1% em ferro e tratando as amostras conforme descrito, com oxidação prévia com ácido perclórico. A curva obtida é representada na Tabela 17 e Figura 10. O desvio padrão calculado, fazendo-se 10 medidas da absorvância da solução 50µg/mL, foi $2,3 \times 10^{-3}$ (as medidas são mostradas na Tabela 18).

Os teores de manganês nas amostras, calculado dessa forma são também muito bons e estão mostrados na Tabela 19. Os erros encontrados foram menores que 10% em relação aos valores tabelados.

A velocidade analítica foi da ordem 20 medidas por hora, podendo ser melhorada ainda mais pela variação das condições de trabalho, como diminuição do tempo de eletrólise ou aumento da intensidade de corrente.

II.II.I. FIograma:

Da realização da curva analítica e análise de três amostras foi traçado um FIograma, que é visto na Figura 11.

TABELA 17: Curva Analítica - Método Eletroquímico.

- Variação da absorvância com a concentração de Mn(II) em soluções analíticas contendo 1% Fe, submetidas à eletrólise.

$$\text{Eq. da reta: } y = -1,13 \times 10^{-4} + 1,92 \times 10^{-3}x \quad r = 0,9998$$

Condições experimentais: $t = 60\text{s}$; $i = 100\text{mA}$; $\lambda = 545\text{nm}$.

Eletrólito: $5,0 \times 10^{-3}\text{M AgNO}_3 + 1,0\text{M H}_2\text{SO}_4$

$C_{\text{Mn(II)}} (\mu\text{g/mL})$	Absorvância
0,0	0,0
50,0	0,096
80,0	0,153
100,0	0,192
130,0	0,245
150,0	0,290

TABELA 18: Desvio-Padrão.

- Medidas de absorvância de uma solução 50 μ g/mL Mn(II), contendo 1% Fe.

n = 10

desvio-padrão = 2,3X10⁻³

Absorvância média = 0,096

Condições experimentais: t = 60s; i = 100mA; λ = 545nm.

Eletrólito: 5,0X10⁻³M AgNO₃ + 1,0M H₂SO₄

ABSORVÂNCIA
0,094
0,094
0,100
0,096
0,097
0,094
0,097
0,096
0,091
0,096

TABELA 19: Análise das Amostras: Curva Analítica.

- Resultados da análise das dez amostras de aço pelo método de curva analítica, utilizando soluções em matriz com 1% Fe, e com oxidação prévia das amostras com ácido perclórico. As amostras foram as mesmas utilizadas na preparação das curvas por adição de padrão.

Condições experimentais: $t = 60s$; $i = 100mA$; $\lambda = 545nm$.

Eletrólito: $5,0 \times 10^{-3}M AgNO_3 + 1,0M H_2SO_4$

Amostra	%Mn cert.	%Mn ca.	erro %
AISI 1040	0,776	0,736	5,15
EURO 177-1	0,519	0,495	4,62
EURO 178-1	0,672	0,641	4,61
IPT IIA	0,439	0,436	0,68
IPT 13A	0,723	0,728	0,69
IPT 16	0,737	0,791	7,33
IPT 39	0,340	0,372	9,41
IPT 43	1,42	1,426	0,42
IPT 55	0,923	0,836	9,43
NBS 19G	0,554	0,569	2,71

