

MINISTERIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE POS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DA ENERGIA, METALURGIA  
E MATERIAIS - PPGEEMM

Contribuição ao estudo da influência da  
diluição do padrão interno na determinação  
espectrográfica de Si, Mn, Cr e Ni em  
aço inoxidável austenítico ABNT 316.

por

LEONARDO AUGUSTO LINCK

Licenciado em Técnicas Industriais: Química Aplicada

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de  
Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia da Energia, Metalurgia e Materiais - PPGEEMM.

PORTO ALEGRE

1986

ESCOLA DE ENGENHARIA  
BIBLIOTECA

Contribuição ao estudo da influência da diluição do padrão interno na determinação espectrográfica de Si, Mn, Cr e Ni em aço inoxidável austenítico ABNT 316.

DISSERTAÇÃO

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia da Energia, Metalurgia e Materiais - PPGEEMM, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de

MESTRE EM ENGENHARIA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: CIÊNCIA DOS MATERIAIS

por

LEONARDO AUGUSTO LINCK

Licenciado em Técnicas Industriais: Química Aplicada

1986

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, Área de Concentração de Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Adão Mautone

Doutor por Livre Docência

UFRGS

Banca Examinadora: 1. Antônio Roberto Lordello

Doutor em Ciências

IPEN/CNEN

2. Iduvirges Lourdes Müller

Doutora em Engenharia

UFRGS

3. Anildo Bristoti

Doutor em Engenharia

UFRGS

Ivan Guerra Machado

Doutor em Engenharia

Coordenador do PPGEEMM

À Simone

pelo amor,

compreensão e dedicação

"A ciência não deve ser um prazer egoísta: os que têm a fortuna de poder consagrarse aos estudos científicos devem ser os primeiros a pôr seus conhecimentos a serviço da humanidade."

Karl Marx

## A G R A D E C I M E N T O S

Aos meus pais, familiares e amigos pelo apoio e estímulo.

Ao Prof. Adão Mautone pela orientação, estímulo e amizade prestados durante a execução deste trabalho, que através do Laboratório de Corrosão e Proteção de Metais (LACOR) tornou-o possível.

À Jane Zoppas, Virginia C. Kieling, José Nicoletti F<sup>o</sup>, Beatriz Flores Carpes e Martin R. Bischoff pelo apoio, sugestões e estímulo prestados durante a execução deste trabalho.

À equipe de bolsistas do LACOR, em especial às pessoas de Adalberto J. Rosa, Régis J.A. Serrat, André M.G. Mautone, Cíntia Ludwing, Maria A. Thiele, Carlos U.D. Flório, Felipe M. Braga e Marco A.S. Rodrigues, pelo auxílio prestado durante a execução deste trabalho.

Aos funcionários do LACOR, nas pessoas de Ronaldo S. da Rosa, Sandra A. Furne, Ivone A. Dadalt, Elis R. Rodrigues, Ana B. Klein, Claudio Silva e Alfredo B. D'Andrea pelo auxílio prestado durante a execução deste trabalho.

À Biblioteca da Escola de Engenharia da UFRGS pela dedicação e bom atendimento prestados por suas funcionárias.

Aos professores e auxiliares de ensino do Curso Técnico em Química da Fundação Escola Técnica Liberato Salzano Vieira da Cunha e, em especial, à Prof<sup>a</sup>. Irmengard Land pelo apoio e

estímulo prestados durante a execução deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq - PRÓNUCLEAR) pelo suporte financeiro.

Aos professores, funcionários e colegas do PPGEEMM e a todas as pessoas que de alguma maneira contribuíram para a execução deste trabalho, tanto pelo auxílio técnico e sugestões apresentadas, como pela amizade e companheirismo demonstrados.

## S U M Á R I O:

LISTA DE FIGURAS .....	XII
LISTA DE TABELAS .....	XV
LISTA DE SÍMBOLOS .....	XXI
RESUMO .....	XXVI
ABSTRACT .....	XXVIII
1 INTRODUÇÃO .....	29
2 DESENVOLVIMENTO DO TEMA	
2.1 ORIGEM DOS ESPECTROS DE EMISSÃO	
2.1.1 Generalidades .....	36
2.1.2 Teoria de Bohr do espectro atômico .....	39
2.1.3 Comprovação da Teoria de Bohr .....	41
2.1.4 Extensão da Teoria de Bohr: órbitas elípticas	
2.1.4.1 Sistemas que apresentam um elétron de valência .....	48
2.1.4.2 Sistemas que apresentam mais de um elétron de valência .....	53
2.1.5 Estados estacionários de um átomo .....	58
2.1.6 Diagrama de Grotrian .....	60
2.1.7 Notação espectroscópica das linhas espectrais .....	63
2.1.8 Tipos de colisões .....	66
2.1.9 Alargamento das linhas espectrais .....	67
2.1.10 Auto absorção e auto reversão .....	68
2.1.11 Tipos de espectros de emissão .....	69
2.2 FONTES DE EXCITAÇÃO PARA ANÁLISES ESPECTROQUÍMICAS DE EMISSÃO	
2.2.1 Generalidades .....	70
2.2.2 Método da chama .....	70
2.2.3 Método do arco	
2.2.3.1 Arco de corrente contínua .....	71
2.2.3.2 Arco de corrente alternada .....	74
2.2.4 Método da centelha .....	75

2.3 FOTOMETRIA EM ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA	
2.3.1 Generalidades .....	77
2.3.2 Definições	
2.3.2.1 $i$ .....	79
2.3.2.2 $I$ e $I_0$ .....	79
2.3.2.3 Enegrecimento .....	79
2.3.2.4 Quantidade de luz ou exposição .....	79
2.3.3 Curva de calibração da emulsão .....	80
2.3.4 Variação de gama com comprimento de onda .....	85
2.3.5 Transformadas de densidade	
2.3.5.1 Generalidades .....	85
2.3.5.2 Tipos de transformadas .....	85
2.3.5.2.1 Transformada de Seidel .....	85
2.3.5.2.2 Transformada de Honerjäger-Sohm e Kaiser .....	86
2.3.6 Métodos para construção da curva de calibração da emulsão	
2.3.6.1 Método dos dois passos ou duas linhas	
2.3.6.1.1 Primeiro método .....	87
2.3.6.1.2 Segundo método .....	88
2.3.6.2 Método do grupo de linhas .....	88
2.3.7 Preparação da curva preliminar .....	89
2.3.8 Construção da curva de calibração da emulsão .....	89
2.3.9 Exemplo prático .....	90
2.4 CONSIDERAÇÕES ANALÍTICAS SOBRE ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA	
2.4.1 Generalidades .....	95
2.4.2 Análise espectrográfica qualitativa .....	95
2.4.3 Análise espectrográfica quantitativa	
2.4.3.1 Generalidades .....	98
2.4.3.2 Método do padrão interno .....	99
2.4.3.3 Estabelecimento e controle da curva analítica .....	104
2.4.3.4 Exemplo prático .....	106
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	
3.1 TRABALHOS PRELIMINARES .....	112

3.2 MATERIAIS UTILIZADOS	
3.2.1 Padrões e corpo-de-prova .....	113
3.2.2 Contra eletrodos .....	115
3.2.3 Película fotográfica .....	116
3.2.4 Equipamentos .....	116
3.3 PROCEDIMENTOS	
3.3.1 Levantamento da curva de calibração da emulsão .....	118
3.3.2 Análise espectrográfica da amostra .....	118
4 RESULTADOS OBTIDOS	
4.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO DA EMULSÃO .....	125
4.2 ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA QUANTITATIVA .....	129
5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	
5.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO DA EMULSÃO .....	161
5.2 ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA QUANTITATIVA	
5.2.1 Generalidades .....	163
5.2.2 Erro dos resultados obtidos .....	163
5.2.3 Significância dos resultados obtidos .....	169
5.2.4 Reprodutibilidade dos resultados obtidos .....	170
5.2.5 Prováveis causas de erro e da baixa reprodutibi- lidade	
5.2.5.1 Pré-centelhamento .....	174
5.2.5.2 Gap analítico .....	175
5.2.5.3 Excitação .....	177
5.2.5.4 Oxidação .....	177
5.2.5.5 Características e processamento da placa fotográ- fica .....	178
5.2.5.6 Fotometria .....	179
5.2.5.7 Interferências inter elementos .....	181
5.2.5.8 Homogeneidade do material.....	181
6 CONCLUSÕES .....	183
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	185

8 ANEXO 1: TRATAMENTO ESTATÍSTICO DE DADOS	
8.1 PARÂMETROS PARA ANÁLISE DE RESULTADOS	
8.1.1 Número de resultados independentes .....	186
8.1.2 Média .....	186
8.1.3 Desvio padrão .....	186
8.1.4 Coeficiente de variação .....	187
8.1.5 Nível de significância .....	187
8.1.6 Limite de confiabilidade .....	188
8.1.7 Erro .....	189
8.1.8 Precisão .....	189
8.1.9 Exatidão .....	189
8.2 DECISÃO ESTATÍSTICA: TESTE DE HIPÓTESE .....	189
8.3 APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS	
8.3.1 Cartas de controle .....	191
8.3.2 Avaliação dos resultados baseada na carta de con- trole .....	192
8.3.3 Apresentação propriamente dita .....	192
BIBLIOGRAFIA .....	193

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Espectro do átomo do hidrogênio .....	36
Figura 2 - Transições entre as órbitas do átomo de hidrogênio .....	47
Figura 3 - Momento angular azimutal e radial do elétron .	49
Figura 4 - Espectro de prata e de ferro .....	57
Figura 5 - Diagrama de níveis de energia .....	61
Figura 6 - Diagrama de Grotrian para o hidrogênio .....	62
Figura 7 - Espectro de linhas .....	63
Figura 8 - Espectro atômico e iônico do estanho .....	66
Figura 9 - Forma natural de uma linha espectral .....	67
Figura 10 - Modificação da forma de uma linha espectral .	69
Figura 11 - Circuito para obtenção de um arco c.c. ....	72
Figura 12 - Passagem da corrente do arco entre o ânodo e o conjunto do cátodo .....	72
Figura 13 - Circuito para a obtenção de um arco c.a. ....	74
Figura 14 - Circuito para obtenção de uma centelha condensada .....	76
Figura 15 - Circuito de Feussner para obtenção de centelhas .....	77
Figura 16 - Curva de calibração da emulsão .....	81
Figura 17 - Curva de calibração da emulsão experimental com escala de tempo .....	84
Figura 18 - Curva preliminar .....	92
Figura 19 - Curva de calibração da emulsão experimental .	94
Figura 20 - Segmento do Atlas Espectral .....	97
Figura 21 - Espectrograma de uma série de aços inoxidáveis austeníticos realizado no espectrógrafo UVQ24	98

Figura 22 - Curva analítica obtida pela medição absoluta do enegrecimento de uma linha de molibdênio em um aço de baixa liga .....	103
Figura 23 - Curva analítica obtida pela medição dos enegrecimentos integrados do par homólogo molibdênio/ferro em um aço de baixa liga .....	104
Figura 24 - Curva analítica obtida pela razão dos enegrecimentos integrados do par homólogo Mo/Fe para um aço de baixa liga .....	109
Figura 25 - As linhas tracejadas mostram a região da curva analítica na qual existe 95% de probabilidade que um experimento subsequente ocorra ..	110
Figura 26 - Designação C-1 para contra eletrodo .....	115
Figura 27 - Montagem para utilização de cobre como contra eletrodo .....	117
Figura 28 - Espectrôgrafo UV Q24 com gerador universal de arcos UBI 1 .....	117
Figura 29 - Projetor de espectros SP2 .....	117
Figura 30 - Microfotômetro GII .....	118
Figura 31 - Protocolo de uma chapa espectrográfica .....	119
Figura 32 - Espectrograma .....	122
Figura 33 - Curva de calibração da emulsão .....	127
Figura 34 - Curva de calibração da emulsão .....	127
Figura 35 - Gráficos de barra mostrando o erro relativo percentual absoluto (ERPA) para cada condição de excitação (CE) da primeira série de determinações .....	159
Figura 36 - Gráficos de barra mostrando o erro relativo percentual absoluto (ERPA) para cada condição	

	de excitação (CE) da segunda série de deter- minações .....	160
Figura 37 -	Gráficos de barra mostrando o erro relativo percentual absoluto (ERPA) para cada condição de excitação (CE) da terceira série de deter- minações .....	160
Figura 38 -	Efeito da centelha sobre um corpo de prova de aço inoxidável austenítico ABNT 316 realizada com contra eletrodo de grafite. Aumento: 10X .....	168
Figura 39 -	Efeito da centelha sobre um corpo de prova de aço inoxidável austenítico ABNT 316 realizada com contra eletrodo de cobre. Aumento: 10X .....	168
Figura 40 -	Curva analítica para cromo .....	176
Figura 41 -	Aspecto da secção transversal do aço inoxidá- vel austenítico ABNT 316 utilizado. Apresenta grãos de austenita de forma poligonal, algu- mas inclusões e carbonetos dispersos. Ataque: Ácido oxálico 10%. Aumento: 100X ....	182
Figura 42 -	Carta de controle .....	192

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Número e comprimento de onda da série de Balmer para o hidrogênio .....	38
Tabela 2 - Simbologia para os números quânticos azimutais	51
Tabela 3 - Simbologia para os números quânticos azimutais de grupo .....	54
Tabela 4 - Números quânticos de spin e números quânticos de spin de grupo .....	55
Tabela 5 - Números quânticos principais e multiplicidades espectrais .....	56
Tabela 6 - Dados para estabelecimento da curva de calibração da emulsão .....	84
Tabela 7 - Dados para o traçado da curva preliminar .....	91
Tabela 8 - Valores de intensidade obtidos para a construção da curva de calibração da emulsão .....	94
Tabela 9 - Medidas de enegrecimento das linhas de molibdênio e ferro .....	107
Tabela 10 - Resultados obtidos para estabelecimento da curva analítica .....	108
Tabela 11 - Composição química dos padrões .....	113
Tabela 12 - Composição química do corpo de prova .....	114
Tabela 13 - Condições de excitação .....	121
Tabela 14 - Valores de intensidade de corrente em função da capacitância .....	121
Tabela 15 - Linhas analíticas .....	123
Tabela 16 - Expressão matemática que define a curva de calibração da emulsão para cada comprimento de onda .....	125

Tabela 17 - Equação da reta que lineariza cada curva de calibração da emulsão .....	126
Tabela 18 - Ângulo de inclinação ( $\alpha$ ) e gama ( $\gamma$ ) para cada curva de calibração da emulsão .....	128
Tabela 19 - Resultados obtidos com a condição de excitação número 1 da primeira série de determinações .....	130
Tabela 20 - Resultados obtidos com a condição de excitação número 4 da primeira série de determinações .....	131
Tabela 21 - Resultados obtidos com a condição de excitação número 6 da primeira série de determinações .....	132
Tabela 22 - Resultados obtidos com a condição de excitação número 7 da primeira série de determinações .....	133
Tabela 23 - Resultados obtidos com a condição de excitação número 9 da primeira série de determinações .....	134
Tabela 24 - Resultados obtidos com a condição de excitação número 10 da primeira série de determinações .....	135
Tabela 25 - Resultados obtidos com a condição de excitação número 12 da primeira série de determinações .....	136
Tabela 26 - Resultados obtidos com a condição de excitação número 13 da primeira série de determinações .....	137

Tabela 27 - Resultados obtidos com a condição de excitação número 15 da primeira série de determinações .....	138
Tabela 28 - Resultados obtidos com a condição de excitação número 16 da primeira série de determinações .....	139
Tabela 29 - Resultados obtidos com a condição de excitação número 18 da primeira série de determinações .....	140
Tabela 30 - Resultados obtidos com a condição de excitação número 1 da segunda série de determinações .....	141
Tabela 31 - Resultados obtidos com a condição de excitação número 6 da segunda série de determinações .....	142
Tabela 32 - Resultados obtidos com a condição de excitação número 9 da segunda série de determinações .....	143
Tabela 33 - Resultados obtidos com a condição de excitação número 10 da segunda série de determinações .....	144
Tabela 34 - Resultados obtidos com a condição de excitação número 12 da segunda série de determinações .....	145
Tabela 35 - Resultados obtidos com a condição de excitação número 13 da segunda série de determinações .....	146
Tabela 36 - Resultados obtidos com a condição de excitação número 15 da segunda série de determinações .....	147

Tabela 37 - Resultados obtidos com a condição de excitação número 16 da segunda série de determinações .....	148
Tabela 38 - Resultados obtidos com a condição de excitação número 18 da segunda série de determinações .....	149
Tabela 39 - Resultados obtidos com a condição de excitação número 1 da terceira série de determinações .....	150
Tabela 40 - Resultados obtidos com a condição de excitação número 10 da terceira série de determinações .....	151
Tabela 41 - Resultados obtidos com a condição de excitação número 12 da terceira série de determinações .....	152
Tabela 42 - Resultados obtidos com a condição de excitação número 13 da terceira série de determinações .....	153
Tabela 43 - Resultados obtidos com a condição de excitação número 15 da terceira série de determinações .....	154
Tabela 44 - Resultados obtidos com a condição de excitação número 18 da terceira série de determinações .....	155
Tabela 45 - Resultados finais para cada condição de excitação da primeira série de determinações ....	156
Tabela 46 - Resultados finais para cada condição de excitação da segunda série de determinações .....	156

Tabela 47 - Resultados finais para cada condição de excitação da terceira série de determinações ....	157
Tabela 48 - Erro relativo percentual para os resultados finais de cada condição de excitação da primeira série de determinações .....	157
Tabela 49 - Erro relativo percentual para os resultados finais de cada condição de excitação da segunda série de determinações .....	158
Tabela 50 - Erro relativo percentual para os resultados finais de cada condição de excitação da terceira série de determinações .....	158
Tabela 51 - Menores erros relativos percentuais obtidos para cada elemento em cada série de determinações .....	164
Tabela 52 - Condições de excitação para as quais foram obtidos os menores erros percentuais para cada elemento em cada série de determinações ..	164
Tabela 53 - Valores de $t$ para os resultados que obtiveram os menores erros relativos percentuais em cada série de determinações .....	169
Tabela 54 - Coeficientes de variação para os menores erros relativos percentuais de cada elemento em cada série de determinações .....	171
Tabela 55 - Coeficiente de variação dos resultados que obtiveram os menores erros relativos percentuais para cada elemento em cada série de determinações a partir de quatro exposições em uma mesma placa .....	172

Tabela 56 - Enegrecimentos e concentrações de uma linha de cromo para quatro padrões de aço inoxidável austenítico .....	176
Tabela 57 - Dados relativos à calibração do milivoltímetro digital utilizado no microfotômetro .....	180
Tabela 58 - Coeficiente de confiança .....	188

LISTA DE SIMBOLOS

A	Ampère
$\overset{\circ}{A}$	Ångstrom
A*	Amperímetro
a	Parâmetro da equação da reta
B	Constante
b	Parâmetro da equação da reta
C	Capacitância
C'	Concentração
CE	Condição de excitação
CV	Coeficiente de variação
c	Velocidade da luz no vácuo
D	Densidade óptica
d	Diferença entre os resultados independentes e sua média
E	Quantidade de luz ou exposição. Enegrecimento
ER	Erro da medida
ERPA	Erro relativo percentual absoluto
ERR	Erro relativo da medida
$E_i$	Energia do átomo no estado inicial
$E_n$	Energia do átomo quando o elétron está no enésimo estado
$E_t$	Energia total
$E_1$	Energia do sistema no estado estacionário 1
$E_2$	Energia do sistema no estado estacionário 2
e	Elétron
eV	Elétron-volt
H&D	Curva de Hurter & Driffield

ESCOLA DE ENGENHARIA  
BIBLIOTECA

$H_a$	Hipótese alternativa
$H_0$	Hipótese de nulidade
$h$	Constante de Planck
$I$	Intensidade da linha espectral
$I^*$	Interruptor
$I_f$	Valor usual da corrente em função da capacitância utilizada
$I_m$	Valor mínimo da corrente em função da capacitância utilizada
$I_s$	Intensidade relativa do segmento escuro da linha espectral
$I_w$	Intensidade relativa do segmento claro da linha espectral
$I_0$	Intensidade de luz transmitida por uma porção clara não exposta de uma película fotográfica desenvolvida
$i$	Intensidade de energia radiante que incide sobre a película fotográfica
$i'$	Termo independente
$i^*$	Incerteza da energia para cada estado
$j$	Número quântico interno
$k$	Constante
$L$	Número quântico azimutal de grupo
$L'$	Indutância
$L^*$	Indutor
LAE	Limite aceitável de erro
LC	Limite de confiabilidade
$l$	Número quântico azimutal reduzido
$M$	Multiplicidade
$M^*$	Massa do núcleo do átomo
$M_H$	Massa do núcleo de hidrogênio

$M_{\text{He}}$	Massa do núcleo de hélio
$m$	Massa do elétron
$m^*$	Número quântico magnético
$N$	Número de átomos presentes no plasma gasoso
$n$	Número quântico principal
$n^*$	Número inteiro
$n_r$	Número quântico radial
$n_\phi$	Número quântico azimutal
$n_1$	Estado estacionário de energia mais baixo
$n_2$	Estado estacionário de energia mais alto
$P_{1/2}$	Transformada de Honerjäger-Sohm e Kaiser
$p$	Momento angular do elétron
$p_m$	Momento angular do elétron correspondente ao campo magnético
$p_r$	Momento angular do elétron na componente radial
$p_s$	Momento angular do elétron correspondente ao spin
$q$	Número de termos independentes
$R$	Resistência
$R^*$	Resistor
$RP$	Valor padrão
$R_H$	Constante de Rydberg para o hidrogênio
$R_{\text{He}}$	Constante de Rydberg para o hélio
$R_\infty$	Constante
$r$	Raio
$r_0$	Distância do elétron até o núcleo
$S$	Número quântico de spin de grupo
$S^*$	Correção da transformada de Seidel
$S_{yc}$	Limite de confiabilidade da reta estabelecida
$S_{yx}$	Erro padrão da estimativa
$s$	Número quântico de spin

T	Transmitância
T'	Energia cinética do elétron
T*	Transformador
T <sub>n</sub>	Termo espectroscópico
t	Coefficiente de confiança ou valor crítico
t <sub>i</sub>	Tempo de incidência
U	Energia potencial do elétron
V	Elétron de valência
v	Velocidade
W	Velocidade angular
X	Valor de x que está sendo aplicado
x	Valor independente
x'	Distância do núcleo até o centro de massa
$\bar{x}$	Média dos valores independentes de x
x <sub>i</sub> '	i' termos independentes de x
y	Valor independente
$\bar{y}$	Média dos valores independentes de y
y <sub>i</sub> '	i' termos independentes de y
Z	Número atômico
$\alpha$	Ângulo da parte linear da curva de calibração
$\alpha^*$	Probabilidade máxima com que se deseja arriscar o erro
$\beta$	Constante
$\gamma$	Característica da emulsão fotográfica (gama)
$\Delta$	Transformada de Seidel
$\Delta v_n$	Largura natural da linha espectral
$\delta$	Constante
$\lambda$	Comprimento de onda
$\mu$	Índice de refração do ar
$\mu^*$	Valor padrão
$\mu F$	Micro Farad

$\mu\text{H}$	Micro Henry
$\nu$	Freqüência
$\bar{\nu}$	Número de ondas
$\sigma$	Desvio padrão
$\sigma_i$	Tempo de vida de cada estado
$\tau$	Razão do filtro de passos
$\psi$	Valor encontrado
$\Omega$	Ohm
$\omega$	Valor verdadeiro

## RESUMO

A diluição do padrão interno na análise espectrográfica de altas ligas é alertada por diversos autores como sendo o fator preponderante na elevação do erro analítico dos resultados obtidos.

Entre as altas ligas temos os aços inoxidáveis austeníticos. O presente trabalho constituiu-se no estudo da influência da diluição do padrão interno na análise espectrográfica do aço inoxidável austenítico ABNT 316 a partir da determinação de Si, Mn, Cr e Ni.

O trabalho consistiu em avaliar esta influência empregando o método clássico de análise espectrográfica em comparação com dois novos métodos propostos.

O método clássico de análise é aquele que emprega contra eletrodo de grafite e utiliza o ferro como padrão interno.

O primeiro método proposto consistiu na substituição do contra eletrodo de grafite por um metal puro de concentração constante (cobre), considerando este elemento como padrão interno. Os resultados obtidos mostraram uma substancial redução do erro relativo percentual em comparação com o método clássico.

O segundo método consistiu na substituição do contra eletrodo de grafite também por cobre mas mantendo o ferro como padrão interno. Os resultados obtidos mostraram uma nova redução do erro relativo percentual em comparação com o método clássico e com o primeiro método proposto.

Ao avaliar-se a reprodutibilidade dos métodos empre-

gados, os resultados mostraram serem os mesmos de boa exatidão apesar de serem de pouca precisão.

## ABSTRACT

Dilution of internal standard in spectrographic analysis of high alloys is stirred up by several authors being the preponderant factor in elevation of analytical errors in its results.

Among high alloys we have the austenitic stainless steels. The present work constitutes a study of the influence of the internal standard dilution on spectrographic analysis of austenitic stainless steel ABNT 316 by the determination of Si, Mn, Cr and Ni.

The work consists in evaluating this influence by employing the classical method of spectrographic analysis in comparison with two new proposed ones.

The classical method employs graphite as counter electrode and iron as internal standard.

The first proposed method consists in substituting the graphite counter-electrode by a pure metal with constant concentration (copper), considering this element as internal standard. The obtained results show substantial reduction in the percent relative error in comparison with the classical method.

The second method consists in substituting the graphite counter-electrode also by copper but maintaining iron as internal standard. The obtained results show a new reduction in the percentual relative error in comparison with the classical and the first proposed method.

In the evaluation of the reproducibility of the employed methods, the results show that the same have good accuracy but low precision.

## 1 INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento da química dispõe-se hoje de uma grande variedade de métodos analíticos para determinação de elementos químicos, entre eles os métodos físicos ou instrumentais. Cada método apresenta vantagens analíticas distintas, tais como velocidade, sensibilidade, precisão e assim por diante.

Dentro dos métodos instrumentais, encontramos a análise espectroquímica. O método espectroquímico fundamenta-se no fato que os átomos dos elementos energizados por uma fonte de excitação emitem energia; que, dispersada por um prisma ou rede de difração, emerge na forma de um espectro. A estrutura do espectro, isto é, número e comprimento de onda de suas linhas depende da configuração eletrônica dos átomos que o produziram. Como cada elemento possui átomos com uma configuração definida e distinta, o seu espectro será característico. Logo, este fato serve como um teste qualitativo conclusivo. Em termos quantitativos, pode-se relacionar a intensidade do espectro com a concentração de um elemento.

As primeiras pesquisas na espectroscopia procuravam encontrar métodos simples e fáceis para a realização de análises químicas. Muitos trabalhos foram realizados utilizando chama, arcos elétricos e centelhas como meios de excitação. Desta maneira, diversos elementos foram descobertos. Entre eles podemos citar o Cs (1859), Rb (1860), Tl (1861) e In (1863) descobertos por Kirchhoff e Bunsen<sup>1</sup>.

Ao observarmos visual ou fotograficamente o espectro de um elemento constata-se que, com uma diminuição da concentração do mesmo numa mistura, este espectro torna-se mais simples, isto é, mais e mais linhas vão desaparecendo até que poucas linhas permanecem. Estas linhas mais sensitivas aparecem quando há a presença de traços do elemento. Este fato levou muitos pesqui-

sadores a tentar estabelecer métodos de análise espectral quantitativa.

O primeiro método de análise espectral quantitativa foi sugerido em 1874 por Lockyer<sup>2</sup>. O mesmo empregava meios elétricos e estabelecia que a largura das linhas espectrais produzidas por arcos e centelhas era relacionada com a quantidade dos metais componentes de uma mistura. Lockyer<sup>3</sup> afirmou que "enquanto o análise espectral qualitativa depende da posição das linhas, a análise quantitativa depende não de sua posição, mas sim de sua largura, claridade, espessura e número quando comparada com o número visível no espectro de vapor puro." Estabeleceu ainda que "as linhas de qualquer constituinte de uma mistura mecânica desaparecem do espectro de acordo com a redução de sua porcentagem." Embora análises quantitativas baseadas nestas afirmações são possíveis, os resultados são extremamente dependentes das condições operacionais.

Em 1884 Hartley<sup>4</sup> introduziu um novo método. O mesmo empregava espectros de centelha a partir de soluções. Hartley estabeleceu que o espectro de metais em solução era idêntico àquele dos metais sólidos e que soluções similares (cloretos, sulfatos, nitratos, carbonatos) contendo as mesmas quantidades do metal dão espectros idênticos. Centelhas realizadas entre eletrodos de grafite saturados com soluções de várias concentrações produziam linhas persistentes que podiam ser correlacionadas com concentrações a partir de 1% até traços.

Investigações similares foram conduzidas por Pollock e Leonard<sup>5</sup>. Os mesmos utilizaram eletrodos de ouro e demonstraram que o método baseado nas linhas persistentes podia ser padronizado para obter resultados quantitativos em certos casos. Entretanto, encontraram também que o método é muito restrito em aplicação e difícil de padronizar.

Um terceiro método foi sugerido em 1895 por de Gra

mont<sup>6</sup>. O mesmo teve mais sucesso que os anteriores e encontrou grande aplicação na prática. Em princípio o método é similar aos anteriores. A característica distintiva do mesmo foi o uso de um condensador elétrico no circuito da centelha, de modo que as condições se tornaram mais favoráveis para a dissociação, ionização e radiação na fonte luminosa. de Gramont estudou o espectro de centelha condensada de minerais, ligas e misturas representando diferentes diluições de um metal particular. Assim, encontrou que certas linhas desapareciam de acordo com um incremento progressivo da diluição e as últimas a desaparecer representam traços do elemento. A estas linhas ele chamou de "raias últimas". Em muitos casos estas linhas sensíveis coincidem com as linhas longas de Lockyer e com as linhas persistentes de Hartley. O método de análise quantitativa sugerido por de Gramont baseava-se no princípio da comparação de espectros desconhecidos com um padrão externo, isto é, com um espectro de amostras similares com concentração conhecida e observadas sob as mesmas condições que a amostra desconhecida.

Após revisão das tentativas de realizar análises espectrais quantitativas, Kayser<sup>7</sup> em 1910 concluiu "que análises espectroscópicas quantitativas mostraram-se por si mesmas impraticáveis."

Em 1926 Konen<sup>8</sup> revendo as atividades desde 1910 estabeleceu: "Eu não tenho outra alternativa senão aderir à opinião expressada por Kayser e por mim anos atrás, isto é, a análise espectroquímica quantitativa no consenso de uma bem fundamentada ciência teórica não existe."

Porém, logo provou-se que nenhuma destas afirmações valeram por muito tempo.

Assim, constatou-se que o interesse pelas análises espectroquímicas declinou gradualmente após 1885 até que em 1924 Löwe<sup>9</sup> referiu-se a ela como "um método esquecido". Este período

marcou também desenvolvimentos na química analítica e, embora a superioridade geral dos métodos espectrográficos para determinação de elementos traços foi reconhecida, o valor da determinação de constituintes traços não era apreciado. Como consequência, as análises químicas por via úmida prosperaram e as análises espectroquímicas definharam. Devido à necessidade, as análises espectroquímicas continuaram a ser aplicadas em astrofísica devido a não existência de outro meio de determinar a composição química dos corpos celestiais, exepituando meteoritos que caíam na terra.

Um novo impulso foi dado às análises espectroquímicas em 1926 quando Gerlach e Schweitzer<sup>10</sup> introduziram o método do padrão interno. O mesmo consiste em tomar um elemento de referência e medir a intensidade de uma de suas linhas nas mesmas condições em que é medida a intensidade da linha do elemento em análise. O padrão interno é um elemento de referência que deve estar presente em quantidades bem determinadas. Em muitos casos o mesmo é incorporado propositadamente. Mas, na maioria das vezes, é mais prático tomar como padrão interno um elemento já presente na amostra original em tão alta concentração que a mesma possa ser considerada invariante. Por exemplo, na análise dos constituintes menores de um aço, emprega-se o ferro como padrão interno.

Com o passar dos anos este método foi sendo aperfeiçoado e ocupou destaque nas análises espectroquímicas quantitativas, sendo usado até hoje.

A análise espectrográfica quantitativa é aplicada à determinação de elementos que não interessa conhecer a forma de combinação em que se encontram e, geralmente, quando o elemento representa menos de 5% na amostra. Nestes casos o emprego do método do padrão interno permite reduzir os erros ao nível de 2-5%. Para determinação de constituintes maiores, a precisão deixa a

desejar<sup>11,12,13</sup>.

Um exemplo disto é a análise espectrográfica de aços inoxidáveis. Sabe-se que o método do padrão interno como é usado corriqueiramente depende do princípio de que a concentração do elemento usado como padrão interno não varie de uma amostra para outra. Ora, quando se vai realizar uma análise de um aço não inoxidável usa-se o ferro como padrão interno devido ao fato de que sua concentração permanece constante dentro de uma variação de 2% em cerca de 90% das ligas que constituem a família. Mas, quando se vai realizar uma análise de um aço inoxidável, o ferro não mantém esta constância para todas as variações da família e portanto não serve como padrão interno, apesar de ser corriqueiramente usado como tal.

Trabalhos foram realizados no intuito de solucionar este problema. O primeiro deles foi apresentado por Coulliette<sup>14</sup> em 1943, sendo específico para determinação de níquel e cromo em aços inoxidáveis. Em 1945 Churchill & Russel<sup>15</sup> utilizaram um método similar para análise de minério de alumínio.

Em 1945 Post et alii<sup>16</sup> proporam um método para solucionar o problema e introduziram o termo "fator de diluição do padrão interno", isto é, justificando a flutuação do teor do padrão interno em altas ligas. Mas, o método apresentava a deficiência de se ter a necessidade de conhecer o tipo de liga a analisar para poder selecionar um fator de diluição apropriado. Logo, por este método, não era possível analisar uma amostra desconhecida.

Em 1947 Jensen<sup>17</sup> propôs um outro método no qual o padrão interno não era o elemento principal, mas sim a soma total de todos os constituintes metálicos da amostra.

Apesar de todas as proposições não houve consenso sobre um método realmente eficaz e rápido para ser utilizado na

análise espectrográfica de altas ligas, especificamente os aços inoxidáveis.

A ASTM, na norma E 158-81<sup>18</sup>, apresenta um método para solução do problema. O mesmo está baseado no trabalho original de Coulliette e, devido a suas peculiaridades, eleva substancialmente o tempo de análise.

Logo, a partir deste arrazoado, pensamos em propor um novo método para solucionar o problema, isto é, encontrar um método rápido e eficiente para análises espectrográficas de aços inoxidáveis. O mesmo consiste em substituir o ferro como padrão interno. Mas, como fazer? A solução mais lógica seria adicionar um novo padrão interno aos padrões e amostras em análise. A maneira conveniente de realizar esta adição seria pela solubilização de padrões e amostras e adicionar nestas soluções a solução de um íon metálico não presente nos padrões e amostras para funcionar como padrão interno. Mas, isto se torna um tanto inconveniente do ponto de vista que as soluções necessitam ser excitadas no espectrógrafo, o que é um tanto mais trabalhoso que utilizar amostras sólidas. Desta maneira, o fator rapidez requerido não poderia ser levado em conta. Além disso, conduziríamos à destruição física do corpo-de-prova, o que nem sempre é possível. Logo, a solução ao problema era trabalhar com amostras sólidas.

Assim, voltamos ao problema inicial, isto é, como fazer a substituição do padrão interno? A solução veio mediante a análise de um trabalho realizado por Steele & Johnston<sup>19</sup>. Neste trabalho os autores analisam a viabilidade do uso de cobre e prata como contra-eletrodo na análise de aços inoxidáveis austeníticos. Ora, tanto o cobre como a prata são metais que apresentam espectros simples, isto é, apresentam poucas linhas dentro da faixa espectral analítica.

Logo, o elemento a ser usado como padrão interno poderia ser um destes dois elementos. Isto pode ser feito empregando

estes metais como contra-eletrodo. Assim, se partimos do metal puro para a confecção dos contra-eletrodos e os usarmos para todos os padrões e amostras teremos que este elemento não vai variar sua concentração de uma amostra para outra. Logo, ele vai poder ser usado como padrão interno. Tendo em vista o custo dos contra-eletrodos de prata, optamos pelo contra-eletrodo de cobre para realização dos experimentos.

Deste modo, o trabalho constituiu em realizar análises espectrográficas de aços inoxidáveis austeníticos utilizando contra eletrodos de cobre. Foram realizadas determinações considerando tanto o cobre como o ferro como padrão interno. Para fins comparativos foi realizado procedimento idêntico utilizando os tradicionais contra-eletros de grafite e o ferro como padrão interno.

## 2 DESENVOLVIMENTO DO TEMA

### 2.1 ORIGEM DOS ESPECTROS DE EMISSÃO

#### 2.1.1 Generalidades<sup>20,21,22,23</sup>

Desde os primórdios da espectroscopia, introduzida por Newton no século XVII, constatou-se que uma linha ou emissão espectral é produzida quando a luz de um gás através do qual se passa uma descarga elétrica é dispersada por um prisma ou rede de difração.

Os comprimentos de onda das linhas são característicos dos elementos emissores da luz e cada elemento tem seu espectro de linhas particular. Por esta razão, os espectros de linhas são também chamados espectros atômicos. Os átomos leves, como o hidrogênio e o hélio, emitem um espectro simples com um número relativamente pequeno de linhas. Mas, para muitos átomos pesados, o espectro consiste de centenas de linhas. Estas linhas podem apresentar-se tanto na faixa visível como na ultra-violeta e infra-vermelha de comprimento de onda.

O espectro do átomo de hidrogênio apresenta especial interesse por razões históricas e teóricas. No visível e no ultra-violeta próximo, o mesmo consiste de uma série de linhas cujas posições relativas estão mostradas na figura 1.

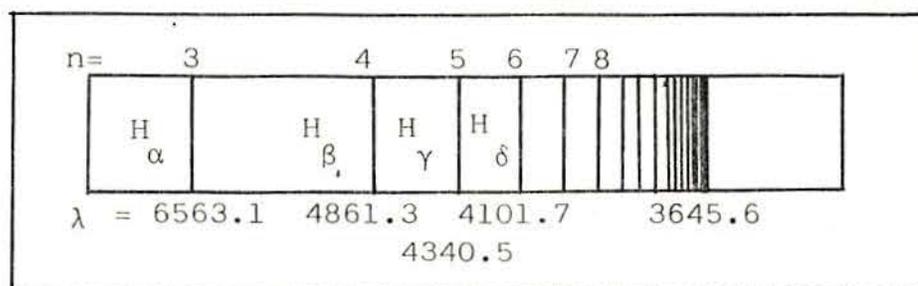


FIGURA 1: Espectro do átomo de hidrogênio

Observando-se o espectro do átomo de hidrogênio constata-se uma aparente regularidade na disposição do espectro, isto é, as linhas aproximam-se de acordo com o decréscimo do com-

primento de onda até que o limite da série é alcançado em 3645.6 Å.

Em 1885, Balmer demonstrou que os comprimentos de onda das nove linhas então conhecidas no espectro do hidrogênio podiam ser expressos pela fórmula:

$$\lambda = B \frac{n^{*2}}{n^{*2} - 4} \quad (1)$$

onde B é uma constante igual a 3645.6 Å e  $n^*$  é um número inteiro variável, que pode assumir os valores 3,4,5 ... para as linhas  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ ,  $H_\gamma$  ... respectivamente.

Poucos anos depois, Rydberg demonstrou que as linhas do hidrogênio no visível e no ultra-violeta próximo, hoje chamadas Série de Balmer, podiam ser descritas de uma maneira mais simples em termos de número de ondas. O mesmo representa o número de ondas em um centímetro de luz no vácuo e é expresso em  $\text{cm}^{-1}$ . Representa ainda a recíproca do comprimento de onda, isto é:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (2)$$

onde  $\nu$  é a frequência e  $c$  a velocidade da luz no vácuo.

De acordo com Rydberg, o número de onda das linhas de Balmer é dado por:

$$\bar{\nu} = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^{*2}} \right) \quad (3)$$

onde  $R_H$  é a constante de Rydberg para o hidrogênio e  $n^*$  toma os valores 3,4,5, ...

O valor da constante de Rydberg para o hidrogênio foi determinada empiricamente a partir de medidas espectroscópicas e é:

$$R_H = 109.677,576 \pm 0,012 \text{cm}^{-1}$$

A partir deste valor, o número de onda e conseqüentemente o comprimento de onda das linhas da Série de Balmer são encontrados com grande precisão conforme mostra a tabela 1.