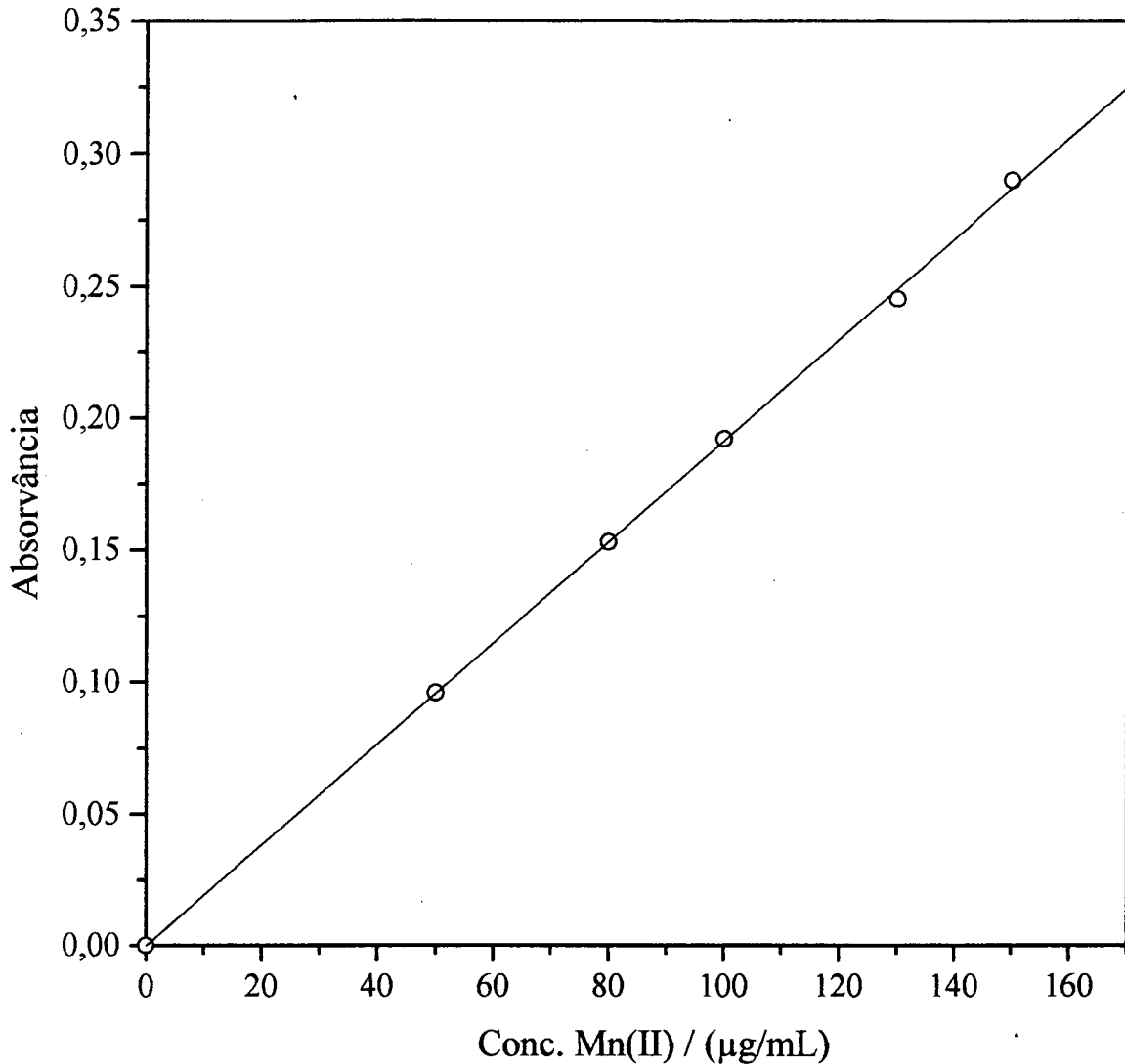


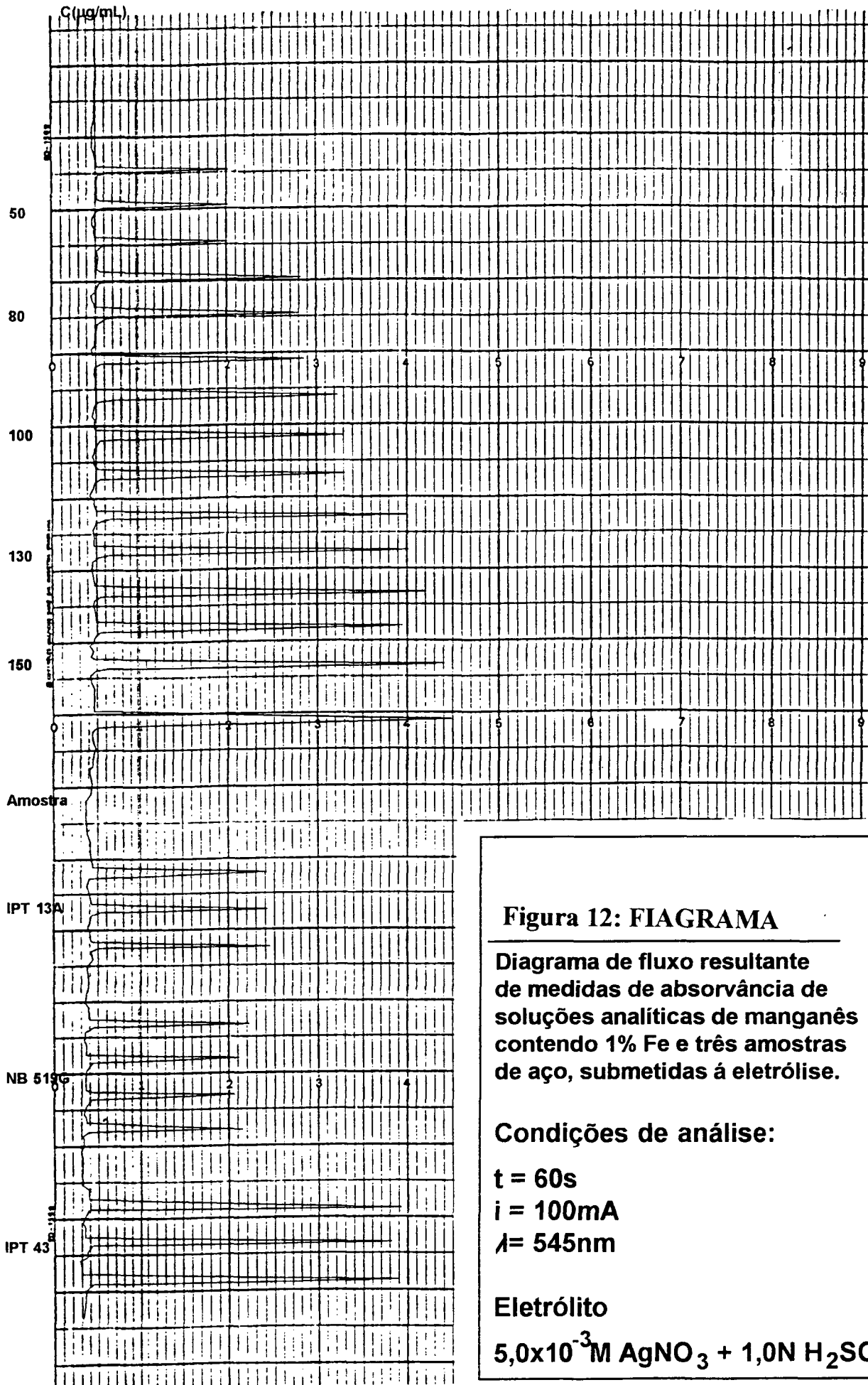
FIGURA 11: Curva Analítica - Método Eletroquímico.

Varição da absorvância com a concentração de Mn(II) em soluções analíticas contendo 1% Fe, submetidas à eletrólise.

$$\text{Eq. da reta: } y = -1,13 \times 10^{-4} + 1,92 \times 10^{-3} x \quad r = 0,9998$$

Condições experimentais: $t = 60\text{s}$ $i = 100\text{mA}$ $\lambda = 545\text{nm}$

Eletrólito: $5,0 \times 10^{-3}\text{M AgNO}_3 + 1,0\text{M H}_2\text{SO}_4$



II.III. MÉTODO CLÁSSICO:

As amostras foram analisadas também pelo método clássico, que serviu de referência à avaliação do método desenvolvido. Os valores da curva analítica obtida estão mostrados na Tabela 20 e a curva na Figura 12, e os teores de manganês nas amostras estão listados na Tabela 21. Observa-se que a curva apresentou ótima linearidade e os resultados das amostras foram muito bons, confirmando a precisão desse método.

Comparativamente, o método eletroquímico desenvolvido apresentou resultados dentro de limites aceitáveis para análise de aços, apesar dos erros obtidos terem sido maiores.

Por outro lado, as vantagens experimentais proporcionadas pelo método são compensadoras, no que diz respeito à economia, rapidez e facilidade de trabalho. A análise das dez amostras, que pelo método clássico requereu em torno de seis horas para ser realizada, e também uma grande quantidade de vidraria e manuseio da amostra, pelo método proposto foi realizada em aproximadamente 2,5 horas.

TABELA 20: Curva Analítica - Método Clássico.

- Variação da absorvância com a concentração de Mn(II) em soluções analíticas oxidadas quimicamente pelo método clássico.

Eq. da reta: $y = 5,714 \times 10^{-4} + 0,041x$ $r = 0,99999$

C_{Mn(II)} (µg/mL)	ABSORVÂNCIA
0,0	0,0
4,0	0,167
8,0	0,328
12,0	0,495
16,0	0,658
20,0	0,824

TABELA 21: Análise das Amostras: Método Clássico.

- Resultados da análise das dez amostras de aço pelo método clássico, com oxidação com persulfato de amônia. Massas das amostras dissolvidas em 50,0mL.

Amostra	M am.	%Mn cert.	%Mn mc.	erro %
AISI 1040	0,5099	0,776	0,760	2,06
EURO 177-1	0,5013	0,519	0,523	0,77
EURO 178-1	0,5002	0,672	0,652	2,98
IPT 11A	0,5039	0,439	0,435	0,91
IPT 13A	0,5025	0,723	0,717	0,83
IPT 16	0,5017	0,737	0,728	1,22
IPT 39	0,5109	0,340	0,337	0,88
IPT 43	0,5052	1,42	1,406	0,99
IPT 55	0,5004	0,923	0,918	0,54
NBS 19G	0,4524	0,554	0,548	1,08

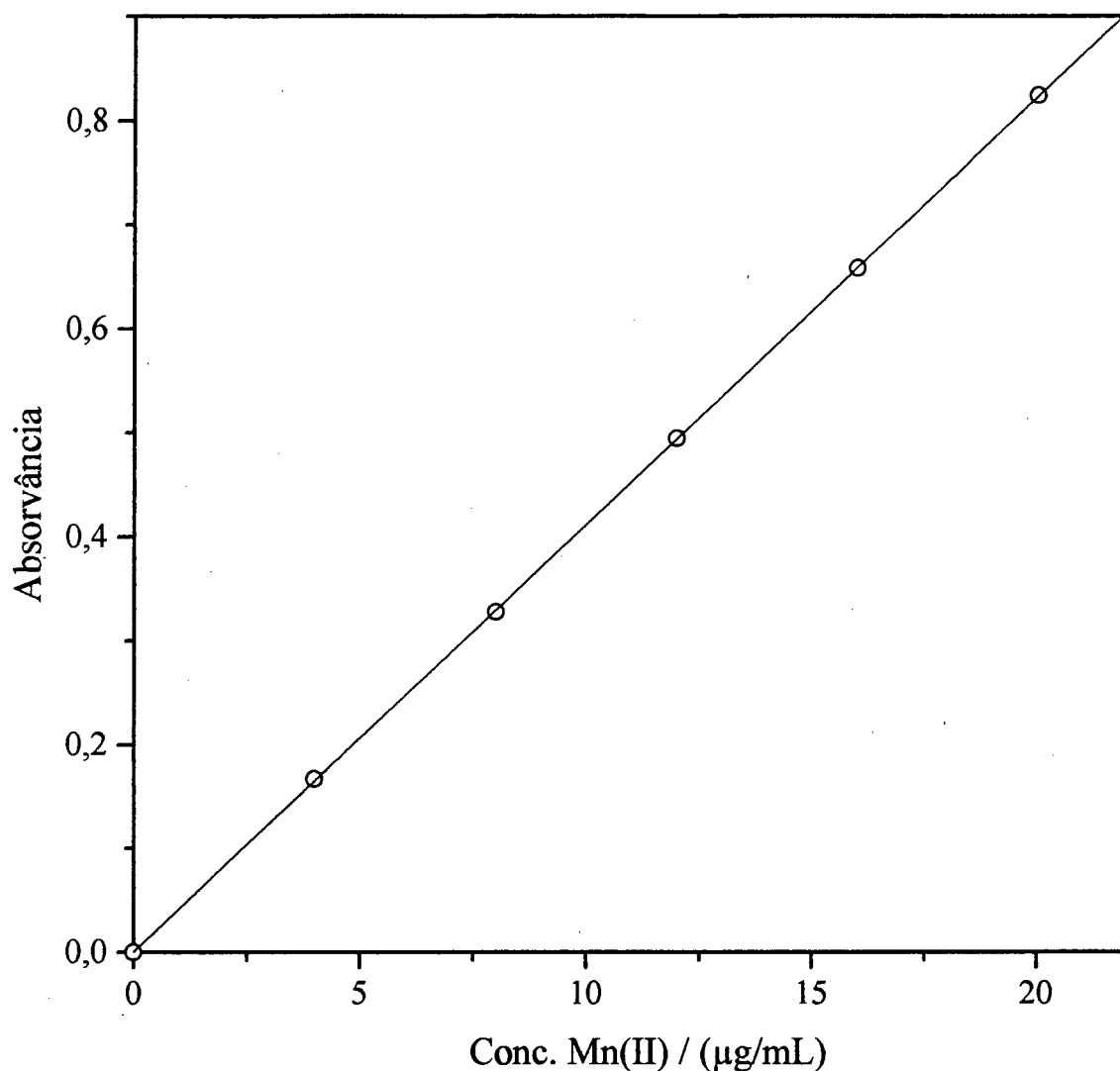


FIGURA 13: Curva Analítica - Método Clássico.

Varição da absorvância com a concentração de Mn(II) em soluções analíticas oxidadas quimicamente pelo método clássico. ($\lambda = 545\text{nm}$)

$$\text{Eq. da reta: } y = 5,714 \times 10^{-4} + 0,041x \quad r = 0,99999$$

Condições experimentais: $t = 60\text{s}$ $i = 100\text{mA}$ $\lambda = 545\text{nm}$

Eletrólito: $5,0 \times 10^{-3}\text{M AgNO}_3 + 1,0\text{M H}_2\text{SO}_4$

III. ESTUDO DO MECANISMO DA REAÇÃO:

III.1. ESTUDO ESPECTROFOTOMÉTRICO:

A Figura 13 mostra os espectros de varredura traçados na região de 350 a 700nm de uma solução de Mn(II) 100µg/mL oxidada e seu branco (Figura 13A), de uma amostra de aço AISI 1040 oxidada e seu branco (Figura 13B) e de uma solução diluída de dicromato de potássio e água (branco) (Figura 13C). Os brancos consistem nas soluções antes da oxidação.

Observa-se o aparecimento da absorção característica do permanganato na amostra de aço oxidada, inexistente no branco, confirmado pelo espectro obtido com a solução oxidada de Mn(II), entre 450 e 600nm aproximadamente.