TABELA 1: Número e comprimento de onda da série de Balmer para o hidrogênio

linha	n	medido no ar (A)	corrigido para vácuo (A)	calculado a partir da fórmula de Rydberg (A)
H <sub>α</sub>	3	6562.85	6564.66	6564.70
H <sub>β</sub>	4	4861.33	4862.68	4862.74
H <sub>γ</sub>	5	4340.47	4341.69	4341.73
H <sub>δ</sub>	6	4101.74	4102.89	4102.83
H <sub>ε</sub>	7	3970.07	3971.19	3971.23
H <sub>ξ</sub>	8	3889.06	3890.16	3890.19
H <sub>ψ</sub>	9	3835.40	3836.48	3836.51
H <sub>θ</sub>	10	3797.91	3798.98	3799.01
H <sub>ι</sub>	11	3770.63	3771.85	3771.74
H <sub>κ</sub>	12	3750.25	3751.31	3751.26
H <sub>λ</sub>	13	3734.37	3735.43	3735.46
H <sub>μ</sub>	14	3721.95	3723.00	3723.06
H <sub>ν</sub>	15	3711.98	3713.03	3713.06

O comprimento de onda medido no ar precisa ser corrigido para o vácuo mediante a relação:

$$\lambda_{\text{vácuo}} = \mu \lambda_{\text{ar}} \quad (4)$$

onde  $\mu$  é o índice de refração no ar.

Além da Série de Balmer, o espectro do hidrogênio contém quatro outras séries, sendo uma na região ultra-violeta e três no infra-vermelho.

Assim, para o hidrogênio são conhecidas as seguintes séries espectrais, denominadas por seus descobridores:

a) Série de Lyman: ultravioleta

$$\bar{\nu} = R_H \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^{*2}} \right) \quad n^* = 2, 3, 4 \dots \quad (5)$$

b) Série de Balmer: visível e ultra-violeta próximo

$$\bar{\nu} = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^{*2}} \right) \quad n^* = 3, 4, 5 \dots \quad (3)$$

c) Série de Paschen: infra-vermelho

$$\bar{\nu} = R_H \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^{*2}} \right) \quad n^* = 4, 5, 6 \dots \quad (6)$$

d) Série de Brackett: infra-vermelho

$$\bar{\nu} = R_H \left( \frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^{*2}} \right) \quad n^* = 5, 6, 7 \dots \quad (7)$$

e) Série de Pfund: infra-vermelho

$$\bar{\nu} = R_H \left( \frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^{*2}} \right) \quad n^* = 6, 7, 8 \dots \quad (8)$$

### 2.1.2 Teoria de Bohr do Espectro Atômico<sup>20,21,22,23</sup>

Em 1913 Niels Bohr propôs seu modelo atômico. Mesmo sem oferecer justificativa rigorosa, Bohr postulou um modelo que explicava perfeitamente o espectro do átomo de hidrogênio.

O modelo de Bohr para o átomo consiste de um núcleo central com uma carga (+Ze), onde Z é o número atômico e (e) um elétron de carga (-e) girando ao redor do núcleo com velocidade v numa órbita de raio r. De acordo com a teoria eletromagnética clássica, uma carga em movimento acelerado emite radiação. Entretanto, se o elétron percorrendo a sua órbita emitisse radiação continuamente, acabaria perdendo a sua energia e cairia no núcleo. Como isso não acontece, Bohr propôs simplesmente que

o elétron não emite luz enquanto percorre uma órbita estacionária.

Bohr baseou sua teoria nos seguintes postulados:

- a) enquanto o elétron está numa órbita, não emite nem absorve luz. Diz-se que o elétron se encontra num estado estacionário;
- b) qualquer emissão ou absorção de radiação corresponde a uma transição entre dois estados estacionários. A radiação emitida ou absorvida em uma transição é homogênea e a sua frequência  $\nu$  é determinada pela relação:

$$h \nu = E_1 - E_2 \quad ( 9 )$$

onde  $h$  é a constante de Planck e  $E_1$  e  $E_2$  são as energias do sistema nos dois estados estacionários;

- c) o equilíbrio dinâmico do sistema nos estados estacionários é governado pelas leis ordinárias da mecânica. Mas, estas leis não se aplicam para a transição de um estado para outro.
- d) os diferentes estados estacionários possíveis de um sistema consistindo de um elétron girando em torno de um núcleo positivo são aqueles para os quais as órbitas são círculos determinados pela relação:

$$p = n^* (h/2\pi) \quad ( 10 )$$

onde  $p$  é o momento angular do elétron,  $h$  a constante de Planck e  $n^*$  um número inteiro positivo, usualmente chamado de número quântico.

Estes postulados são a combinação de algumas idéias tomadas da física clássica juntamente com outras em contradição direta à mesma. Bohr resolveu o problema da estabilidade de um sistema de carga eletrônica móvel simplesmente pelo postulado de

que a causa da instabilidade, isto é, a emissão de radiação, não existe durante tanto tempo quando o elétron permanece no seu estado estacionário. A emissão de radiação foi associada a um salto do sistema de um estado estacionário (nível de energia) para outro, de acordo com as idéias da teoria quântica de Planck.

Então, a teoria de Bohr é híbrida, isto é, contém algumas idéias clássicas e algumas quânticas.

### 2.1.3 Comprovação da Teoria de Bohr<sup>20,21,22,23</sup>

A partir dos postulados de Bohr podemos calcular os valores de energia que correspondem aos estados estacionários de um átomo consistindo de um núcleo e um elétron. Considerando um átomo com carga nuclear ( $Ze$ ), onde  $Z$  é o número atômico e  $e$  é a magnitude da carga eletrônica em unidades eletrostáticas. Se  $Z=1$ , o átomo é o do hidrogênio neutro. Para  $Z=2$ , o sistema é o átomo simplesmente ionizado de hélio ( $\text{He}^+$ ) e para  $Z=3$ , o sistema é o átomo duplamente ionizado de lítio ( $\text{Li}^{++}$ ).

De acordo com o quarto postulado, o elétron se move num círculo em torno do núcleo e tem um momento angular dado por:

$$p = mvr = n^*(h/2\pi) \quad (11)$$

onde  $m$  é a massa do elétron,  $v$  é a velocidade linear do elétron,  $r$  é o raio da órbita,  $h$  é a constante de Planck e  $n^*$  um número inteiro.

Pelo terceiro postulado, o movimento do elétron numa órbita permitida precisa satisfazer as leis da mecânica clássica. Daí, a força centrípeta do elétron é provida pela força eletrostática atrativa no elétron:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2} \quad (12)$$

Resolvendo-se as equações ( 11 ) e ( 12 ) para um raio  $r$  e uma velocidade  $v$  encontra-se que:

$$r = \frac{n^{*2} h^2}{4 \pi^2 m e^2 Z} \quad ( 13 )$$

$$e \quad v = \frac{2 \pi Z e^2}{n^* h} \quad ( 14 )$$

O raio das órbitas permitidas é proporcional à  $n^{*2}$  e incrementa nas proporções 1,4,9,16 ... de órbita para órbita. Para o hidrogênio (  $Z = 1$  ), se inserirmos valores conhecidos de  $m$ ,  $e$  e  $h$ , encontramos para a sua menor órbita (  $n^* = 1$  ):

$$r = 5,29 \times 10^{-9} \text{ cm}$$

o qual é um valor com boa aproximação de estimativas do raio atômico obtido por outros métodos. A velocidade do elétron na menor órbita é aproximadamente  $2,2 \times 10^8$  cm/s e diminui com o aumento do raio da órbita.  $m$  necessita ser tomado como a massa do elétron em repouso.

A energia do elétron é parte cinética e parte potencial. Se o estado de energia zero do elétron é arbitrariamente tomado como o estado no qual o elétron está em repouso a uma grande distância (infinitamente longe) do núcleo, a energia potencial do elétron pela fórmula eletrostática usual é:

$$U = - \frac{Z e^2}{r} \quad ( 15 )$$

A energia cinética do elétron é:

$$T' = (1/2) m v^2 \quad ( 16 )$$

De acordo com a equação ( 12), temos:

$$T' = (1/2) (Z e^2 / r) \quad ( 17 )$$

isto é:

$$T' = - (1/2) U \quad ( 18 )$$

A energia total é dada por:

$$E_t = T' + U \quad ( 19 )$$

Para o estado estacionário definido pelo número quântico  $n$ :

$$E_n = - \frac{1}{2} \frac{Ze^2}{r} = - \frac{2\pi^2 m_e^4 Z^2}{n^{*2} h^2} \quad (20)$$

Esta é a energia do átomo quando o elétron está no  $n$ ésimo estado estacionário ou quântico. O número quântico  $n^*$  pode tomar qualquer valor inteiro, isto é, 1,2,3,4, ...

De acordo com a equação (20) pode-se notar que quanto maior o valor de  $n^*$  maior é a energia do sistema. O menor valor de  $E_n$  corresponde à primeira órbita. Este é conhecido como estado normal ou fundamental do átomo, isto é, o estado mais estável.

De acordo com o segundo postulado de Bohr, o átomo emite energia quando o elétron pula do estado estacionário para outro de mais baixa energia. A diferença das duas energias é emitida com um quantum de energia radiante cuja frequência é dada pela condição:

$$\nu = \frac{E_{n_1} - E_{n_2}}{h} \quad (21)$$

Se nesta equação inserirmos os valores de  $(E_{n_1})$  e  $(E_{n_2})$  da equação (20) para os estados com números quânticos  $n_1$  e  $n_2$ , obteremos a frequência da linha emitida quando o elétron pula do estado  $n_1$  para o estado  $n_2$ , isto é:

$$\nu = \frac{2\pi^2 m_e^4}{h^3} Z^2 \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad (22)$$

Relacionando a frequência e o número de onda de acordo com a equação (2), temos que a equação (22) em termos de número de onda torna-se:

$$\bar{\nu} = R_\infty Z^2 \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad (23)$$

onde definimos a constante  $R_\infty$  como:

$$R_\infty = \frac{2\pi^2 m_e^4}{ch^3} \quad (24)$$

No caso do hidrogênio, onde  $Z=1$ , a equação (23) torna-se:

$$\nu = R_\infty \left( \frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad (25)$$

Desde que  $n_2 < n_1$ , o número de onda é positivo. Se colocarmos  $n_2=2$ , temos:

$$\nu = R_\infty \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right); \quad n_1 = 3, 4, 5 \dots \quad (26)$$

Esta equação tem exatamente a mesma forma da equação empírica que foi encontrada para representar as linhas da série de Balmer do espectro do hidrogênio. A Teoria de Bohr também dá os valores da constante  $R$  em termos de constantes fundamentais. Daí,  $R$  pode ser calculado teoricamente. Assim, um teste crucial da Teoria de Bohr é a comparação entre o valor teórico e aquele encontrado experimentalmente para a constante de Rybderg.

Na derivação da fórmula do número de onda foi assumido que o núcleo não se movia, isto é, ele é infinitamente pesado comparado com o elétron. O índice  $\infty$  foi usado para denotação do valor da constante sob estas condições. Atualmente, para o hidrogênio o núcleo do átomo é conhecido como sendo 1840 vezes mais pesado que o elétron. Portanto, ele apresenta um pequeno movimento. Quando se usa medidas espectroscópicas, a precisão é muito grande. Desta maneira, o movimento do núcleo não pode ser negligenciado, embora o mesmo seja muito mais pesado que o elétron.

O efeito do movimento do núcleo consiste em substituir a massa  $m$  do elétron pela massa reduzida, isto é:

$$\frac{m M^*}{m + M^*} \quad ( 27 )$$

onde  $M^*$  é a massa do núcleo.

A fórmula da massa reduzida é muito importante em problemas envolvendo o movimento de duas partículas e pode ser derivada facilmente. Se nenhuma das partículas está em repouso, ambas movem-se em torno do centro de massa das duas partículas.

No caso de um átomo com um elétron, se o mesmo gira em torno do núcleo, seu caminho no espaço será um círculo em torno do centro de massa do sistema combinado. Ao mesmo tempo, o núcleo gira em torno do centro de massa numa órbita menor. Ambas as partículas precisam ter mesma velocidade angular  $W$ , desde que o centro de massa esteja na linha entre as duas partículas.

Fazendo  $r$ . a distância do elétron até o núcleo e  $(r-x)$  sua distância ao centro de massa,  $x'$  é então a distância do núcleo até o centro de massa. Tomando momentos em torno do centro de massa, temos:

$$M^*x' = m(r.-x') \quad ( 28 )$$

ou:

$$x' = \frac{mr.}{M^* + m} \quad ( 29 )$$

e

$$r.-x' = \frac{M^*r.}{M^* + m} \quad ( 30 )$$

O momento angular total do sistema em torno do centro de massa é:

$$m(r.-x')^2W + M^*x'^2W = \frac{mM^*^2}{(m+M^*)^2} + \frac{M^*m^2}{(m+M^*)^2} r.^2W = \frac{mM^*}{m + M^*} r.^2W \quad ( 31 )$$

O sistema atua como uma massa:

$$m' = \frac{mM^*}{m + M^*} \quad ( 32 )$$

que gira num círculo de raio  $r$ , com velocidade angular  $W$  em torno do centro de massa. A massa  $m$  do elétron precisa então ser trocada por  $m'$ , isto é,  $m$  precisa ser multiplicado pelo fator:

$$\frac{M^*}{m + M^*} \quad ( 33 )$$

e a massa reduzida do elétron é então dada pela equação ( 32 ).

Desde que o valor de  $M^*$  varia de átomo para átomo, o fator:

$$\frac{1}{1 + (m/M^*)} \quad ( 34 )$$

proveniente da equação ( 33 ), varia ligeiramente e isto acarreta pequenas variações na constante de Rydberg de diferentes elementos.

A constante  $R_\infty$  vista anteriormente pode ser agora escrita na forma de uma nova constante, isto é:

$$R_H = \frac{2 \pi^2 m e^4}{c h^3} \frac{1}{1 + (m/M_H)}$$

ou:

$$R_H = R_\infty \frac{1}{1 + (m/M_H)} \quad ( 35 )$$

sendo  $M_H$  a massa do núcleo de hidrogênio.

Aplicando valores conhecidos para  $e$ ,  $m$ ,  $c$ ,  $h$  e  $M_H$  encontramos:

$$R_H = 109.861$$

O valor experimental da constante de Rydberg é:

$$R_H = 109.677,58$$

Os dois valores apresentam uma diferença de aproximadamente três unidades em cem mil, o que é consideravelmente pequeno em relação à incerteza do valor teórico.

Esta concordância representa um fato marcante da teo-

ria física e é um dos grandes triunfos da Teoria de Bohr.

Quando a Teoria de Bohr foi proposta, somente as Séries de Balmer e Paschen para o hidrogênio eram conhecidas. A teoria sugeria que para valores de  $n_2$  diferentes de 2 e 3 poderiam existir séries adicionais. A pesquisa destas séries levou à descoberta das Séries de Lyman (1916), Brachett (1922) e Pfund (1924). Em cada uma destas séries o número de onda das linhas foram encontrados de acordo com aqueles preditos pela teoria.

Algumas das órbitas circulares do hidrogênio são mostradas na figura 2, juntamente com as transições que formam as linhas típicas das diferentes séries do espectro do hidrogênio.

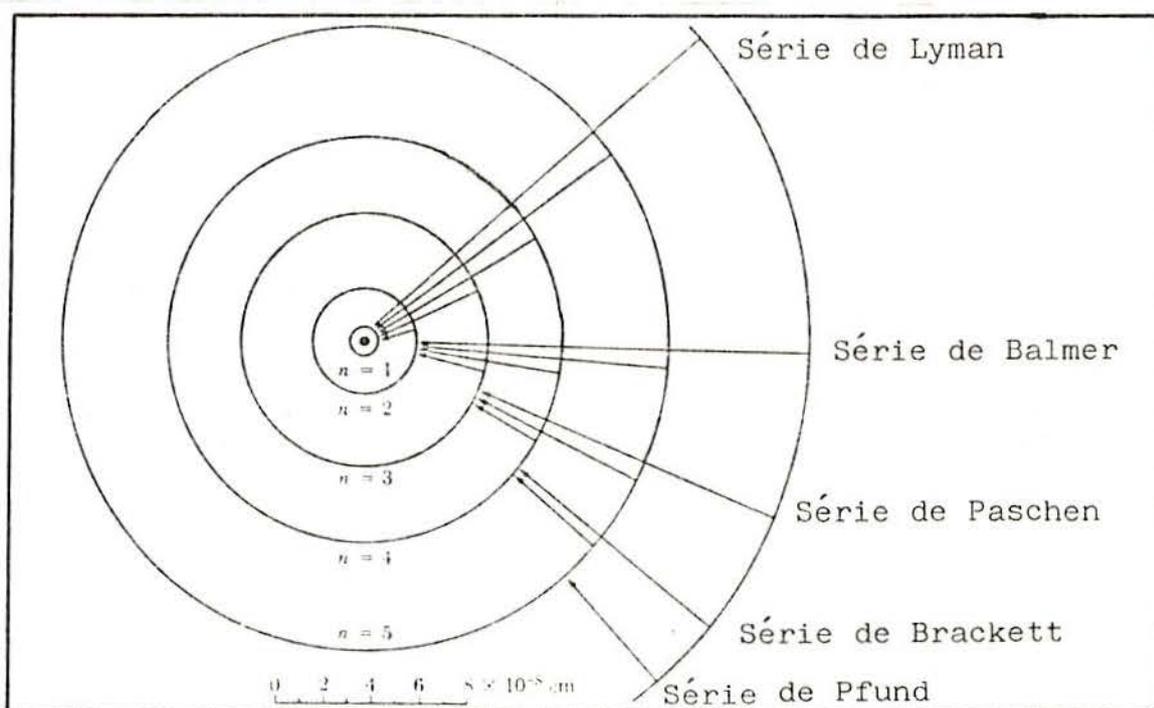


FIGURA 2: Transições entre as órbitas do átomo de hidrogênio<sup>22</sup>

O espectro do hélio ionizado ( $\text{He}^+$ ) é também explicado com sucesso pela Teoria de Bohr.

O valor experimental da constante de Rydberg para o hélio é:

$$R_{\text{He}} = 109.722,269$$

e é uma boa aproximação do valor teórico.

Um resultado importante é obtido quando os valores experimentais das constantes de Rydberg para o hidrogênio e hélio são comparadas.

Para o hélio temos:

$$R_{\text{He}} = \frac{R_{\infty}}{1 + (m/M_{\text{He}})} \quad (36)$$

A massa do núcleo de hélio é aproximadamente igual a quatro vezes a massa do núcleo de hidrogênio. Então:

$$R_{\text{He}} = \frac{R_{\infty}}{1 + (m/4M_{\text{H}})} \quad (37)$$

A equação (35) nos dá a constante de Rydberg para o hidrogênio. Relacionando a mesma com a equação (37), temos que:

$$\frac{M_{\text{H}}}{m} = \frac{R_{\text{H}} - 1/4 R_{\text{He}}}{R_{\text{He}} - R_{\text{H}}} \quad (38)$$

Fazendo as convenientes substituições encontramos que:

$$M_{\text{H}}/m = 1840,43$$

Este valor é muito próximo ao obtido pelo experimento de Millikan para determinação da massa do elétron, o qual é:

$$M_{\text{H}}/m = 1836,12 \pm 0,02$$

Esta aproximação representa outro triunfo da Teoria de Bohr.

#### 2.1.4 Extensão da Teoria de Bohr: Órbitas Elípticas<sup>12,20,21,22,23</sup>

##### 2.1.4.1 Sistemas que apresentam um Elétron de Valência

A Teoria de Bohr na sua forma simplista prediz com grande exatidão a posição das linhas espectrais do átomo neutro

do hidrogênio e do átomo ionizado do hélio. Entretanto, análises espectroscópicas refinadas mostraram que estas linhas não são simples, mas sim consistem de um número de linhas componentes existindo muito perto umas das outras. Isto é chamado de estrutura fina do espectro. Em termos de níveis de energia, a existência desta estrutura fina, significa que, apesar da existência de um nível de energia correspondente a um dado número "n", existe ainda um número de níveis de energia se localizando muito próximos uns dos outros.

Esta estrutura foi explicada pela Teoria de Sommerfeld. A mesma postula a existência de órbitas elípticas, isto é, o elétron percorre órbitas elípticas, as quais apresentam um de seus focos no núcleo.

A condição quântica para o momento orbital do elétron é dado por:

$$\frac{mV^2}{r} = \frac{e^2}{r^2} \quad ( 39 )$$

Entretanto, a componente perpendicular do vetor radial não é idêntica à do vetor orbital quando o elétron se move numa órbita elíptica. Assim, o momento angular precisa ser resolvido em componentes azimutal e radial, conforme a figura 3.

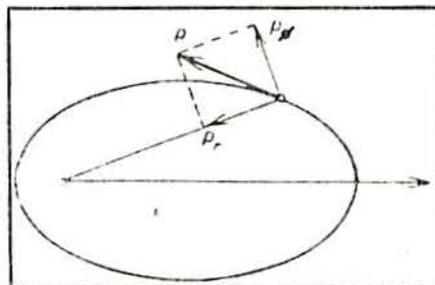


FIGURA 3: Momento angular azimutal e radial do elétron<sup>23</sup>

As condições quânticas válidas para estas componentes são:

$$P = n_{\phi} ( h/2 \pi ) \quad ( 40 )$$

e

$$P_r = n_r \left( \frac{h}{2\pi} \right) \quad ( 41 )$$

onde  $n_\phi$  e  $n_r$  são o número quântico azimutal e o número quântico radial, respectivamente.

A relação existente entre estes dois números quânticos e número quântico principal é:

$$n = n_\phi + n_r \quad ( 42 )$$

De acordo com a equação ( 42 ) constata-se que o conhecimento de dois números quânticos são suficientes para determinar a energia do elétron.

O número quântico derivado a partir do número quântico principal por redução de uma unidade do último é chamado número quântico azimutal reduzido ou simplesmente número quântico azimutal. O mesmo é representado por  $l$  de acordo com:

$$l = n - 1 \quad ( 43 )$$

Os possíveis valores que o número quântico azimutal pode assumir são limitados por:

$$0 \leq l \leq n-1$$

Assim, o número quântico azimutal pode assumir qualquer valor inteiro entre  $l = 0$  e  $l = n-1$ . Por exemplo, os seguintes números quânticos azimutais são obtidos a partir dos números quânticos principais:

$$\begin{aligned} n = 1 \dots \quad l &= 0 \\ n = 4 \dots \quad l &= 0, 1, 2, 3 \end{aligned}$$

O número quântico azimutal pode tomar diversos valores inteiros e com o aumento do número dos possíveis níveis eletrônicos há também um aumento do número de linhas espectrais.

Os diferentes níveis eletrônicos são geralmente identificados por letras em vez de números. A tabela 2 mostra a sim-

bologia empregada para os diversos valores de  $\ell$ .

TABELA 2: Simbologia para os números quânticos azimutais

$\ell$	0	1	2	3	4	5	...
símbolo	s	p	d	f	g	h	...

Os números quânticos principal e azimutal não são suficientes para explicar a estrutura fina do espectro. As pequenas diferenças de energia são explicadas pela Teoria de Uhlenbeck-Goudsmith a qual assume que o elétron além de girar em torno do núcleo, gira também em torno de seu eixo. O sentido desta rotação pode ser o mesmo ou oposto àquele realizado em torno do núcleo. A este movimento de rotação denomina-se spin do elétron. De acordo com a teoria quântica o momento angular correspondente ao spin é determinado por:

$$P_s = s ( h/2\pi ) \quad ( 44 )$$

onde  $s$  é o número quântico de spin. O valor deste pode ser positivo ou negativo de acordo com as duas probabilidades de spin do elétron. Assim:

$$s = \pm 1/2$$

De acordo com a teoria acima, o momento angular do elétron é formado por dois componentes. Um é o momento angular devido à rotação na órbita em torno do núcleo e o outro é o momento angular devido à rotação do elétron em torno de seu próprio eixo. Para um dado número quântico principal, o primeiro componente é dado pelo número quântico azimutal  $\ell$  e o segundo é dado pelo número quântico de spin  $s$ , ambos em unidades de  $h/2\pi$ .

A soma vetorial dos momentos angulares devido aos números quânticos azimutal e spin nos dá o número quântico interno, o qual é representado por  $j$ . Assim:

$$j = \ell + s \quad ( 45 )$$

O valor do número quântico interno não pode ser negativo e de acordo com a teoria quântica pode ser um múltiplo ímpar de  $1/2$ , isto é,  $j = 1/2, 3/2, \text{etc.}$ , pois o átomo apresenta um único elétron de valência.

Os números quânticos principal, azimutal e interno não definem a orientação espacial da órbita eletrônica. A aparente desordem desta permanece quando os elétrons são colocados num campo magnético externo. Neste caso, a componente do momento angular orbital na direção do campo magnético é dada por:

$$P_m = m^* ( h/2\pi ) \quad ( 46 )$$

onde  $m^*$  é o número quântico magnético. O valor deste define a direção do momento magnético a partir da rotação orbital do elétron em relação ao campo magnético externo. Os possíveis valores que  $m^*$  podem assumir são:

$$m^* = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$$

Quando o vetor do momento angular do elétron é orientado na direção do campo externo, o valor de  $m^*$  é  $+\ell$ , enquanto que no caso de orientação oposta é  $-\ell$ . Quando o vetor do momento angular é perpendicular à direção do campo externo,  $m^*=0$ .

A energia e os valores de termo determinados pelos números quânticos principal, azimutal e interno são dados pelo chamado símbolo de termo espectroscópico. O mesmo foi proposto por Russel-Saunders e é dado por:

$$n \quad M \quad \ell_j$$

onde:

- $n$  é o número quântico principal em números arábicos;
- $\ell$  é o número quântico azimutal representado pela respectiva letra que o designa;
- $j$  é o número quântico interno;

-  $M$  é a multiplicidade dada por  $M = 2s + 1$ , onde  $s$  é o número quântico de spin.

Por exemplo, para  $n=2$ ,  $\ell = 1$ ,  $j=1/2$  e  $M=2$ , temos o seguinte símbolo de termo:

$$2^2 P_{1/2}$$

Durante a emissão de luz a partir de um átomo excitado, as transições entre os níveis de energia, determinados pelos três números quânticos, não ocorrem de qualquer maneira. Isto é devido às regras de seleção que governam as possíveis transições entre os termos. De acordo com estas regras temos que:

- pode haver qualquer mudança no número quântico principal, isto é,  $\Delta n$  pode ser qualquer valor inteiro;

- a mudança permitida no número quântico azimutal pode ser somente  $\Delta \ell = 0$ ;

- a mudança permitida do número quântico interno pode ser  $\Delta j = 0$  ou  $\Delta J = \pm 1$ .

Disto constata-se que só são possíveis aquelas transições que ocorrem entre estados que apresentam valores de número quântico azimutal adjacentes ou entre estados que apresentam valores de número quântico interno iguais ou adjacentes.

#### 2.1.4.2 Sistemas Que Apresentam Mais de Um Elétron de Valência

Quando há mais de um elétron no nível de energia mais externo do átomo, o estado de energia deste é determinado pelo estado de energia coletivo de todos os elétrons de valência.

Entretanto, os números quânticos principais são independentes uns dos outros pois são característicos do estado de energia principal dos elétrons individuais.

Os números quânticos azimutal, spin e interno são relacionados entre si por relações vetoriais de modo que as resultantes dos vetores combinados obedecem novas condições quânticas. Os novos números quânticos provenientes destas são os cha-

mados números quânticos de grupo e são representados por letras maiúsculas.

Para efeito de simplificação, na discussão do número quântico azimutal de grupo, consideraremos que o átomo possui dois elétrons de valência. Os números quânticos azimutal destes elétrons são determinados por  $l_1$  e  $l_2$ . Se  $l_1 \geq l_2$ , o número quântico azimutal de grupo  $L$  pode assumir os seguintes valores:

$$l_1 - l_2 \leq L \leq l_1 + l_2$$

Se, por exemplo,  $l_1 = 3$  e  $l_2 = 2$ , então  $1 < L < 5$ . Isto é, os possíveis valores do número quântico azimutal de grupo são  $L = 1, 2, 3, 4, 5$ . Os níveis de energia resultantes não são mais caracterizados pelos números quânticos principais dos elétrons individuais mas sim são definidos pelo número quântico azimutal de grupo.

De maneira similar à representação do número quântico azimutal, o número quântico azimutal de grupo é representado por letras maiúsculas em relação aos possíveis valores tomados por  $L$ , como mostra a tabela 3.

TABELA 3: Simbologia para os números quânticos azimutais de grupo

L	0	1	2	3	4	5	...
símbolo	S	P	D	F	G	H	...

O número quântico de spin de grupo  $S$  é igual a soma aritmética dos números quânticos de spin dos elétrons individuais. Entretanto, o valor de  $S$  não pode ser negativo, isto é:

$$S = \sum s \geq 0$$

O valor máximo do número quântico de spin de grupo é determinado de acordo com o número de elétrons de valência  $Z$  de modo que a seguinte relação ocorra:

$$S_{\max} = Z/2 \quad (47)$$

A tabela 4 mostra os possíveis números quânticos de spin e números quânticos de spin de grupo quando há  $V$  elétrons de valência presentes.

TABELA 4: Números quânticos de spin e números quânticos de spin de grupo

V	s	S
1	+1/2 ; -1/2	-
2	+1/2 ; +1/2 +1/2 ; -1/2	1 0
3	+1/2 ; +1/2 ; +1/2 +1/2 ; +1/2 ; -1/2	3/2 1/2
4	+1/2 ; +1/2 ; +1/2 ; +1/2 +1/2 ; +1/2 ; -1/2 ; -1/2 +1/2 ; +1/2 ; -1/2 ; -1/2	2 1 0

Na teoria quântica de grupo, a soma dos vetores correspondentes ao número quântico azimutal de grupo e número quântico de spin de grupo, corresponde a um novo número quântico, isto é, o número quântico interno de grupo  $J$ . As condições quânticas para a sua existência são:

- quando  $L > S$ , é necessário que  $L-S \leq J \leq L+S$ ;
- quando  $L < S$ , é necessário que  $S-L \leq J \leq S+L$ .

A multiplicidade  $M$  é dada por:

$$M = 2S + 1 \quad ( 48 )$$

$S$  usualmente se refere ao elétron externo de valência do elemento. Para cada elétron individual, o spin pode ser  $\pm 1/2$ . Se somente um elétron está presente, como nos metais alcalinos,  $S=1/2$  e daí,  $M=2$ . Assim, todas as linhas dos metais alcalinos são dupletos.

A tabela 5 mostra os números quânticos de spin de grupo e as multiplicidades espectrais para átomos das sucessivas colunas do sistema periódico.

TABELA 5: Números quânticos principais e multiplicadores espectrais

V	S	M
1	$\pm 1/2$	2
2	0, 1	1, 3
3	$1/2, 3/2$	2, 4
4	0, 1, 2	1, 3, 5
5	$1/2, 3/2, 5/2$	2, 4, 6
6	0, 1, 2, 3	1, 3, 5, 7
7	$1/2, 3/2, 5/2, 7/2$	2, 4, 6, 8
8	0, 1, 2, 3, 4	1, 3, 5, 7, 9

De acordo com a  $M=1, 2, 3, 4 \dots$ , as linhas são chamadas singletos, dupletos, tripleto, quartetos, ..., respectivamente.

Pela tabela anterior constata-se que a multiplicidade das linhas espectrais das colunas ímpares do sistema periódico é um número par e vice-versa. Este fato é conhecido como a Regra da Alternância de Rydberg.

Também pode-se ver que quanto menor o número de elétrons de valência no elemento em questão, mais simples será seu espectro. Então, o espectro dos elementos da primeira coluna do sistema periódico são relativamente simples, enquanto que aqueles pertencentes a outras colunas são tão complicados que é praticamente impossível arranjá-los em séries.

A figura 4 mostra um espectro de Ag ( $V=1$ ) e um de Fe ( $V=2$ ).

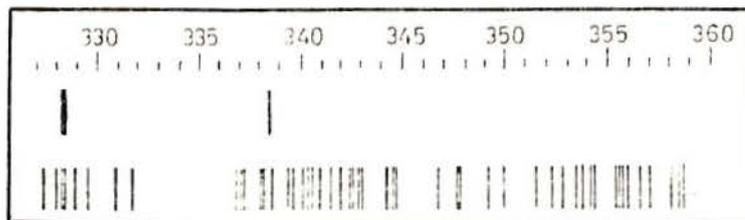


FIGURA 4: Espectro de prata e de ferro<sup>23</sup>

As regras de seleção de sistemas que apresentam mais de um elétron de valência são:

- pode haver qualquer mudança no número quântico principal, isto é,  $\Delta n$  pode ser qualquer valor inteiro;
- a mudança permitida no número quântico azimutal de grupo pode ser  $\Delta L=0$  e  $\Delta L=\pm 1$ ;
- a mudança de número quântico interno de grupo pode ser  $\Delta J=0$  ou  $\Delta J=\pm 1$ ;
- de acordo com o Princípio da Exclusão de Pauli, o átomo não pode ter dois ou mais elétrons que apresentem os mesmos quatro números quânticos.

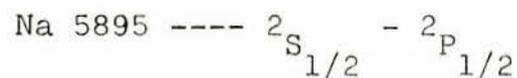
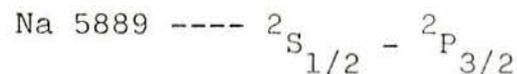
Os símbolos de termo de sistemas que apresentam mais de um elétron de valência podem ser escritos de maneira similar àqueles utilizados para definir sistemas com um elétron de valência. A única diferença é que usam letras maiúsculas.

Assim, um nível de energia é simbolizado de acordo com:

$$n \quad M_{L,J}$$

e a linha espectral formada é simbolizada em termos dos dois níveis envolvidos, pois a emissão de uma linha espectral é o resultado da transição de um elétron entre dois níveis de energia. Portanto, cada linha envolve dois termos: um representativo do nível energético mais alto e outro do mais baixo. O número quântico principal  $n$  normalmente é omitido.

Por exemplo, o sódio emite um duplete, isto é, duas linhas "D" em 5889 e 5895 Å. O estado inicial de energia é o mesmo para as duas linhas. Neste, temos:  $n=3$ ;  $L=0$  (S);  $M=2$  e  $J=1/2$ . Para o Na 5889, o estado elevado de energia tem:  $n=3$ ;  $L=1$  (P) e  $J=3/2$ . Para o Na 5895, o estado elevado de energia tem:  $n=3$ ,  $L=1$  (P) e  $J=1/2$ . Portanto, as duas linhas emitidas pelo sódio são representadas por:



O estado de mais baixa energia é normalmente escrito primeiro.

#### 2.1.5 Estados Estacionários de Um Átomo<sup>21,22,23</sup>

A teoria de Bohr produz ainda uma interpretação física dos termos espectrais.

Se na equação ( 9 ) substituirmos a frequência pelo número de onda dado pela equação ( 2 ), temos que:

$$\bar{\nu} = \frac{E_1}{hc} - \frac{E_2}{hc} \quad ( 49 )$$

O termo espectroscópico é a energia da órbita de um elétron num estado particular dividido por  $hc$ , isto é:

$$T_n = E_n / hc \quad ( 50 )$$

A determinação experimental do termo espectroscópico de um elemento dá o valor da energia do átomo no estado estacionário.

Logo:

$$\bar{\nu} = T_1 - T_2 \quad ( 51 )$$

A equação ( 51 ) representa o Princípio de Combinação de Rydberg-Ritz. O mesmo estabelece que o número de ondas das linhas do espectro de qualquer elemento é expressada como a diferença entre seus termos espectroscópicos (ou termos espectrais).

A escala de energia foi tomada de maneira que o elétron tem energia  $E = 0$  quando ele é completamente removido do núcleo. Daí, o trabalho que precisa ser feito para remover o elétron de sua enésima órbita para o infinito é  $- E_n$ . Esta quantidade de trabalho é chamada energia de separação e é uma quantidade positiva.

Separados do fator  $hc$ , os termos são iguais às energias de separação do elétron em um dado estado. Para o estado de mais baixa energia do átomo ( $n = 1$ ), isto é, o estado fundamental, a energia de separação é chamada energia de ionização ou potencial de ionização, o qual é igual ao maior valor de termo do átomo.

Os estados que correspondem aos números quânticos maiores que a unidade são chamados estados excitados do átomo, porque sua energia é maior que a do estado fundamental.

A transição de um estado fundamental para um estado excitado pode ocorrer somente quando o átomo recebe uma quantidade de energia igual à energia de excitação do estado excitado. Por exemplo, bombardeio de elétrons num tubo de descarga de gás.

A conexão entre os valores de termos e energias foi demonstrado experimentalmente em 1914 pelo trabalho de Franck e Hertz. O mesmo versava de colisões entre os elétrons lentos e átomos de mercúrio. Eles observaram que os elétrons não podiam transferir energia aos átomos de mercúrio antes que atingissem uma energia de pelo menos  $4,9\text{eV}$  ( $\text{eV} = \text{Elétron-volt}$ , isto é, a energia cinética assumida por um elétron quando o mesmo é acelerado por um potencial de um volt). Isto significa que, de acordo com a teoria, o átomo de mercúrio tem um estado estacionário excitado  $4,9\text{eV}$  acima do estado fundamental. Se este estado existe,

a energia do átomo excitado precisa ser emitida como um quantum de luz cuja frequência ou comprimento de onda é determinado pela condição de frequência de Bohr, dada pela equação ( 9 ):

$$h \nu = E_1 - E_2$$

Agora, uma energia diferente de 1eV é equivalente a um certo número de onda obtido pela divisão de 1eV ( $1,602 \times 10^{-12}$  erg) por hc. O resultado é  $8066,1 \text{ cm}^{-1}$ .

Uma energia de excitação de 4,9eV precisa corresponder portanto, a um número de onda:

$$\bar{\nu} = 4,9 \times 8066,1 = 39.523 \text{ cm}^{-1}$$

ou em termos de comprimento de onda:

$$\lambda = 1/\bar{\nu} = 2530 \text{ \AA}$$

a qual é uma linha no ultra-violeta.

No espectro do mercúrio existe uma linha de comprimento de onda 2535 Å. Portanto, o resultado experimental pode ser interpretado de acordo com a teoria de Bohr.

Então, pelo impacto eletrônico, uma energia de excitação de 4,9eV foi transferida ao átomo de mercúrio e quando o elétron pulou de volta para o estado fundamental, esta energia de excitação foi emitida na forma de um fóton, com um comprimento de onda previsto teoricamente.

Muitos resultados similares foram obtidos com outras linhas e a relação de Bohr entre os estados excitados e os valores de termo das linhas espectrais foi completamente verificada.

#### 2.1.6 Diagrama de Grotrian<sup>21,22,23</sup>

Os termos espectrais ou níveis de energia podem ser representados graficamente por linhas horizontais cuja distância a um nível superior de referência, tomado como zero, é igual ao valor numérico de cada termo, como mostra a figura 5.

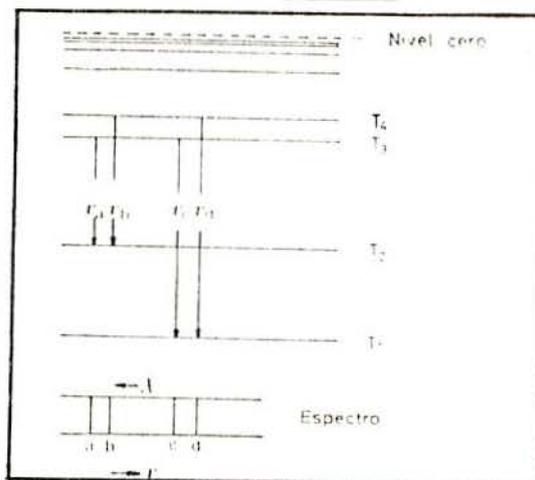


FIGURA 5: Diagrama de níveis de energia<sup>21</sup>

Os termos de maior energia são os mais inferiores. O número de ondas de uma linha espectral, isto é, a diferença entre os termos, se indica mediante uma linha vertical, às vezes uma flecha que une ambos os níveis.

Estes diagramas levam o nome de Grotrian por ter sido este autor alemão que introduziu seu uso em 1928.

A figura 6 representa o diagrama de termo de Grotrian simplificado para o hidrogênio.

As ordenadas da esquerda nos dão os valores de potencial de ionização enquanto que as posições das linhas horizontais indicam os valores de energia correspondentes aos diferentes termos. Os números à esquerda das linhas horizontais dão os valores dos apropriados números quânticos principais.

As ordenadas da direita dão os valores dos números de onda.

As barras verticais conectando as várias linhas horizontais indicam as linhas espectrais produzidas durante transições entre os diferentes níveis de energia. Os números escritos ao longo destas barras dão os valores dos comprimentos de onda das linhas espectrais em questão. O comprimento de onda é obti-

do mediante a relação:

$$\lambda = 10^8 / \Delta \bar{\nu} \quad (52)$$

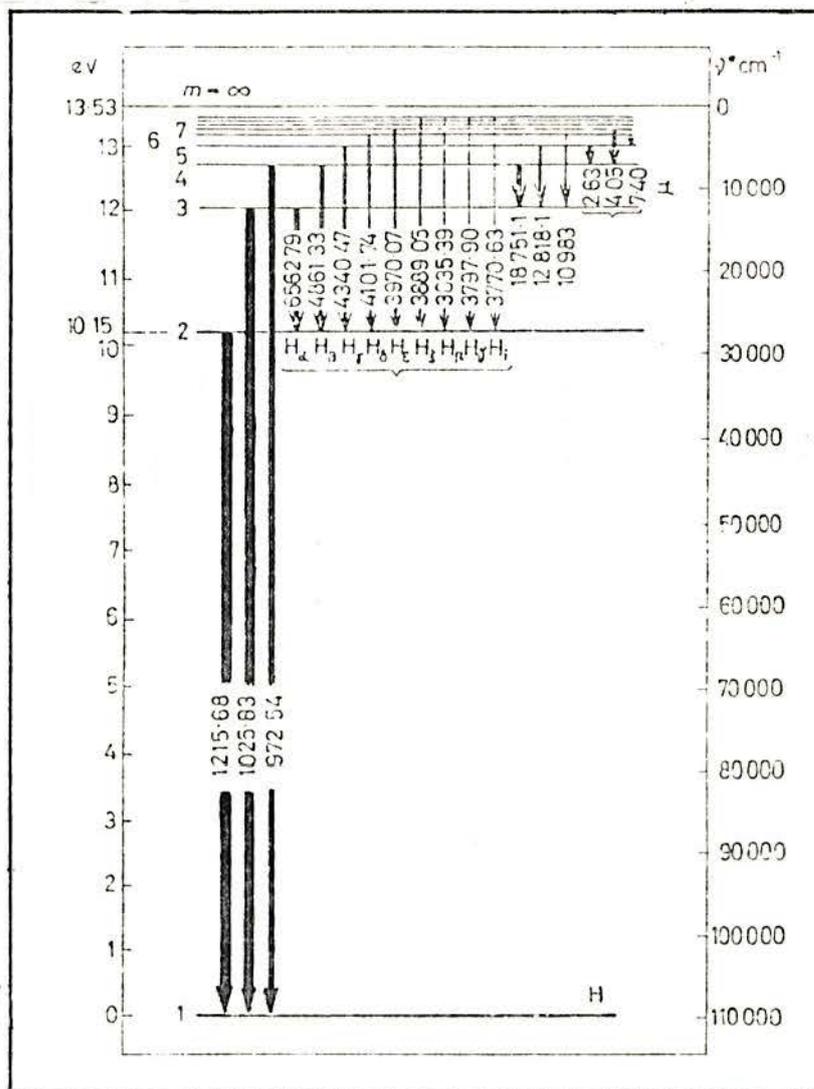


FIGURA 6: Diagrama de Grotrian para o hidrogênio (simplificado)<sup>23</sup>

A espessura das barras verticais conectando os termos mostra a intensidade relativa da linha espectral. Embora o número de ondas das linhas espectrais seja obtido a partir da diferença entre os valores de termos, as intensidades das linhas são determinadas pela probabilidade da transição entre os níveis de termo.

Linhas que terminam num mesmo termo são da mesma série, cujo número quântico principal é mostrado no lado esquerdo da linha horizontal.

Linhas que terminam no estado mais baixo são chamadas linhas fundamentais.

As linhas mais intensas das séries mais baixas são chamadas de linhas últimas. A razão desta terminologia é que estas são as últimas linhas a desaparecer do espectro quando a energia de excitação é gradualmente diminuída ou quando a concentração do elemento é gradualmente diminuída da fonte de luz.

O esquema de termos apresentado mostra uma figura simplificada do esquema de termos do hidrogênio. Aumentando-se a resolução constata-se que, na realidade, as linhas do hidrogênio são compostas de muitas linhas, isto é, apresentam uma estrutura fina. A isto chamamos multiplicidade.

### 2.1.7 Notação Espectroscópica das Linhas<sup>23</sup>

Como já foi dito anteriormente, uma linha ou emissão espectral é produzida quando a luz de um gás através do qual se passa uma corrente elétrica é dispersada por um prisma ou rede de difração.

Os espectros de linhas, de acordo com a sua definição, consistem de linhas finas e bem definidas em determinados comprimentos de onda.

A figura 7 mostra um espectro de linhas, sendo:

- a) distribuição de intensidade;
- b) espectrograma.

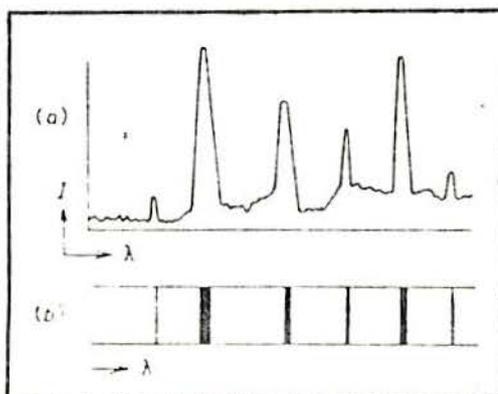


FIGURA 7: Espectro de Linhas<sup>23</sup>

Geralmente, os espectros de linhas são compostos de muitas linhas distribuídas de maneira aparentemente caótica. O número e a intensidade das linhas espectrais no espectro de um gás aquecido depende das condições experimentais e em particular da temperatura do gás. Outro fator importante além da temperatura é o grau de ionização dos átomos e, portanto, o número de linhas correspondentes à íons e átomos presentes. Assim, faz-se uma distinção entre espectro atômico e espectro iônico, embora não haja claramente uma divisão entre estes dois tipos pois a transição entre eles é contínua. O primeiro é obtido geralmente por excitação de arco voltáico enquanto que o último é produzido normalmente por excitação de centelha. Por esta razão a velha e não muito precisa terminologia chamava-os de espectros de arco e espectros de centelha, respectivamente. Durante o processo de excitação, os elétrons permanecem dentro do átomo. Portanto, ocorre a emissão do espectro atômico. Entretanto, quando a energia transferida para o átomo durante a excitação é incrementada, pode alcançar-se um ponto onde o elétron é completamente removido do átomo para produzir um íon carregado positivamente. O trabalho necessário para este efeito é chamado energia de ionização. Esta energia é geralmente medida em elétrons-volt e seu valor é chamado de potencial de ionização do átomo.

Quando a energia é incrementada acima do potencial de ionização durante a excitação de elementos que apresentem mais de um elétron de valência, o lugar do elétron removido é ocupado por outro elétron externo, o qual é então levado ao estado excitado. Deste modo, linhas de íons são produzidas. Contudo que suficiente energia seja transferida ao átomo, mais elétrons da camada externa podem ser removidos. Desse modo, estados mais elevados podem ser atingidos. Cada estado ionizado tem seu comprimento de onda característico no espectro de emissão. Então, linhas atômicas e linhas iônicas precisam ser distingüidas. É geralmente aceito que linhas atômicas são representadas pelo

símbolo do elemento químico com o número romano I colocado após o mesmo, enquanto que números romanos maiores representam as linhas iônicas do elemento em questão. Esta é a chamada notação espectroscópica das linhas.

Por exemplo, para o alumínio, a seguinte notação é usada:

- Al I : linha atômica; símbolo químico Al;
- Al II : linha iônica de um átomo de alumínio simplesmente ionizado; símbolo químico  $\text{Al}^+$ ;
- Al III: linha iônica de um átomo de alumínio duplamente ionizado; símbolo químico  $\text{Al}^{+2}$ ;
- Al IV : linha iônica de um átomo de alumínio triplamente ionizado; símbolo químico  $\text{Al}^{+3}$ .

Naturalmente, o espectro de estados simples, duplos ou multiplamente ionizados apresentam a mesma regularidade daqueles apresentados pelos espectros atômicos. As linhas do espectro iônico também podem se agrupar em séries como as linhas do espectro atômico.

Assim, constata-se que com um aumento do grau de ionização o número de linhas espectrais também aumenta. Entretanto, quando se compara os espectros atômicos e iônicos de um mesmo elemento se constata que, embora o espectro iônico contenha muito mais linhas que o espectro atômico, a intensidade do primeiro é muito menor que a do segundo. Isto parece contraditório com o fato de que é necessário significativamente maior energia de excitação para produzir espectros iônicos que atômicos. Logo, a intensidade dos espectros iônicos deveria ser mais elevada. Isto não ocorre porque o aumento de energia requerida para a excitação do espectro iônico é distribuída de acordo com o incremento do número de linhas.

A figura 8 mostra um espectro atômico e um iônico para o estanho.

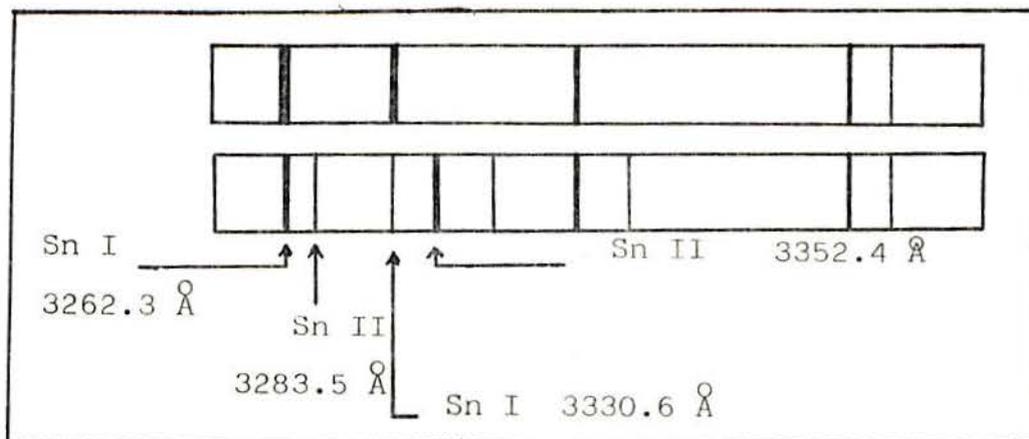
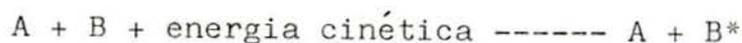


FIGURA 8: Espectro atômico e iônico do estanho<sup>4</sup>

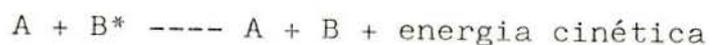
### 2.1.8 Tipos de Colisões<sup>20</sup>

As condições usualmente acarretadas por meios de excitação podem ser representados por:



onde B é o átomo no estado fundamental e B\* o átomo no estado excitado. A é o míssil (elétron, átomo ou molécula) que colide com B. Este tipo de colisão é chamada de colisão de primeiro grau e é comumente encontrada em fontes de excitação usadas para análise espectroquímica.

Em outro tipo de colisão, chamada colisão de segundo grau, o átomo excitado transfere sua energia de excitação durante a colisão por uma das seguintes maneiras:



ou



A vida de um estado excitado é usualmente entre  $10^{-7}$  e  $10^{-8}$  segundos. Entretanto, certos átomos possuem estados excitados dos quais o elétron é incapaz de retornar espontaneamente ao estado normal. Este é o estado metaestável. Neste, o tempo de vida do estado excitado é prolongado e a probabilidade de ocor-

rer uma colisão de segundo grau é aumentada. Um átomo no estado metaestável pode retornar ao estado normal através de uma colisão de segundo grau com outro átomo ou por uma elevação à um estado excitado de energia mais elevada que o estado metaestável.

### 2.1.9 Alargamento das Linhas Espectrais<sup>12,20</sup>

De acordo com a equação ( 9 ), as linhas deveriam ser rigorosamente monocromáticas. Na verdade, a forma natural de uma linha, isto é, tal como ela é emitida pela fonte, é a indicada na figura 9.

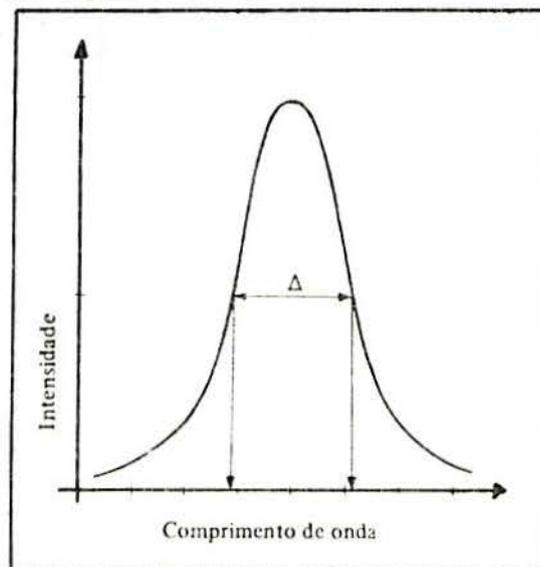


FIGURA 9: Forma natural de uma linha espectral<sup>12</sup>

A largura de uma linha é uma decorrência do Princípio da Incerteza de Heisenberg. As linhas são ainda alargadas pelos efeitos de Doppler e de pressão.

Chama-se de meia largura de uma linha a largura  $\Delta\nu_n$  correspondente à metade da intensidade máxima.

A largura natural de uma linha é determinada pelos tempos de vida médios dos estados inicial e final envolvidos na transição. A incerteza da energia de cada estado é complementar

a seu tempo de vida e é dada por:

$$\Delta E_i \approx \frac{h}{2\pi} \approx \sigma_i h \Delta \nu_i \quad (53)$$

Caso os átomos permanecessem um tempo virtualmente infinito nos estados, a incerteza da energia dos mesmos seria desprezível.

A transição do estado excitado  $E_2$  ao estado inferior  $E_1$  está associada a uma única frequência  $\nu$  de magnitude .....  $(E_2 - E_1)/h$  conforme a equação (9). Mas, somente os tempos de vida dos estados fundamentais podem ser considerados como sendo infinitos. Assim, uma transição qualquer é associada à emissão de uma banda de frequência com meia largura  $\Delta \nu_n$ .

A largura natural é dada por:

$$\Delta \nu_n = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{1}{\sigma_2} + \frac{1}{\sigma_1} \right) \quad (54)$$

onde  $\sigma_1$  e  $\sigma_2$  são os tempos de vida dos dois estados.

O alargamento de uma linha devido ao efeito Doppler está relacionado com o rápido movimento térmico das partículas excitadas.

O alargamento de uma linha devido ao efeito de pressão resulta da concentração de outros átomos nas imediações do átomo que está emitindo radiação.

#### 2.1.10 Auto-Absorção e Auto-Reversão<sup>12,20</sup>

Os princípios apresentados no item anterior referem-se à forma de uma linha no ponto de emissão. Mas, a radiação emitida necessita atravessar a região de excitação. Devido a isto, a forma da linha pode sofrer modificações.

Em torno do núcleo central quente do arco existe uma orla externa mais fria. Devido à existência de temperaturas inferiores, há a possibilidade da existência de um baixo nível de

excitação. Além disso, muitos átomos presentes nesta região encontram-se no estado fundamental ou em estados energéticos muito baixos. Devido a isto, são capazes de absorver radiação emitida na região mais quente. A isto chama-se auto-absorção e a mesma enfraquece a intensidade da emissão. Como a região absorvente contém apenas átomos em baixos estados energéticos, a auto-absorção tende a restringir-se à linhas de baixa energia. Para concentrações relativamente baixas, a auto-absorção é, em geral, desprezível.

Pode ainda ocorrer que o centro da linha torne-se menos intenso que as bordas. A este fenômeno chamamos auto-reversão.

A figura 10 mostra uma linha emitida, sendo que:

- a) forma natural;
- b) auto-absorção;
- c) auto-reversão.

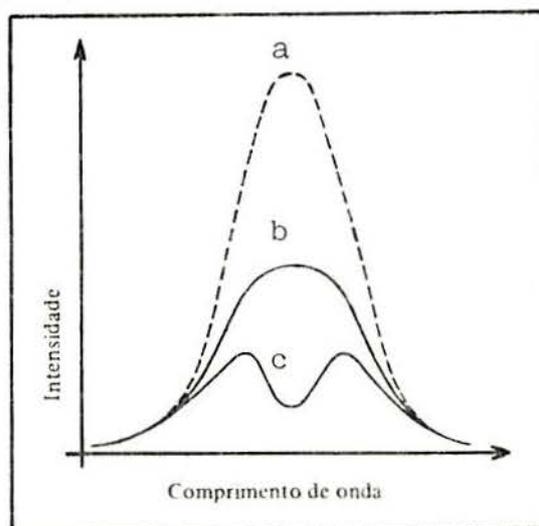


FIGURA 10: Modificação da forma de uma linha espectral<sup>12</sup>

#### 2.1.11 Tipos de Espectros de Emissão<sup>20</sup>

a) Contínuos: quando a energia radiante emitida por um sólido incandescente é dispersada por um monocromador, obtém-se um espectro com todos os comprimentos de onda agrupados.

b) de Linhas: quando uma espécie molecular sofre a ação de uma fonte energética suficientemente forte para decompor as moléculas em átomos isolados. Estes por sua vez emitem radiações de comprimento de onda característicos dos elementos constituintes.

c) de Bandas: existem moléculas transitórias, tal como o  $\text{CN}^-$ , que se mantém em determinadas condições energéticas, emitindo um número extraordinariamente grande de linhas muito próximas, as quais formam bandas.

## 2.2 FONTES DE EXCITAÇÃO PARA ANÁLISES ESPECTROQUÍMICAS DE EMISSÃO

### 2.2.1 Generalidades

Fontes de excitação são os sistemas usados para suprir a energia requerida para produzir os espectros de emissão. As fontes de excitação de uso corrente são a chama, o arco e a centelha. A energia de excitação de uma chama é de natureza térmica. No caso do arco, a energia de excitação é predominantemente térmica, mas também entra em jogo a ação do campo elétrico. Finalmente, a energia de excitação da centelha é essencialmente elétrica.

Na análise espectroquímica qualitativa, o principal requisito quanto à fonte de excitação é a sensibilidade desta, i. é sua capacidade de produzir raias espectrais para traços de elementos presentes na amostra. Já na análise quantitativa, o que interessa é a reprodutibilidade da excitação, de modo que, para uma dada amostra, repetidas exposições possam registrar raias comparáveis.

### 2.2.2 Método da Chama<sup>12,13,23</sup>

A energia suprida pela chama é puramente térmica, a qual volatiliza as substâncias e, ao mesmo tempo, excita os vapores dos átomos ou compostos introduzidos na chama. A chama ordinária de gás-ar, obtida com o bico de Bunsen, raramente excede

1100°C, de sorte que ele não induz mais do que algumas transições eletrônicas características dos metais alcalinos e alcalinos-terrosos. As chamas de gás-oxigênio, oxiacetileno e oxihidrogênio dão temperaturas muito mais altas, e, por conseguinte, são capazes de excitar um número maior de elementos.

A sensibilidade da chama é alta para substâncias e condições adequadas. Quanto à reprodutibilidade, ela se torna satisfatória desde que se assegure o acesso de um fluxo regular do material à chama. Tanto as aplicações qualitativas como quantitativas são limitadas pela volatilidade dos elementos que se deseja analisar. Para fins quantitativos, a chama se presta para trabalhar com soluções, fazendo-se uso de um nebulizador, isto é, o ar injetado sob pressão, arrasta uma névoa de solução até o combustor, o qual é alimentado com acetileno. A chama encontra sua mais larga aplicação na fotometria de chama.

### 2.2.3 Método do Arco<sup>12,13,23</sup>

A excitação do arco é predominantemente térmica. Não é puramente térmica devido à presença de um campo elétrico que acelera as partículas carregadas.

Na análise espectroquímica são usados dois tipos de arco, a saber:

#### 2.2.3.1 Arco de Corrente Contínua

É o mais versátil dos métodos de excitação. O equipamento necessário é simples. Sua alta sensibilidade torna o método particularmente adequado para fins qualitativos. A reprodutibilidade deixa algo a desejar em vista da instabilidade da corrente. Quando a corrente é bem estabilizada, o arco c.c. também se presta satisfatoriamente para análises quantitativas. Podem ser excitados mais ou menos 70 elementos. Os espectros produzidos são devidos à transições eletrônicas, procedendo-se em átomos não ionizados.

A figura 11 mostra um circuito para obtenção de um arco c.c.

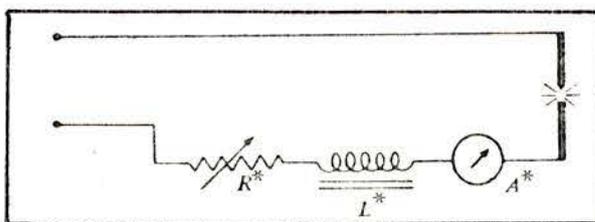


FIGURA 11: Circuito para obtenção de um arco c.c.<sup>12</sup>

Uma fonte de corrente contínua com tensão de 110 a 220 volts em série com um resistor variável  $R^*$ , um indutor com núcleo de ferro  $L^*$ , um amperímetro  $A^*$  e os eletrodos. A resistência variável permite ajustar a corrente ao valor desejado e a indutância serve para melhorar a constância do arco.

A passagem da corrente do arco não se dá entre o ânodo e o conjunto do cátodo. O arco é, na verdade, uma descarga entre o ânodo e uma pequena mancha sobre o cátodo, como mostra a figura 12.

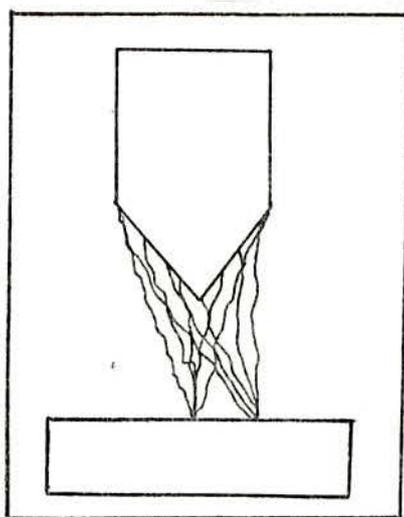


FIGURA 12: Passagem da corrente do arco entre o ânodo e o conjunto do cátodo

Durante a operação, aquela mancha se desloca de um lugar para outro sobre o cátodo. As flutuações de corrente ocasio-

nadas pelas variações do comprimento do arco e da temperatura não chegam a ser completamente suprimidas pela indutância. Assim, a amostra introduzida no arco não é volatilizada uniformemente.

A temperatura que alcança a coluna do arco depende da corrente, da distância entre os eletrodos e da natureza destes. A temperatura varia ao longo da coluna do arco. Ela é máxima, alcançando até mais de  $1500^{\circ}\text{C}$ , nas proximidades do cátodo, em virtude de uma concentração de íons e átomos dotados de alta velocidade. A temperatura cai no centro da coluna e aumenta novamente perto do ânodo. Em geral, o eletrodo inferior é tomado como cátodo. A amostra de um material colocada sobre o cátodo vaporiza-se rapidamente na alta temperatura da região, onde os elementos são energicamente ativados pelo bombardeio e irradiam seus espectros característicos. Outro processo consiste em tomar o eletrodo inferior como cátodo e iluminar o espectrógrafo exatamente com a seção do arco em torno do cátodo.

Nem todas as raias aparecem imediatamente no espectro de arco. É que o processo de volatilização é essencialmente uma destilação fracionada, de sorte que os elementos mais voláteis aparecem em primeiro lugar. Portanto, é importante conseguir-se uma completa volatilização da amostra.

Os eletrodos podem ser feitos de carvão, grafite ou certos metais como Cu e Ag. Podem ainda ser feitos do próprio material em análise, quando este é um condutor e suporta altas temperaturas. Quando não, a amostra é, comumente, colocada em uma cavidade feita sobre a extremidade superior do eletrodo inferior, normalmente de grafite. O contra eletrodo é um eletrodo de grafite em forma de bastão pontiagudo. As amostras sólidas são transferidas para uma cavidade no eletrodo inferior. Soluções podem ser previamente evaporadas nas cavidades dos eletrodos. Quando se faz uso de eletrodos de grafite, a cavidade é

frequentemente tornada à prova de água mediante imersão em que-rosene redestilada ou colódio.

Os eletrodos de grafite dão espectros de banda bastante intensos nas regiões do violeta e ultravioleta, devido ao  $CN^-$ , fato que pode obscurecer muitas raias naquelas regiões. O grafite preparado para fins espectrográficos não dá mais do que umas poucas e fracas raias espectrais. Os eletrodos metálicos, oferecem a vantagem da ausência do espectro de bandas, mas as raias do metal se fazem presentes. O espectro do metal pode servir como referência, sobreposto ao do material em exame.

### 2.2.3.2 Arco de Corrente Alternada

O arco c.a. possui sensibilidade inferior à do arco c.c., mas a sua reprodutibilidade é maior. Em face disto, o arco c.a. não oferece vantagem no campo da análise qualitativa. Em compensação, a maior reprodutibilidade é um fator favorável nos trabalhos quantitativos.

O uso do arco c.a. foi introduzido por Duffendack et alii<sup>24</sup>. A figura 13 representa o circuito para obtenção de um arco c.a.

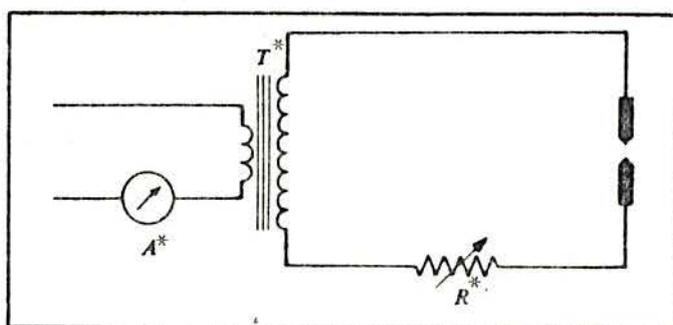


FIGURA 13: Circuito para obtenção de um arco c.a.<sup>12</sup>

Uma tensão alternada alimenta o enrolamento primário de um transformador  $T^*$ . O enrolamento secundário acha-se ligado em série com um resistor variável  $R^*$  e os eletrodos. A medida da corrente é feita com o amperímetro  $A^*$  do lado primário do transformador.

A elevada tensão aplicada entre os eletrodos faz saltar o arco. A excitação é tanto térmica como elétrica. O corpo dos eletrodos não alcança uma temperatura tão alta quanto à obtida no arco c.c., mas a temperatura no vapor é mais elevada. Os espectros são predominantemente atômicos, mas a fonte envolve suficiente energia para que se produzam também íons e portanto, espectros iônicos.

Pôsto que a polaridade se inverte 120 vezes/segundo em um arco de 60 ciclos, é pouco provável que a descarga atinja preferencialmente uma mancha sobre o eletrodo. A superfície inteira dos eletrodos se acha sujeita à ação do arco durante o processo de contínua inversão de polaridade. É isso que assegura uma melhor reprodutibilidade de excitação.

#### 2.2.4 Método da Centelha<sup>12,13,23</sup>

A centelha de elevada tensão fornece energias de excitação muito maiores do que o arco com menos efeito de aquecimento. A energia é suficiente tanto para ionizar os átomos como para excitar os íons, sendo predominantemente iônicos os espectros produzidos. As raias dos átomos neutros são consideravelmente mais fracas do que no caso do arco e a emissão se dá preferencialmente no espectro iônico. A centelha é mais reprodutível e estável do que o arco e consome menos material. Em virtude do menor efeito de aquecimento, se adapta melhor do que o do que o arco para análise de materiais de baixo ponto de fusão. A centelha é de fácil aplicação à análise de soluções. Encontra maior campo de aplicação na análise quantitativa.

A figura 14 representa um circuito de centelha condensada.

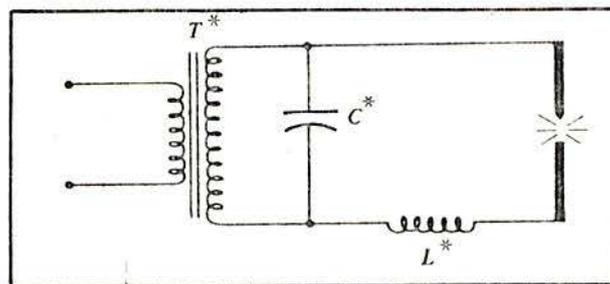


FIGURA 14: Circuito para obtenção de uma centelha condensada<sup>12</sup>

O transformador  $T^*$  eleva a tensão alternada da rede de 110 ou 220V para 10000 a 100000V. Esta elevada tensão carrega o condensador  $C^*$ , que então descarrega-se através do espaço intereletródico. Com a colocação do indutor  $L^*$  em série com os eletrodos, produz-se uma descarga oscilante de alta frequência. A frequência da oscilação, a duração das centelhas e a corrente dependem da magnitude de  $L$  e  $C$  e do espaço intereletródico.

A descarga da centelha, tal como o arco c.a., não apresenta polaridade e ela se forma e se extingue a cada meio ciclo. Aliás, a centelha pode ser considerada como um arco de corrente alternada de alta frequência.

A centelha se produz logo que o transformador estabelece a ddp capaz de superar o potencial de ruptura do espaço eletródico. Sucede que as condições para o início da descarga não são rigorosamente reproduzíveis, de sorte que as descargas tendem a ocorrer erráticamente, a menos que se usem meios adequados para controlar o espaçamento e a duração das centelhas.

A figura 15 mostra um circuito de Feussner<sup>25</sup> para produção de centelhas.

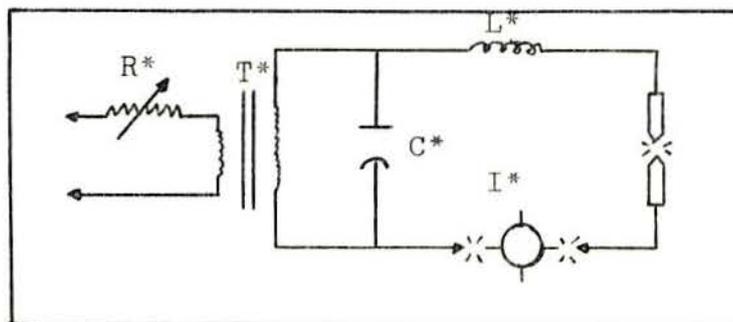


FIGURA 15: Circuito de Feussner para obtenção de centelhas

O enrolamento secundário do transformador  $T^*$  se acha ligado em paralelo com um condensador  $C^*$  e em série com os eletrodos, um indutor  $L^*$  e um interruptor  $I^*$ , que atua como um segundo espaço intereletródico entre um conjunto de eletrodos rotatórios e fixos. O interruptor é movimentado por um motor sincronizado com as inversões da corrente da rede. Desta maneira, a descarga somente se dá uma vez a cada meio ciclo, i. é no momento de carga máxima do condensador. As condições de excitação se tornam mais uniformes e reproduzíveis. A centelha com o espaço intereletródico sincronizado é a mais reproduzível das fontes usuais. Sua sensibilidade é baixa, porém as raias mais sensíveis são comumente as dos átomos neutros. O circuito é complexo mas muitas vezes indispensável aos trabalhos quantitativos.

## 2.3 FOTOMETRIA EM ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA

### 2.3.1 Generalidades<sup>10,12,13,20,23,26-31</sup>

Na análise espectrográfica são utilizadas películas fotográficas como meio de registro dos espectros.

As películas fotográficas consistem de uma camada de emulsão sensível à luz sobre um suporte. Esta emulsão contém cristais sensíveis à luz à base de halogenetos de prata suspensos em gelatina. O suporte pode ser um filme de celulose, uma placa de vidro ou um papel. Quando a película sofre exposição no espectrógrafo, não aparece nenhum efeito visível sobre a mesma, mas uma mudança invisível ocorre, isto é, uma imagem latente é

produzida. Submetendo esta película a uma solução reveladora, a mesma converte os halogenetos de prata expostos em prata metálica, a qual forma uma imagem visível e usável. Mas, após a revelação, a emulsão contém ainda halogenetos de prata sensíveis, os quais não foram sensibilizados na produção da imagem. Se esta película for novamente exposta à luz, estes cristais não sensibilizados sofrerão ação da luz e enegrecerão o filme. Devido a isto, para manter a imagem permanente, o material é fixado numa solução que dissolve os halogenetos de prata não sensibilizados, mas não afeta a imagem de prata metálica. Após a fixagem, a película precisa ser lavada intensamente para remover os produtos químicos usados nos processos anteriores.

A desvantagem da utilização de meios fotográficos como registro dos espectros reside no fato de que a determinação da intensidade luminosa, a qual forma a base da análise espectrográfica quantitativa, não é direta mas sim indireta baseada no enegrecimento da película fotográfica. Muitas das fontes de erro são devidas à falhas nas emulsões fotográficas. A quantidade de prata metálica produzida durante a revelação depende não somente da intensidade da luz, mas também do tempo de exposição, do método de iluminação, do comprimento de onda da luz e das condições experimentais da revelação.

Mas, apesar disto, a utilização dos meios fotográficos apresenta muitas vantagens importantes. A emulsão fotográfica acumula e também integra a energia luminosa que incide sobre ela durante a exposição. Desse modo, o erro analítico produzido por variações momentâneas na intensidade luminosa é eliminado. Além disto, a emulsão fotográfica é especialmente sensível à luz ultra-violeta, a qual é muito importante do ponto de vista analítico. Ainda, os registros fotográficos podem ser preservados para avaliações futuras.

Assim, desde que usam-se películas fotográficas como

meio para medidas de energia radiante, é necessário conhecer-se a relação entre a intensidade desta energia e o efeito fotográfico causado pela mesma.

### 2.3.2 Definições<sup>10,12,20,23,27,28,30,32</sup>

2.3.2.1 i é a intensidade da energia radiante que incide sobre a película fotográfica. Estritamente falando, a película não mede a intensidade, isto é, a energia por unidade de tempo, mas sim a intensidade integrada ou energia total. Entretanto, em trabalhos analíticos, um padrão interno é empregado para permitir correções de variações nas condições de exposição e toda a energia é estabelecida em termos de intensidade relativa das linhas de análise e do padrão interno. Então, não faz diferença se o efeito é dado em termos de energia por unidade de tempo ou energia total. O valor absoluto de *i* nunca é determinado em trabalhos analíticos. Todos os valores de intensidade são estabelecidos em termos relativos baseados em uma escala empírica dada por uma curva de calibração da emulsão.

O método do padrão interno acima citado será detalhado em um capítulo subsequente.

2.3.2.2 I e I<sub>0</sub> referem-se à intensidade de luz transmitida por uma película fotográfica desenvolvida medida por um microfotômetro. I refere-se a uma medida do fotômetro para a luz transmitida por uma porção exposta da película, geralmente a linha espectral, e I<sub>0</sub> refere-se a uma medida do fotômetro para uma porção clara não exposta da mesma película.

2.3.2.3 Enegrecimento: termo genérico usado para exprimir o escurecimento da linha espectral. Está relacionado com a exposição e é expresso na forma de densidade óptica ou uma de suas funções, as quais serão discutidas em um ítem subsequente.

2.3.2.4 Quantidade de Luz ou Exposição: é o produto da intensidade de luz pelo tempo de incidência da mesma, isto é:

$$E = it_i \quad ( 55 )$$

### 2.3.3 Curva de Calibração da Emulsão<sup>10,12,13,20,23,27,28,30-37</sup>

Quando uma emulsão fotográfica é exposta à uma luz de intensidade  $i$  durante um tempo  $t_i$  e revelada, um certo grau de enegrecimento é obtido. Para ter-se uma caracterização numérica deste enegrecimento obtido, determina-se  $I$  e  $I_0$  desta emulsão. O termo que expressa a razão entre estas duas grandezas é a transmitância fotográfica ou somente transmitância. A mesma é dada pela equação:

$$T = I/I_0 \quad ( 56 )$$

A transmitância também pode ser expressa em termos percentuais conforme a equação:

$$\%T = (I/I_0) \cdot 100 \quad ( 57 )$$

O valor de enegrecimento, como já foi citado anteriormente, pode ser expresso como densidade óptica ou uma de suas funções. Assim, densidade óptica é o logarítmo da razão de intensidade da luz que passa por uma porção clara não exposta da emulsão ( $I_0$ ) e da luz transmitida por uma porção exposta da emulsão ( $I$ ). A mesma é dada pela equação:

$$D = \log (I_0/I) \quad ( 58 )$$

Comparando as relações ( 56 ) e ( 58 ) temos que a relação entre transmitância e densidade óptica é dada por:

$$D = \log (1/T) \quad ( 59 )$$

Quando utilizamos a escala percentual de transmitância, temos:

$$D = \log (100 / \%T) \quad ( 60 )$$

ou

$$D = 2 - \log (\%T) \quad ( 61 )$$

Para estabelecer a intensidade ou razão de intensidade de linhas espectrais a partir de valores de enegrecimento é necessário conhecer a relação entre exposição e densidade óptica ou uma de suas funções. A mesma é uma relação gráfica que relaciona o logaritmo da intensidade luminosa com a densidade óptica ou uma de suas funções. Esta relação é conhecida como curva de calibração da emulsão. Por razões históricas e técnicas esta relação tem-se tornado sinônimo da curva de Hurter e Driffield ou curva H&D<sup>36</sup>, a qual relaciona a densidade óptica do depósito fotográfico de prata com o logaritmo da exposição. Mas, segundo a norma ASTM E 135-81<sup>46</sup> o emprego desta nomenclatura não é recomendado. A mesma norma recomenda o uso do termo curva de calibração da emulsão.

A curva de calibração da emulsão pode ser genericamente representada pelo gráfico da figura 16.

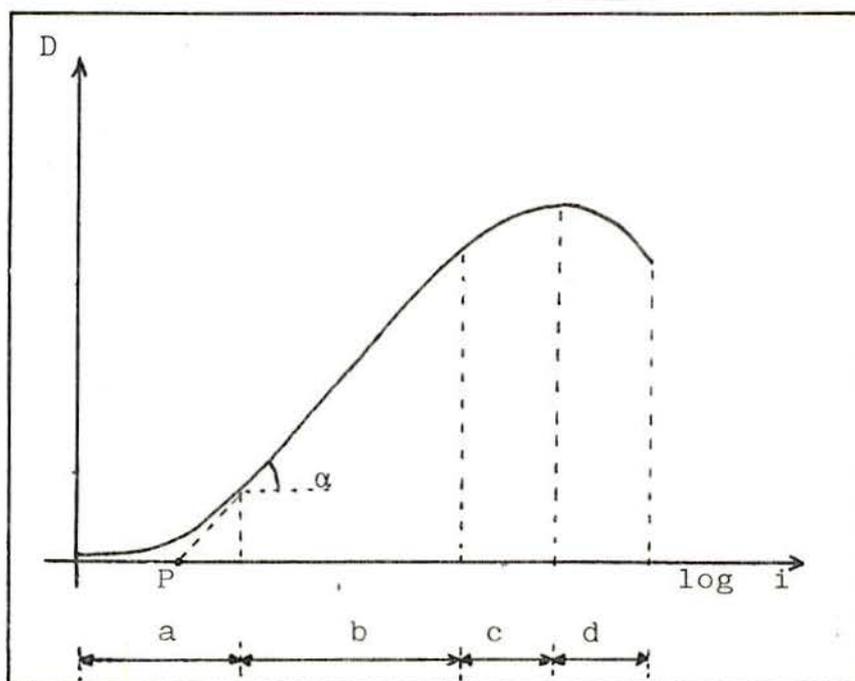


FIGURA 16: Curva de calibração da emulsão

Pela observação da figura 16 constata-se que existe um pequeno valor de densidade mesmo sem exposição da emulsão fotográfica. A este pequeno valor chama-se densidade residual.

Os segmentos identificados na figura 1 indicam sub-exposição (a), exposição correta (b), sobre-exposição (c) e solarização (d).

O ponto máximo de enegrecimento é chamado de saturação da película fotográfica.

O ponto P de intersecção da parte linear da curva de calibração com o eixo logarítmico da intensidade é chamado de inércia da emulsão.

A solarização é um fenômeno na qual uma grande exposição causa uma passagem além da saturação, isto é, ocorre uma diminuição do enegrecimento. A razão deste fenômeno ainda não é bem clara. Acredita-se que isto seja resultado do crescimento dos cristais de prata (originalmente finamente divididos) devido à grande exposição com conseqüente diminuição do número de núcleos cristalinos formados durante a revelação.

A parte mais importante da curva de calibração é aquela correspondente à exposição correta. Nesta região há uma relação linear entre o logaritmo da intensidade luminosa e o enegrecimento que a mesma causa.

Uma característica da emulsão fotográfica é o valor de gama ( $\gamma$ ), o qual é igual à tangente do ângulo entre a parte linear da curva de calibração e o eixo da exposição, isto é:

$$\gamma = \tan \alpha \quad ( 62 )$$

De acordo com o valor de gama define-se o contraste da emulsão. Assim, para gama variando de 0.4 a 0.9<sup>23</sup> temos uma emulsão mole ou de baixo contraste, para gama variando de 0.9 a 1.5<sup>23</sup> temos uma emulsão normal ou de médio contraste e para gama variando de 1.5 a 3.5<sup>23</sup> temos uma emulsão dura ou de alto contraste.