No espectro do dicromato de potássio aparece sinal de absorção mais intenso na faixa até 520nm e bem menor na região de 545nm. Um sinal semelhante aparece no espectro da amostra, acima de 400nm, tanto na amostra oxidada como no branco, indicando a possível presença do cromo na forma de dicromato, oxidado previamente na preparação da amostra. A magnitude desse sinal foi muito pequena devido ao fato dessa amostra conter muito pouco cromo na sua formulação.

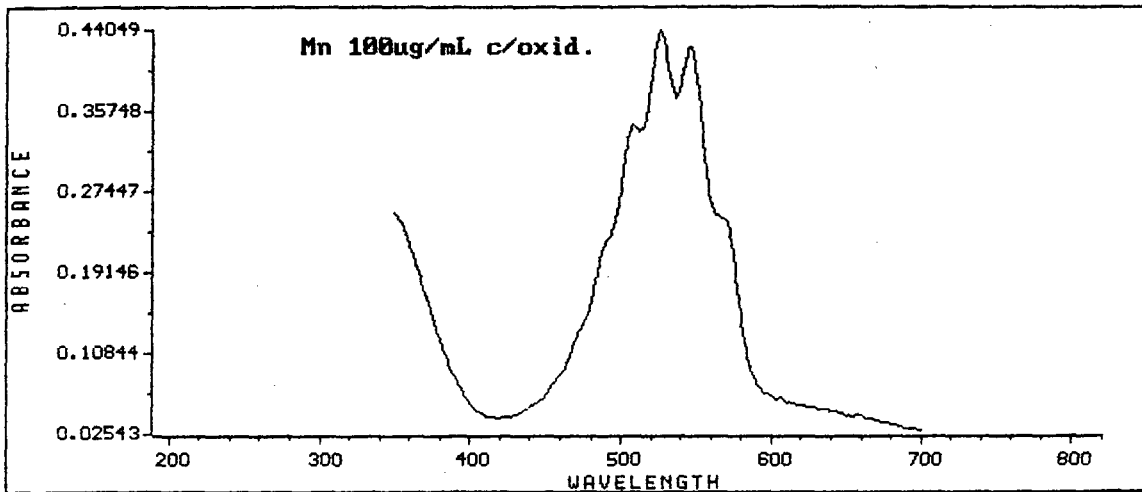
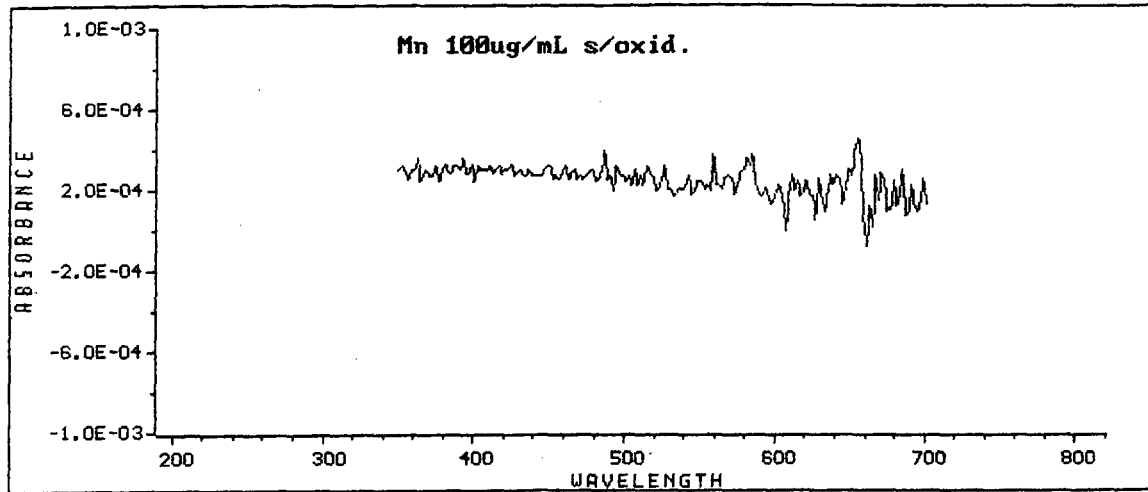


FIGURA 14: Espectros de Varredura de Comprimento de Onda.

14A: Solução Mn(II) 100µg/mL oxidada e branco.

Faixa de comprimentos de onda: 350 - 700nm.

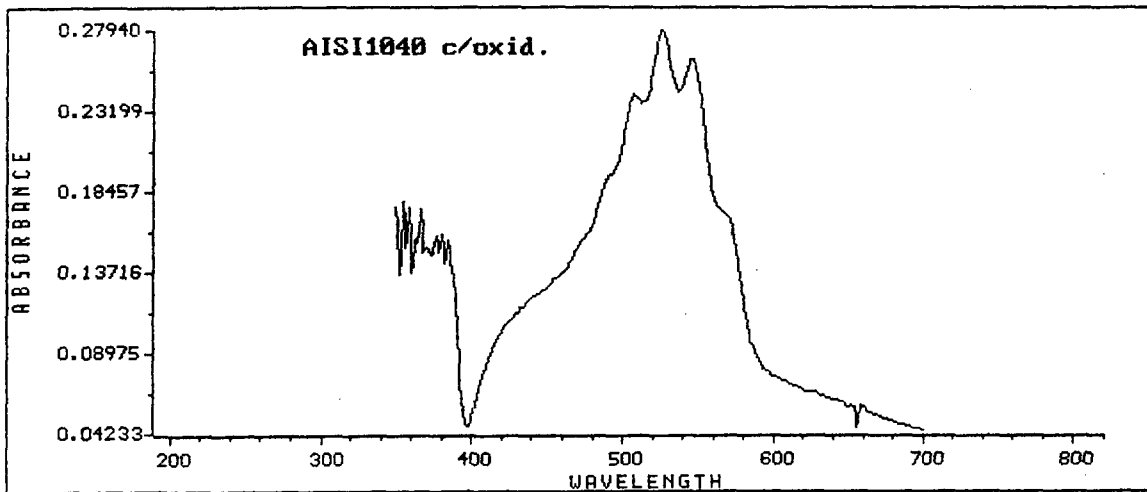
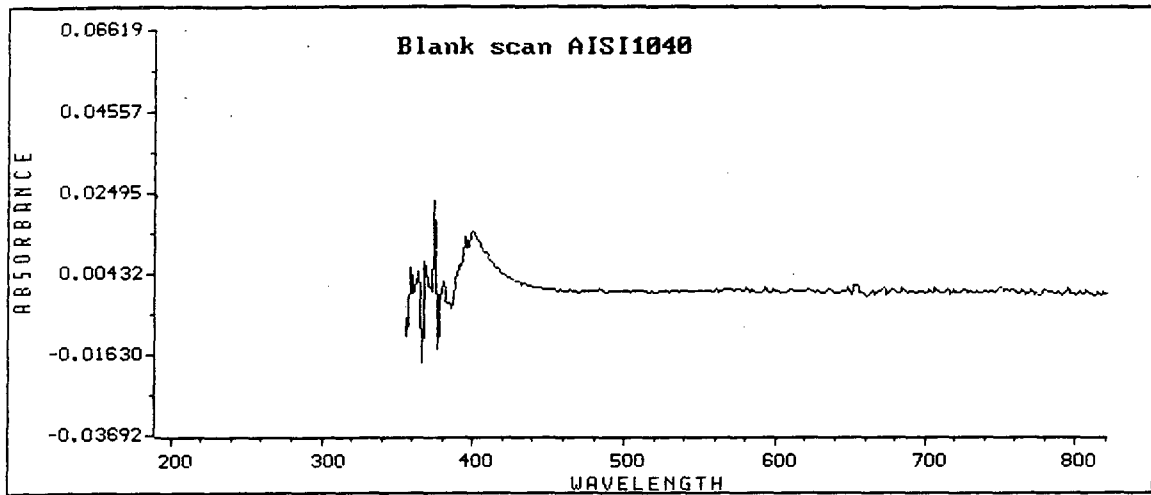