Geralmente considera-se uma emulsão como sendo de alto

contraste quando o ângulo de inclinação da parte linear da curva de calibração é maior que  $45^{\circ}$ <sup>23</sup>.

A parte linear da curva de calibração corresponde geralmente a valores entre 0.3-0.9 a 2.0 de densidade óptica<sup>23</sup>. Os valores acima de 2.0 não são importantes na prática pois o erro de medida é inaceitavelmente alto<sup>23</sup>. Ao contrário, a parte de sub-exposição pode ser aproveitada desde que se utilizem valores de densidade transformada, os quais são estabelecidos por cálculos empíricos, como veremos no item subsequente.

A figura 17 mostra uma curva de calibração da emulsão realizada com uma película Kodalith ortocromática tipo 3 2556. Para levantamento da mesma foi utilizada uma amostra de ferro a qual foi submetida a diversas exposições variando-se o tempo e mantendo a intensidade constante. A linha espectral utilizada para a medição foi a linha Fe 2883.70 Å<sup>38,39</sup>. O experimento foi realizado no Laboratório de Espectrografia da Fundação Escola Técnica Liberato Salzano Vieira da Cunha. Para tanto foram utilizados um espectrógrafo UV Q24 com gerador de centelhas HFO 2, um projetor de espectros SP 2 e um microfotômetro GII, todos da Carl Zeiss Jena.

A tabela 6 mostra os valores de transmitância e as respectivas densidades ópticas calculadas de acordo com a equação ( 61 ) para cada tempo de exposição.

TABELA 6: Dados para estabelecimento da curva de calibração da emulsão

t(s)	T(%)	D
2	89.45	0.05
4	70.99	0.15
6	59.44	0.23
8	37.76	0.42
10	29.18	0.53
12	20.43	0.69
14	16.62	0.78
16	11.82	0.93
18	11.08	0.95
20	8.52	1.07
22	6.68	1.17
24	5.23	1.28
26	4.18	1.38
28	4.67	1.33
30	4.08	1.39
32	3.99	1.40
34	3.04	1.52
36	2.48	1.60
38	3.90	1.41
40	2.84	1.55
42	2.07	1.68
44	2.07	1.68
46	2.26	1.64
48	2.48	1.60

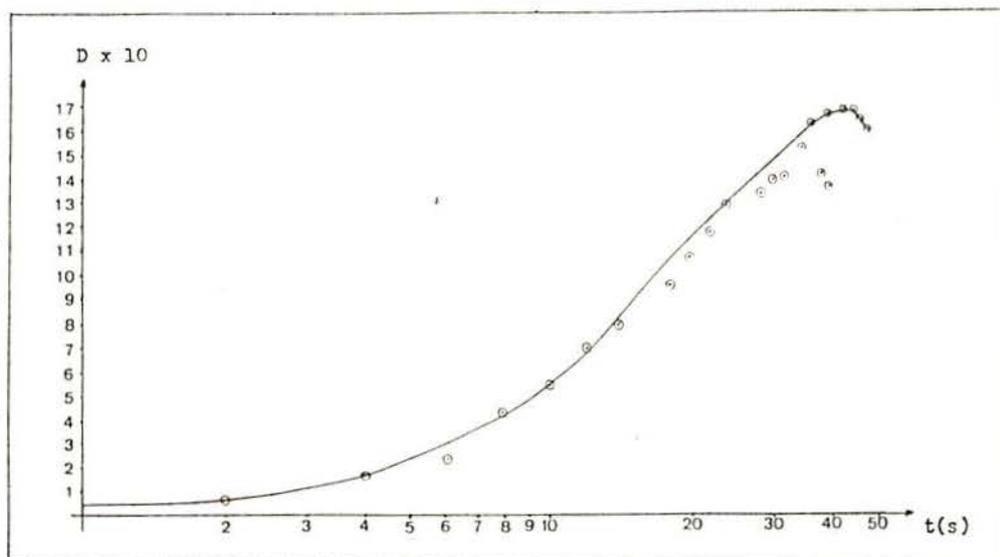


FIGURA 17: Curva de calibração da emulsão experimental com escala de tempo

#### 2.3.4 Variação de Gama com Comprimento de Onda

Mediante constatação de diversos espectroscopistas<sup>20,23,32</sup>, o valor de gama é constante para um grande número de emulsões fotográficas na região de 2500 a 3100 Å. Assim, dentro desta faixa de comprimento de onda uma única curva de calibração é suficiente para todas as linhas e uma única linha do padrão interno pode ser usada para todas as linhas analíticas.

#### 2.3.5 Transformadas de Densidade<sup>10,20,23,28,30,33-36,40-43</sup>

##### 2.3.5.1 Generalidades

Faz-se o uso das transformadas de densidade para que haja um maior aproveitamento da curva de calibração da emulsão. Com o uso das mesmas, a parte de subexposição pode ser aproveitada. Com isto, garante-se uma proporcionalidade linear entre a transformada utilizada e o logaritmo da intensidade, bem como com o logaritmo da concentração em determinações analíticas, mesmo quando os valores de densidade não estão na parte linear da curva de calibração.

##### 2.3.5.2 Tipos de Transformadas

Com o desenvolvimento e aperfeiçoamento dos métodos espectrográficos foram sugeridas diversas transformadas de densidade. Entre elas podemos citar as transformadas de Sampson, Baker e Seidel, de Honerjäger-Sohm e Kaiser, de Kaiser, de Kaiser modificada,  $P_L$ ,  $L$  e  $l$ <sup>23,25</sup>. Não nos deteremos em detalhar cada uma delas, mas sim somente aquelas de maior uso, isto é, as transformadas de Seidel<sup>30</sup> e de Honerjäger-Sohm e Kaiser<sup>43</sup> por serem aquelas utilizadas nos microfotômetros da Carl Zeiss Jena.

##### 2.3.5.2.1 Transformada de Seidel

Mediante observações, Seidel constatou que a parte inferior da curva de calibração da emulsão poderia ser linearizada se um termo de correção fosse deduzido a partir dos valores de densidade. Tem-se então a equação:

$$\Delta = D - S^* \quad ( 63 )$$

onde  $\Delta$  é a densidade transformada e  $S^*$  é a correção, cujo valor é dado por:

$$S^* = D - \log (10^D - 1) \quad ( 64 )$$

Mediante substituição da equação ( 64 ) na equação ( 63 ) e aplicando a definição de densidade de acordo com a equação ( 59 ), temos que a forma final da transformada de Seidel é dada por:

$$\Delta = \log (1/T - 1) \quad ( 65 )$$

ou ainda quando a transmitância for expressa em termos percentuais é dada por:

$$\Delta = \log (100 / \%T - 1) \quad ( 66 )$$

A transformada de Seidel foi o primeiro método que, à luz de observações puramente empíricas, estabeleceu uma quantidade à densidade medida, que é uma relação linear com o logaritmo da intensidade.

Mediante observações empíricas constatou-se que a linearidade da transformada de Seidel localiza-se na faixa de 5 a 85%  $T^{30}$ . Apesar disto, esta linearidade não é aplicável a todos os tipos de emulsão sob todas as condições de uso. Além disto, é aplicável dentro de uma pequena faixa de comprimento de onda.

#### 2.3.5.2.2 Transformada de Honerjäger-Sohm e Kaiser

A partir da observação de que a transformada de Seidel funcionava dentro de uma estreita faixa de comprimento de onda e que a faixa do ultra-violeta médio é muito importante do ponto de vista de linhas analíticas de metais, Honerjäger-Sohm e Kaiser introduziram uma simples modificação na transformada de Seidel. A mesma consiste em deduzir a metade dos valores de  $S$  dos valores de densidade medidos.

Assim, temos a chamada transformada  $P_{1/2}$ , a qual é dada por:

$$P_{1/2} = D - 1/2 S^* \quad ( 67 )$$

Mediante a aplicação da definição de densidade de acordo com a equação ( 59. ) e substituição da equação ( 64 ) na equação ( 67 ), temos que a transformada de Honerjäger-Sohm e Kaiser tem a seguinte forma final:

$$P_{1/2} = 1/2( \log (1/T) + \log (1/T - 1) ) \quad ( 68 )$$

ou ainda, quando a transmitância for expressa em termos percentuais:

$$P_{1/2} = 1/2( \log (100 / \%T) + \log (100 / \%T - 1) ) \quad ( 69 )$$

Este procedimento pode ser aplicado numa estreita faixa espectral, a qual é justamente a mais importante na análise espectrográfica, entre 2500 e 3200 Å e geralmente para um grande número de emulsões.

### 2.3.6 Métodos Para Construção da Curva de Calibração da Emulsão 10,20,23,28,30,33,34,44

#### 2.3.6.1 Método dos Dois Passos ou Duas Linhas

##### 2.3.6.1.1 Primeiro Método

Neste método diversos pares de linhas são gerados mediante filtração do espectro por um filtro de densidade neutro de dois passos, usando altura suficiente em cada passo para permitir fácil medição. As medidas de densidade óptica ou alguma transformada da mesma são tomadas para as metades inferior e superior de diversas linhas para uma dada região de comprimento de onda. Estes dados são então combinados em uma curva preliminar por plotação da densidade óptica ou transformada correspondente do passo claro de uma dada linha espectral contra àquela do passo escuro. Desde que a razão das intensidades do feixe de luz

transmitida através das duas metades do filtro é conhecida para cada comprimento de onda (a partir de dados fornecidos pelo fabricante ou a partir de medidas separadas), a curva preliminar pode então ser convertida em uma curva de calibração da emulsão para a faixa de comprimento de onda em questão.

#### 2.3.6.1.2 Segundo Método

Neste método o filtro de dois passos é substituído por um setor rotativo de dois passos. A razão de exposição é acuradamente conhecida para os dois passos do setor rotativo e é a mesma para todos os comprimentos de onda. Entretanto, este dispositivo atua pela variação do tempo de exposição, em vez de intensidade passo a passo, levando então a uma curva de calibração com escala de tempo.

#### 2.3.6.2 Método do Grupo de Linhas

Neste método a curva de calibração da emulsão é construída diretamente por plotação de uma função de densidade para um grupo de linhas em um espectro contra as intensidades relativas destas linhas.

As linhas selecionadas para este procedimento precisam satisfazer os seguintes requisitos:

- todas as linhas devem estar dentro de uma região de comprimento de onda na qual o contraste (gama) da emulsão não apresenta mudanças substanciais;

- todas as linhas devem ser do mesmo elemento (geralmente ferro);

- as intensidades relativas das linhas emitidas pela fonte de luz precisam ser conhecidas;

- as linhas devem ter características similares de excitação, isto é, as razões de intensidade das várias combinações precisam ser reproduzíveis.

Quando este método é usado, a validade das intensidades das linhas de ferro precisam ser checadas por um dos métodos citados anteriormente.

### 2.3.7 Preparação da Curva Preliminar <sup>30</sup>

No método dos dois passos utiliza-se um filtro de passos para atenuar a luz emitida de modo que a linha espectral formada na película fotográfica esteja dividida em dois segmentos: um claro e um escuro. A curva preliminar é construída colocando-se nas ordenadas a densidade óptica ou transformada deste segmento claro e nas abscissas a do segmento escuro da respectiva linha espectral. Os dois passos da linha espectral assim combinados formam um ponto simples na curva preliminar. Com os pontos assim obtidos tem-se uma linha reta. Caso a mesma não seja uma reta perfeita, o processo de linearização empregado é o método dos mínimos quadrados, a ser convenientemente explicado em um ítem subsequente.

Se a curva preliminar for uma linha reta de inclinação unitária, a curva de calibração por ela produzida será uma linha reta. Se a inclinação da curva preliminar é menor ou maior que a unidade, a curva de calibração resultante será côncava para cima ou para baixo, respectivamente.

### 2.3.8 Construção da Curva de Calibração da Emulsão <sup>30,45</sup>

Quando se utiliza o método dos dois passos, os gráficos são de grande valia para o auxílio da compreensão do processo. Mas, mediante o uso de calculadoras programáveis ou computadores os mesmos podem ser desprezados.

Para tanto, foi desenvolvida uma expressão matemática para a curva de calibração da emulsão usada em espectrografia de emissão. Esta é dada por:

$$I = (1 + \beta A)^{-\delta} \quad (70)$$

onde  $I$  é a intensidade da linha espectral,  $A$  é a transformada de densidade utilizada e  $\beta$  e  $\delta$  são constantes.

Mediante o emprego do método dos mínimos quadrados<sup>47,48</sup> a curva preliminar é uma reta determinada pela equação:

$$A_w = aA_s + b \quad (71)$$

onde  $A$  é a transformada de densidade utilizada e os subscritos  $w$  e  $s$  referem-se à parte clara da linha espectral e à parte escura, respectivamente.

$a$  é a inclinação da reta formada e  $b$  é o ponto de intersecção desta com o eixo  $Y$  do gráfico.

As constantes  $\beta$  e  $\delta$  são definidas como:

$$\beta = (a - 1) / b \quad (72)$$

e

$$\delta = \log \tau / \log a \quad (73)$$

sendo  $\tau$  a razão do filtro de passos utilizado e é dado por:

$$\tau = I_s / I_w \quad (74)$$

onde  $I_s$  e  $I_w$  referem-se à intensidades relativas correspondentes aos segmentos escuro e claro da linha espectral, respectivamente.

### 2.3.9 Exemplo Prático

Para o traçado de uma curva de calibração da emulsão foi utilizado o método dos dois passos. Para tanto foi realizado um espectrograma de ferro utilizando-se um filtro de dois passos com intensidades relativas de 100 e 50%. A película fotográfica utilizada foi a Kodalith ortocromática tipo 3 2556. A linha de ferro utilizada foi a Fe 2883.70 Å<sup>38,39</sup>. A transformada de densidade utilizada foi a de Honerjäger-Sohm e Kaiser<sup>43</sup>. O experimento foi realizado no Laboratório de Corrosão e Proteção dos Metais do Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Para tanto foram uti-

lizados um espectrógrafo UV Q24 com um gerador universal de arcos e centelhas UBI 1, um projetor de espectros SP2 e um microfotômetro GII, todos da Carl Zeiss Jena.

Assim, obtiveram-se seis pontos para o traçado da curva preliminar. Os mesmos estão apresentados na tabela 7.

Com os dados da tabela 7 foi traçada a curva preliminar, a qual está mostrada na figura 18.

TABELA 7: Dados para o traçado da curva preliminar

		$P_{1/2}$
1	s	9.89
	w	-45.42
2	s	25.84
	w	-26.21
3	s	50.02
	w	-2.80
4	s	70.16
	w	20.34
5	s	82.11
	w	33.14
6	s	89.30
	w	44.54

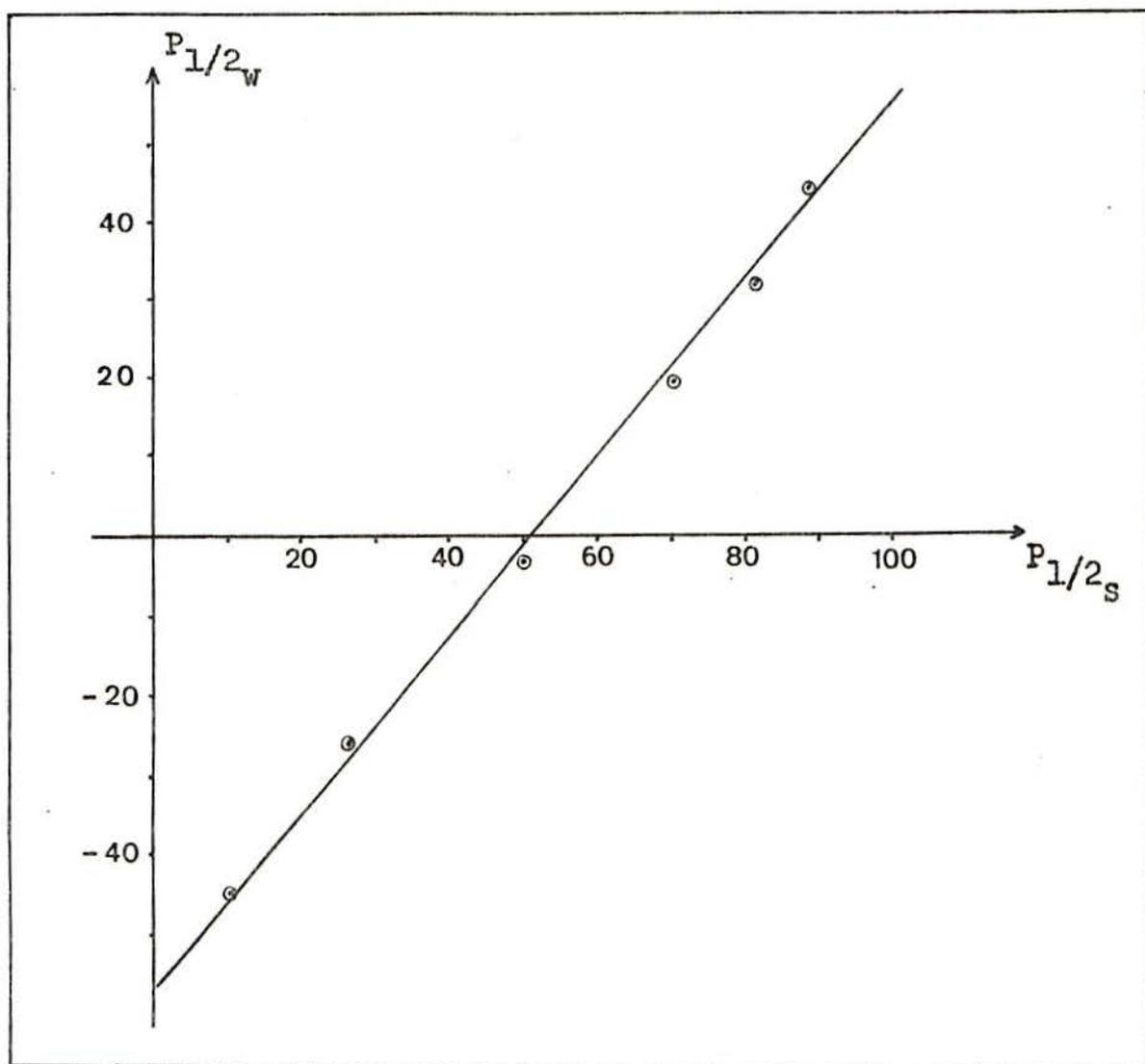


FIGURA 18: Curva preliminar

A partir dos dados da tabela 7 e mediante o emprego do método dos mínimos quadrados<sup>47,48</sup>, encontram-se os seguintes valores:

$$a = 1.1067$$

$$b = -56.5474$$

Mediante o uso das equações ( 72 ), ( 73 ) e ( 74 ) encontraram-se os seguintes parâmetros:

$$\tau = 2$$

$$\beta = -1.8869 \times 10^{-3}$$

$$\delta = 6.8369$$

De posse destes dados define-se a expressão matemática que representa a curva de calibração da emulsão. A mesma é:

$$I = (1 - 1.8869 \times 10^{-3} P_{1/2})^{-6.8369}$$

A partir desta equação construiu-se a tabela 8. A mesma consiste de valores da transformada de Honerjäger-Sohm e Kaiser que foram convertidos em valores de intensidade. Estes valores correspondem à enegrecimentos de aproximadamente 6 até 100% de transmitância.

A partir dos dados da tabela 8 traça-se a curva de calibração da emulsão, a qual está mostrada na figura 19.

TABELA 8: Valores de intensidade obtidos para a construção da curva de calibração da emulsão

$P_{1/2}$	I
-100	0.3067
-90	0.3421
-80	0.3824
-70	0.4281
-60	0.4803
-50	0.5398
-40	0.6080
-30	0.6862
-20	0.7762
-10	0.8800
0	1.0000
10	1.1390
20	1.3008
30	1.4894
40	1.7100
50	1.9689
60	2.2738
70	2.6340
80	3.0611
90	3.5695
100	4.1771
110	4.9062
120	5.7850

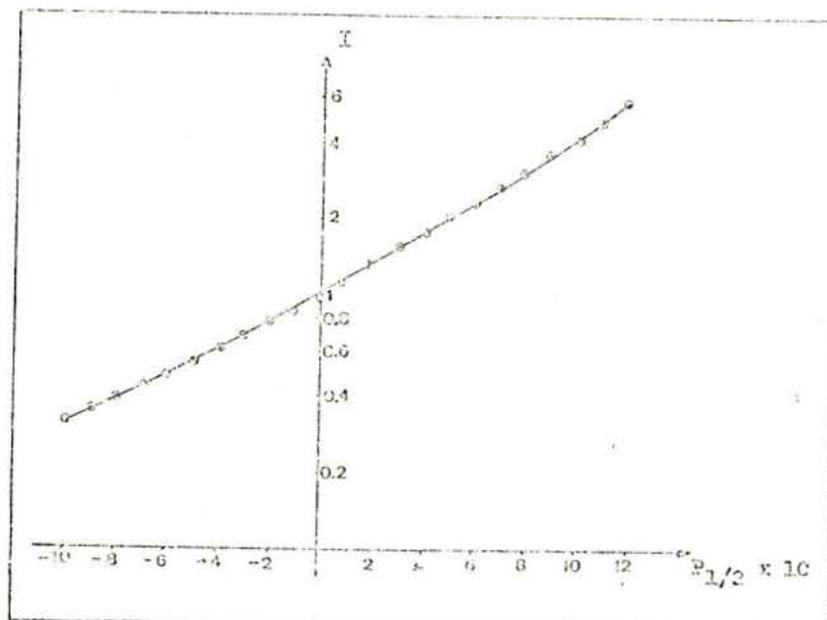


FIGURA 19: Curva de calibração da emulsão experimental

Pela observação da curva de calibração obtida, constata-se que existe uma relação linear entre o logaritmo da intensidade e a transformada de Honerjäger-Sohm e Kaiser na faixa de 6 a 100% de transmitância, o que vem a confirmar as afirmações contidas no item 2.3.5.

De posse desta curva, pode-se fazer a conversão de valores de enegrecimento de uma película fotográfica para valores de intensidade relativa de luz.

Mas, conforme já citado e de acordo com a norma ASTM E 116-81<sup>30</sup>, o gráfico da curva de calibração da emulsão é de grande valia para auxílio da compreensão do processo, mas pode ser desprezado quando se dispõe de calculadoras programáveis ou computadores para a obtenção de dados a partir da equação que o define. Assim, inclusive o erro de transformação de escala é diminuído tendo em vista a maior precisão dos dados obtidos via expressão matemática do que aqueles obtidos por via gráfica.

## 2.4 CONSIDERAÇÕES ANALÍTICAS SOBRE ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA

### 2.4.1 Generalidades

A espectroscopia de emissão se baseia na propriedade dos átomos neutros ou íons em estado gasoso de emitir, quando térmica ou eletricamente excitados, radiações com comprimentos de onda característicos nas regiões ultravioleta e visível. O conjunto de radiações emitidas por uma espécie constitui o seu espectro de emissão. A avaliação dos comprimentos de onda permite identificar os elementos emissores. Por outro lado, a medida da intensidade das radiações permite determinar as concentrações dos elementos presentes.

### 2.4.2 Análise Espectrográfica Qualitativa

10,12,13,20,23,28,33,39  
46,49-52

A espectrografia permite a identificação de aproximadamente 70 elementos. Os espectros dos diversos elementos apresentam linhas espectrais das mais diversas intensidades: algumas

fortes, outras fracas, sendo que cada elemento produz linhas espectrais com comprimentos de onda característicos. Além disso, a distribuição das linhas no espectrograma é única para cada elemento. Diminuindo-se gradualmente a concentração de um elemento numa amostra, todas as linhas tornam-se mais fracas e por isso muitas começarão a tornar-se imperceptíveis. Aquelas linhas mais fortes que podem ser observadas com as menores concentrações, chamam-se "linhas últimas", por serem as últimas a desaparecer.

Para verificar a presença ou ausência de um elemento numa amostra, basta observar duas destas linhas mais sensíveis. Se estas linhas não existirem, obviamente não poderão existir as mais fracas. A existência de uma única linha, porém, pode ser enganosa, tendo em vista a possibilidade de interferência de outro elemento qualquer com uma linha espectral coincidente ou muito próxima.

Para examinar o espectro referente à presença de linhas características principais de certos elementos, compara-se o mesmo diretamente com espectros conhecidos ou com o espectro de ferro. O espectro de ferro aprovou como espectro de orientação para a comparação de espectros por ser rico em linhas em praticamente todas as faixas de comprimento de onda. Além disso, os comprimentos de onda em que se manifestam as linhas de ferro são definidos com elevada exatidão. O espectro de ferro é apresentado com vinte vezes de aumento em vários mapas onde também as linhas características principais dos elementos químicos estão marcadas e assinaladas. O jogo de mapas obtido deste modo chama-se "Atlas Espectral"<sup>39</sup>.

A figura 20 mostra um exemplo de um segmento do Atlas Espectral, o qual compreende os comprimentos de onda de 2730 Å a 2970 Å.

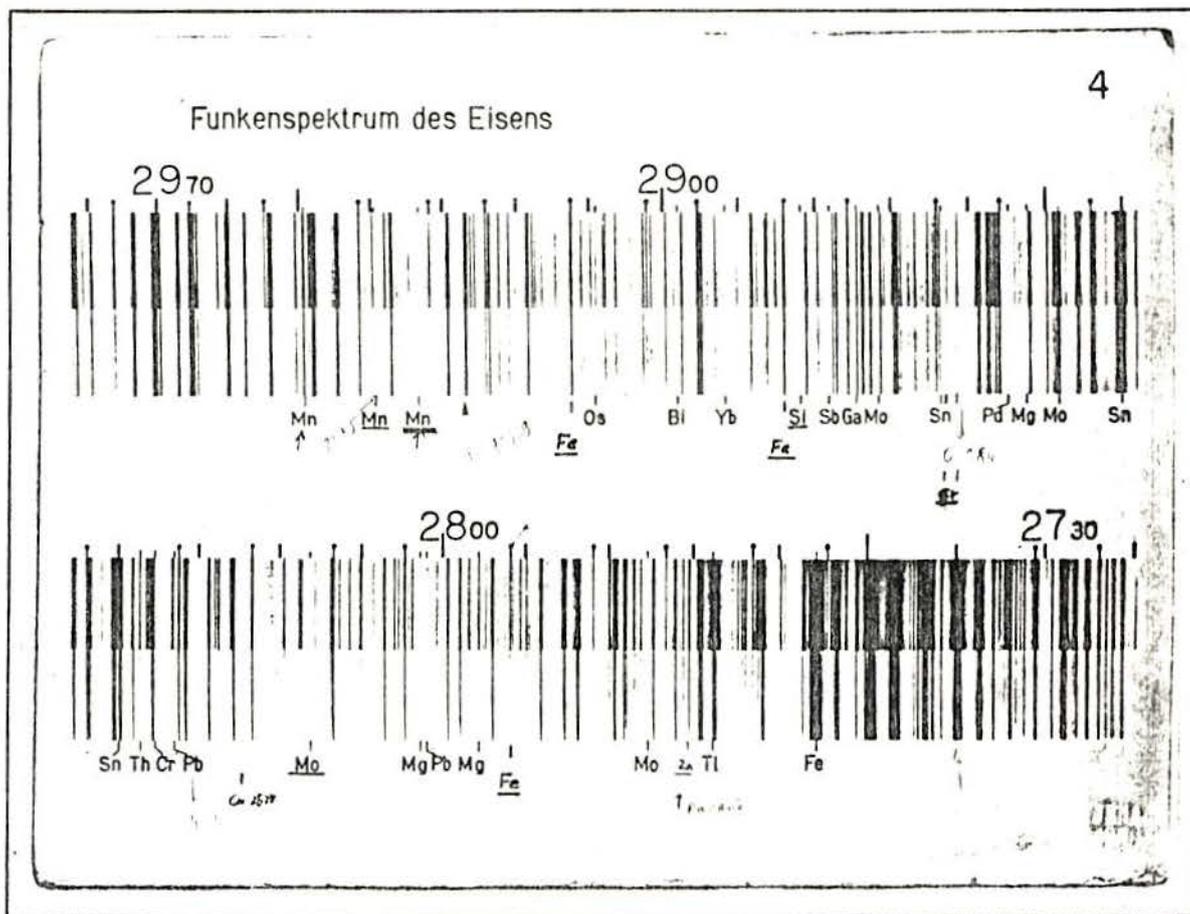


FIGURA 20: Segmento do Atlas Espectral<sup>39</sup>

Para a interpretação espectral qualitativa faz-se a superposição do espectro a ser analisado e do atlas espectral, mediante algumas linhas de ferro, sob o projetor espectral. As linhas espectrais, cujas posições forem coincidindo com as marcações do atlas, indicam a presença dos respectivos elementos constituintes da amostra.

Caso as amostras não contenham ferro, terá que ser incluído, obviamente, em caráter adicional um espectro de ferro no espectrograma.

A figura 21 mostra uma parte de um espectrograma de uma série de padrões e amostras de aço inoxidável austenítico.

Neste espectrograma foi incluído em caráter adicional um espectro de ferro para referência. Na mesma estão marcadas também as linhas principais de alguns elementos presentes.

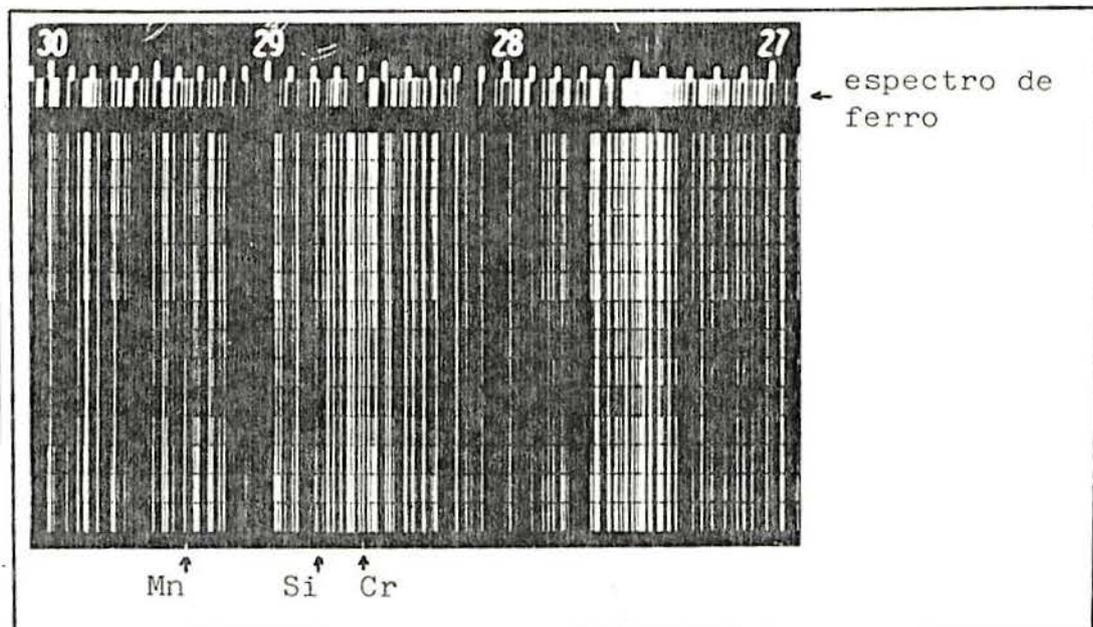


FIGURA 21: Espectrograma de uma série de aços inoxidáveis austeníticos realizado no espectrógrafo UV Q24 do LACOR

10,12,13,18,20,23,24,  
27,28,33-35,43,46,47,  
49,50,52,53-57,59-62.

### 2.4.3 Análise Espectrográfica Quantitativa

#### 2.4.3.1 Generalidades

Enquanto a análise espectrográfica qualitativa levava em conta o comprimento de onda das linhas espectrais, a análise espectrográfica quantitativa considera sua intensidade

A intensidade do espectro, e conseqüentemente de suas linhas componentes, depende das propriedades da fonte de excitação, das propriedades individuais das linhas espectrais e do número de átomos do elemento presentes na excitação.

Assumindo que uma amostra que contenha um dado elemento com uma concentração  $C'$  é excitado sob condições específi-

cas, o princípio fundamental em análise quantitativa é dado por:

$$I \propto N \quad ( 75 )$$

onde I é a intensidade da linha espectral emitida e N é o número de átomos presentes no plasma gasoso.

N depende de C'. Para fins de análise espectroquímica prática é costume substituir N por C' na relação ( 75 ). Assim:

$$I \propto C' \quad ( 76 )$$

Introduzindo uma constante para igualar os termos, temos:

$$I = kC' \quad ( 77 )$$

ou

$$\log I = \log k + \log C' \quad ( 78 )$$

Podemos variar o valor de C' mediante o uso de padrões com concentrações conhecidas e então medir as intensidades correspondentes. Se os logaritmos destas duas variáveis são relacionados graficamente, o gráfico resultante é uma linha reta e é conhecido como "curva analítica"<sup>46</sup>. (\*)

#### 2.4.3.2 Método do Padrão Interno

Quando uma amostra é submetida à ação de uma fonte de excitação, a intensidade de uma linha em um instante qualquer é função da energia da fonte e diretamente proporcional ao número de átomos ou íons do elemento emissor presente no plasma gasoso do arco ou centelha. Em condições ideais, o referido número de centros emissores é, por sua vez, proporcional à percentagem em peso do elemento na amostra em questão. Portanto, para uma fonte de excitação constante, a intensidade da linha estaria linearmente relacionada com a concentração.

Entretanto, independente da natureza da amostra e do

(\*) Ver nota no fim do capítulo.

meio de excitação utilizado, a intensidade instantânea das linhas varia ao acaso continuamente. Isto ocorre porque não há maneira de controlar com rigor as inúmeras variáveis envolvidas na volatilização da amostra e na excitação dos átomos. Como apenas uma pequena fração dos átomos sofre excitação a um tempo, a emissão de uma amostra é sensível inclusive à pequenas variações no processo de excitação. Às referidas flutuações ainda se sobrepõe à volatilização seletiva dos elementos. Devido a estes fatores, a análise espectrográfica quantitativa não pode basear-se no sinal instantâneo de um detector. Esta dificuldade é superada mediante integração do sinal detector durante um período de alguns segundos a um minuto ou mais. Quando a resposta total abrange um intervalo bastante longo, em comparação com a frequência das flutuações da fonte, tende a haver uma compensação para a variabilidade das condições de excitação. A detecção e integração são efetuadas por meios fotográficos, isto é, uma emulsão fotográfica serve como detector-transdutor e integrador ao mesmo tempo.

Apesar disto, numerosas variáveis afetam a densidade de uma linha espectral registrada sobre uma película fotográfica. A maioria das variáveis se refere à excitação e ao processo fotográfico, difíceis ou mesmo impossíveis de controlar como um todo.

Tendo em vista estes fatores, utiliza-se uma padronização interna para os trabalhos quantitativos.

Assim, em 1924, Gerlach e Schweitzer<sup>10</sup> introduziram o "Método do Padrão Interno". O mesmo consiste em tomar um elemento de referência e medir a intensidade de uma de suas linhas nas mesmas condições em que é medida a intensidade da linha analítica do elemento em análise.

A principal vantagem deste método é de compensar uma grande variedade de erros e desvios que em geral não podem ser

previstos nem controlados.

Baseado no princípio que ambas as linhas espectrais, tanto do padrão interno como do elemento em análise, sofrerão influência idêntica, a razão entre suas intensidades permanece praticamente a mesma, isto é, a intensidade relativa é praticamente constante, mesmo havendo grande variação na intensidade da linha espectral do elemento em análise.

Então, a relação das intensidades integradas do par de linhas amostra-referência é interpretada considerando as flutuações e a tendência de deslocamento como grandemente eliminadas.

O par de linhas amostra-referência é chamado "par homólogo"<sup>46</sup>. Na escolha deste par homólogo é essencial levar em conta que as duas linhas sejam tanto quanto possível idênticas em termos de enegrecimento.

O padrão interno é um elemento de referência que deve estar presente em quantidade bem determinada na amostra e em cada padrão de calibração. Em muitos casos, o padrão interno é incorporado propositadamente à amostra e aos padrões. Isto é feito mediante solubilização de padrões e amostras com posterior adição do padrão interno aos mesmos. Porém, outras vezes, é mais prático tomar como padrão interno um elemento já presente na amostra original em tão alta concentração que a mesma possa ser considerada como invariante. Por exemplo, na análise dos constituintes menores de um aço, o ferro é convenientemente usado como padrão interno.

A técnica do padrão interno consiste em medir as exposições relativas de uma linha do elemento pesquisado na amostra e nos padrões de calibração e, ao mesmo tempo, as exposições relativas de uma linha do padrão interno na amostra e nos padrões de calibração. A relação das exposições é, então, usada para achar a concentração, de acordo com a relação:

$$\frac{E_a}{E_p} = \frac{I_a t_i}{I_p t_i} = \frac{I_a}{I_p} \quad (79)$$

onde os subscritos (a) e (p) referem-se ao elemento pesquisado e ao padrão interno, respectivamente. E é o enegrecimento causado pela linha sobre o filme. I é a intensidade da linha e t é o tempo de exposição.

De acordo com a relação (76),  $I_a$  e  $I_p$  são proporcionais às concentrações dos dois elementos. Além disso, a concentração do padrão interno é fixa. Portanto:

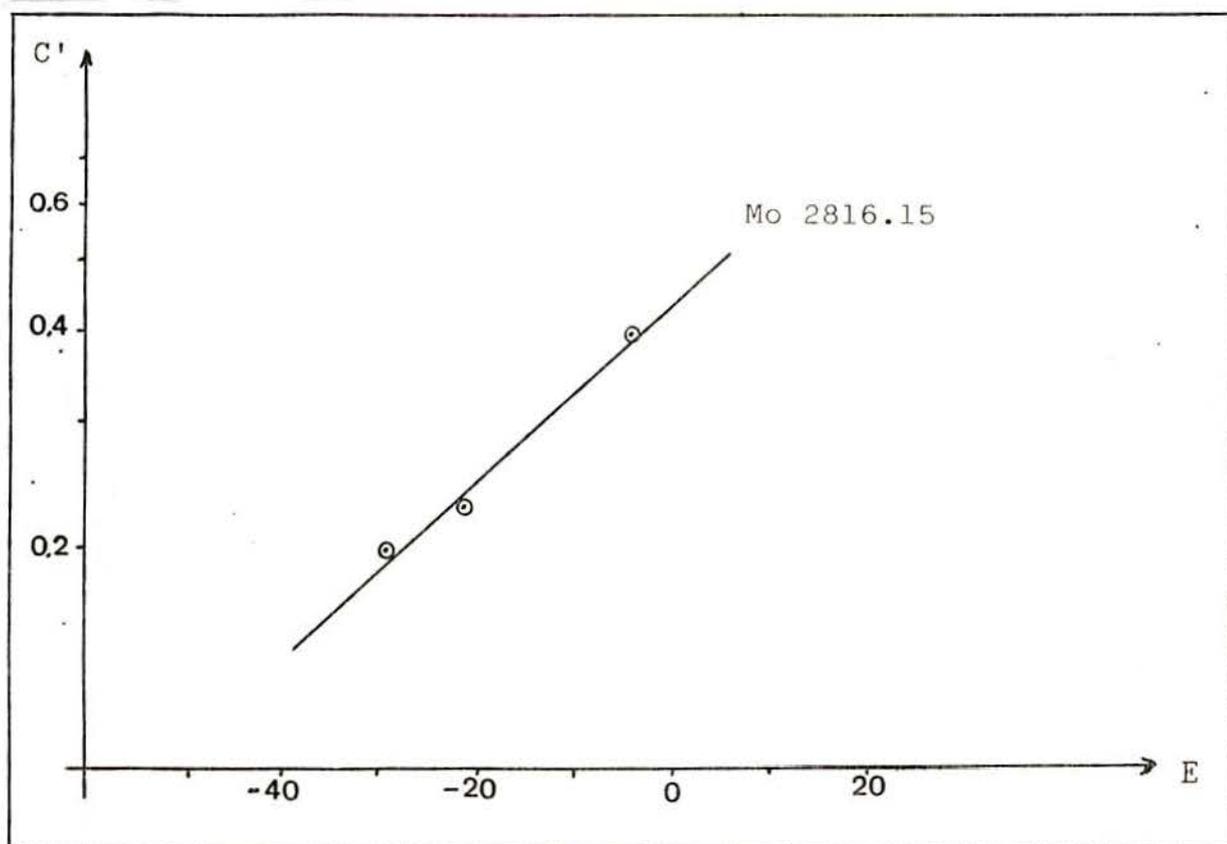
$$\frac{E_a}{E_p} = \frac{I_a}{I_p} = kC'_a \quad (80)$$

onde k é uma constante determinada por calibração com um conjunto de padrões e  $C'_a$  é a concentração do elemento pesquisado.

A relação ( $E_a / E_p$ ) nada mais é do que o par homólogo já anteriormente citado.