FIGURA 14: Espectros de Varredura de Comprimento de Onda.

14B: Amostra de aço AISI 1040 oxidada e branco.

Faixa de comprimentos de onda: 350 - 700nm.

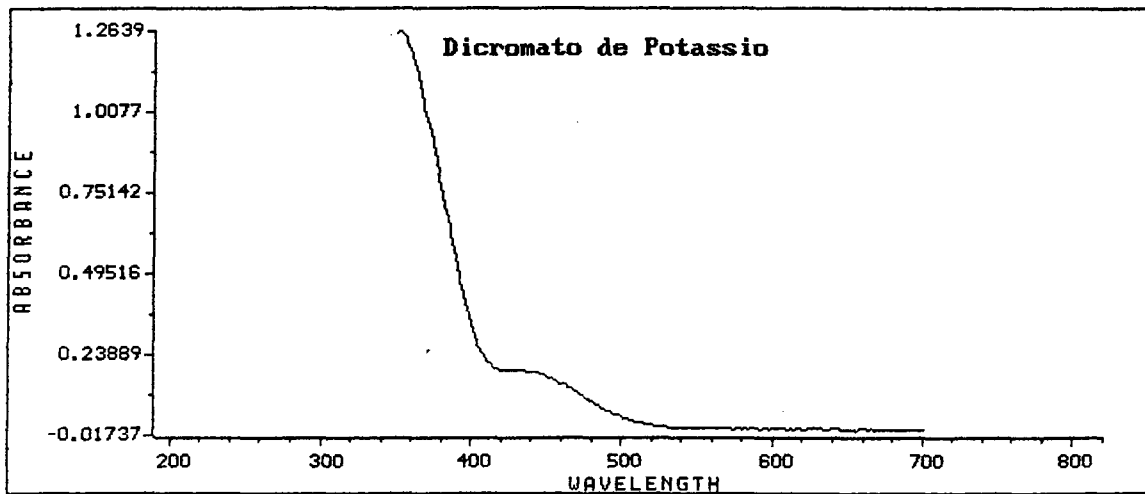
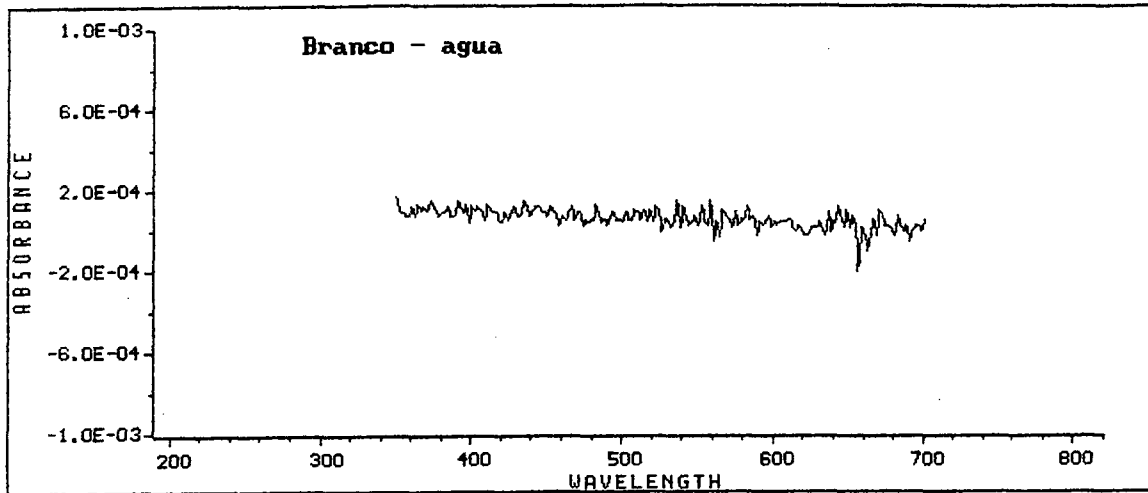


FIGURA 14: Espectros de Varredura de Comprimento de Onda.

14C: Solução $K_2Cr_2O_7$ e branco

Faixa de comprimentos de onda: 350 - 700nm.

III.II. ESTUDO VOLTAMÉTRICO:

Afim de confirmar o mecanismo da oxidação do Mn(II) catalisada pela prata, foram feitas corridas voltamétricas com as soluções envolvidas no sistema reacional. Os gráficos resultantes desse estudo são mostrados na Figura 14.

Observou-se que os voltamogramas obtidos quando da aplicação do potencial às soluções 1 (linha-base) e 2 (Mn em H₂SO₄ 1,0M como eletrólito) foram os mesmos (Figura 14A), não apresentando pico característico de oxidação das espécies presentes. Pode-se dizer, então, que a aplicação de potencial à solução de manganês em meio ácido não é suficiente para promover a sua oxidação, sem a presença de catalisador. O sinal que aparece na parte positiva do gráfico é atribuído à decomposição da água.