As figuras 22 e 23 a seguir mostram o comportamento de uma determinação de molibdênio em um aço de baixa liga. Para tanto foram empregados 03 padrões com diferentes concentrações. Foi batido um espectrograma com estes padrões, selecionadas as linhas de análise e medidos seus enegrecimentos. As linhas de análise são: Mo 2816.15 Å e Fe 2883.70 Å<sup>38,39,53,54</sup>. O experimento foi realizado no Laboratório de Espectrografia da Fundação Escola Técnica Liberato Salzano Vieira da Cunha. Para tanto foram utilizados um espectrógrafo UV Q24 com gerador de centelhas HF02, um projetor de espectros SP2 e um microfotômetro GII, todos da Carl Zeiss Jena. A figura 22 mostra a curva analítica obtida pela medição absoluta do enegrecimento da linha de molibdênio enquanto a figura 23 mostra a mesma curva analítica levando

em conta o padrão interno, no caso o ferro. Assim, tem-se a relação dos enegrecimentos integrados do par homólogo.



· FIGURA 22: Curva analítica obtida pela medição absoluta do enegrecimento de uma linha de molibdênio em um aço de baixa liga

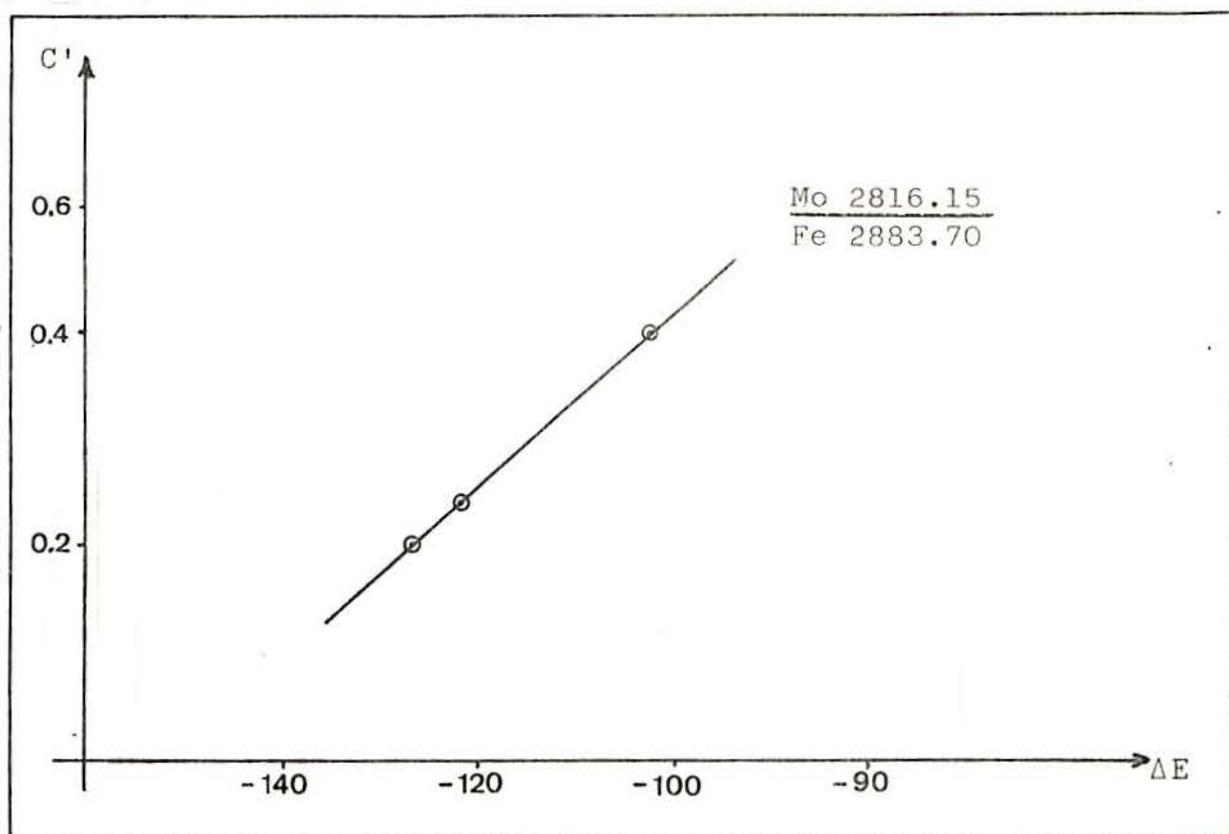


FIGURA 23: Curva analítica obtida pela medição dos enegrecimentos integrados do par homólogo molibdênio/ferro em um aço de baixa liga

Obs.: As curvas analíticas apresentadas nas figuras 22 e 23 foram linearizadas pelo método dos mínimos quadrados<sup>47,48</sup>, o qual será convenientemente discutido no ítem subsequente.

#### 2.4.3.3 Estabelecimento e Controle da Curva Analítica

A curva analítica, como já foi citado anteriormente, é formada pela construção do gráfico  $\log I = f(\log C')$ . Tendo em vista o uso de películas fotográficas como registro dos espectros, não se utilizam medidas de intensidade mas sim funções de densidade da película. As mesmas já foram discutidas em um ítem anterior. Assim, a função de densidade utilizada é a função de Honerjäger-Sohm e Kaiser<sup>20,43</sup>. Logo, a curva analítica fica determinada pelo gráfico  $E = f(\log C')$ .

Ocorre que a relação  $E = f(\log C')$  nem sempre é

perfeitamente linear. Nestes casos é necessário estabelecer relações matemáticas que nos conduzam à linearização desta relação. Isto é realizado baseando-se na norma ASTM E 305-67 (reproved 1980)<sup>47</sup>. A mesma consiste em estabelecer a equação da reta analítica, levantar a mesma e estabelecer a concentração da amostra. Além disto estabelece-se ainda a confiabilidade da curva analítica obtida.

O método empregado é o dos mínimos quadrados<sup>47,48</sup>.

A curva analítica é uma linha reta descrita pela equação:

$$y = ax + b \quad (81)$$

onde

$$a = \frac{\sum_{i'=1}^q (x_{i'} - \bar{x})(y_{i'} - \bar{y})}{\sum_{i'=1}^q (x_{i'} - \bar{x})^2} \quad (82)$$

e

$$b = \bar{y} - a\bar{x} \quad (83)$$

sendo

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i'=1}^q x_{i'}}{q} \quad (84)$$

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i'=1}^q y_{i'}}{q} \quad (85)$$

$x_{i'}$  =  $i'$  termos independentes de  $x$

$y_{i'}$  =  $i'$  termos independentes de  $y$

$q$  = número de termos independentes

O limite de confiabilidade da reta estabelecida é calculado por:

$$S_{yc} = S_{yx} \sqrt{\frac{1}{q} + \frac{(X - \bar{x})^2}{x^2 - \frac{(\sum x)^2}{q}}} \quad (86)$$

sendo

$X$  = valor de  $x$  que está sendo aplicado

$S_{yx}$  = erro padrão da estimativa, o qual é dado por:

$$S_{yx} = \sqrt{\frac{1}{q-2} \left[ \sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{q} - \frac{\left( \sum x y - \frac{\sum x \sum y}{q} \right)^2}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{q}} \right]} \quad (87)$$

Para se obter um limite de confiabilidade de 95% nos resultados obtidos, multiplicar  $S_{yc}$  por  $\pm 1.96$ <sup>47,48</sup>. Então, o limite de confiabilidade indicará a região dentro da qual há 95% de probabilidade que uma curva analítica subsequente ocorra se o experimento for repetido.

#### 2.4.3.4 Exemplo Prático

Foi realizado um espectrograma utilizando 04 padrões de aço de baixa liga da BRAMMER STANDARDS. Os mesmos estão indicados pelos números 51, 52, 54 e 55 e apresentam 0.23, 0.07, 0.20 e 0.40% de molibdênio, respectivamente. Foram batidos dois espectros de cada padrão e fotografados sobre um filme fotográfico. Após foram selecionadas as linhas Mo 2816.15 Å e Fe .... 2883.70 Å<sup>38,39,53,54</sup> respectivamente linha analítica do elemento em análise e linha analítica do padrão interno. Depois foram medidos seus respectivos enegrecimentos e obteve-se a tabela 9.

TABELA 9: Medidas de enegrecimento das linhas de molibdênio e ferro

Padrão	$E_{Mo}$	$E_{Fe}$
51	-25	97.5
51	-17.5	103
52	-67	98
52	-67	96
55	-11	100
55	3	97
54	-29	98.5
54	-29	98

Para o estabelecimento da curva analítica consideramos os padrões 51, 52 e 55, sendo que o padrão 54 será considerado como amostra em análise.

Para proceder o estabelecimento da curva analítica, inicialmente deve-se calcular a razão dos enegrecimentos integrados do par homólogo, isto é:

$$E_r = \frac{E_{Mo}}{E_{Fe}} \quad ( 88 )$$

Como a função de densidade utilizada é a de Honerjäger-Sohm e Kaiser<sup>20,43</sup> e a mesma é logarítmica, tem-se que a relação ( 88 ) passa a ser:

$$E_r = E_{Mo} - E_{Fe} \quad ( 89 )$$

ou seja, temos um  $\Delta E$ .

Após proceder este cálculo e calcular-se um valor médio para cada duas exposições de cada padrão, obtém-se a tabela 10.

TABELA 10: Resultados obtidos para estabelecimento da curva analítica

Padrão	$E_{Mo}$	$E_{Fe}$	$\Delta E$	$\overline{\Delta E}$	%
51	-25	97.5	-122.5	-121.5	0.23
51	-17.5	103	-120.5		
52	-67	98	-165	-164	0.07
52	-67	96	-163		
55	-11	100	-111	-102.5	0.40
55	3	97	-94		
54	-29	98	-127	-127	?
54	-29	98	-127		

De posse destes dados, os mesmos foram plotados como  $\log C' = f(\overline{\Delta E})$  conforme figura 24. Aplicando as equações apresentadas no ítem 2.4.3.3 foi calculada a equação da reta e traçada a mesma de acordo com a já referida figura 24.

Para encontrar-se o teor de molibdênio na amostra em análise pode-se proceder de duas maneiras: uma é consultar o gráfico formado (figura 24) e outra é mediante cálculo direto pela equação que determina esta reta ( $\log y = 0.0122x + 0.8581$ ).

Pela análise do gráfico (figura 24) constata-se que o teor de molibdênio na amostra em questão (padrão 52) é de aproximadamente 0.20%. Aplicando-se o valor de  $E$  na equação da reta obtida, encontra-se um teor de molibdênio de 0.1987%. Logo, ambos os resultados coincidem com o indicado anteriormente. É claro que pela equação obtém-se uma maior precisão no resultado obtido.

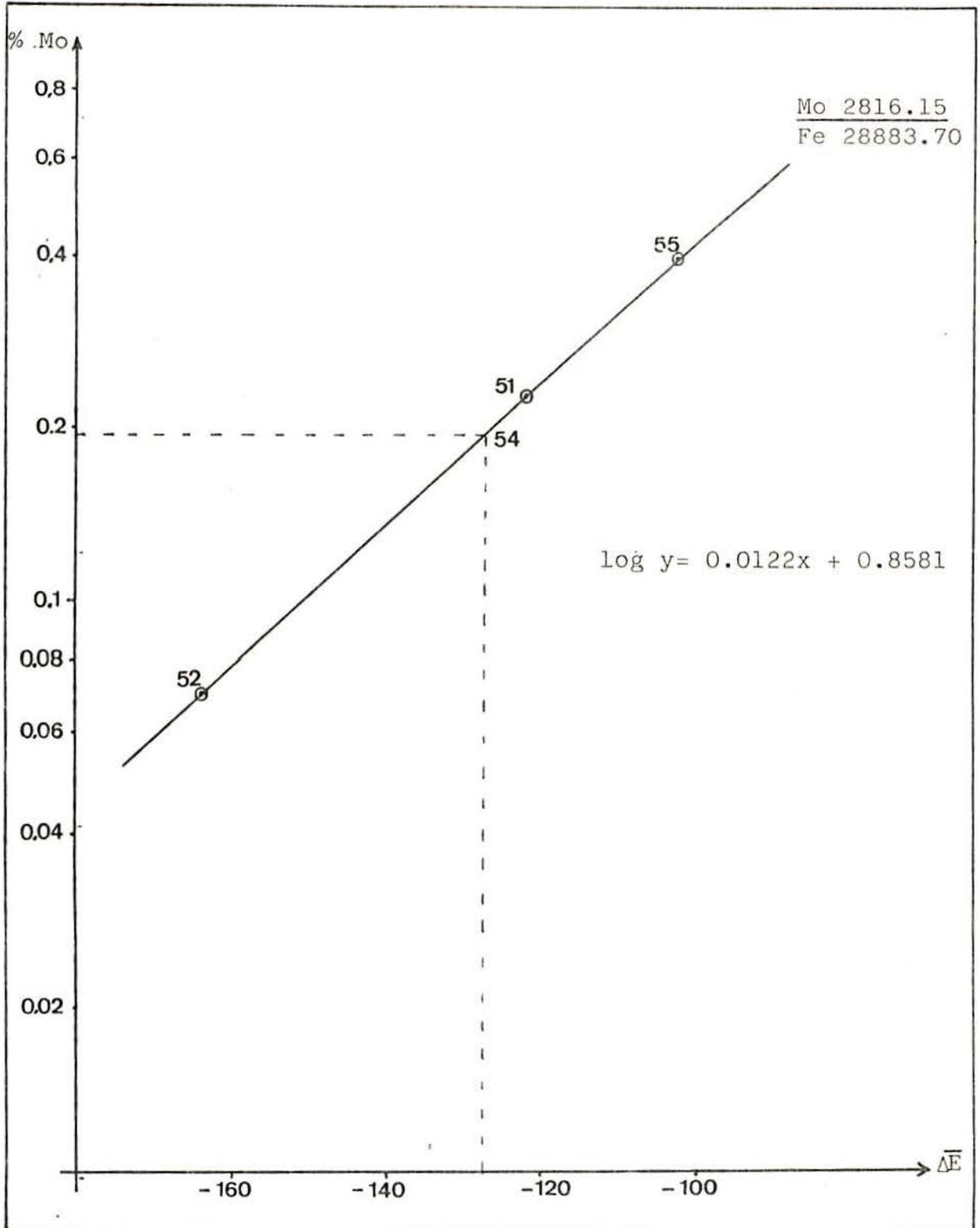


FIGURA 24: Curva analítica obtida pela razão dos enegrecimentos integrados do par homólogo Mo/Fe para um aço de baixa liga

Além disto, podemos ainda calcular a região da curva analítica na qual existe 95% de probabilidade de que um experimento subsequente ocorra. Isto é mostrado pela figura 25.

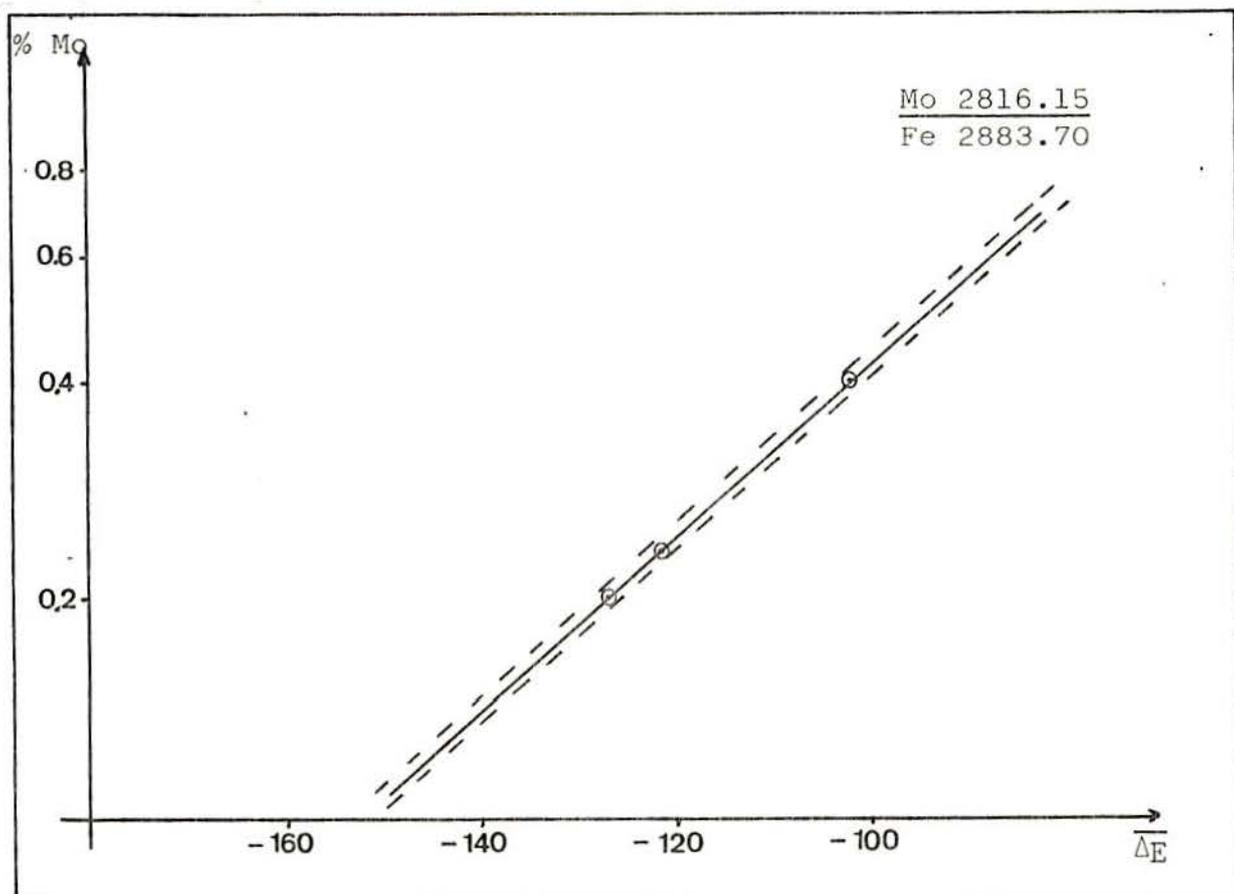


FIGURA 25: As linhas tracejadas mostram a região da curva analítica na qual existe 95% de probabilidade que um experimento subsequente ocorra

O experimento foi realizado no Laboratório de Espectrografia da Fundação Escola Técnica Liberato Salzano Vieira da Cunha. Para tanto foram utilizados um espectrógrafo UV Q24 com gerador de centelhas HF02, um projetor de espectros SP2 e um microfotômetro GII, todos da Carl Zeiss Jena.

NOTA:

A curva analítica é uma linha reta com inclinação unitária. Algumas vezes a inclinação da curva analítica é menor que  $45^\circ$ . Nestes casos é aplicada a relação:

$$I = kC'^{m'} \quad (90)$$

ou

$$\log I = \log k + m' \log c' \quad (91)$$

onde  $m'$  é referido como sendo o fator de emissão e é usualmente muito próximo da unidade.

Os desvios da inclinação unitária e também da linearidade são usualmente associados tanto à presença de background ou impurezas residuais nos padrões como à auto absorção.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 TRABALHOS PRELIMINARES

O trabalho desenvolveu-se no Laboratório de Espectrografia do Laboratório de Corrosão e Proteção dos Metais (LACOR) do Departamento de Materiais (DEMAT) da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Empregou-se um espectrógrafo UV Q24 prismático montagem Cornu, um gerador universal de arcos UBI 1, um projetor de espectros SP 2 e um microfotômetro G II, todos da Carl Zeiss Jena.

O equipamento encontrava-se instalado em uma sala climatizada mas apresentava problemas no alinhamento ótico e na estabilidade da escala do microfotômetro. Alinhou-se óticamente o mesmo baseando-se em informações do fabricante. Estabilizou-se a escala mediante substituição da escala analógica do aparelho por uma escala digital através de um milivoltímetro digital de 3 1/2 dígitos.

Para revelação dos espectrogramas instalou-se um laboratório fotográfico.

As primeiras curvas analíticas afastaram-se demasiadamente da linearidade a partir de espectrogramas de padrões. Suspeitou-se da confiabilidade da película fotográfica empregada, isto é, a película Kodalith Ortocromática tipo 3 2556 base estar. Utilizou-se a mesma tendo em vista a dificuldade de importar películas fotográficas para análise espectral (película Eastmann SA-1). Consultou-se a matriz da Kodak (USA) sobre este fato e recebeu-se como resposta que esta não era a película ideal, mas sim que deveria-se usar a película Kodak Technical Pan Film 2415 base estar-AH. Mas, para esta película enfrentou-se o problema da importação. Testou-se então a película Kodalith empregando a norma ASTM E 116-81<sup>30</sup>. Obteve-se bons resultados. Os

mesmos serão apresentados e discutidos em capítulos subseqüentes.

Logo, apesar da película se mostrar conveniente para uso, a não linearidade das curvas persistiu.

Avaliou-se então a fonte de excitação como fonte de erro. Esta avaliação fundamentou-se no fato de se escolher aleatoriamente as condições de excitação tendo em vista não dispor-se do manual de funcionamento da fonte. Contactou-se a Carl Zeiss Jena para fornecimento deste manual. Aproximadamente um ano após recebeu-se este manual. Imediatamente constatou-se que o erro consistia na maneira pela qual se selecionava a centelha. Para que a mesma fosse ativada necessitava-se selecionar simultaneamente arco a.c. e centelha. Cometia-se o erro de selecionar exclusivamente centelha. Uma vez corrigido o erro, passou-se a obter bons resultados.

### 3.2 MATERIAIS UTILIZADOS

#### 3.2.1 Padrões e Corpo-de Prova

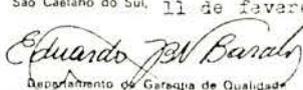
Os padrões utilizados foram cinco discos de aço inoxidável austenítico produzidos pelo Bureau of Analysed Samples (U.K.) com 4cm de diâmetro. Os mesmos apresentam a composição nominal de acordo com a tabela 11.

TABELA 11: Composição química dos padrões

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	As	Pb	Co
461	.082	.44	.64	.013	.017	15.2	6.16	.011	.0007	-
462	.092	.46	.74	.010	.018	12.3	12.5	.007	.0005	-
463	.088	.51	.77	.015	.017	18.3	9.65	-	-	-
464	.100	.64	.77	.016	.010	25.7	20.7	.003	.0005	.054
468	.152	1.14	1.47	.016	.026	18.7	8.83	-	-	.054

O corpo-de-prova empregado foi uma secção longitudinal de cilindro de aço inoxidável austenítico fornecido pela Aços Villares S.A. com 2.2cm de diâmetro e 4cm de comprimento. O mesmo apresenta a composição nominal de acordo com a tabela 12.

TABELA 12: Composição química do corpo-de-prova

 <b>VILLARES</b> Aços Villares SA		Nome Avenida do Ipiranga 8116 Casa Postal 3586 Telefone 278 7122 FAX 011 22857 01518 São Paulo SP		Logradouro Avenida Dr. Ramus de Azevedo 123 Casa Postal 56 Telefone 45 1 276 FAX 011 4 511 4 511 4 517 09500 São Caetano do Sul SP					
		Certificado de Análise Química N.º 13597							
Nome do Cliente: Escola de Engenharia da UFRO									
Material: Aço V316				N.º da Nota Fiscal:					
Número		Dimensões mm		Quantidade					
Corrida	Ordem	Pedido			Peso Kg				
Análise Química									
Número Corrida	Elementos								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu
13597	0.06	0.03	1.65	0.033	0.020	17.36	11.5	2.12	0.41
Observações									
São Caetano do Sul, 11 de fevereiro de 1993.									
 Departamento de Garantia de Qualidade									

Tanto os padrões como o corpo-de-prova foram lixados com lixa 100, sendo após lavados e secos.

### 3.2.2 Contra Eletrodos

Foram empregados dois materiais como contra eletrodo no desenvolvimento do trabalho. Um foi grafite\* e o outro cobre eletrolítico \*\*.

Ambos foram preparados de acordo com a designação C-1 da norma ASTM E 130-81<sup>63</sup>. A forma dos eletrodos está mostrada na figura 26.

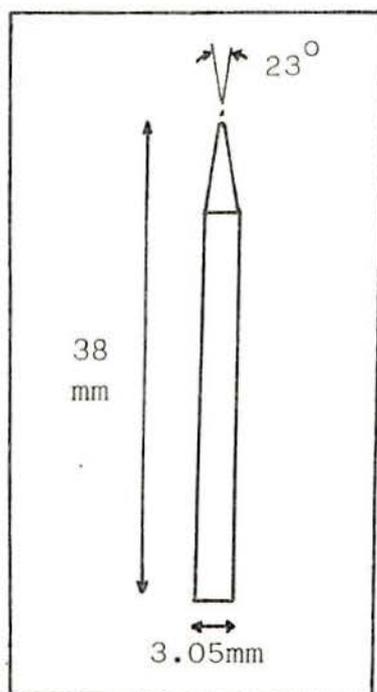


FIGURA 26: Designação C-1 para contra eletrodo

Quando foram realizados os experimentos que usavam o cobre como contra eletrodo surgiram intermitências na descarga no gap analítico\*\*\*.

\* grafite espectroscópico grau SPK marca National da Union Carbide Co.

\*\* prova em branco do contra eletrodo: traços de magnésio.

\*\*\* gap analítico: região compreendida entre a amostra em análise e o contra eletrodo.

Este fato é previsto no manual de funcionamento da fonte de excitação<sup>64</sup>. Assim, o fato deve-se à alta emergência de íons de certos materiais tais como os metais com caráter precioso, entre eles o cobre e os aços inoxidáveis. Logo, nestas condições não era possível realizar análises quantitativas. O problema foi solucionado mediante o apoio do contra eletrodo de cobre sobre um suporte de grafite. A figura 27 mostra como isto foi realizado. Desta maneira conseguiu-se eliminar a intermitência da descarga do gap analítico.

### 3.2.3 Película Fotográfica

A película fotográfica utilizada foi a Kodalith Ortocromática tipo 3 2556 base estar fornecida nas dimensões 20.3 x 25.4cm. Para uso as mesmas foram convenientemente cortadas nas dimensões 6 x 24cm.

A película foi revelada em revelador D-19 da Kodak a 18.5°C durante 3 minutos mediante agitação<sup>68</sup>. O mesmo foi fixado em fixador Kodak por 3 minutos.

### 3.2.4 Equipamentos

Foram utilizados os seguintes equipamentos:

- espectrógrafo UV Q24 com estande FS 11;
- gerador universal de arcos UBI 1;
- projetor de espectros SP 2;
- microfotômetro GII.

#### Observação:

- a) todos os equipamentos mencionados são da Carl Zeiss Jena.
- b) tendo em vista as dificuldades na estabilização e leitura da escala analógica do microfotômetro, a mesma foi substituída por um milivoltímetro digital de 3 1/2 dígitos.

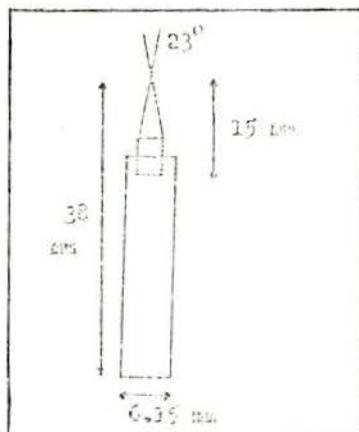


FIGURA 27: Montagem para utilização de cobre como contra eletrodo

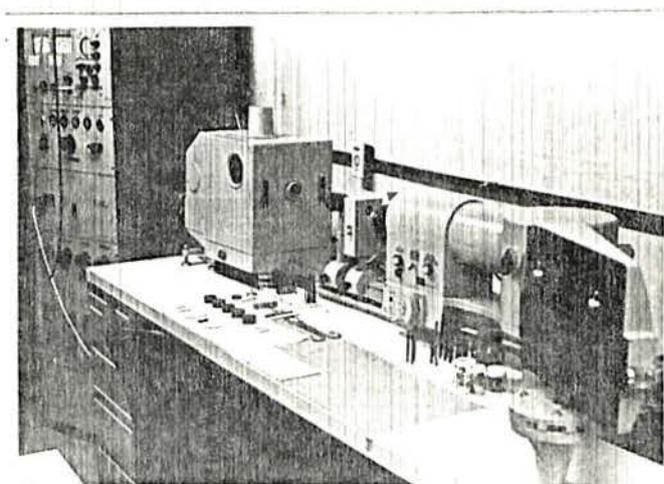


FIGURA 28: Espectrógrafo UV Q 24 com gerador universal de arcos UBI 1

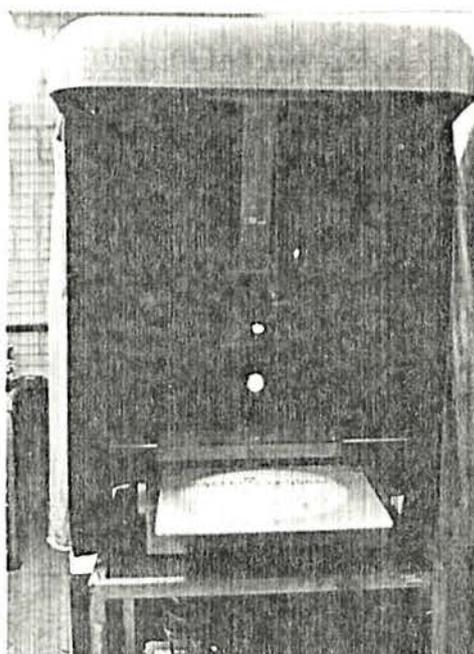


FIGURA 29: Projetor de espectros SP2

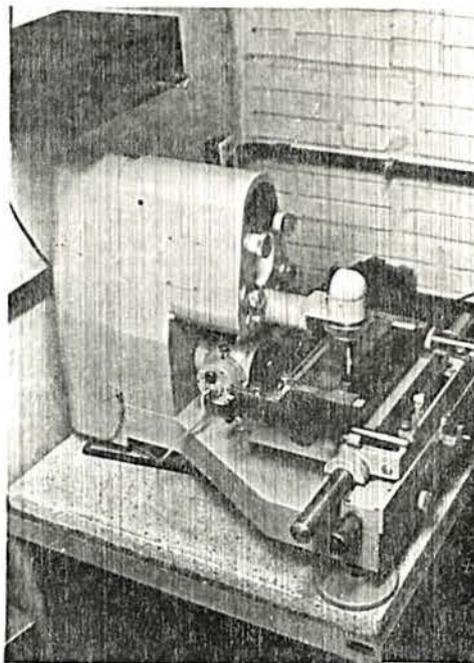


FIGURA 30: Microfotômetro G II

### 3.3 PROCEDIMENTOS

#### 3.3.1 Levantamento da Curva de Calibração da Emulsão

Para o levantamento da curva de calibração da emulsão foi utilizada a técnica anteriormente descrita no item 2.3.6. A diferença consiste no fato de que agora foram levantadas curvas de calibração da emulsão para diversos comprimentos de onda com a finalidade de constatar as afirmações contidas no item 2.3.4.

As linhas de ferro utilizadas foram as de comprimento de onda 2502.39, 2570.84, 2711.84, 2813.29, 2923.85, 3009.09, 3075.72, 3215.94 e 3227.75  $\text{Å}^{39}$ .

#### 3.3.2 Análise Espectrográfica da Amostra

Para a realização das análises espectrográficas foram levados em conta uma série de parâmetros. Alguns permaneceram constantes e outros variaram, influenciando os resultados.

Os ajustes necessários no espectrógrafo e na fonte de excitação que foram mantidos constantes podem ser visualizados no protocolo de chapa espectrográfica mostrado na figura 31.

L A C O R U F R G S		LABORATÓRIO ESPECTROGRÁFICO PROTOCOLO DE UMA CHAPA ESPECTROGRÁFICA					
SERVIÇO	EMPRESA	ORDEM					
<input checked="" type="checkbox"/> Interno	SOLICITADO POR	Nº					
<input type="checkbox"/> Externo	FUNÇÃO	TEL.				PROMETIDO	
CHAPA N	EXPOSTA EM	REVELADA EM					
NATUREZA DA AMOSTRA:	Aço Inoxidável Austenítico CONTRA ELETRODO						
FILTRO DE DEGRAUS:	1	FENDA	.020	mm	FENDA INTERMEDIÁRIA	5	
DIAPHRAGMA:	15	EXCITAÇÃO:	CENTELHA	X	ARCO AC	X	ARCO DC
PERÍODO:	128	FASE:	150	POLARIDADE			
FINALIDADE	Determinação de Si, Mn, Cr e Ni						
LINEA	AMOSTRA	CAP. (uF)	IND. (uH)	PERCENT (s)	TOTAL (s)	R(t)	I (A)
32							
33							
34	Fe	10	1000	10.5	25.5	0.5	4
35							
36	461			10.5	13		
37	461						
38	462						
39	462						
40	463						
41	463						
42	464						
43	468						
44	468						
45	V316						
46	V316						
47	V316						
48	V316						
49							
50							
51							
52							
53							
54							
55							
56							
57							
58							
59							
60							
61							
62							
63							
64							
65							
66							
67							
68							
69							
70							

FIGURA 31: Protocolo de uma chapa espectrográfica

Além destes ajustes foi ainda mantido constante o gap analítico, isto é, 3mm.

As variáveis que influenciaram os resultados foram:

- capacitância;
- indutância;
- resistência;
- intensidade de corrente;
- contra eletrodo;
- padrão interno.

Os valores possíveis na fonte de excitação são os seguintes:

- capacitância: 2, 5, 10, 20, 40 e 60 $\mu$ F;
- indutância: 0, 60, 125, 250, 500 e 1000 $\mu$ H;
- resistência: 0, 0.5, 1, 2 e 4  $\Omega$  ;
- intensidade de corrente: 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12 e 15A.

Para seleção dos valores de capacitância, indutância e resistência foram considerados três valores de cada uma destas grandezas e combinados diferentemente entre si dando as condições de excitação da amostra.

Os valores considerados foram:

- capacitância: 2, 10 e 40 $\mu$ F;
- indutância: 60, 250 e 1000 $\mu$ H;
- resistência: 0.5, 2 e 4  $\Omega$  .

A partir da combinação dos valores selecionados foram estabelecidas vinte e sete condições possíveis, as quais estão apresentadas na tabela 13.

TABELA 13: Condições de excitação

	C	L'	R
1	2	60	0.5
2	2	250	0.5
3	2	1000	0.5
4	2	60	2
5	2	250	2
6	2	1000	2
7	2	60	4
8	2	250	4
9	2	1000	4
10	10	60	0.5
11	10	250	0.5
12	10	1000	0.5
13	10	60	2
14	10	250	2
15	10	1000	2
16	10	60	4
17	10	250	4
18	10	1000	4
19	40	60	0.5
20	40	250	0.5
21	40	1000	0.5
22	40	60	2
23	40	250	2
24	40	1000	2
25	40	60	4
26	40	250	4
27	40	1000	4

Para a seleção do valor correspondente à intensidade de corrente foi utilizada a tabela 14. A mesma mostra o valor usual da corrente ( $I_f$ ) e o valor mínimo da mesma ( $I_m$ ) em função da capacitância utilizada.

TABELA 14: Valores de intensidade de corrente em função da capacitância<sup>64</sup>

C	2	5	10	20	40	60
$I_f$	2	4	6	8	12	15
$I_m$	1	2	2	4	8	12

De posse destes dados foi realizado um espectrograma com a amostra. Neste, a mesma foi submetida a todas as condições da tabela 13. A figura 32 mostra um segmento deste espectrograma.

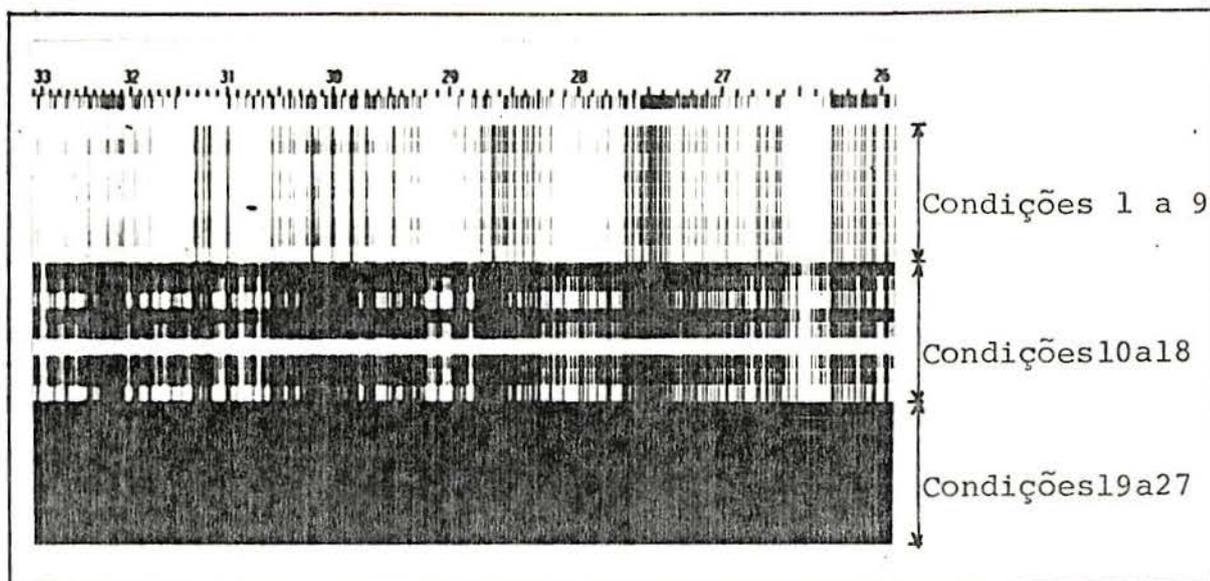


FIGURA 32: Espectrograma

Pela observação do espectrograma obtido constata-se um enegrecimento excessivo nas condições 19 a 27, isto é, aquelas com alta capacitância. Logo, conclui-se que nestas condições não é possível a realização de análises tendo em vista a impossibilidade de identificar e medir linhas analíticas. É claro que esta afirmação se baseia nas nossas condições de trabalho. Poderíamos realizar as referidas análises se dispuséssemos de filtros de atenuação.

Assim, as condições utilizadas para realização dos experimentos foram as de número 1 a 18.

Para cada condição de excitação foram realizados quatro centelhamentos em pontos diferentes.

Após realizado o espectrograma, o mesmo foi analisado qualitativamente com a finalidade de selecionar as linhas analíticas dos elementos interessados. A tabela 15 mostra estas li-

nhas.

TABELA 15: Linhas analíticas<sup>39,54,65</sup>

Elemento	Comprimento de Onda ( Å )
Si	2516.12 e 2881.58
Mn	2939.30 e 2933.06
Cr	2862.57
Ni	3414.77
Fe	2883.70, 2912.16, 2823.28 e 2791.79
Cu	2370.88 e 2824.37

A técnica utilizada para análise qualitativa está de acordo com aquela detalhada no item 2.4.2.

Após identificadas as linhas, foram determinados seus enegrecimentos e procedida a análise quantitativa da amostra de acordo com a técnica detalhada no item 2.4.3.

Desta maneira obtém-se quatro resultados para a amostra em cada espectrograma. Como foram realizados quatro espectrogramas para cada condição de excitação tem-se dezesseis resultados para cada uma.

Uma vez obtidos estes dezesseis resultados, os mesmos foram tratados estatisticamente de acordo com a prática sugerida E-2 SM 2-4 da ASTM<sup>66,67\*</sup>.

O procedimento descrito foi realizado três vezes para cada uma das dezoito condições de excitação propostas.

\* o tratamento estatístico empregado está detalhado no anexo 1.

As diferenças entre cada uma das três séries consistiram na alteração do contra eletrodo na excitação e na alteração do padrão interno.

Assim, as três séries consistiram de:

- 1ª série: utilizando contra eletrodo de cobre e cobre como padrão interno;
- 2ª série: utilizando contra eletrodo de cobre e ferro como padrão interno;
- 3ª série: utilizando contra eletrodo de grafite e ferro como padrão interno (método clássico).

Logo, foram obtidas três séries de resultados para cada uma das dezoito condições de excitação propostas.

## 4 RESULTADOS OBTIDOS

### 4.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO DA EMULSÃO

A curva de calibração da emulsão da película fotográfica utilizada nos experimentos foi levantada de acordo com a técnica já descrita no ítem 2.3.8.

A tabela 16 mostra a expressão matemática que define a curva de calibração da emulsão para cada comprimento de onda empregado enquanto que a tabela 17 mostra a equação da reta que lineariza cada uma das curvas.

TABELA 16: Expressão matemática que define a curva de calibração da emulsão para cada comprimento de onda

$\lambda$ ( Å )	Expressão Matemática
2502.39	$I = (1 + 2.5957 \times 10^{-3} P_{1/2})^{5.2439}$
2570.84	$I = (1 + 1.7371 \times 10^{-3} P_{1/2})^{7.9297}$
2711.84	$I = (1 - 4.6338 \times 10^{-4} P_{1/2})^{-30.4821}$
2813.29	$I = (1 - 1.5622 \times 10^{-3} P_{1/2})^{-8.6431}$
2923.85	$I = (1 + 1.5799 \times 10^{-4} P_{1/2})^{86.2964}$
3009.09	$I = (1 - 5.2662 \times 10^{-4} P_{1/2})^{-24.3293}$
3075.72	$I = (1 + 1.5610 \times 10^{-4} P_{1/2})^{80.2514}$
3215.94	$I = (1 + 2.2695 \times 10^{-3} P_{1/2})^{5.1644}$
3227.75	$I = (1 + 1.9232 \times 10^{-5} P_{1/2})^{577.2760}$

TABELA 17: Equação da reta que lineariza cada curva de calibração da emulsão

$\lambda$ ( $\text{\AA}$ )	Equação da Reta
2502.39	$\log I = 0.0057P_{1/2} - 0.0383$
2570.84	$\log I = 0.0058P_{1/2} - 0.0289$
2711.84	$\log I = 0.0062P_{1/2} + 0.0033$
2813.29	$\log I = 0.0061P_{1/2} + 0.0213$
2923.85	$\log I = 0.0059P_{1/2} - 0.0046$
3009.09	$\log I = 0.0056P_{1/2} + 0.0041$
3075.72	$\log I = 0.0054P_{1/2} - 0.0046$
3215.94	$\log I = 0.0049P_{1/2} - 0.0314$
3227.75	$\log I = 0.0048P_{1/2} - 0.0032$

As figuras 33 e 34 mostram as curvas de calibração da emulsão de acordo com as equações da reta apresentadas na tabela 17.

A partir dos dados da tabela 17 foram calculados os ângulos de inclinação de cada curva de calibração, bem como seu gama. Estes valores estão apresentados na tabela 18.

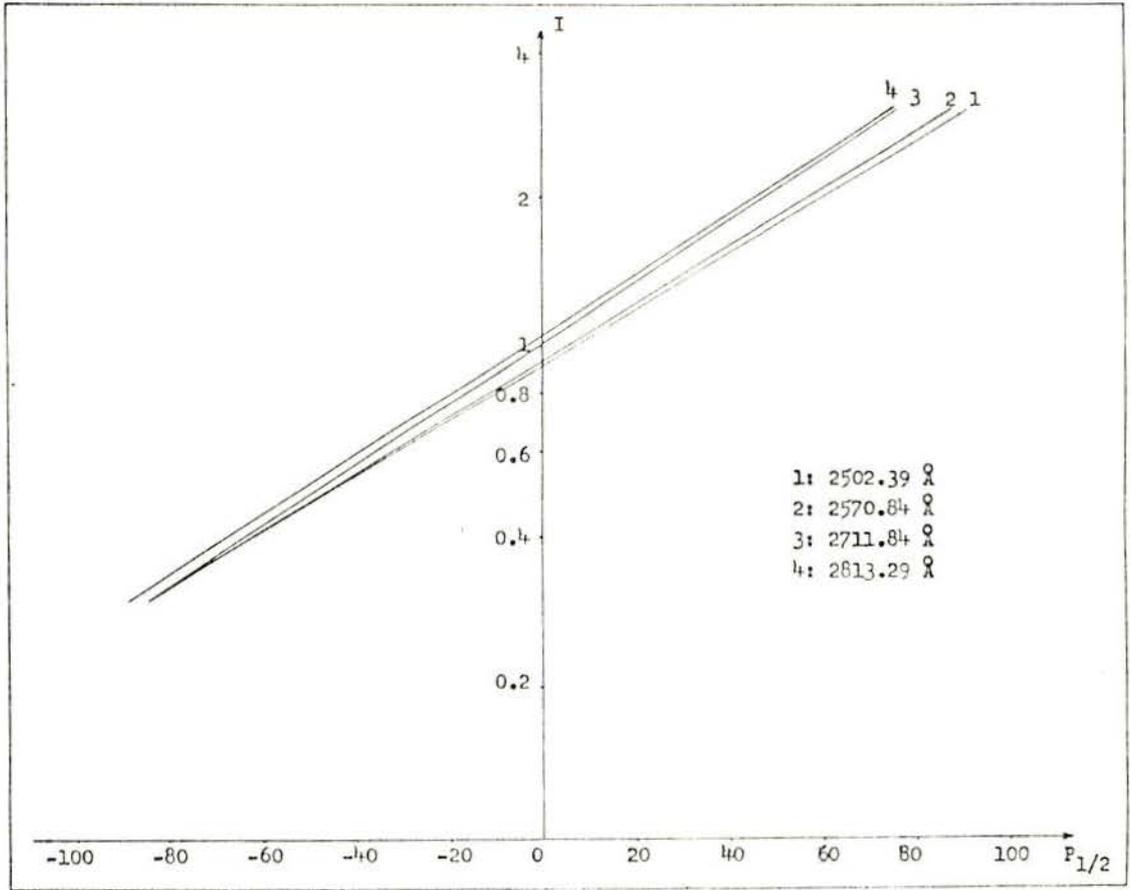


FIGURA 33: Curva de calibração da emulsão

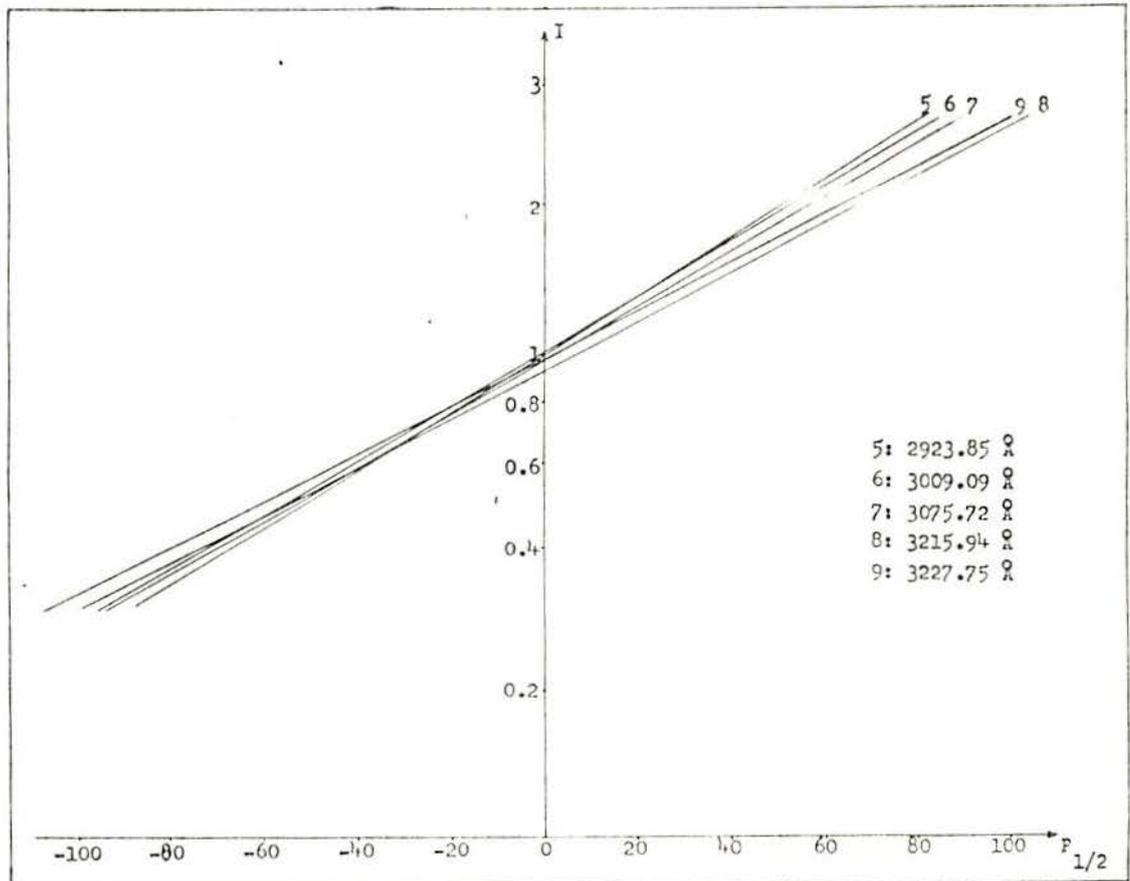


FIGURA 34: Curva de calibração da emulsão

TABELA 18: Ângulo de inclinação ( $\alpha$ ) e gama ( $\gamma$ ) para cada curva de calibração da emulsão

$\lambda$ ( $\text{Å}$ )	$\alpha$	$\gamma$
2502.39	45.376	1.013
2570.84	45.383	1.013
2711.84	45.409	1.014
2813.29	45.402	1.014
2923.85	45.389	1.014
3009.09	45.369	1.013
3075.72	45.356	1.012
3215.94	45.323	1.011
3227.75	45.317	1.011

## 4.2 ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA QUANTITATIVA

A análise espectrográfica quantitativa da amostra foi realizada conforme método\* discutido no item 2.4.3.

Para cada condição de excitação testada em cada série de determinações foram obtidos dezesseis resultados independentes. Os mesmos foram tratados estatisticamente e obteve-se um resultado final para cada condição em cada série de determinações. As tabelas 19 a 44 mostram estes resultados e os parâmetros estatísticos envolvidos, bem como o resultado final de cada condição em cada série.

As tabelas 19 a 29 mostram os resultados obtidos para a primeira série de determinações, isto é, utilizando contra eletrodo de cobre e cobre como padrão interno.

As tabelas 30 a 38 mostram os resultados obtidos para a segunda série de determinações, isto é, utilizando contra eletrodo de cobre e ferro como padrão interno.

As tabelas 39 a 44 mostram os resultados obtidos para a terceira série de determinações, isto é, utilizando contra eletrodo de grafite e ferro como padrão interno.

Em cada série de determinações houve condições de excitação para as quais não houve formação de curva analítica para nenhum dos elementos determinados. As mesmas são:

- 1ª série: condição nº3;
- 2ª série: condições nº3, 4 e 7;
- 3ª série: condições nº3, 4, 6, 7, 9 e 16.

Além disto, para algumas condições não houve formação de curva analítica para um ou outro elemento.

Logo, nestas condições de excitação não existem resultados obtidos.

---

\* método do ponto no plano (point-to-plane)

TABELA 19: Resultados obtidos com a condição de excitação nº1 da primeira série de determinações

C=2, L'=60, R=0.5

Contra eletrodo: Cu, Padrão interno: Cu

		Si(%)	Mn(%)	Cr (%)	Ni (%)
Resultados Independentes	1	0.78	1.60	15.31	12.21
	2	0.69	1.35	19.14	10.49
	3	0.60	1.23	19.22	9.80
	4	0.78	1.57	15.25	11.56
	5	0.79	1.43	18.46	17.03
	6	1.13	2.08	17.69	16.43
	7	0.57	1.56	19.52	13.09
	8	0.53	1.51	19.30	10.61
	9	0.61	1.73	24.63	15.36
	10	0.58	1.59	22.47	11.78
	11	0.59	1.63	23.00	15.28
	12	0.56	1.52	26.30	10.64
	13	0.56	1.55	34.32	12.51
	14	0.58	1.69	31.26	14.04
	15	0.56	1.50	34.37	11.93
	16	0.56	1.54	40.99	11.90
Parâmetros	$\bar{x}$	0.654	1.568	23.827	12.791
	$\sigma$	0.154	0.183	7.638	2.218
	C.V.	23.54	11.66	32.06	17.34
L.A.E.	+2 $\sigma$	0.962	1.933	39.104	17.227
	$\bar{x}$	0.654	1.568	23.827	12.791
	-2 $\sigma$	0.346	1.202	8.550	8.356
Parâmetros Recalculados	$\bar{x}$	0.622	1.533	22.682	-
	$\sigma$	0.090	0.125	6.329	-
	C.V.	14.52	8.19	27.91	-
Resultado		0.62	1.53	22.68	12.79
L.C.		0.09	0.06	3.27	1.11

TABELA 20: Resultados obtidos com a condição de excitação nº4 da primeira série de determinações

C=2, L'=60, R=2

Contra eletrodo: Cu, Padrão interno: Cu

		Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	Ni (%)
Resultados Independentes	1	-	1.93	16.62	10.79
	2	-	1.87	16.15	11.13
	3	-	1.71	15.91	11.37
	4	-	1.97	16.73	12.67
	5	-	1.87	21.12	14.79
	6	-	2.02	22.40	15.87
	7	-	1.38	16.01	9.76
	8	-	1.53	23.76	10.53
	9	-	1.43	16.12	10.49
	10	-	1.47	16.12	13.21
	11	-	1.32	14.59	11.42
	12	-	1.55	18.88	13.79
	13	-	1.52	15.60	6.85
	14	-	1.89	17.29	9.67
	15	-	1.55	15.50	7.92
	16	-	1.75	17.41	8.74
Parâmetros	$\bar{x}$	-	1.673	17.513	11.188
	$\sigma$	-	0.230	2.659	2.435
	C.V.	-	13.73	15.18	21.77
L.A.E.	+2 $\sigma$	-	2.132	22.832	16.058
	$\bar{x}$	-	1.673	17.513	11.188
	-2 $\sigma$	-	1.213	12.194	6.317
Parâmetros Recalculados	$\bar{x}$	-	-	16.314	-
	$\sigma$	-	-	0.628	-
	C.V.	-	-	3.85	-
Resultado L.C.		-	1.67	16.31	11.19
		-	0.11	0.38	1.22

TABELA 21: Resultados obtidos com a condição de excitação nº6 da primeira série de determinações

C=2, L'=1000, R=2.

Contra eletrodo: Cu, Padrão interno: Cu

		Si(%)	Mn(%)	Cr(%)	Ni(%)
Resultados Independentes	1	-	1.43	17.52	9.72
	2	-	1.77	20.17	14.04
	3	-	1.20	14.67	8.50
	4	-	1.57	18.30	12.62
	5	-	1.20	15.81	8.22
	6	-	1.42	17.70	10.97
	7	-	1.32	16.48	8.33
	8	-	1.74	19.62	12.45
	9	-	1.18	15.01	10.00
	10	-	1.32	16.52	12.64
	11	-	1.04	12.98	8.07
	12	-	1.24	15.80	10.36
	13	-	1.09	14.75	7.35
	14	-	1.24	17.64	9.66
	15	-	1.24	17.84	11.08
	16	-	1.45	20.05	12.35
Parâmetros	$\bar{x}$	-	1.340	16.928	10.397
	$\sigma$	-	0.211	2.060	2.008
	C.V.	-	15.79	12.17	19.32
L.A.E.	+2 $\sigma$	-	1.762	21.048	14.413
	$\bar{x}$	-	1.340	16.928	10.397
	-2 $\sigma$	-	0.918	12.808	6.381
Parâmetros Recalculados	$\bar{x}$	-	1.281	-	-
	$\sigma$	-	0.147	-	-
	C.V.	-	11.44	-	-
Resultado	-	1.28	16.93	10.40	
L.C.	-	0.08	1.03	1.00	

TABELA 22: Resultados obtidos com a condição de excitação nº7 da primeira série de determinações

C=2, L'=60, R=4

Contra eletrodo: Cu, Padrão interno: Cu

		Si(%)	Mn(%)	Cr(%)	Ni(%)
Resultados Independentes	1	1.05	2.44	25.05	11.53
	2	1.18	2.65	27.30	12.54
	3	0.94	2.30	22.64	9.81
	4	0.96	2.38	22.81	10.94
	5	0.56	3.16	17.73	11.77
	6	0.53	3.16	16.90	12.75
	7	0.59	3.51	20.03	13.97
	8	0.60	3.37	19.94	15.26
	9	0.52	1.59	17.56	13.04
	10	0.56	1.80	19.67	14.54
	11	0.44	1.24	15.46	7.88
	12	0.45	1.28	15.86	8.26
	13	0.89	3.38	23.68	16.64
	14	0.77	3.18	23.65	17.54
	15	0.50	1.95	17.82	10.12
	16	0.58	2.06	18.53	10.33
Parâmetros	$\bar{x}$	0.695	2.465	20.289	12.307
	$\sigma$	0.234	0.767	3.508	2.793
	C.V.	33.76	31.13	17.29	22.70
L.A.E.	+2 $\sigma$	1.163	3.999	27.305	17.893
	$\bar{x}$	0.695	2.465	20.289	12.307
	-2 $\sigma$	0.227	0.931	13.273	6.721
Parâmetros Recalculados	$\bar{x}$	0.663	-	-	-
	$\sigma$	0.203	-	-	-
	C.V.	30.58	-	-	-
Resultado		0.66	2.46	20.29	12.31
L.C.		0.11	0.38	1.75	1.40

TABELA 23: Resultados obtidos com a condição de excitação nº9 da primeira série de determinações

C=2, L'=1000, R=4

Contra eletrodo: Cu, Padrão interno: Cu

		Si(%)	Mn(%)	Cr(%)	Ni(%)
Resultados Independentes	1	0.66	1.37	17.52	11.95
	2	0.55	1.19	14.97	9.26
	3	0.61	1.24	16.26	11.08
	4	0.76	1.38	18.08	12.75
	5	0.57	1.42	15.51	9.87
	6	0.58	1.49	15.51	11.08
	7	0.57	1.38	14.79	9.80
	8	0.59	1.43	15.35	11.62
	9	0.62	1.30	15.07	9.59
	10	0.73	1.41	16.23	10.56
	11	0.70	1.38	16.10	9.76
	12	0.46	0.93	12.47	6.88
	13	0.62	1.39	15.09	7.71
	14	0.63	1.56	16.37	8.69
	15	0.48	1.24	13.62	6.19
	16	0.69	1.52	15.75	9.95
Parâmetros	$\bar{x}$	0.614	1.352	15.543	9.796
	$\sigma$	0.082	0.151	1.338	1.789
	C.V.	13.42	11.15	8.61	18.26
L.A.E.	+2 $\sigma$	0.778	1.653	18.220	13.375
	$\bar{x}$	0.614	1.352	15.543	9.796
	-2 $\sigma$	0.449	1.050	12.866	6.218
Parâmetros Recalculados	$\bar{x}$	-	1.380	15.583	10.037
	$\sigma$	-	0.104	0.553	1.562
	C.V.	-	7.53	3.55	15.56
Resultado		0.61	1.38	15.58	10.04
L.C.		0.04	0.05	0.32	0.81

TABELA 24: Resultados obtidos com a condição de excitação nº10 da primeira série de determinações

C=10, L'=60, R=0.5

Contra eletrodo: Cu, Padrão interno: Cu

		Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	Ni (%)
Resultados Independentes	1	-	-	17.45	-
	2	-	-	19.78	-
	3	-	-	18.19	-
	4	-	-	14.94	-
	5	-	-	17.30	-
	6	-	-	16.35	-
	7	-	-	18.70	-
	8	-	-	24.42	-
	9	-	-	24.25	-
	10	-	-	18.97	-
	11	-	-	24.09	-
	12	-	-	23.71	-
	13	-	-	-	-
	14	-	-	17.11	-
	15	-	-	16.58	-
	16	-	-	16.52	-
Parâmetros	$\bar{x}$	-	-	19.224	-
	$\sigma$	-	-	3.273	-
	C.V.	-	-	17.03	-
L.A.E.	+2 $\sigma$	-	-	25.770	-
	$\bar{x}$	-	-	19.224	-
	-2 $\sigma$	-	-	12.678	-
Parâmetros Recalculados	$\bar{x}$	-	-	-	-
	$\sigma$	-	-	-	-
	C.V.	-	-	-	-
Resultado L.C.		-	-	19.22	-
		-	-	1.69	-

TABELA 25: Resultados obtidos com a condição de excitação nº12 da primeira série de determinações

C=10, L'=1000, R=0.5

Contra eletrodo: Cu, Padrão interno: Cu

		Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	Ni (%)
Resultados Independentes	1	0.74	1.37	19.22	12.43
	2	0.69	1.29	20.20	14.89
	3	0.75	1.41	17.55	16.11
	4	0.44	1.49	16.25	10.11
	5	0.80	1.38	19.74	13.77
	6	0.75	1.76	17.42	13.23
	7	1.01	1.39	18.56	8.68
	8	0.73	1.72	18.89	10.13
	9	1.01	1.61	18.88	9.80
	10	0.93	1.62	19.34	12.91
	11	0.90	1.66	18.56	9.67
	12	0.95	1.37	20.76	9.97
	13	0.75	1.48	16.98	20.86
	14	0.83	1.63	17.80	21.16
	15	0.92	1.61	18.04	26.55
	16	0.92	1.42	14.36	22.70
Parâmetros	$\bar{x}$	0.820	1.513	18.284	14.561
	$\sigma$	0.146	0.145	1.583	5.459
	C.V.	17.77	9.56	8.66	37.49
L.A.E.	+2 $\sigma$	1.41	1.802	21.451	25.479
	$\bar{x}$	0.820	1.513	18.284	14.561
	-2 $\sigma$	0.529	1.224	15.118	3.642
Parâmetros Recalculados	$\bar{x}$	0.845	-	18.546	13.761
	$\sigma$	0.108	-	1.230	4.581
	C.V.	12.83	-	6.63	33.29
Resultado		0.84	1.51	18.55	13.76
L.C.		0.06	0.07	0.63	2.36

TABELA 26: Resultados obtidos com a condição de excitação nº13 da primeira série de determinações

C=10, L'=60, R=2

Contra eletrodo: Cu, Padrão interno: Cu

		Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	Ni (%)
Resultados Independentes	1	-	-	16.87	-
	2	-	-	20.35	-
	3	-	-	26.75	-
	4	-	-	25.30	-
	5	-	-	18.52	-
	6	-	-	17.79	-
	7	-	-	17.42	-
	8	-	-	16.30	-
	9	-	-	19.20	-
	10	-	-	16.76	-
	11	-	-	20.49	-
	12	-	-	16.15	-
	13	-	-	24.37	-
	14	-	-	24.54	-
	15	-	-	22.64	-
	16	-	-	25.80	-
Parâmetros	$\bar{x}$	-	-	20.578	-
	$\sigma$	-	-	3.760	-
	C.V.	-	-	18.28	-
L.A.E.	+2 $\sigma$	-	-	28.098	-
	$\bar{x}$	-	-	20.578	-
	-2 $\sigma$	-	-	13.058	-
Parâmetros Recalculados	$\bar{x}$	-	-	-	-
	$\sigma$	-	-	-	-
	C.V.	-	-	-	-
Resultado		-	-	20.58	-
L.C.		-	-	1.88	-

TABELA 27: Resultados obtidos com a condição de excitação nº15 da primeira série de determinações

C=10, L'=1000, R=2

Contra eletrodo: Cu, Padrão interno: Cu

		Si(%)	Mn (%)	Cr (%)	Ni (%)
Resultados Independentes	1	-	-	19.94	-
	2	-	-	16.49	-
	3	-	-	16.76	-
	4	-	-	16.67	-
	5	-	-	16.88	-
	6	-	-	17.13	-
	7	-	-	16.36	-
	8	-	-	14.97	-
	9	-	-	16.89	-
	10	-	-	18.98	-
	11	-	-	16.48	-
	12	-	-	16.72	-
	13	-	-	16.18	-
	14	-	-	17.11	-
	15	-	-	15.93	-
	16	-	-	17.62	-
Parâmetros	$\bar{x}$	-	-	16.944	-
	$\sigma$	-	-	1.156	-
	C.V.	-	-	6.827	-
L.A.E.	+2 $\sigma$	-	-	19.256	-
	$\bar{x}$	-	-	16.944	-
	-2 $\sigma$	-	-	14.632	-
Parâmetros Recalculados	$\bar{x}$	-	-	16.633	-
	$\sigma$	-	-	0.362	-
	C.V.	-	-	2.18	-
Resultado		-	-	16.63	-
L.C.		-	-	0.21	-

TABELA 28: Resultados obtidos com a condição de excitação nº16 da primeira série de determinações

C=10, L'=60, R=4

Contra eletrodo: Cu, Padrão interno: Cu

		Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	Ni (%)
Resultados Independentes	1	-	-	17.78	9.83
	2	-	-	16.06	9.09
	3	-	-	18.57	11.29
	4	-	-	15.86	8.29
	5	-	-	19.32	10.83
	6	-	-	18.56	9.77
	7	-	-	19.09	10.12
	8	-	-	21.97	13.98
	9	-	-	17.30	11.06
	10	-	-	17.14	10.31
	11	-	-	18.65	12.12
	12	-	-	20.43	16.40
	13	-	-	18.73	10.56
	14	-	-	19.39	11.60
	15	-	-	19.21	11.09
	16	-	-	19.96	12.95
Parâmetros	$\bar{x}$	-	-	18.626	11.205
	$\sigma$	-	-	1.565	1.970
	C.V.	-	-	8.41	17.58
L.A.E.	+2 $\sigma$	-	-	21.756	15.145
	$\bar{x}$	-	-	18.626	11.205
	-2 $\sigma$	-	-	15.496	7.265
Parâmetros Recalculados	$\bar{x}$	-	-	18.403	10.636
	$\sigma$	-	-	1.332	1.209
	C.V.	-	-	7.24	11.36
Resultado		-	-	18.40	10.64
L.C.		-	-	0.69	0.65

TABELA 29: Resultados obtidos com a condição de excitação nº18 da primeira série de determinações

C=10, L'=1000, R=4

Contra eletrodo: Cu, Padrão interno: Cu

		Si(%)	Mn(%)	Cr(%)	Ni(%)
Resultados Independentes	1	-	-	14.66	-
	2	-	-	16.67	-
	3	-	-	14.32	-
	4	-	-	21.98	-
	5	-	-	15.52	-
	6	-	-	15.83	-
	7	-	-	15.78	-
	8	-	-	22.27	-
	9	-	-	16.41	-
	10	-	-	17.14	-
	11	-	-	13.10	-
	12	-	-	22.48	-
	13	-	-	17.30	-
	14	-	-	15.87	-
	15	-	-	13.01	-
	16	-	-	21.16	-
Parâmetros	$\bar{x}$	-	-	17.093	-
	$\sigma$	-	-	3.166	-
	C.V.	-	-	18.53	-
L.A.E.	+2 $\sigma$	-	-	23.425	-
	$\bar{x}$	-	-	17.093	-
	-2 $\sigma$	-	-	10.761	-
Parâmetros Recalculados	$\bar{x}$	-	-	-	-
	$\sigma$	-	-	-	-
	C.V.	-	-	-	-
Resultado		-	-	17.09	-
L.C.		-	-	1.58	-

TABELA 30: Resultados obtidos com a condição de excitação nº1 da segunda série de determinações

C=2, L'=60, R=0.5

Contra eletrodo: Cu, Padrão interno: Fe

		Si(%)	Mn(%)	Cr(%)	Ni(%)
Resultados Independentes	1	-	-	16.48	-
	2	-	-	17.16	-
	3	-	-	17.94	-
	4	-	-	16.98	-
	5	-	-	18.30	-
	6	-	-	18.21	-
	7	-	-	18.24	-
	8	-	-	20.59	-
	9	-	-	17.49	-
	10	-	-	18.14	-
	11	-	-	17.93	-
	12	-	-	17.86	-
	13	-	-	17.67	-
	14	-	-	16.69	-
	15	-	-	16.39	-
	16	-	-	16.01	-
Parâmetros	$\bar{x}$	-	-	17.630	-
	$\sigma$	-	-	1.079	-
	C.V.	-	-	6.12	-
L.A.E.	+2 $\sigma$	-	-	19.787	-
	$\bar{x}$	-	-	17.630	-
	-2 $\sigma$	-	-	15.473	-
Parâmetros Recalculados	$\bar{x}$	-	-	17.433	-
	$\sigma$	-	-	0.761	-
	C.V.	-	-	4.36	-
Resultado L.C.		-	-	17.43	-
		-	-	0.39	-

TABELA 31: Resultados obtidos com a condição de excitação nº6 da segunda série de determinações

C=2, L'=1000, R=2

Contra eletrodo: Cu, Padrão interno: Fe

		Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	Ni (%)
Resultados Independentes	1	0.87	-	-	-
	2	0.86	-	-	-
	3	0.79	-	-	-
	4	0.80	-	-	-
	5	1.05	-	-	-
	6	0.79	-	-	-
	7	0.86	-	-	-
	8	0.91	-	-	-
	9	0.83	-	-	-
	10	0.76	-	-	-
	11	0.82	-	-	-
	12	0.73	-	-	-
	13	0.98	-	-	-
	14	1.08	-	-	-
	15	0.92	-	-	-
	16	0.98	-	-	-
Parâmetros	$\bar{x}$	0.876	-	-	-
	$\sigma$	0.102	-	-	-
	C.V.	11.69	-	-	-
L.A.E.	+2 $\sigma$	1.080	-	-	-
	$\bar{x}$	0.876	-	-	-
	-2 $\sigma$	0.672	-	-	-
Parâmetros Recalculados	$\bar{x}$	-	-	-	-
	$\sigma$	-	-	-	-
	C.V.	-	-	-	-
Resultado		0.88	-	-	-
L.C.		0.05	-	-	-

TABELA 32: Resultados obtidos com a condição de excitação nº9 da segunda série de determinações

C=2, L'=1000, R=4

Contra eletrodo: Cu, Padrão interno: Fe

		Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	Ni (%)
Resultados Independentes	1	0.86	-	-	-
	2	0.81	-	-	-
	3	0.86	-	-	-
	4	0.86	-	-	-
	5	0.72	-	-	-
	6	0.81	-	-	-
	7	0.71	-	-	-
	8	0.68	-	-	-
	9	0.82	-	-	-
	10	1.13	-	-	-
	11	1.10	-	-	-
	12	1.35	-	-	-
	13	0.69	-	-	-
	14	0.71	-	-	-
	15	0.88	-	-	-
	16	0.79	-	-	-
Parâmetros	$\bar{x}$	0.861	-	-	-
	$\sigma$	0.184	-	-	-
	C.V.	21.37	-	-	-
L.A.E.	+2 $\sigma$	1.229	-	-	-
	$\bar{x}$	0.861	-	-	-
	-2 $\sigma$	0.493	-	-	-
Parâmetros Recalculados	$\bar{x}$	0.785	-	-	-
	$\sigma$	0.073	-	-	-
	C.V.	9.30	-	-	-
Resultado		0.78	-	-	-
L.C.		0.04	-	-	-

TABELA 33: Resultados obtidos com a condição de excitação nº10 da segunda série de determinações

C=10, L'=60, R=0.5

Contra eletrodo: Cu, Padrão interno: Fe

		Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	Ni (%)
Resultados Independentes	1	0.68	1.99	-	-
	2	0.54	1.85	-	-
	3	0.50	1.68	-	-
	4	0.52	1.86	-	-
	5	0.83	2.37	-	-
	6	0.77	2.20	-	-
	7	0.86	2.35	-	-
	8	0.71	2.11	-	-
	9	0.48	1.72	-	-
	10	0.56	1.84	-	-
	11	0.57	1.84	-	-
	12	0.43	1.74	-	-
	13	0.80	2.13	-	-
	14	0.56	2.02	-	-
	15	0.66	2.14	-	-
	16	0.71	2.14	-	-
Parâmetros	$\bar{x}$	0.636	1.998	-	-
	$\sigma$	0.134	0.47	-	-
	C.V.	21.08	10.88	-	-
L.A.E.	+2 $\sigma$	0.904	2.432	-	-
	$\bar{x}$	0.636	1.998	-	-
	-2 $\sigma$	0.368	1.564	-	-
Parâmetros Recalculados	$\bar{x}$	-	-	-	-
	$\sigma$	-	-	-	-
	C.V.	-	-	-	-
Resultado		0.64	2.00	-	-
L.C.		0.07	0.11	-	-

TABELA 34: Resultados obtidos com a condição de excitação nº12 da segunda série de determinações

C=10, L'=1000, R=0.5

Contra eletrodo: Cu, Padrão interno: Fe

		Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	Ni (%)
Resultados Independentes	1	0.75	1.59	18.05	11.37
	2	0.72	1.53	18.24	11.15
	3	0.75	1.65	17.96	10.60
	4	0.79	1.50	17.30	10.81
	5	0.69	1.79	17.50	11.39
	6	0.82	1.58	16.66	9.96
	7	0.75	1.74	17.90	9.60
	8	0.89	1.62	18.44	9.60
	9	0.78	1.75	18.65	10.97
	10	0.93	1.67	17.86	10.25
	11	0.88	1.74	19.47	9.33
	12	0.87	1.67	18.68	10.26
	13	0.87	1.69	18.56	11.75
	14	0.82	1.63	17.46	13.03
	15	0.91	1.79	16.73	13.74
	16	0.89	1.71	16.72	13.67
Parâmetros	$\bar{x}$	0.821	1.666	17.886	11.093
	$\sigma$	0.074	0.087	0.796	1.381
	C.V.	8.99	5.24	4.45	12.45
L.A.E.	+2 $\sigma$	0.969	1.840	19.479	13.854
	$\bar{x}$	0.821	1.666	17.886	11.093
	-2 $\sigma$	0.674	1.491	16.293	8.331
Parâmetros Recalculados	$\bar{x}$	-	-	-	-
	$\sigma$	-	-	-	-
	C.V.	-	-	-	-
Resultado		0.82	1.67	17.89	11.09
L.C.		0.04	0.04	0.40	0.69

TABELA 35: Resultados obtidos com a condição de excitação nº13 da segunda série de determinações

C=10, L'=60, R=2

Contra eletrodo: Cu, Padrão interno: Fe

		Si(%)	Mn(%)	Cr (%)	Ni (%)
Resultados Independentes	1	0.69	-	-	-
	2	0.74	-	-	-
	3	0.68	-	-	-
	4	0.74	-	-	-
	5	0.78	-	-	-
	6	0.59	-	-	-
	7	0.62	-	-	-
	8	0.69	-	-	-
	9	0.63	-	-	-
	10	0.71	-	-	-
	11	0.67	-	-	-
	12	0.78	-	-	-
	13	0.72	-	-	-
	14	0.72	-	-	-
	15	0.74	-	-	-
	16	0.77	-	-	-
Parâmetros	$\bar{x}$	0.704	-	-	-
	$\sigma$	0.056	-	-	-
	C.V.	8.03	-	-	-
L.A.E.	+2 $\sigma$	0.816	-	-	-
	$\bar{x}$	0.704	-	-	-
	-2 $\sigma$	0.592	-	-	-
Parâmetros Recalculados	$\bar{x}$	0.712	-	-	-
	$\sigma$	0.049	-	-	-
	C.V.	6.92	-	-	-
Resultado		0.71	-	-	-
L.C.		0.02	-	-	-

TABELA 36: Resultados obtidos com a condição de excitação nº15 da segunda série de determinações

C=10, L'=1000, R=2

Contra eletrodo: Cu, Padrão interno: Fe

		Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	Ni (%)
Resultados Independentes	1	0.89	2.52	-	10.16
	2	0.98	2.53	-	11.72
	3	0.92	2.72	-	10.79
	4	0.95	2.80	-	11.45
	5	0.84	2.32	-	12.33
	6	0.79	2.17	-	12.32
	7	0.82	2.24	-	12.64
	8	0.77	2.10	-	12.66
	9	0.79	2.51	-	10.72
	10	0.83	2.62	-	12.01
	11	0.78	2.57	-	11.54
	12	0.80	2.66	-	11.37
	13	0.84	2.15	-	10.62
	14	0.84	2.09	-	11.87
	15	0.84	2.19	-	12.34
	16	0.82	2.10	-	11.78
Parâmetros	$\bar{x}$	0.843	2.393	-	11.645
	$\sigma$	0.061	0.247	-	0.757
	C.V.	7.26	10.33	-	6.50
L.A.E.	+2 $\sigma$	0.965	2.887	-	13.159
	$\bar{x}$	0.843	2.393	-	11.645
	-2 $\sigma$	0.721	1.899	-	10.131
Parâmetros Recalculados	$\bar{x}$	0.813	-	-	-
	$\sigma$	0.026	-	-	-
	C.V.	3.20	-	-	-
Resultado	0.81	2.39	-	11.64	
L.C.	0.01	0.12	-	0.38	

TABELA 37: Resultados obtidos com a condição de excitação nº16 da segunda série de determinações

C=10, L'=60, R=4

Contra eletrodo: Cu, Padrão interno: Fe

		Si(%)	Mn(%)	Cr(%)	Ni(%)
Resultados Independentes	1	0.74	-	-	-
	2	0.71	-	-	-
	3	0.78	-	-	-
	4	0.74	-	-	-
	5	0.67	-	-	-
	6	0.65	-	-	-
	7	0.63	-	-	-
	8	0.70	-	-	-
	9	0.63	-	-	-
	10	0.58	-	-	-
	11	0.51	-	-	-
	12	0.44	-	-	-
	13	0.70	-	-	-
	14	0.73	-	-	-
	15	0.65	-	-	-
	16	0.81	-	-	-
Parâmetros	$\bar{x}$	0.666	-	-	-
	$\sigma$	0.096	-	-	-
	C.V.	14.43	-	-	-
L.A.E.	+2 $\sigma$	0.858	-	-	-
	$\bar{x}$	0.666	-	-	-
	-2 $\sigma$	0.474	-	-	-
Parâmetros Recalculados	$\bar{x}$	0.694	-	-	-
	$\sigma$	0.063	-	-	-
	C.V.	9.14	-	-	-
Resultado		0.69	-	-	-
L.C.		0.03	-	-	-

TABELA 38: Resultados obtidos com a condição de excitação nº18 da segunda série de determinações

C=10, L'=1000, R=4

Contra eletrodo: Cu, Padrão interno: Fe

		Si(%)	Mn(%)	Cr(%)	Ni(%)
Resultados Independentes	1	0.72	1.67	15.16	9.46
	2	0.69	1.51	16.69	9.61
	3	0.75	1.73	16.71	10.96
	4	0.77	1.72	16.78	11.15
	5	0.73	1.59	14.35	9.97
	6	0.78	1.63	18.17	9.10
	7	0.68	1.64	16.20	10.96
	8	0.74	1.66	16.35	11.76
	9	0.88	1.97	18.69	11.31
	10	0.76	1.57	17.13	11.16
	11	0.69	1.69	16.31	11.36
	12	0.74	1.61	15.06	10.98
	13	1.01	2.23	20.89	17.01
	14	0.75	1.55	16.76	10.33
	15	0.68	1.69	15.49	11.85
	16	0.65	1.57	15.16	10.54
Parâmetros	$\bar{x}$	0.751	1.689	16.618	11.094
	$\sigma$	0.087	0.178	1.606	1.773
	C.V.	11.62	10.556	9.67	15.99
L.A.E.	+2 $\sigma$	0.925	2.045	19.830	14.640
	$\bar{x}$	0.751	1.689	16.618	11.094
	-2 $\sigma$	0.577	1.333	13.416	7.548
Parâmetros Recalculados	$\bar{x}$	0.724	1.631	16.166	10.700
	$\sigma$	0.039	0.067	1.012	0.839
	C.V.	5.44	4.09	6.26	7.84
Resultado		0.72	1.63	16.17	10.70
L.C.		0.02	0.04	0.54	0.43

TABELA 39: Resultados obtidos com a condição de excitação nº1 da terceira série de determinações

C=2, L'=60, R=0.5

Contra eletrodo: C, Padrão interno: Fe

		Si(%)	Mn(%)	Cr(%)	Ni(%)
Resultados Independentes	1	-	1.72	-	-
	2	-	1.56	-	-
	3	-	1.59	-	-
	4	-	1.88	-	-
	5	-	1.84	-	-
	6	-	1.75	-	-
	7	-	1.74	-	-
	8	-	1.58	-	-
	9	-	1.68	-	-
	10	-	1.57	-	-
	11	-	1.77	-	-
	12	-	1.76	-	-
	13	-	1.53	-	-
	14	-	1.66	-	-
	15	-	1.66	-	-
	16	-	1.61	-	-
Parâmetros	$\bar{x}$	-	1.681	-	-
	$\sigma$	-	0.104	-	-
	C.V.	-	6.20	-	-
L.A.E.	+2 $\sigma$	-	1.890	-	-
	$\bar{x}$	-	1.681	-	-
	-2 $\sigma$	-	1.473	-	-
Parâmetros Recalculados	$\bar{x}$	-	-	-	-
	$\sigma$	-	-	-	-
	C.V.	-	-	-	-
Resultado		-	1.68	-	-
L.C.		-	0.05	-	-

TABELA 40: Resultados obtidos com a condição de excitação nº10 da terceira série de determinações