Os voltamogramas obtidos das soluções 3 (Mn e eletrólito contendo prata) e 4 (solução de nitrato de prata) também foram semelhantes (Figuras 14B e 14C), apresentando um pico anódico no potencial de 1,56V. Essa informação dá idéia de que a prata esteja se oxidando nesse potencial, já que é comum às duas soluções. Esse potencial foi medido contra um falso eletrodo de calomelano, cujo potencial foi determinado por calibração com o sistema padrão Fe³⁺/Fe²⁺ contra um eletrodo de Ag/AgCl, podendo-se assim calculá-lo contra o eletrodo padrão de hidrogênio (E°_{EPH}=0,0V).

CÁLCULOS:

- Calibração do falso-eletrodo de calomelano (Pt/SCE):

O eletrodo foi calibrado num sistema Fe³⁺/Fe²⁺, contra um eletrodo de Ag/AgCl:

I. $E_{(Ag/AgCl)} = 0,197V$ (tabelado)

II. $E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = 0,263V$ (medido vs Ag/AgCl)

III. $E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} = -0,095$ (medido vs Pt/SCE)

IV. $E_{\text{sistema}} = 1,56V$ (medido vs Pt/SCE)

$$E_{cel} = E_{ind} - E_{ref} \quad (\text{Eq. 5})$$

de I e II: $0,263V = E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+}) \text{ vs NHE}} - 0,197V$

$$E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+}) \text{ vs NHE}} = 0,46V$$

de III: $E_{(Pt/SCE) \text{ vs } (Fe^{3+}/Fe^{2+})} = E_{(Pt/SCE)} - E_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}$

$$-0,095V = E_{(Pt/SCE)} - 0,46V$$

$$E_{(Pt/SCE)} = 0,365V$$

de IV. $E_{\text{ sistema}} = E_x - E_{(Pt/SCE)}$

$$1,56V = E_x - 0,365V$$

$$E_x = 1,925V$$

onde x = espécie estudada

Então, o potencial relativo ao pico anódico que aparece no voltamograma da amostra, referenciado ao eletrodo padrão de hidrogênio, tem o valor de 1,925V, indicando que a reação promovida por via eletroquímica é realmente a oxidação da prata ($E^{\circ}_{Ag^{2+}/Ag^{+}} = 1,91V$) (28), confirmando o mecanismo proposto.

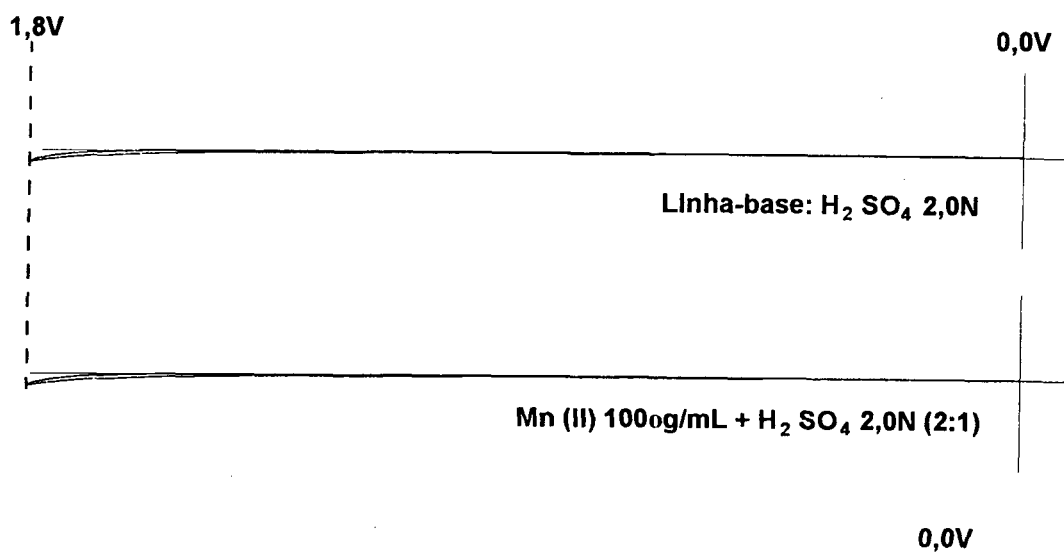


FIGURA 15: VOLTAMOGRAMAS.

15A: Linha-base: Eletrólito sem Ag⁺.

Solução Mn(II) 100µg/mL + Eletrólito sem Ag.