C=10, L'=60, R=0.5

Contra eletrodo: C, Padrão interno: Fe

		Si(%)	Mn(%)	Cr(%)	Ni (%)
Resultados Independentes	1	0.31	0.93	-	5.77
	2	0.35	1.15	-	6.16
	3	0.33	0.96	-	6.85
	4	0.38	1.10	-	6.04
	5	0.39	0.69	-	4.65
	6	0.33	0.60	-	3.45
	7	0.34	0.76	-	3.97
	8	0.34	0.61	-	3.93
	9	0.24	0.97	-	4.75
	10	0.28	0.85	-	6.07
	11	0.28	1.12	-	5.46
	12	0.24	0.90	-	7.17
	13	0.24	0.78	-	5.65
	14	0.21	0.73	-	5.37
	15	0.22	0.89	-	4.60
	16	0.20	0.66	-	4.41
Parâmetros	$\bar{x}$	0.293	0.856	-	5.269
	$\sigma$	0.062	0.177	-	1.071
	C.V.	21.13	20.69	-	20.33
L.A.E.	+2 $\sigma$	0.416	1.211	-	7.411
	$\bar{x}$	0.293	0.856	-	5.269
	-2 $\sigma$	0.169	0.502	-	3.126
Parâmetros Recalculados	$\bar{x}$	-	-	-	-
	$\sigma$	-	-	-	-
	C.V.	-	-	-	-
Resultado		0.29	0.86	-	5.27
L.C.		0.03	0.09	-	0.54

TABELA 41: Resultados obtidos com a condição de excitação nº12 da terceira série de determinações

C=10, L'=1000, R=0.5

Contra eletrodo: C, Padrão interno: Fe

		Si(%)	Mn(%)	Cr(%)	Ni(%)
Resultados Independentes	1	0.50	1.57	16.73	10.38
	2	0.53	1.74	17.60	8.83
	3	0.51	1.50	18.11	8.86
	4	0.52	1.57	18.11	9.22
	5	0.50	1.70	17.15	9.96
	6	0.45	1.73	18.71	10.91
	7	0.48	1.62	17.15	8.35
	8	0.92	1.78	18.62	9.05
	9	0.51	1.93	16.30	7.91
	10	0.48	1.89	18.62	9.96
	11	0.51	1.79	17.51	8.81
	12	0.51	1.82	17.62	10.06
	13	0.53	1.66	17.06	9.89
	14	0.48	1.81	20.46	8.60
	15	0.53	1.59	18.47	11.44
	16	0.49	1.77	17.37	9.14
Parâmetros	$\bar{x}$	0.503	1.717	17.849	9.461
	$\sigma$	0.022	0.123	9.999	0.959
	C.V.	4.46	7.16	5.60	10.14
L.A.E.	+2 $\sigma$	0.548	1.963	19.848	11.739
	$\bar{x}$	0.503	1.717	17.849	9.461
	-2 $\sigma$	0.458	1.471	15.851	7.543
Parâmetros Recalculados	$\bar{x}$	0.507	-	17.675	9.329
	$\sigma$	0.018	-	0.742	0.829
	C.V.	3.55	-	4.20	8.88
Resultado		0.51	1.72	17.67	9.33
L.C.		0.01	0.06	0.50	0.43

TABELA 42: Resultados obtidos com a condição de excitação nº13 da terceira série de determinações

C=10, L'=60, R=2

Contra eletrodo: C, Padrão interno: Fe

		Si(%)	Mn(%)	Cr(%)	Ni(%)
Resultados Independentes	1	0.41	0.95	-	6.10
	2	0.37	1.09	-	4.02
	3	0.39	0.95	-	5.29
	4	0.34	0.89	-	5.77
	5	0.34	0.84	-	4.59
	6	0.33	0.65	-	5.66
	7	0.36	0.77	-	5.30
	8	0.35	0.65	-	4.92
	9	0.34	0.81	-	7.55
	10	0.30	0.95	-	6.81
	11	0.38	0.89	-	6.81
	12	0.33	0.97	-	6.11
	13	0.37	0.94	-	6.55
	14	0.40	1.25	-	5.64
	15	0.40	1.06	-	6.28
	16	0.37	0.97	-	5.72
Parâmetros	$\bar{x}$	0.360	0.912	-	5.820
	$\sigma$	0.230	0.151	-	0.086
	C.V.	8.24	16.54	-	15.40
L.A.E.	+2 $\sigma$	0.419	1.213	-	7.612
	$\bar{x}$	0.360	0.912	-	5.820
	-2 $\sigma$	0.301	0.610	-	4.028
Parâmetros Recalculados	$\bar{x}$	-	0.839	-	5.940
	$\sigma$	-	0.125	-	0.783
	C.V.	-	14.07	-	13.19
Resultado		0.36	0.89	-	5.94
L.C.		0.02	0.06	-	0.40

TABELA 43: Resultados obtidos com a condição de excitação nº15 da terceira série de determinações

C=10, L'=1000, R=2

Contra eletrodo: C, Padrão interno: Fe

		Si(%)	Mn(%)	Cr(%)	Ni(%)
Resultados Independentes	1	0.55	2.14	-	10.64
	2	0.57	2.19	-	10.32
	3	0.53	2.25	-	9.20
	4	0.54	2.02	-	9.52
	5	0.53	2.46	-	2.89
	6	0.58	2.57	-	8.62
	7	0.56	2.46	-	8.63
	8	0.55	2.49	-	10.64
	9	0.85	2.16	-	17.32
	10	0.78	2.71	-	13.08
	11	0.81	2.23	-	17.18
	12	0.80	2.32	-	18.67
	13	0.77	3.14	-	8.19
	14	0.75	2.99	-	7.90
	15	0.76	3.00	-	7.96
	16	0.79	3.04	-	8.17
Parâmetros	$\bar{x}$	0.670	2.511	-	10.871
	$\sigma$	0.125	0.363	-	3.678
	C.V.	18.68	14.48	-	33.83
L.A.E.	+2 $\sigma$	0.920	3.237	-	18.226
	$\bar{x}$	0.670	2.511	-	10.871
	-2 $\sigma$	0.420	1.784	-	3.515
Parâmetros Recalculados	$\bar{x}$	-	-	-	8.973
	$\sigma$	-	-	-	1.069
	C.V.	-	-	-	11.91
Resultado		0.67	2.51	-	8.97
L.C.		0.06	0.18	-	0.62

TABELA 44: Resultados obtidos com a condição de excitação nº18 da terceira série de determinações

C=10, L'=1000, R=4

Contra eletrodo: C, Padrão interno: Fe

		Si(%)	Mn(%)	Cr(%)	Ni (%)
Resultados Independentes	1	0.75	2.19	20.21	13.07
	2	0.82	2.34	20.06	11.79
	3	0.71	2.05	19.11	11.13
	4	0.75	2.14	19.87	12.64
	5	0.75	2.43	21.58	11.68
	6	0.71	2.15	20.97	9.79
	7	0.82	2.33	18.37	10.74
	8	0.69	2.03	18.24	8.93
	9	0.86	2.68	19.63	15.39
	10	0.92	2.63	15.92	15.93
	11	0.86	2.66	15.63	15.47
	12	0.89	2.69	16.70	15.31
	13	0.76	2.55	18.39	10.81
	14	0.67	2.35	16.85	9.42
	15	0.67	2.16	19.19	10.81
	16	0.73	2.28	16.26	10.24
Parâmetros	$\bar{x}$	0.773	2.354	18.561	12.072
	$\sigma$	0.079	0.229	1.841	2.321
	C.V.	10.27	9.74	9.92	19.22
L.A.E.	+2 $\sigma$	0.931	2.812	22.243	16.713
	$\bar{x}$	0.773	2.354	18.561	12.072
	-2 $\sigma$	0.614	1.895	14.879	7.430
Parâmetros Recalculados	$\bar{x}$	-	-	-	-
	$\sigma$	-	-	-	-
	C.V.	-	-	-	-
Resultado		0.77	2.35	18.56	12.07
L.C.		0.04	0.12	0.92	1.16

As tabelas 45,46 e 47 mostram os resultados finais para cada condição de excitação para cada série de determinações.

TABELA 45: Resultados finais para cada condição de excitação da primeira série de determinações

Contra eletrodo: Cu, Padrão interno: Cu

	Si(%)	Mn(%)	Cr(%)	Ni(%)
1	.62	1.53	22.68	12.79
3	-	-	-	-
4	-	1.67	16.31	11.19
6	-	1.28	16.93	10.40
7	.66	2.46	20.29	12.31
9	.61	1.38	15.58	10.04
10	-	-	19.22	-
12	.84	1.51	18.55	13.76
13	-	-	20.58	-
15	-	-	16.63	-
16	-	-	18.40	10.64
18	-	-	17.09	-

TABELA 46: Resultados finais para cada condição de excitação da segunda série de determinações

Contra eletrodo: Cu, Padrão interno: Fe

	Si(%)	Mn(%)	Cr(%)	Ni(%)
1	-	-	17.43	-
3	-	-	-	-
4	-	-	-	-
6	.88	-	-	-
7	-	-	-	-
9	.78	-	-	-
10	.64	2.00	-	-
12	.82	1.67	17.89	11.09
13	.71	-	-	-
15	.81	2.39	-	11.64
16	.69	-	-	-
18	.72	1.63	16.17	10.70

TABELA 47: Resultados finais para cada condição de excitação da terceira série de determinações

Contra eletrodo: C, Padrão interno: Fe

	Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	Ni (%)
1	-	1.68	-	-
2	-	-	-	-
4	-	-	-	-
6	-	-	-	-
7	-	-	-	-
9	-	-	-	-
10	.29	.86	-	5.27
12	.51	1.72	17.67	9.33
13	.36	.89	-	5.94
15	.67	2.51	-	8.97
16	-	-	-	-
18	.77	2.35	18.56	12.07

As tabelas 48, 49 e 50 mostram o erro relativo percentual dos resultados finais obtidos para cada condição de excitação para cada série de determinações em relação à composição química nominal do corpo-de-prova empregado. O sinal (-) ou (+) na frente do valor indica um desvio negativo ou positivo do valor encontrado em relação à composição nominal, respectivamente.

TABELA 48: Erro relativo percentual para os resultados finais de cada condição de excitação da primeira série de determinações

Contra eletrodo: Cu, Padrão interno: Cu

	Si (%)	Mn (%)	Cr (%)	Ni (%)
1	-1.59	-17.30	+30.64	+11.21
3	-	-	-	-
4	-	-9.73	-6.05	-2.70
6	-	-30.81	-2.48	-9.56
7	+4.76	+32.97	+16.88	7.04
9	-3.17	-25.40	-10.25	-12.70
10	-	-	+10.71	-
12	+33.33	-18.38	+6.85	+19.65
13	-	-	+18.55	-
15	-	-	-4.20	-
16	-	-	+5.99	-7.48
18	-	-	-1.55	-

TABELA 49: Erro relativo percentual para os resultados finais de cada condição de excitação da segunda série de determinações

Contra eletrodo: Cu, Padrão interno: Fe

	Si (%)	Mn(%)	Cr(%)	Ni(%)
1	-	-	+0.40	-
3	-	-	-	-
4	-	-	-	-
6	+39.68	-	-	-
7	-	-	-	-
9	+23.81	-	-	-
10	+1.59	+8.11	-	-
12	+30.16	+9.73	+3.05	-3.56
13	+12.70	-	-	-
15	+28.57	+29.19	-	+1.22
16	+9.52	-	-	-
18	+14.29	-11.89	-6.85	-6.96

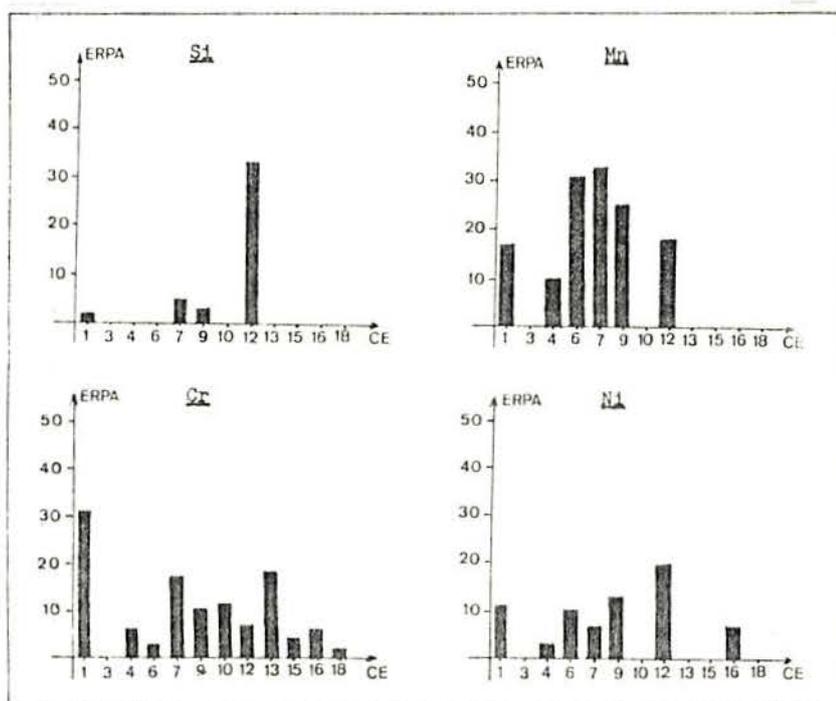
TABELA 50: Erro relativo percentual para os resultados finais de cada condição de excitação da terceira série de determinações

Contra eletrodo: C, Padrão interno: Fe

	Si (%)	Mn(%)	Cr(%)	Ni(%)
1	-	-9.19	-	-
3	-	-	-	-
4	-	-	-	-
6	-	-	-	-
7	-	-	-	-
9	-	-	-	-
10	-53.97	-53.51	-	-54.17
12	-19.05	-7.03	+1.79	-18.87
13	-42.86	-51.89	-	-48.35
15	+6.35	+35.68	-	-22.00
16	-	-	-	-
18	+22.22	+27.03	+6.91	+4.96

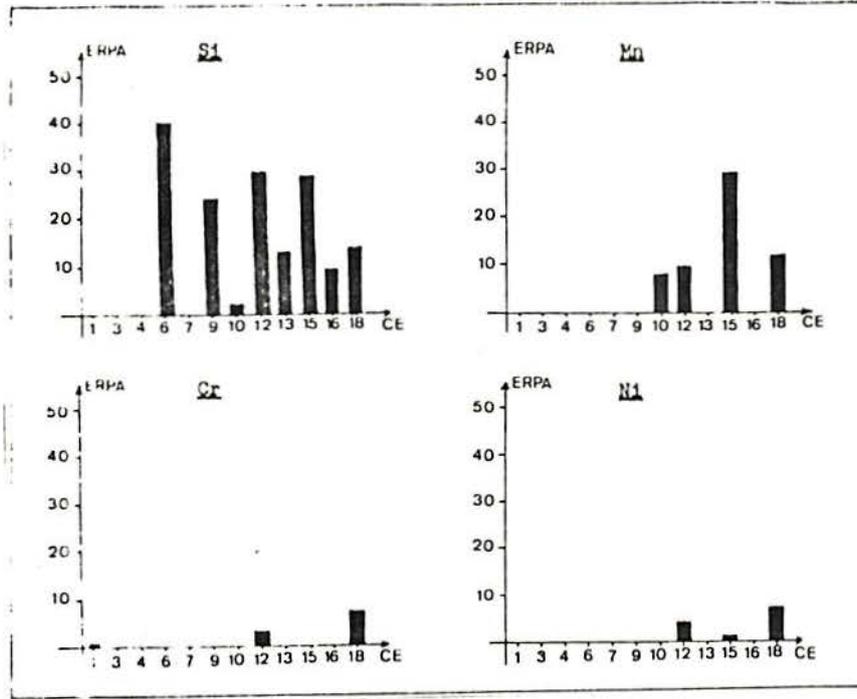
As figuras 35, 36 e 37 mostram gráficos de barra, os quais representam o erro relativo percentual absoluto para cada elemento em cada condição de excitação de cada série de determinações. Assim, a figura 36 mostra os gráficos de barra já referidos para a primeira série de determinações. A figura 37 para a segunda série e a figura 38 para a terceira série.

De acordo com as tabelas 19 a 44 constata-se que para algumas condições não houve formação de curva analítica para certos elementos. Logo, não existem resultados para estas condições. Este fato justifica os claros existentes nos gráficos das figuras 35, 36 e 37.

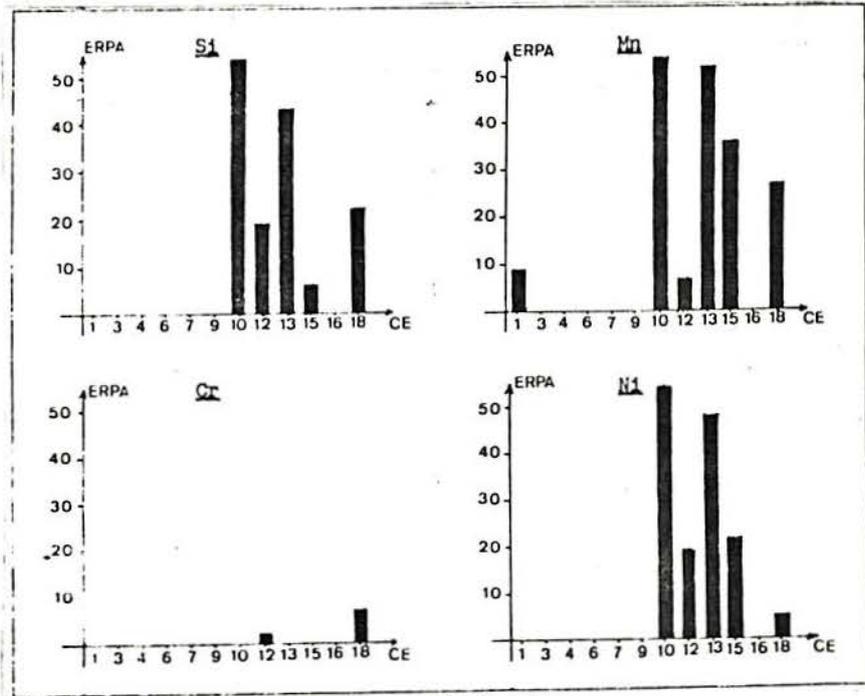


**FIGURA 35:** Gráficos de barra mostrando o erro relativo percentual absoluto (ERPA) para cada condição de excitação (CE) da primeira série de determinações

Contra eletrodo: Cu, Padrão interno: Cu



**FIGURA 36:** Gráficos de barra mostrando o erro relativo percentual absoluto (ERPA) para cada condição de excitação (CE) da segunda série de determinações  
Contra eletrodo: Cu, Padrão interno: Fe



**FIGURA 37:** Gráficos de barra mostrando o erro relativo percentual absoluto (ERPA) para cada condição de excitação (CE) da terceira série de determinações  
Contra eletrodo: C, Padrão interno: Fe

## 5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 5.1 CURVA DE CALIBRAÇÃO DA EMULSÃO

Pela análise da tabela 18 constata-se que o ângulo de inclinação das diversas curvas de calibração traçadas é maior que  $45^{\circ}$ . Este fato confirma a generalização assumida por Mika e Török<sup>23</sup> na qual uma emulsão é de alto contraste quando o ângulo de inclinação da parte linear da curva de calibração da emulsão é maior que  $45^{\circ}$ .

Ainda considerando a mesma tabela podemos avaliar o comportamento da película fotográfica pela análise do valor de gama obtido para cada curva de calibração.

Observando-se a tabela constata-se que o valor de gama permaneceu satisfatoriamente constante dentro da faixa de comprimento de onda empregado, isto é, de 2500 a 3200 Å.

Este fato vem confirmar o trabalho de diversos espectroscopistas.

Candler<sup>41</sup>, após testar nove tipos de emulsões (Ilford e Kodak), concluiu que o gama da emulsão é independente do comprimento de onda dentro da faixa de 2600 a 3600 Å.

Amstein<sup>69</sup> após testar vários tipos de emulsões concluiu que o gama da emulsão é uma constante entre 2500 e aproximadamente 3100 Å.

Por sua vez, Pierce & Nachtrieb<sup>32</sup> trabalhando com placas fotográficas Kodak SA (spectrum analysis) constataram que as curvas de calibração obtidas eram estritamente paralelas na região de 2500 a 3100 Å. Isto significa dizer que seus gama eram constantes.

Tendo em vista os diversos resultados até então obtidos, Ahrens e Taylor<sup>20</sup> afirmam que, a partir da constatação de que o gama é constante entre 2500 e 3100 Å para a maioria das emulsões, uma única curva de calibração da emulsão é suficiente

para avaliar toda esta região de comprimento de onda. Além disso, Pierce & Nachtrieb<sup>32</sup> afirmam que devido a este fato, uma única linha do padrão interno pode ser usada para todas as linhas analíticas dentro desta faixa de comprimento de onda.

Assim, de acordo com os dados obtidos e mostrados na já referida tabela, e de acordo com as afirmações acima, faz-se necessário o levantamento de uma única curva de calibração da emulsão para a faixa de comprimento de onda de 2500 a 3200 Å.

Além disto, constata-se a possibilidade de usar uma única linha do padrão interno para avaliação das linhas analíticas na análise espectrográfica quantitativa.

A partir destas considerações pode-se afirmar que a película Kodalith Ortocromática tipo 3 2556 é viável para utilização em análises espectrográficas quantitativas. Esta afirmação é embasada nas considerações de que o gama desta película permanece constante dentro da região de comprimento de onda de 2500 a 3200 Å, a qual é justamente a mais importante do ponto de vista analítico em espectrografia de emissão.

## 5.2 ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA QUANTITATIVA

### 5.2.1 Generalidades

Pela observação global das figuras 35, 36 e 37 constata-se uma flutuação nos erros relativos percentuais em função das condições de excitação nas três séries de determinações realizadas.

Em alguns casos os erros relativos obtidos alcançaram a ordem de 50%. Sob o ponto de vista analítico, resultados desta ordem de grandeza são inaceitáveis. Em contra partida, em outros casos os erros relativos percentuais obtidos alcançaram a ordem de 1%. A provável explicação para estes extremos são as condições de excitação empregadas. Apesar de nossa experiência em espectrografia de emissão, desconhecíamos o comportamento do material em análise frente ao uso do cobre como contra eletrodo. Ou seja, tendo em vista este desconhecimento, foram realizados experimentos em diversas condições de excitação para encontrar aquela de melhor desempenho para cada elemento determinado dentro de cada série de determinações para então, a partir daí, poder-se analisar a influência da diluição do padrão interno sobre os resultados, a qual constitui o objetivo principal do presente trabalho.

### 5.2.2 Erro dos Resultados Obtidos

Pela observação das tabelas 48, 49 e 50 constata-se a flutuação do erro relativo percentual em função das condições de excitação. Ou seja, para um dado elemento, a condição de excitação para a qual foi obtido o menor erro relativo percentual não é necessariamente a mesma para outro elemento. É necessário então analisar o erro relativo percentual para cada elemento em função das condições de excitação para então concluir-se qual das três séries de determinações apresentou os menores erros relativos percentuais.

As tabelas 48, 49 e 50 mostram os erros relativos percentuais obtidos para todos os elementos determinados em todas as séries de determinações realizadas. A partir das referidas tabelas foi estabelecida a tabela 51. A mesma mostra os menores erros relativos percentuais obtidos para cada elemento em cada série de determinações. Paralelamente, a tabela 52 mostra as respectivas condições de excitação para as quais foram obtidos os referidos erros.

TABELA 51: Menores erros relativos percentuais obtidos para cada elemento em cada série de determinações

	Si	Mn	Cr	Ni
1ª série	1.59	9.73	1.55	2.70
2ª série	1.59	8.11	0.40	1.22
3ª série	6.35	7.03	1.79	4.96

TABELA 52: Condições de excitação para as quais foram obtidos os menores erros percentuais para cada elemento em cada série de determinações.

	Si	Mn	Cr	Ni
1ª série	1	4	18	4
2ª série	10	10	1	15
3ª série	15	12	12	18

A terceira série de determinações é aquela que emprega o método clássico de análise espectrográfica, isto é, utilização de contra eletrodo de grafite e uso do ferro como padrão interno. Observando-se a tabela 51, ou seja, os valores dos erros obtidos constata-se que os mesmos localizam-se dentro da faixa de erro indicado pela bibliografia. Segundo Ohlweiler<sup>70</sup>, o grau de exatidão das determinações espectrográficas é quase sempre da ordem de 5 a 10%. Segundo Vogel<sup>13</sup>, o grau de exatidão é igual ou inferior a 5%. Segundo Shirley e Elliott<sup>52</sup>, com trabalho cuidadoso encontram-se os erros usualmente dentro da faixa de  $\pm 5\%$  da quantidade do elemento presente, mas ocasionalmente podem os erros ultrapassar  $\pm 10\%$  para determinação de Ni, Mn e Cr em ligas ferrosas.

A faixa de erro encontrada para as determinações pelo método clássico de análise vem confirmar os dados da literatura. Mas, apesar disto, foi proposto um novo método. Esta proposição deve-se ao fato de que certos autores<sup>14,16,17</sup> e a ASTM<sup>18</sup> alertam para a ocorrência da diluição do padrão interno em altas ligas, tais como os aços inoxidáveis austeníticos, a qual poderia ocasionar erros na análise destes materiais onde o padrão interno sofre variações significativas. Este método proposto é aquele empregado na primeira série de determinações, isto é, utilizando cobre como contra eletrodo e cobre como padrão interno. Mediante observação da tabela 51 constata-se uma substancial redução no erro relativo percentual, com exceção da determinação de manganês, em relação ao erro relativo percentual obtido pelo método clássico. Esta constatação aproxima a exatidão obtida com o método espectrográfico proposto àquela obtida pelos métodos espectrofotométricos e fluorescência de raio X, os quais se localizam no intervalo de 1 a 5%<sup>12,13</sup>.

Analisando a redução do erro relativo percentual alcançada pelo método proposto sob o ponto de vista da influência causada pela troca do padrão interno, podemos dizer que a mesma

foi significativa. Isto equivale dizer que com o uso de um novo elemento com concentração constante como padrão interno, ou seja, o cobre, eliminou-se o problema da diluição do padrão interno inerente ao uso do ferro.

Pela observação da tabela 51 constata-se ainda que há mais uma série de determinações a serem analisadas. A mesma é a segunda série de determinações. Para obtenção dos resultados da referida série empregou-se o cobre como contra eletrodo e o ferro como padrão interno. Isto foi feito tendo em vista avaliar o comportamento da troca do contra eletrodo com manutenção do padrão interno do método clássico, isto é, o ferro.

Observando-se os valores do erro relativo percentual para a segunda série de determinações na tabela 51 constata-se uma nova redução destes. Isto significa dizer que os melhores resultados foram obtidos na segunda série de determinações.

Mas, como já foi dito, esta série mantém o uso do ferro como padrão interno. Logo, se deveria supor que a diluição do mesmo viria a interferir nos resultados. Mas pela observação dos dados da tabela 51 constata-se que isto não aconteceu.

Comparando-se os resultados da primeira e da segunda série de determinações constata-se que em ambas os mesmos se aproximam e ficam dentro da faixa de exatidão dos métodos anteriormente citados. Nestas duas séries, os métodos foram propostos. A similaridade de ambos reside no fato do uso do cobre como contra eletrodo e a diferença reside no fato de que para a primeira série foi empregado o cobre como padrão interno enquanto para a segunda série foi empregado o ferro. Desta maneira, como já foi dito anteriormente, na primeira série a alteração do padrão interno foi significativa, isto é, não houve influência da diluição do padrão interno, pois a mesma não aconteceu. Na segunda série, apesar do uso do cobre como contra eletrodo, foi mantido o ferro como padrão interno. O esperado seria uma nova

elevação dos erros relativos percentuais tendo em vista a diluição do padrão interno. Mas, os resultados mostram que isto não aconteceu. O que aconteceu foi exatamente o contrário, isto é, uma nova redução dos erros relativos percentuais.

Levanta-se assim uma questão: se a diluição do padrão interno não influiu no resultado, o que influiu? A resposta mais evidente é o material utilizado como contra eletrodo. Segundo Fred et alii<sup>71</sup> o uso do cobre como contra eletrodo nunca se tornou popular tendo em vista a menor facilidade de preparação em relação aos contra eletrodos de grafite. Mas, em compensação, o cobre oferece uma mais alta sensibilidade absoluta aliada a uma maior reprodutibilidade. Os resultados obtidos vêm confirmar estas afirmações. As figuras 38 e 39 mostram o efeito da centelha sobre um corpo-de-prova de aço inoxidável austenítico ABNT 316.

Na centelha da figura 38 foi utilizado um contra eletrodo de grafite enquanto que na centelha da figura 39 foi utilizado um contra eletrodo de cobre.

Pode-se constatar que a centelha devida ao contra eletrodo de grafite abrange uma superfície maior, mas com uma certa heterogeneidade pois constata-se inclusive pontos esparsos fora da área central atingida. Este fato pode ocasionar uma queda na reprodutibilidade dos resultados. Enquanto isto, a centelha devida ao contra eletrodo de cobre atinge uma área mais constante sobre o corpo-de-prova. E este fato vem contribuir para um aumento da reprodutibilidade dos resultados devido a maior constância da centelha do contra eletrodo de cobre.

Desta maneira confrontamo-nos com a possibilidade de que o problema mais sério para a análise de aços inoxidáveis austeníticos não esteja na diluição do padrão interno mas sim no tipo de material empregado como contra eletrodo.

Os resultados nos mostram que utilizando contra eletrodo de cobre, independente do uso do cobre ou do ferro como

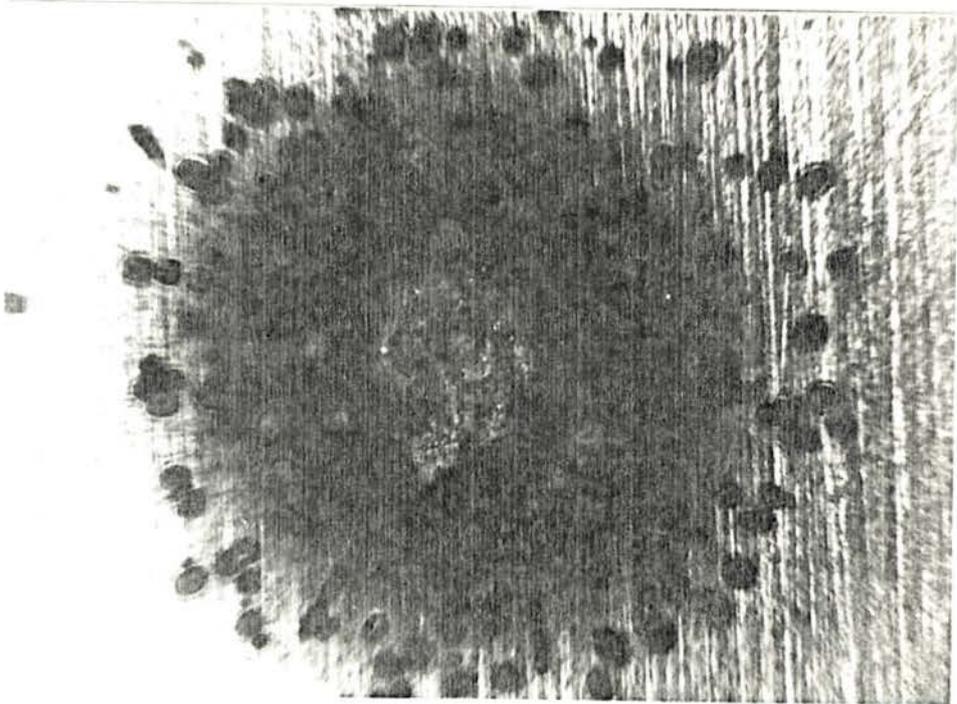


FIGURA 38: Efeito da centelha sobre um corpo-de-prova de aço inoxidável austenítico ABNT 316 realizada com contra eletrodo de grafite  
Aumento: 10x

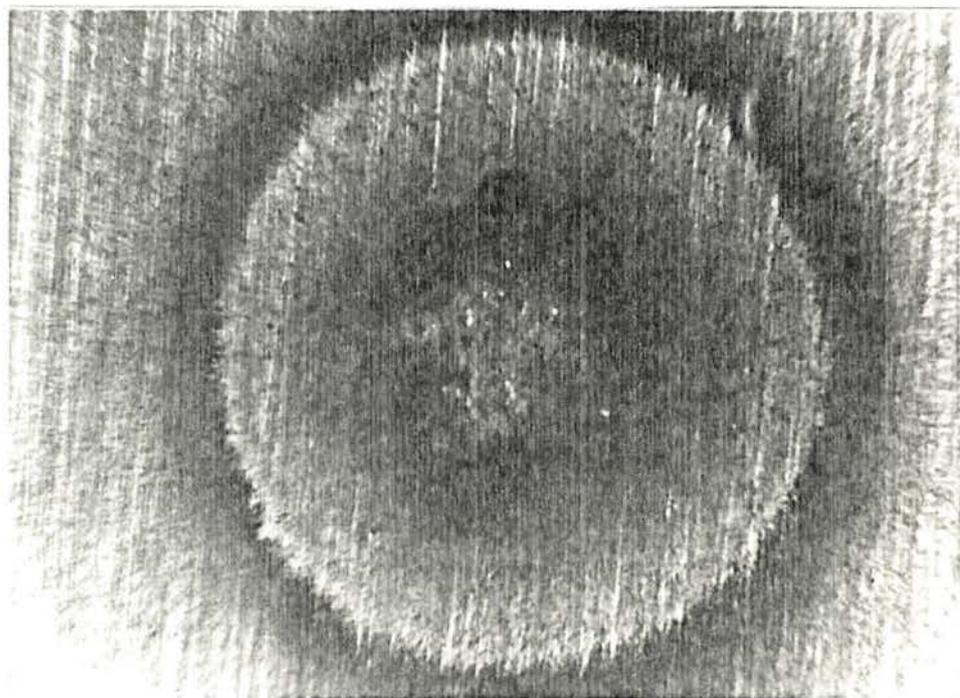


FIGURA 39: Efeito da centelha sobre um corpo-de-prova de aço inoxidável austenítico ABNT 316 realizada com contra eletrodo de cobre  
Aumento: 10x

padrão interno, obteve-se uma substancial redução do erro relativo percentual em relação aos resultados obtidos pelo método clássico de análise espectrográfica.

Fica em aberto a questão de qual seria o comportamento dos resultados se fosse introduzido um novo padrão interno e mantido o grafite como contra eletrodo. Segundo Hasler e Harvey<sup>72</sup> a introdução de um elemento que não esteja presente no aço, tal como o ouro, para ser empregado como padrão interno conduz a resultados promissores.

### 5.2.3 Significância dos Resultados Obtidos

Mediante observação da tabela 51 constata-se que os valores dos erros relativos percentuais para o manganês estão discrepantes em relação aos demais elementos determinados.

Baseado neste fato realizou-se um teste de hipótese\* dos resultados para avaliar-se a significatividade dos mesmos. Além de aplicar o teste para o manganês o mesmo também foi aplicado para os demais elementos determinados. O nível de confiabilidade empregado foi de 95,45%<sup>47</sup>.

Uma vez aplicado o teste de hipótese foi construída a tabela 53. A mesma mostra os valores de  $|t|$  para os resultados que obtiveram os menores erros percentuais para cada elemento em cada série de determinações.

TABELA 53: Valores de  $|t|$  para os resultados que obtiveram os menores erros relativos percentuais para cada elemento em cada série de determinações

	Si	Mn	Cr	Ni
1ª série	0.34	3.13	0.34	0.51
2ª série	0.30	2.76	0.36	0.74
3ª série	1.28	4.23	1.67	0.98

\* maiores detalhes no anexo 1.

De acordo com a tabela dos valores de  $t^{73}$ , o mesmo vale 1.75 para o nível de confiabilidade empregado. Logo, pela comparação deste valor com os da tabela 53 constata-se que tanto para silício, cromo e níquel os valores obtidos não são significativos, isto é, os valores obtidos estão dentro do nível de confiabilidade. Mas, o mesmo não acontece para o manganês. Para este, os valores obtidos são significativos, isto é, os resultados estão fora do nível de confiabilidade.

Pela observação da tabela 53 constata-se que esta não significatividade para silício, cromo e níquel e a significatividade para manganês ocorreram em todas as séries de determinações.

Os resultados obtidos para silício, cromo e níquel são perfeitamente aceitos dentro do nível de confiabilidade estabelecido, tendo em vista a não significatividade do teste de hipótese. Enquanto isto, os resultados obtidos para o manganês não são aceitos dentro do nível de confiabilidade estabelecido, tendo em vista a significatividade do teste de hipótese.

Tendo em vista a significatividade do teste de hipótese do manganês pode-se atribuir a diferença entre o valor verdadeiro e o encontrado a um erro. Além disto, pelo que mostra a tabela 53, este erro manteve-se ao longo das três séries de determinações.

Uma análise dos prováveis erros será realizado em um item subsequente.

#### 5.2.4 Reprodutibilidade dos Resultados

Todas as considerações realizadas até o momento foram baseadas nos erros relativos percentuais obtidos em relação a um padrão. Podemos ainda realizar uma análise dos resultados obtidos em termos de reprodutibilidade dos mesmos. A reprodutibilidade dos resultados pode ser avaliada pelo desvio padrão das me-

didadas realizadas. Com o intuito de tornar mais fácil a avaliação e compreensão desta grandeza faz-se uso do coeficiente de variação, isto é, uma adaptação do desvio padrão para expressar a variabilidade de uma série de resultados numa escala relativa (percentual) em preferência a uma escala absoluta.

A tabela 54 mostra os valores do coeficiente de variação dos resultados que obtiveram os menores erros percentuais para cada elemento em cada série de determinações.

TABELA 54: Coeficientes de variação para os menores erros percentuais de cada elemento em cada série de determinações

	Si	Mn	Cr	Ni
1ª série	14.52	13.73	18.53	21.77
2ª série	21.08	10.88	6.12	6.50
3ª série	18.68	7.16	5.60	19.22

Mediante observação da tabela 54 constata-se que o coeficiente de variação dos resultados obtidos apresenta valores elevados.

Coulliette<sup>14</sup> na proposição de seu método para determinação espectrográfica de aços inoxidáveis realizou um teste de reprodutibilidade dos resultados no qual dez exposições de uma mesma amostra foram colocadas em uma mesma placa. Os resultados obtidos foram de 1.33% para níquel e 0.77% para cromo.

Churchill e Russell<sup>15</sup> empregaram um método similar ao de Coulliette para determinar ferro em minério de alumínio. Realizaram 52 determinações individuais e obtiveram um coeficiente de variação de 14.18%.

No método proposto por Jensen<sup>17</sup> foram encontrados des-

vios máximos de  $\pm 2.15\%$  para cromo e  $\pm 3.10\%$  para níquel. Enquanto isto, Steele e Johnston<sup>19</sup> utilizando o método clássico, mas empregando contra eletrodo de cobre, encontraram uma reprodutibilidade muito boa, tendo o coeficiente de variação ficado na ordem de 1 a 1.7% tanto para o cromo como para o níquel.

Utilizando o método empregado por Coulliette para testar a reprodutibilidade mas usando quatro exposições por placa ao invés de dez obteve-se a tabela 55. A mesma mostra os valores do coeficiente de variação dos resultados que obtiveram os menores erros relativos percentuais para cada elemento em cada série de determinações a partir de quatro exposições em uma mesma placa.

TABELA 55: Coeficiente de variação dos resultados que obtiveram os menores erros relativos percentuais para cada elemento em cada série de determinações a partir de quatro exposições em uma mesma placa

	Si	Mn	Cr	Ni
1ª série	1.77	6.11	18.92	7.15
2ª série	8.39	6.89	3.53	6.34
3ª série	3.12	6.40	3.69	7.13

Mediante comparação da tabela 55 com a tabela 54 constata-se uma redução nos valores do coeficiente de variação. Isto deve-se ao fato da maneira pela qual os resultados foram obtidos, isto é, um certo número de exposições sobre uma mesma placa. Note-se que no trabalho desenvolvido por Churchill e Russell o valor do coeficiente de variação alcançou 14.18%. Note-se também que este valor foi alcançado para 52 determinações individuais. Em contrapartida, os trabalhos de Jensen e Steele e Johnston apresentam ótimos resultados para coeficiente de variação calcu-

lado a partir de determinações independentes.

Assim, os altos valores de coeficiente de variação por nós encontrados evidencia que o método analítico na maneira pelo qual foi empregado é pouco preciso. Mas isto não quer dizer que o mesmo deva ser relegado, pois ao observar-se a tabela 51 constata-se que o mesmo é exato\*.

Deste modo justifica-se a recomendação da ASTM<sup>66</sup> para a realização de pelo menos dezesseis determinações independentes para então avaliar-se estatisticamente os resultados.

Ao analisar-se a tabela 54 sob este ponto de vista constata-se que a reprodutibilidade da segunda e da terceira série de determinações são em linhas gerais mais ou menos semelhantes, ocorrendo uma queda de reprodutibilidade na primeira série.

Portanto, isto vem mais uma vez confirmar as afirmações de Fred et alii<sup>71</sup>, isto é, o uso de eletrodos de cobre conduz a uma maior reprodutibilidade nos resultados. Assim, a terceira série de determinações utiliza o método clássico, isto é, contra eletrodos de grafite e ferro como padrão interno enquanto que a segunda utiliza cobre como contra eletrodo e ferro como padrão interno. Apesar da primeira série também empregar cobre como contra eletrodo, o padrão interno foi alterado e parece ter conduzido a uma queda na reprodutibilidade.