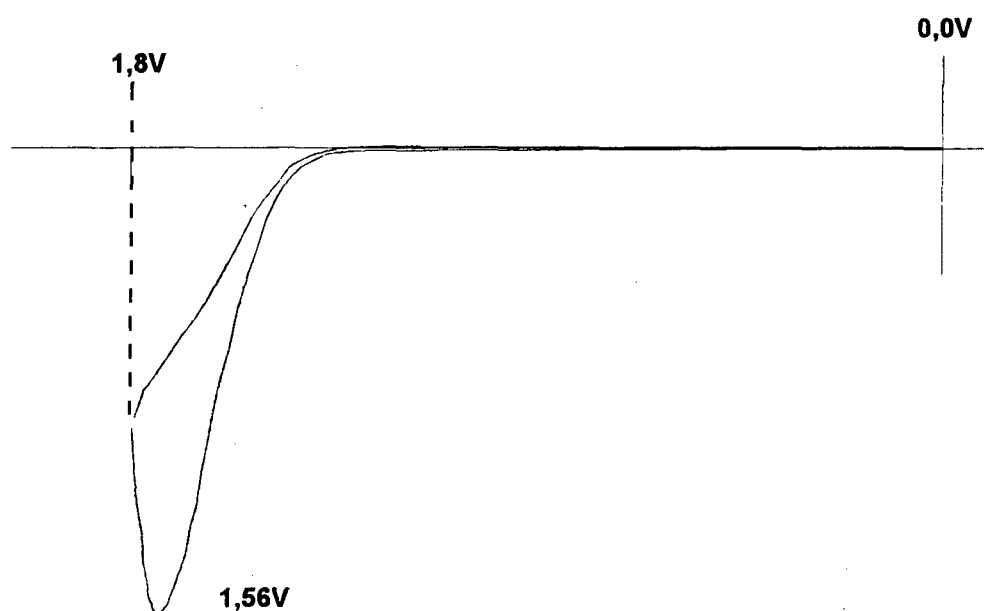


FIGURA 15: VOLTAMOGRAMAS.
15B: Eletrólito com Ag^+

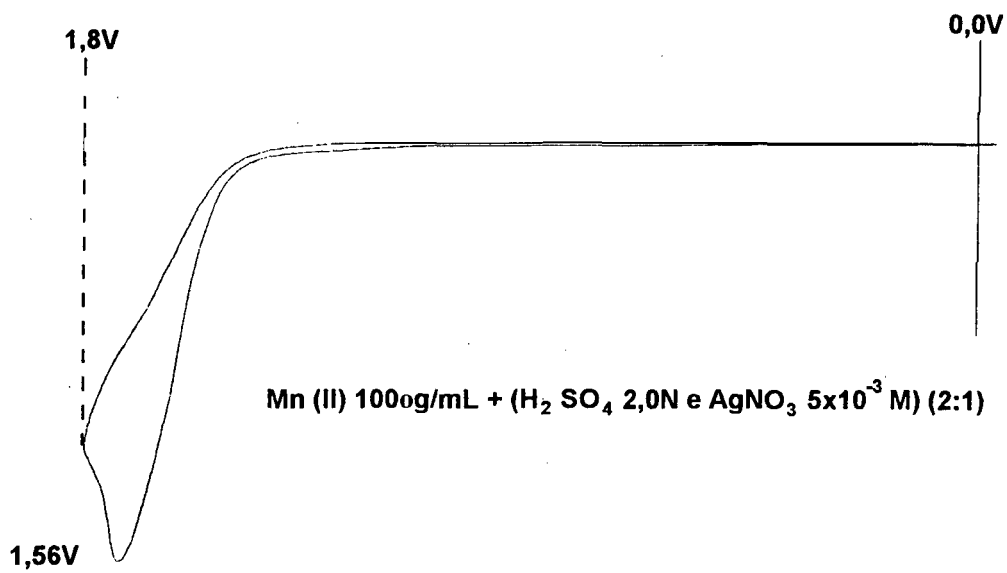


FIGURA 15: VOLTAMOGRAMAS.

15C: Solução Mn(II) 100μg/mL + Eletrólito com Ag⁺

CONCLUSÕES.

Foi proposto um método de determinação de manganês com o objetivo de evitar dificuldades inerentes ao método clássico. O processo consistiu na oxidação eletroquímica catalisada do manganês e sua detecção espectrofotométrica na forma de permanganato, e foi desenvolvido com base em sistemas de injeção em fluxo.

Após definidas e otimizadas as condições de análise, obteve-se um método automatizado, que se mostrou adequado e eficiente para determinação de manganês em aços. O método caracteriza-se por:

-Economia: tendo em vista a oxidação ser realizada eletroquimicamente e não por agente químico, dispensando aquecimento;

-Rapidez: por ser automatizado por sistema FIA, permite uma velocidade analítica de 20 medidas por hora;

-Versatilidade: possibilita uma ampla faixa de trabalho pela variação das condições de análise, podendo ser adaptado a várias situações;

-Facilidade de implementação: os sistemas de injeção em fluxo são construídos com facilidade e não requerem muito manuseio da amostra.

Com isso foram estabelecidas algumas propostas de continuidade do trabalho:

-Adaptação do sistema a outras determinações.

-Adaptação à um sistema espectroeletroanalítico, utilizando eletrodos opticamente transparentes.

-Acoplamento a um processo de dissolução anódica da amostra.

-Utilização de válvulas "three-way", dispensando os injetores convencionais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. WILLARD, H.H. e GREATHOUSE, L.H. The colorimetric determination of manganese by oxidation with periodate. J. Amer. Chem. Soc., v.39, p.2366-2377, 1917.
2. VOGEL, A., BASSET, J., DENNEY, R.C., JEFFEERY, G.H. e MENDHAM, J. Análise Inorgânica Quantitativa. 4 ed., Rio de Janeiro, Ed. Guanabara, 1981.
3. AYRES, G.H. Analisis Quimico Cuantitativo. Madrid, Ed. del Castillo, 1970.
4. SCOTT'S Standard Methods of Chemical Analysis. 5 ed., v.1, N.H. FURMAN Editor, D. Van Nostrand Company, Inc.
5. LINGANE, J.J. e COLLAT, J.W. Chromium and manganese in steel and ferroalloys. Simultaneous spectrophotometric determination. Anal. Chem., v.22, n.1, p.166-169, 1950.
6. MESQUITA, M., JACINTHO, A.O., ZAGATTO, A.G. e ANTONIO, R.F. Autocatalysis in the spectrophotometric flow-injection determination of manganese as permanganate. Soil, plant and rock analysis. J. Braz. Chem. Soc., v.1, n.1, p.28-34, 1990.
7. SCHOLLES, P.H. e THULBOURNE, C. Automatic procedures for the colorimetric determination of phosphorus, manganese and silicon in steel. Analyst, v.89, p.466-474, 1964.
8. GINE, M.F., ZAGATTO, E.A.G. e BERGAMIN Fo., H. Semi-automatic determination of manganese in natural waters and plant digests by flow injection analysis. Analyst, v.104, p.371-375, 1979.
9. MASPOCH, S., BLANCO, M. e CERDA, V. Catalitic determination of manganese at ultra-trace levels by flow injection analysis. Analyst, v.111, p.69-72, 1986.
10. OGUMA, K., NISHIYAMA, K. e KURODA, R. Spectrophotometric flow injection Analysis of silicates for manganese. Analytical Sciences, v.3, p.251-255, 1987.
11. AZAD, A.M., SREEDHARAN, O.M. e GNANAMOORTHY, J.B. A novel determination of thermodynamic activities of metals in an AISI 316 stainless steel by a metastable EMF method. J. Nuclear Materials, v.144, p.94-104, 1987.

12. ZOLOTOV, Y. A., SHPIGUN, L. K., KOLOTYRKINA, Y. A., NOVIKOV, E. A. e BAZANOVA, O. V. The trace determination of some heavy metals in waters by flow-injection spectrophotometry and potentiometry. Anal. Chim. Acta, v.200, p.21-33, 1987.
13. THORBURN BURNS, D., CHIMPALEE, N., HARRIOTT, M. e McKILLEN, G.M. Flow-injection extraction - spectrophotometric determination of permanganate with the ethylene-bis (triphenylphosphonium) cation. Anal. Chim. Acta, v.217, p.183-186, 1989.
14. CROW, D.R. Principles and Applications of Electrochemistry. 2 ed., London, Chapman and Hall, 1984.
15. VASSOS, B.H. e EWING, G.W. Electroanalytical Chemistry. New York, John Wiley e Sons, Inc., 1983.
16. KISSINGER, P.T. e HEINEMAN, W.R. Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry. New York, Marcel Dekker, Inc., 1984.
17. BRETT, C.M.A. Electroanálise em sistemas de fluxo. XI CIBAE - Congresso Iberoamericano de Electroquímica e IX SIBEE - Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (1993 : Águas de Lindóia, SP) Livro de resumos, p.49-51.
18. GUTZ, I.G.R. Eletroanalítica + Análise por Injeção em Fluxo = Produtividade. XI CIBAE - Congresso Iberoamericano de Electroquímica e IX SIBEE - Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (1993 : Águas de Lindóia, SP) Livro de resumos, p.52-54.
19. COMNINELLIS, C. e PLATTNER, E. Electrochemical production of manganic sulfate in concentrated H₂SO₄. J. Electrochem. Soc., v.129, n.4, p.749-752, 1982.
20. SCHOTHORST, R.C. e DEN BOEF, G. The application of strongly oxidizing agents in flow injection analysis. Part 1. Silver (II). Anal. Chim. Acta, v.169, p.99-107, 1985.
21. LIN, Y. e WALLACE, G.G. An electrochemical reactor for on-line oxidation of chromium (III) to chromium (VI). Anal. Lett., v.23, n.8, p.1477-1486, 1990.
22. SOUZA, C.E. de, MACHADO, S.A.S., MAZO, L.H. e AVACA, L.A. Oxidação eletroquímica do cromo sobre Pb/PbO₂. Química Nova, v.16, n.5, p.426-430, 1993.

23. REIS, B.F. Uma cela de fluxo feita em acrílico para espectrofotometria em sistemas de análise química por injeção em fluxo. Química Nova, v.17, n.2, p.228-229, 1994.
24. COMNINELLIS, C. e PLATTNER, E. Electrochemical production of ceric sulphate in concentrated H_2SO_4 . J. Appl. Electrochem., v.13, p.117-120, 1983.
25. BOARDMAN, D.W., LIN-CAL, J. e PLETCHER, D. The catalysis of the anodic oxidation of Co(II) and Mn(II) by Ag(I) in aqueous sulphuric Acid. J. Electroanal. Chem., v.149, p.49-56, 1983.
26. PETITPIERRE, J.Ph., COMNINELLIS, C. e PLATTNER, E. Oxydation du $MnSO_4$ en dioxyde de manganese dans H_2SO_4 30%. Electrochim. Acta, v.35, n.1, p.281-287, 1990.
27. COMNINELLIS, C. e PETITPIERRE, J.Ph. Electrochemical oxidation of Mn(II) to MnO_4^- in the presence of Ag(I) catalyst. Electrochim. Acta, v.36, n.8, p.1363-1365, 1991.
28. FLEISCHMANN, M., PLETCHER, D. e RAFINSKI, A. The kinetics of the silver(I) / silver(II) couple at a platinum electrode in perchloric and nitric acids. J. Appl. Electrochem., v.1, p.1-7, 1971.
29. JOW, J.J. e CHOU, T.C. Catalytic effects of the silver ion on the indirect electrochemical oxidation of toluene to benzaldehyde using Ce^{3+}/Ce^{4+} as mediator. J. Appl. Electrochem., v.18, p.298-303, 1988.
30. DAVIS, D.G. e LINGANE, J.J. Electrolytically generated silver(II) as a coulometric titrant. Anal. Chim. Acta, v.18, p.245-252, 1958.
31. KARLBERG, B. e PACEY, G.E. Flow Injection Analysis: A Practical Guide. Amsterdam, Ed. Elsevier, 1989.
32. RUZICKA, J. e HANSEN, E.H. Flow injection analyses. Part I. A new concept of fast continuous flow analysis. Anal. Chim. Acta, v.78, p.145-157, 1975.
33. RUZICKA, J. e HANSEN, E.H. Flow Injection Analysis. 2 ed., New York, John Wiley e Sons, Inc., 1988.

34. REIS, B.F., GINE, M.F. e KRONKA, E.A.M. A análise química por injeção em fluxo contínuo. Química Nova, v.12, n.1, p.82-91, 1989.
35. RUZICKA, J. e HANSEN, E.H. Flow injection analysis. Part X. Theory, techniques and trends. Anal. Chim. Acta, v.99, p.37-76, 1978.
36. WOLF, W.R. e STEWART, K.K. Automated multiple flow injection analysis for flame atomic absorption spectrometry. Anal. Chem., v.51, n.8, p.1201-1205, 1979.
37. HOOLEY, D.J. e DESSY, R.E. Continuous flow kinetic techniques in flow injection analysis. Anal. Chem., v.55, p.313-320, 1983.
38. LUQUE DE CASTRO, M.D. e VALCARCEL CASES, M. Simultaneous determinations in flow injection analysis - A review. Analyst, v.109, p.413-419, 1984.
39. RUZICKA, J. e HANSEN, E.H. Homogeneous and heterogeneous systems. Flow injection analysis today and tomorrow. Anal. Chim. Acta, v.214, p.1-27, 1988.
40. ZAGATTO, E.A.G., GINE, M.F., FERNANDES, E.A.N., REIS, B.F. e KRUG, F.J. Sequential injections in flow systems as an alternative to gradient exploitation. Anal. Chim. Acta, v.173, p.289-297, 1985.
41. ZAGATTO, E.A.G., REIS, B.F. e BERGAMIN Fo., H. The concept of volumetric fraction in flow-injection analysis. Anal. Chim. Acta, v.226, p.129-136, 1989.
42. SOUZA, I.G., BERGAMIN Fo., H., KRUG, F.J., REIS, B.F., OLIVEIRA, P.V. e NOBREGA, J.A. Análise de aços por espectrometria de emissão atômica com plasma após eletrodissolução em sistemas de injeção em fluxo. Química Nova, v.15, n.3, p.204-207, 1992.
43. ARAUJO, M.C.U., PASQUINI, C., BRUNS, R.E. e ZAGATTO, E.A.G. A fast procedure for standard additions in flow injection analysis. Anal. Chim. Acta, v.171, p.337-343, 1985.