Comparando todas constatações com aquelas realizadas anteriormente no item 2.2 tem-se que as mesmas mais ou menos se completam. Isto é, em termos de erro relativo percentual, ou se-

---

\* para melhor compreensão dos termos precisão e exatidão consultar anexo 1.

ja, exatidão, os melhores resultados foram obtidos na segunda série de determinações e em termos de reprodutibilidade, ou seja, precisão, os melhores resultados foram obtidos na segunda e na terceira série de determinações.

A partir de todas estas constatações, chega-se que a segunda série de determinações foi a que apresentou os melhores resultados. Esta série é aquela que utiliza o segundo método proposto, isto é, o uso de contra eletrodo de cobre com o emprego do ferro como padrão interno.

Assim chega-se mais uma vez a levantar-se a possibilidade já expressada no final do item 5.2.2, isto é, de que o problema mais sério na análise espectrográfica de aços inoxidáveis austeníticos não esteja na diluição do padrão interno mas sim no tipo de material empregado como contra eletrodo.

Finalmente, a partir de todas estas considerações, constata-se que o método espectroográfico nas condições por nós empregado para análise de aços inoxidáveis austeníticos é exato mas de pouca precisão. Este fato conduz à necessidade de realizar-se um grande número de determinações para então chegar-se ao resultado final.

#### 5.2.5 Prováveis Causas de Erro e da Baixa Reprodutibilidade

##### 5.2.5.1 Pré Centelhamento

O pré centelhamento de uma amostra é o tempo no qual a mesma está sendo excitada sem que haja exposição da película fotográfica. O mesmo é feito com duas finalidades: proporcionar uma queima de material de modo a eliminar possíveis contaminações superficiais e proporcionar uma homogeneização do material volátil na região do gap analítico.

Barker<sup>49</sup> estudou o efeito do centelhamento por um período anterior à exposição, isto é, o efeito do pré centelhamento. A conclusão obtida foi que, no que tange à análise de aços,

o pré centelamento tem muito pouca influência nos resultados.

O tempo de pré centelamento utilizado nos experimentos foi de 10.5 segundos para todas as determinações realizadas. Foi utilizado este valor tendo em vista o mesmo ser recomendado<sup>54</sup> para análise espectrográfica de ligas ferrosas.

#### 5.2.5.2 Gap Analítico

O gap analítico é a distância existente entre o corpo-de-prova e o contra eletrodo.

Jensen<sup>17</sup> no seu método proposto concluiu que o gap analítico é crítico e precisa ser mantido rigidamente após padronização. Segundo ele, um gap muito largo eleva o efeito de um elemento sobre a intensidade de outro, enquanto um gap muito estreito tende a curvar a curva analítica de alguns elementos em faixas de alta concentração.

Steele e Johnston<sup>19</sup> concluíram que, do ponto de vista de erros associados diretamente com a técnica espectrográfica, a única fonte de erro que poderia ter um efeito sério na exatidão foi a variação da largura do gap analítico. Constataram a necessidade de uma redução considerável da largura do mesmo quando os conteúdos a serem analisados estavam na faixa dos 20%.

Averbach<sup>74</sup> ao determinar constituintes em ligas de magnésio alerta para a possibilidade de melhoria de reprodutibilidade pela irradiação do gap analítico por uma lâmpada ultra violeta.

Shierley e Elliott<sup>52</sup> alertaram para o fato de que variações na largura do gap analítico modificam seriamente a intensidade da centelha e conseqüentemente a intensidade total da luz emitida. Constataram também que a região mais estável para a largura do gap é entre 2 e 3mm.

O gap analítico empregado durante os experimentos foi de 3mm. Este valor foi tomado por recomendação do fabricante do

equipamento<sup>54</sup> para análise de ligas ferrosas.

A tabela 56 mostra os valores de enegrecimento obtidos para a exposição de quatro padrões de aço inoxidável utilizando a condição de excitação nº12 da terceira série de determinações. A partir destes dados foi traçada a respectiva curva analítica, a qual está mostrada na figura 40. A linha analítica empregada foi de cromo e empregou-se o ferro como padrão interno.

TABELA 56: Enegrecimentos e concentrações de uma linha de cromo para quatro padrões de aço inoxidável austenítico

Padrão	$E_{Cr}/E_{Fe}$	C(%)
461	12.92	15.2
462	7.37	12.3
463	20.67	18.3
464	26.42	18.7

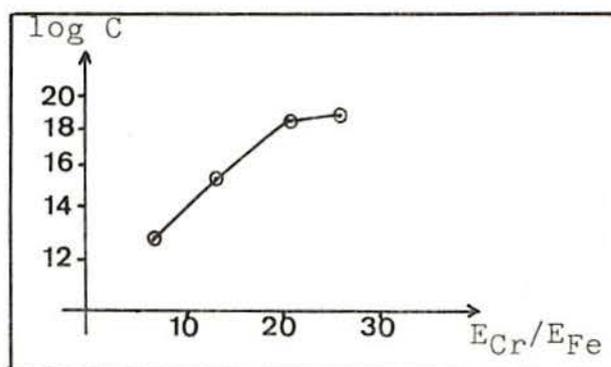


FIGURA 40: Curva analítica para cromo

Observando-se a figura 40 constata-se que a mesma está plenamente de acordo com as afirmações de Jensen, isto é, um gap analítico muito estreito tende a curvar a curva analítica de alguns elementos em faixas de altas concentrações.

Deste modo, constata-se que um erro claramente cometido durante a execução do trabalho foi o valor usado para o gap

analítico. O mesmo deveria ter variado em função das faixas de concentração dos elementos determinados, ou seja, deveria ser diferenciado para as determinações de silício e manganês e para as determinações de cromo e níquel.

#### 5.2.5.3 Excitação

Shirley e Elliott<sup>52</sup> afirmam que variações na luminosidade e na estabilidade da centelha podem acontecer facilmente durante a produção do espectro, com conseqüente alteração da exposição efetiva da placa fotográfica, bem como uma possível introdução de variações nas intensidades relativas das várias linhas.

Para evitar erros devidos à instabilidade da centelha, a fonte de excitação do espectrógrafo dispõe de um dispositivo para regulagem de tensão. Esta regulagem foi realizada e mantida constante durante a realização dos experimentos.

Um outro fator que afeta a intensidade das linhas durante a excitação é o tempo de exposição. Este tempo é controlado por um programador acoplado à fonte de excitação. Constatou-se que o mesmo apresenta uma defasagem entre o tempo indicado e o tempo real. Esta defasagem é na ordem de um fator de 1.2 e a mesma ocorre devido ao equipamento operar a 50Hz e a rede estar a 60Hz. Apesar disto, esta defasagem é constante. Logo o provável erro cometido é desprezado pois é o mesmo para todas as determinações.

#### 5.2.5.4 Oxidação

Schreiber e Majkowski<sup>75</sup> estudaram o efeito do oxigênio na intensidade das linhas espectrais durante a excitação da centelha mediante o uso de contra eletrodos de grafite e de cobre. Constataram que a variação nas razões de intensidade pode ser causada pela formação de um filme de óxido de metal o qual reduz a vaporização da amostra.

Como no decorrer dos experimentos os mesmos foram realizados em atmosfera ambiente poderia-se atribuir os erros encontrados à possível influência causada pela oxidação da região centelhada. Pode-se constatar visualmente esta oxidação ocorrida mediante observação das figuras 38 e 39.

#### 5.2.5.5 Características e Processamento da Placa Fotográfica

Shirley e Elliott<sup>52</sup> alertam para o fato de ter-se o cuidado com irregularidades da emulsão, manchas, arranhões e marcas abrasivas.

Também Mika e Török<sup>23</sup> alertam para o fato de que muitas das fontes de erro do método espectrográfico são devidas a falhas na placa fotográfica.

Durante os experimentos foram tomados cuidados quanto a estes defeitos na placa fotográfica. No momento da seleção das linhas no projetor de espectros as mesmas foram observadas neste sentido. Linhas que apresentavam manchas, arranhões ou qualquer defeito visível foram desprezadas.

Estes mesmos autores alertam para a influência do tempo de revelação e da temperatura desta.

Para um tempo relativamente curto de revelação a densidade das linhas de baixa densidade quase sempre chega ao máximo enquanto que a densidade das linhas mais intensas dificilmente excede à metade do valor máximo.

Para um tempo relativamente grande de revelação ocorre um incremento da densidade de fundo da emulsão ocasionando desta maneira o desaparecimento das linhas espectrais menos intensas na densidade de fundo.

Assim, se o tempo de revelação não é correto, podem surgir erros na determinação das densidades.

Da mesma maneira a temperatura afeta a revelação. A

velocidade das reações de revelação varia de modo que um incremento na temperatura reduz o tempo necessário para obter certa densidade. Logo, o efeito da temperatura é similar ao efeito do tempo.

Mika e Török recomendam um tempo de revelação em torno de 5 minutos com uma temperatura em torno de 20°C. Alertam ainda para o fato de que as condições de revelação variam de acordo com o tipo de placa fotográfica utilizada.

Em todas as reações heterogêneas é importante que haja uma renovação da solução na superfície da fase sólida. Portanto, é importante que no processo de revelação o revelador esteja em movimento constante. Os compostos necessários para a revelação são trazidos para a camada de gelatina por difusão enquanto que os produtos finais deixam-na também por difusão. Quando o revelador é agitado há uma renovação estável da solução em contato com a gelatina. Logo, a agitação torna a difusão mais fácil. Entretanto, o processo de difusão é perfeito quando a solução move-se com a mesma velocidade sobre toda a superfície da emulsão.

Segundo Mika e Török os menores erros de revelação possíveis devido à agitação são obtidos por um fluxo turbulento da solução reveladora.

No decorrer dos experimentos a revelação foi realizada durante 3.5 minutos a 18.5°C mediante agitação manual<sup>68</sup>.

#### 5.2.5.6 Fotometria

Tendo em vista que na fotometria faz-se a medida da densidade ou de uma de suas transformadas das linhas espectrais é necessário avaliar-se as possíveis causas de erro envolvidas no processo.

Para que a medição das linhas espectrais seja correta é de vital importância que o galvanômetro seja estável. Para ga-

rantir esta estabilidade durante os experimentos foi empregada uma fonte de potencial estabilizada.

Além disso é necessário garantir medidas precisas de densidade. Isto foi conseguido mediante substituição da escala analógica original do microfotômetro por um milivoltímetro digital. No início e no decorrer dos experimentos não dispúnhamos de condições técnicas de calibrar este milivoltímetro. Após término dos experimentos esta calibração foi realizada e os dados relativos à mesma encontram-se na tabela 57.

TABELA 57: Dados relativos à calibração do milivoltímetro digital utilizado no microfotômetro

Valor Real (mV)	Valor Medido (mV)	Erro Relativo (%)
1.02	0.94	-7.84
1.41	1.30	-7.80
1.76	1.61	-8.52
2.28	2.09	-8.33
2.60	2.39	-8.08
3.02	2.77	-8.28
3.35	3.09	-7.76
3.67	3.37	-8.17
3.91	3.60	-7.93
4.55	4.19	-7.91
5.41	4.97	-8.13
5.54	5.09	-8.12
6.00	5.52	-8.00
6.70	6.17	-7.91
7.16	6.59	-7.96
7.72	7.10	-8.03
8.32	7.65	-8.05
8.90	8.19	-7.98
9.45	8.69	-8.04
9.93	9.13	-8.06
10.45	9.62	-7.94
11.02	10.14	-7.98

Pela observação da tabela 57 constata-se que a calibração do milivoltímetro acusa um erro mais ou menos constante na ordem de -8%. O erro médio é de -8.04%. Isto significa dizer que em todas as medidas realizadas foi introduzido um erro de aproximadamente -8%.

Outro fator a ser levado em conta é a leitura da linha sob o aspecto da formação da mesma. De acordo com a figura 9 apresentada no ítem 2.1.9, a linha espectral não é rigorosamente monocromática. Isto significa dizer que a medida de intensidade, densidade ou uma de suas transformadas deveria ser feita por integração de toda a linha dentro da faixa de comprimento de onda abrangida. Mas, o procedimento normal de análise é medir-se exclusivamente o pico da linha. Este fato pode conduzir a uma provável causa de erro.

Além disso, uma outra fonte de erro na fotometria é aquela causada pela fadiga do operador no manuseio do microfotômetro. Este fato foi evitado na medida do possível mediante alternância de tarefas, isto é, não ficava-se por um tempo demasiadamente longo executando exclusivamente medidas no microfotômetro.

#### 5.2.5.7 Interferências Inter-elementos

Uma provável causa de erro é a interferência inter-elementos, isto é, uma linha analítica de um elemento sofrer sobreposição de uma linha de outro elemento presente na amostra.

Com o intuito de evitar esta causa de erro foram escolhidas linhas analíticas dos elementos determinados baseados na ASTM<sup>65</sup>, em tabelas<sup>38</sup> e em instruções do fabricante<sup>54</sup> do equipamento.

#### 5.2.5.8 Homogeneidade do Material

Uma última causa de erro a analisar é aquela devida a uma provável falta de homogeneidade do material em análise. Para

testar-se esta possibilidade foi realizada uma análise metalográfica do corpo-de-prova utilizado nos experimentos. A figura 41 mostra o corpo-de-prova preparado metalograficamente.

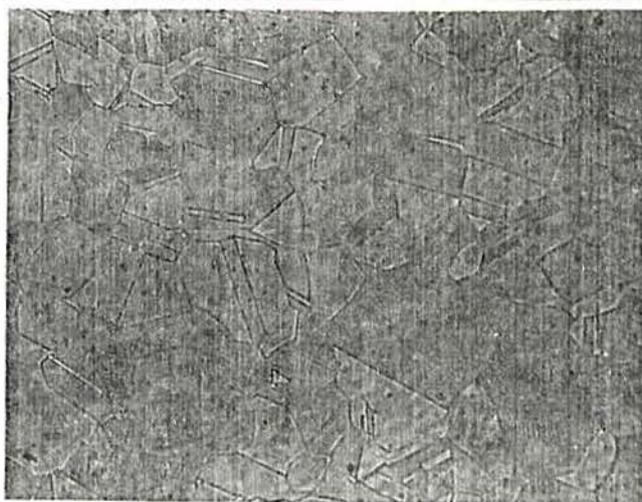


FIGURA 41: Aspecto da secção transversal do aço inoxidável austenítico ABNT 316 utilizado. Apresenta grãos de austenita de forma poligonal, algumas inclusões e carbonetos dispersos. Ataque: ácido oxálico 10% Aumento: 100x

Pela observação da figura 41 constata-se que o corpo-de-prova empregado nos experimentos é homogêneo. Logo, este fator não incluiu erros no procedimento analítico.

## 6. CONCLUSÕES

Do trabalho realizado chegaram-se às conclusões abaixo listadas em relação à determinação de Si, Mn, Cr e Ni em um aço inoxidável austenítico ABNT 316.

- A película Kodalith Ortocromática Tipo 3 2556 é viável para utilização em análises espectrográficas quantitativas.

- Uma única curva de calibração da emulsão é suficiente para faixa de comprimento de onda de 2500 a 3200 Å.

- Uma única linha do padrão interno é suficiente para a avaliação das linhas analíticas na análise espectrográfica quantitativa na faixa de comprimento de onda de 2500 a 3200 Å.

- Os erros obtidos pelo método clássico de análise espectrográfica quantitativa encontram-se dentro da faixa indicada pela bibliografia.

- A troca do ferro pelo cobre como padrão interno é significativa sob o ponto de vista da redução do erro relativo percentual. Logo, a diluição do padrão interno afeta significativamente os resultados.

- O tipo de material empregado como contra eletrodo mostrou ser mais crítico que a diluição do padrão interno.

- Os métodos empregados são de boa exatidão mas de pouca precisão.

- Os resultados obtidos para Si, Cr e Ni são aceitos dentro do nível de confiabilidade estabelecido enquanto que os obtidos para Mn não são aceitos.

- Os fatores que podem influenciar na pouca precisão dos métodos propostos são:

. gap analítico;

. película fotográfica: tempo de exposição e condições de revelação;

. oxidação da região centelhada no corpo-de-prova;

. avaliação fotométrica;

. homogeneidade do material.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Do trabalho realizado constataram-se diversos fatores que poderiam influenciar nos resultados obtidos nas determinações de Si, Mn, Cr e Ni no aço inoxidável austenítico ABNT 316.

Desta maneira, abrem-se diversas possibilidades de estudos futuros. Dentre estas, citamos:

- avaliar a influência do gap analítico nas determinações dos elementos com elevada concentração;

- em termos de oxidação da região centelhada no corpo-de-prova, realizar determinações em uma atmosfera inerte, tal como argônio, para então avaliar-se a influência da atmosfera nos resultados;

- realizar determinações pelos métodos propostos e fazer a avaliação fotométrica das linhas espectrais por integração total das mesmas;

- introduzir um novo padrão interno e manter o grafite como contra eletrodo. A literatura sugere o uso de Au ou Ag tendo em vista que estes metais apresentam espectros simples na região analítica trabalhada

## 8 ANEXO 1: TRATAMENTO ESTATÍSTICO DE DADOS

### 8.1 PARÂMETROS PARA ANÁLISE DE RESULTADOS

#### 8.1.1 Número de Resultados Independentes

Para uso em espectrografia de emissão recomenda-se a obtenção de pelo menos 16 (dezesesseis) resultados de uma mesma análise para então tratar os mesmos estatisticamente para obtenção do resultado final<sup>66</sup>.

#### 8.1.2 Média

A média aritmética de uma série de números  $X_1, X_2, \dots, X_q$  é a soma destes números dividida por  $q$ , isto é:

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_q}{q} = \frac{\sum_{i=1}^q X_i}{q} \quad (92)$$

onde a expressão  $\sum_{i=1}^q X_i$ , significa a soma de todos os valores de  $x$  a partir de  $X_1$  até  $X_q$ , inclusive.

#### 8.1.3 Desvio Padrão

O desvio padrão é a medida de variação de um conjunto de medidas em torno da média.

É dado por:

$$\sigma = \sqrt{\frac{(X_1^2 + X_2^2 + \dots + X_q^2) - \frac{(X_1 + X_2 + \dots + X_q)^2}{q}}{q - 1}} \quad (93)$$

ou por:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum d^2}{q - 1}} \quad (94)$$

onde: -  $X_1, X_2, \dots, X_q$  são os resultados individuais;

-  $q$  é o número de resultados individuais;

- $d$  é a diferença entre os resultados individuais e sua média.

#### 8.1.4 Coeficiente de Variação

O coeficiente de variação é a proporção em unidades percentuais do desvio padrão em relação à média.

É dado por:

$$C.V. = \frac{\sigma}{\bar{X}} 100 \quad (95)$$

- onde: -  $\sigma$  é o desvio padrão;  
 -  $\bar{X}$  é a média.

O coeficiente de variação é uma adaptação do desvio padrão para expressar a variabilidade de uma série de observações numa escala relativa em preferência à uma escala absoluta.

#### 8.1.5 Nível de Significância

Um nível de significância  $P\%$  refere-se à expectativa de que algum parâmetro não vai diferir mais do que alguma quantidade estabelecida a partir da estimativa deste.

Assim, temos três níveis nos quais espera-se que os valores encontrem-se. Os mesmos são  $(\bar{X} \pm \sigma)$ ,  $(\bar{X} \pm 2\sigma)$  e  $(\bar{X} \pm 3\sigma)$ , isto é, numa distribuição normal é lícito esperar que os valores encontrem-se nos intervalos acima em cerca de 68.27%, 95.45% e 99.73% respectivamente.

Pode-se ainda referir-se ao nível de significância como sendo o limite aceitável de erro (LAE) das observações realizadas. Assim temos:

$$\text{LAE } 68.27\% = \bar{X} \pm \sigma$$

$$\text{LAE } 95.45\% = \bar{X} \pm 2\sigma$$

$$\text{LAE } 99.73\% = \bar{X} \pm 3\sigma$$

### 8.1.6 Limite de Confiabilidade

O limite de confiabilidade é dado pelo intervalo de confiabilidade, isto é, a distância para qualquer um dos lados de  $\bar{X}$  na qual esperamos encontrar, com uma dada probabilidade, o valor real.

É dado por:

$$\text{L.C.} = \bar{X} \pm t \sigma / \sqrt{q} \quad (96)$$

onde: -  $\bar{X}$  é a média;

-  $\sigma$  o desvio padrão;

-  $q$  o número de resultados individuais;

-  $t$  o coeficiente de confiança ou valor crítico.

O coeficiente de confiança  $t$  é dado pela distribuição  $t$  de Student ou pela tabela 58.

TABELA 58: Coeficiente de confiança

nível de confiança (%)	$t$
99.73	3.00
99	2.58
98	2.33
96	2.05
95.45	2.00
95	1.96
90	1.645
80	1.28
68.27	1.00
50	0.6745

### 8.1.7 Erro

Na medida de uma grandeza, a diferença entre o valor achado experimentalmente e o valor verdadeiro da grandeza constitui o erro da medida.

É dado por:

$$ER = \psi - \omega \quad (97)$$

onde: -  $\psi$  é o valor encontrado  
-  $\omega$  é o valor verdadeiro.

Geralmente o erro é apresentado na forma de uma relação com a magnitude da grandeza medida. Assim temos o chamado erro relativo, o qual é dado por:

$$ERR = ER/\omega \quad (98)$$

Normalmente o erro relativo é expresso em termos percentuais. Assim:

$$ERR = ER/\omega \times 100 \quad (99)$$

### 8.1.8 Precisão

O termo precisão é entendido como uma referência à dispersão de medidas repetidas em torno da média destas medidas. A medida desta dispersão é dada pelo desvio padrão.

### 8.1.9 Exatidão

O termo exatidão envolve o conceito de erros medidos a partir do valor verdadeiro.

## 8.2 Decisão Estatística: Teste de Hipótese

Freqüentemente é necessário tomar-se decisões a respeito de uma população mediante informações sobre amostras da mesma. Tais decisões chamam-se decisões estatísticas.

Na tomada destas decisões é conveniente a formulação de hipóteses ou suposições relativas à população em questão.

Tais hipóteses chamam-se hipóteses estatísticas e, em geral, consistem de afirmações sobre as distribuições de probabilidade da população.

Os métodos que permitem decidir aceitar ou rejeitar uma hipótese ou determinar se as amostras observadas diferem significativamente dos resultados esperados são chamados testes de hipótese, testes de significância ou regras de decisão.

Ao testar uma hipótese, chama-se de nível de significância do teste a probabilidade máxima com que se deseja arriscar um erro. Esta probabilidade é representada por  $\alpha^*$  e é, em geral, fixada antes da obtenção dos resultados, de modo que não venha a influenciar sobre estes.

Existem diversos testes estatísticos de hipótese. Foge ao escopo do presente trabalho discutir cada um deles. Nos detemos no teste de hipótese que compara a média com um valor padrão. O mesmo baseia-se na distribuição normal de probabilidade.

Neste teste de hipótese tem-se um valor padrão representado por RP e um valor novo a comparar representado pelos parâmetros estatísticos  $\mu$ ,  $\bar{x}$  e  $\sigma$ .

Estabelece-se então as hipóteses estatísticas, isto é, uma hipótese de nulidade, representada por  $H_0$ , onde não há diferenças entre o valor padrão e o valor encontrado e uma hipótese alternativa, representada por  $H_a$ , onde há diferenças significativas entre o valor padrão e o valor encontrado.

Assim:

$$H_0 : \mu^* = RP$$

$$H_a : \mu^* \neq RP$$

O teste estatístico de hipótese é realizado segundo a distribuição normal de probabilidade, isto é, o teste t de Student<sup>48</sup>.

Aplica-se então a regra de decisão. A mesma é dada por:

$$t = \frac{\bar{x} - \mu^*}{\sigma} \sqrt{q} \cap t ( n - 1 ) \quad (100)$$

- onde:
- $\bar{x}$  é a média dos valores independentes de x;
  - $\mu^*$  é o valor padrão;
  - $\sigma$  é o desvio padrão;
  - q é o número de termos independentes.

Uma vez encontrado o valor da regra de decisão compara-se o mesmo, em módulo, com o valor de t estabelecido. Se este valor encontrado for menor que o estabelecido aceita-se  $H_0$ , isto é, a diferença entre  $\mu$  e  $\bar{x}$  é não significativa. Se este valor encontrado for maior que o estabelecido rejeita-se  $H_0$ , isto é, a diferença entre  $\mu$  e  $\bar{x}$  é significativa.

### 8.3 APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS

#### 8.3.1 Cartas de Controle

São cartas utilizadas para o registro dos dados obtidos. Consistem essencialmente de limites simétricos (limites de controle) colocados abaixo e acima de uma linha central. Esta linha central indica a média das observações.

Os limites de controle referem-se aos LAE. Assim, para os LAE 68.27%, 95.45% e 99.73% temos como limites de controle  $(\bar{X} \pm \sigma)$ ,  $(\bar{X} \pm 2\sigma)$  e  $(\bar{X} \pm 3\sigma)$ , respectivamente.

A figura 42 apresenta um esquema de uma carta de controle.

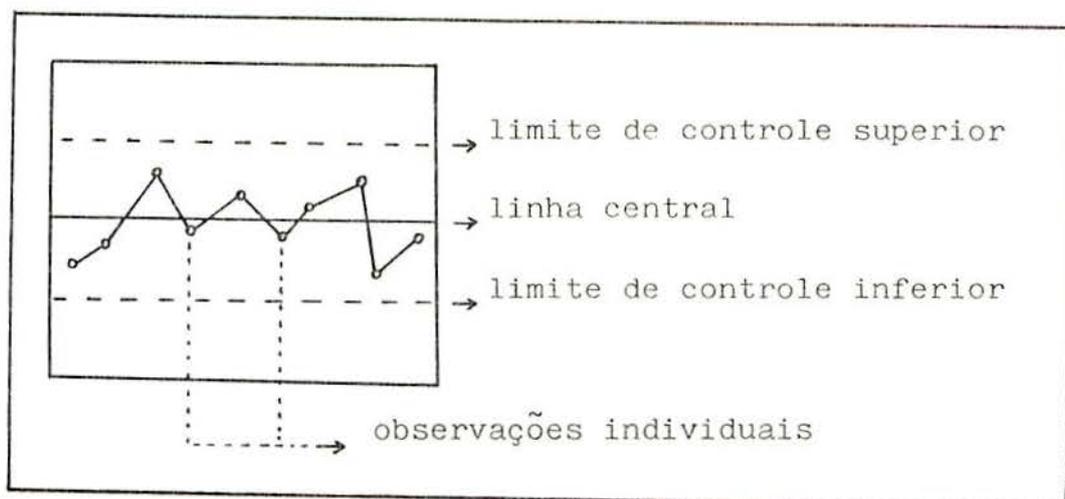


FIGURA 42: Carta de controle

### 8.3.2 Avaliação dos Resultados Baseada na Carta de Controle

Uma vez traçada a carta de controle estipula-se o nível de significância para o tratamento dos resultados obtidos. Em termos de análise espectrográfica, a ASTM recomenda o uso do nível de significância de 95.45%, isto é,  $(X \pm 2\sigma)$

Isto significa dizer que os resultados obtidos, uma vez lançados nas cartas de controle, são analisados segundo o nível de significância de 95.45%, isto é,  $(X \pm 2\sigma)$ . Ou seja, os resultados que se enquadram dentro destes limites são considerados. Então, a média obtida é o resultado da análise. Os resultados que não se enquadram dentro destes limites são desprezados, com conseqüente recálculo dos parâmetros e consideração da nova média como sendo o resultado da análise.

### 8.3.3 Apresentação Propriamente Dita

O resultado final da análise é apresentado na forma percentual referente ao elemento determinado mais ou menos o limite de confiabilidade, especificando-se o nível de significância utilizado.

## B I B L I O G R A F I A

1. KIRCHHOFF, G.R. & BUNSEN, R. Chemical analysis by spectrum observation. In: BARNES, R.M. Emission spectroscopy. Stroudsburg, DHR, 1976. p.28-41.
2. LOCKYER, N. Phil. Trans. 164, II, p.479, 1874 apud MEGGERS, W.F.; KIESS, C.C.; STIMSON, F.J. Practical spectrographic analysis. Scientific Papers Bureau Standard, 18(444); 235-55, 1925.
3. \_\_\_\_\_. Phil. Trans. 164, II, p.495, 1874 apud MEGGERS, W.F. Principals and principles of spectrochemical analysis. Spectrochimica Acta, London, 3; 5-17, 1947.
4. HARTLEY. Phil. Trans. 175, II, p.49, 1884 apud MEGGERS, W. F.; KIESS, C.C.; STIMSON, F.J. Practical spectrographic analysis. Scientific Papers Bureau Standards, 18(444): 235-55, 1925.
5. POLLOCK & LEONARD. Proc. Roy. Soc., Dublin, 11(2), p.217, 229, 257, 1908 apud MEGGERS, W.F.; KIESS, C.C.; STIMSON, F.J. Practical spectrographic analysis. Scientific Papers Bureau Standard, 18(444): 235-55, 1925.
6. DE GRAMONT. Ann. de Chim. et de Phys., 17(8), p.437, 1909 apud MEGGERS, W.F.; KIESS, C.C.; STIMSON, F.J. Practical spectrographic analysis. Scientific Papers Bureau Standard, 18(444): 235-55, 1925.
7. KAISER, H. Handbuch der spectroscopie, 27, 1910 apud MEGGERS, W.F. Principals and principles of spectrochemical analysis. Spectrochimica Acta, London, 3: 5-17, 1947
8. KONEN, H. Naturwiss., 14, p.1108, 1926 apud MEGGERS, W.F. Principals and principles of spectrochemical analysis. Spectrochimica Acta, London, 3: 5-17, 1947.

9. LOWE, F. Zeit. Tech. Physik, 5, p.567, 1924 apud MEGGERS, W.F. Principals and principles of spectrochemical analysis. Spectrochimica Acta, London, 3:5-17, 1947.
10. GERLACH, W. & SCHWEITZER, E. Foundations and methods of chemical analysis by the emission spectrum. London, Adam Hilger, 1929.
11. HASLER, M.F. & HARVEY, C.E. Quantitative spectrographic analysis of stainless steel. Industrial and Engineering Chemistry: Analytical Edition, Washington, 15(2):102-7, 1943.
12. OHLWEILER, O.A. Fundamentos de análise intrumental. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1981. p.141-74.
13. VOGEL, A.I. Análise inorgânica quantitativa. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1981. p.585-601.
14. COULLIETTE, J.H. Spectrographic determination of nickel and chromium in stainless steel. Industrial and Engineering Chemistry: Analytical Edition, Washington, 15(12): 732-4, 1943.
15. CHURCHILL, J.R. & RUSSEL, R.G. Analysis of aluminous ore by means of spark spectra. Industrial and Engineering Chemistry: Analytical Edition, Washington, 17(1):24-7, 1945.
16. POST, C.B.; SCHOFFSTAL, D.G.; HURLEY, G. Dilution factor in spectrochemical analysis. Industrial and Engineering Chemistry: Analytical Edition, Washington, 17(7): 412-6, 1945.
17. JENSEN, D.P. Spectrographic analysis of stainless steel. The Iron Age, Radnor, 160(3): 47-8, 1947.
18. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard practice for fundamental calculations to convert intensities

- into concentrations in optical emission spectrochemical analysis: E 158-81. In: \_\_\_\_\_. Annual book of ASTM standards. Philadelphia, 1982. Part 42, p.92.
19. STEELE, S.D. & JOHNSTON, J.M. The spectrographic analysis of austenitic nickel-chrome steel. Journal of the society of Chemical Industries, London, 64: 278-83, 1945.
  20. AHRENS, L.H. & TAYLOR, S.R. Spectrochemical analysis. 2. ed., Reading, Addison-Wesley, 1961.
  21. RUBIO, J.M. & SEGADE, J.M.O. Espectroscopia: estructura y espectros atómicos. Madrid, Alhambra, 1972.
  22. KAPLAN, I. Nuclear physics. Tokyo, Addison-Wesley, 1964.
  23. MIKA, J. & TOROK, T. Analytical emission spectroscopy. New York, Crane, Russak, 1974.
  24. DUFFENDACK, O.S.; WOLFE, R.A.; SMITH, R.W. Quantitative analysis by spectroscopic methods. Industrial and Engineering Chemistry: Analytical Edition, Washington, 5(4): 226-9, 1933.
  25. FEUSSNER, O. Apparatus for testing by spectrum analysis. In: BARNES, R.M. Emission spectroscopy. Stroudsburg, DHR Inc., 1976. p.124-7
  26. EATON, G.T. Photographic chemistry. 2. ed. New York Morgan & Morgan, 1965.
  27. ELICKER, K. & ROCHA, R.M. Introdução à análise espectral: instrumentação. Porto Alegre, Emma, 1973.
  28. NACHTRIEB, N.H. Principles and practice of spectrochemical analysis. New York, McGraw-Hill, 1950.
  29. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard recommended practices for photographic processing in spectrochemical analysis: E 115-71 (reapproved 1979). In: \_\_\_\_\_. Annual book of ASTM standards. Philadelphia,

1982. Part 42, p.16.
30. \_\_\_\_\_. Standard practice for photographic photometry in spectrochemical analysis: E 116-81. In: \_\_\_\_\_. Annual book of ASTM standards. Philadelphia, 1982. Part 42, p.24.
  31. EASTMAN KODAK COMPANY. Materials for emission spectrography. Rochester, N.Y., 1968.
  32. PIERCE, W.C. & NACHTRIEB, N.H. Photometry in spectrochemical analysis. Industrial and Engineering Chemistry: Analytical Edition, Washington, 13(11): 774-81, 1941.
  33. CHURCHILL, J.R. Techniques of quantitative spectrographic analysis. In: BARNES, R.M. Emission spectroscopy. Stroudsburg, DHR Inc., 1976. p.95-112.
  34. SAWYER, R.A. Experimental spectroscopy. New York, Prentice Hall, 1951.
  35. TOROK, T. & ZIMMER, K. Quantitative evaluation of spectrograms by means of 1-transformation. London, Heyden & Son, 1972.
  36. VAUCOULEURS, G. Linearization of characteristic curves in photographic photometry. Applied Optics, Easton, 7(8): 1613-18, 1968.
  37. CROSSWHITE, H.M. Photoelectric intensity measurements in iron arc. Spectrochimica Acta, London, 4: 122-51, 1950.
  38. HARRISON, G.R. Wavelength tables. London, John Wiley & Sons, 1939.
  39. VEB CARL ZEISS JENA. The "Q24" iron spectrum from 4555 Å to 2227 Å in arc and spark. Leipzig, 1959.
  40. YUSTER, H.G. A symmetrical cylindrical rotating step sector. Applied Spectroscopy, Bound Brook, 24(3): 365-7, 1970.

41. CANDLER, C. A linear-plate characteristic and an intensity scale. Spectrochimica Acta, London, 8: 262-79, 1956.
42. KAISER, H. Density transformations. Spectrochimica Acta. London, 3: 159-90, 1948.
43. KAISER, H. & HONERJAGER-SOHN, M. Correction for background in the measurements of intensity ratios. Spectrochimica Acta, London, 2: 396-416, 1944.
44. WHEELER, G.V. Simplified method for construction of emulsion calibration curve. Applied Spectroscopy, Bound Brook, 10: 11, 1952.
45. WOODYARD, J.R.; PIPER, B.C.; STEVER, K.R. The functional form of the emulsion calibration curve. Applied Spectroscopy, Bound Brook, 33(1): 25-8, 1979.
46. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard definitions of terms and symbols relating to emission spectroscopy: E 135-81. In: \_\_\_\_\_. Annual book of ASTM standards. Philadelphia, 1982. Part 42, p.81.
47. \_\_\_\_\_. Standard recommended practices for establishing and controlling spectrochemical analytical curves: E 305-67 (reapproved 1980). In: \_\_\_\_\_. Annual book of ASTM standards. Philadelphia, 1982. Part 42, p.263.
48. SPIEGEL, M.R. Probabilidade e estatística. São Paulo, McGraw-Hill do Brasil, 1978.
49. BARKER, F.G. Some applications of the spectrograph to the quantitative analysis of ferrous and non ferrous metals. Journal of Iron and Steel Institute. London, 139: 211-45, 1939.
50. MEGGERS, W.F. Principals and principles of spectrochemical analysis. Spectrochimica Acta. London, 3: 5-17, 1947.

51. PIERCE, W.C.; TORRES, O.R.; MARSHALL, W.W. Identification of lines in qualitative spectrographic analysis. Industrial and Engineering Chemistry: Analytical Edition, Washington, 11(4): 191-3, 1943.
52. SHIRLEY, H.T. & ELLIOTT, E. A critical consideration of some applications of the spectrograph to steelworks analysis. Journal of Iron and Steel Institute. London, 148(1): 219-37, 1943.
53. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard method for spectrographic analysis of carbon and low-alloy steel by the point-to-plane technique: E 282-77. In: \_\_\_\_\_. Annual book of ASTM standards. Philadelphia, 1982. Part 42, p.244.
54. VEB CARL ZEISS JENA. 20 working instructions for quantitative spectrochemical analysis using ultraviolet spectrographs. Jena, 1967.
55. BARNETT, W.B.; FASSEL, V.A.; KNISELEY, R.N. Theoretical principles of internal standardization in analytical emission spectroscopy. Spectrochimica Acta. London, 23B: 643-64, 1968.
56. BRECKPOT, R. Spectrochemical analysis by the step sector method. Spectrochimica Acta. London, 1: 137-63, 1939.
57. JAICOX, E.K. & RUEHLE, A.E. Quantitative spectrochemical analysis by measurement of relative intensities. Industrial and Engineering Chemistry: Analytical Edition. Washington, 12(4): 195-6, 1940.
58. KAISER, H. The various methods of evaluating spectra in quantitative spectrochemical analysis. Spectrochimica Acta, London, 2: 1-17, 1941.
59. LEVY, S. & CHRISTINE, O.W. The use of heterochromous lines in spectrographic photometry. Journal of the Optical So-

- ciety of America, Rochester, 36(9): 503-6, 1946.
60. NITCHIE, C.C. & STANDEN, G.W. An improved method of quantitative spectrographic analysis. Industrial and Engineering Chemistry: Analytical Edition, Washington, 4(2): 182-5, 1932.
61. OWENS, J.S. Quantitative spectrochemical analysis: chemical and metallurgical applications. Industrial and Engineering Chemistry: Analytical Edition, Washington, 10(2): 64-7, 1938.
62. WILHELM, H.A. Quantitative spectrochemical analysis: increased accuracy in the logarithmic sector method. Industrial and Engineering Chemistry: Analytical Edition, Washington, 9(4): 170-2, 1937.
63. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard practice for designation of shapes and sizes of graphite electrodes: E 130-81. In: \_\_\_\_\_. Annual book of ASTM standards. Philadelphia, 1982 Part 42, p.64.
64. VEB CARL ZEISS JENA. Universal arc pulse generator UBI 1: instruction manual.
65. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard method for optical emission spectrometric analysis of stainless type 18-8 steel by the point-to-plane technique: E 327-68 (reapproved 1978). In: \_\_\_\_\_. Annual book of ASTM standards. Philadelphia, 1982. Part 42, p.277
66. \_\_\_\_\_. Suggested practices for use of statistical methods in spectrochemical analysis: E-2 SM 2-4. In: \_\_\_\_\_. Methods for emission spectrochemical analysis. Philadelphia, 1971, p.383.
67. \_\_\_\_\_. ASTM manual on quality control of materials. Philadelphia, 1951.

68. LINCK, L.A. & OLIVEIRA, R.L. Densidade Óptica de filmes fotográficos utilizados em espectrografia ultravioleta. Trabalho não publicado.
69. AMSTEIN, E.H. Photographic aspects of the internal standard method. II. Theoretical factors governing plate calibration. Journal of Society of Chemical Industries, 62: 51, 1943 apud AHRENS, L.H. & TAYLOR, S.R. Spectrochemical analysis. 2 ed. Reading, Addison-Wesley, 1961.
70. OHLWEILER, O.A. Teoria e prática da análise quantitativa inorgânica. Vol. 1. Brasília, Editora Universidade de Brasília, 1968. p. 9.
71. FRED, M.; NACHTRIEB, N.H.; TOMKINS, F.S. Spectrochemical analysis by the copper spark method. Journal of the Optical Society of America, Rochester, 37(4): 279-88, 1947.
72. HASLER, M.F. & HARVEY, C.E. Quantitative spectrographic analysis of stainless steel. Industrial and Engineering Chemistry: Analytical Edition, Washington, 15(2): 102-7, 1943.
73. SPIEGEL, M.R. Manual de fórmulas e tabelas matemáticas. São Paulo, McGraw-Hill do Brasil, 1973. p. 258.
74. AVERBACH, B.L. Spectrographic analysis of magnesium alloys. Industrial and Engineering Chemistry: Analytical Edition, Washington, 17(6): 341-8, 1945.
75. SCHREIBER, T.P. & MAJKOWSKI, R.F. The effects of oxygen on line intensities during spark excitation. Spectrochimica Acta, London, 12: 991-1002, 1959.