

A DETERMINAÇÃO FOTOMÉTRICA DO SILÍCIO EM AÇO E FERRO FUNDIDO PELO MÉTODO DO AZUL DE MOLIBDÊNIO ⁽¹⁾

RENATO A. CATANI ⁽²⁾

RESUMO

É apresentado um método fotométrico de determinação do silício, em aço comum e de baixa liga, em ferro fundido cinzento comum e de baixa liga e em gusa. O método é baseado na formação do azul de molibdênio procedente da redução do ácido silicomolibdico e a lei de Beer é seguida dentro de grande amplitude de concentração de silício.

Foi feito um estudo comparativo entre o método fotométrico proposto e o método gravimétrico e os dados obtidos foram analisados estatisticamente. O método fotométrico de determinação do silício revelou-se mais preciso que o gravimétrico, além de ser muito mais rápido.

1. INTRODUÇÃO

A determinação do silício em aço, ferro fundido e ferro gusa pelo método gravimétrico, é morosa; só oferece a precisão desejável quando empregada por analistas experientes. O método espectrométrico de determinação do silício pode substituir com vantagens a técnica gravimétrica ^{1, 2, 3}. Entretanto, o custo do espectrômetro de leitura direta é tão elevado, que não permite o seu uso na maioria dos laboratórios metalúrgicos.

Os métodos fotométricos, baseados no emprêgo de colorímetros fotoelétricos, são relativamente rápidos, apresentam precisão aceitável, e o custo do aparelhamento exigido está ao alcance de todos os laboratórios metalúrgicos. O silício pode ser determinado por via fotométrica, por dois métodos: o baseado na formação do ácido silicomolibdico de cor amarela, e o fundamentado na redução do ácido silicomolibdico, que origina produtos de cor azul. Este segundo método, além de sua grande precisão, é mais sensível do que o primeiro.

(1) Contribuição Técnica n.º 390. Apresentada ao XV Congresso da ABM; São Paulo, SP.

(2) Membro da ABM; Catedrático de Química Analítica da Escola Superior de Agricultura «Luiz de Queiroz», da USP; Piracicaba, SP.

Uma revisão dos dois métodos analíticos do silício por via fotométrica, foi feita por diversos autores ^{4, 5, 6, 7, 8, 9, 10}.

O presente trabalho tem por objetivo o estudo da determinação do silício em certas ligas de metais ferrosos, pelo método fotométrico do azul de molibdênio, procedente da redução do ácido silicomolíbido. Como método referência foi empregado o gravimétrico; os dados obtidos pelos dois métodos, o colorimétrico e o gravimétrico, foram analisados estatisticamente.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O material estudado constituiu-se das seguintes amostras:

N.º	Material	%C	%Mn	%P	%S	%Cr	%Ni
1	— Aço comum	0,16	0,50	0,050	0,043	—	—
2	— Aço comum	0,21	0,75	0,035	0,020	—	—
3	— Aço comum	0,28	0,91	0,035	0,014	—	—
4	— Aço baixa liga	1,00	1,22	0,036	0,014	0,69	1,34
5	— Ferro fundido cinzento	3,43	1,28	0,255	0,036	—	—
6	— Ferro fundido cinzento	2,92	1,32	0,280	0,039	—	—
7	— Ferro fundido cinzento	3,21	1,24	0,246	0,032	—	—
8	— Gusa	4,11	0,74	0,200	0,017	—	—
9	— Gusa	3,83	0,42	0,200	0,019	—	—
10	— Ferro fundido cinzento baixa liga	3,76	0,96	0,202	0,022	0,57	0,95

MÉTODOS EMPREGADOS PARA A DETERMINAÇÃO DO SILÍCIO

Método gravimétrico referência — O método gravimétrico usado, que serviu de base de comparação, foi em linhas gerais, o descrito pelo Boletim n.º 25 do IPT ¹¹.

Método fotométrico — Em aços comuns e aços de baixa liga, contendo 0,05% a 0,40% de Si:

Pesar 200 mg da amostra; passar para um frasco de Erlenmeyer de 250 ml; adicionar 25 ml de H₂SO₄ (8 + 92) e aquecer em chapa até dissolução completa. Adicionar 10 ml de solução de persulfato de amônio a 3%; ferver 1 minuto e retirar da chapa de aquecimento. Adicionar 100-120 ml de água destilada e passar para um balão volumétrico de 250 ml; esperar esfriar; completar o volume e homogeneizar. Transferir, por meio de pipeta, 25 ml da solução para frasco de Erlenmeyer de 125 ml; acrescentar 5 ml de água destilada, 10 ml de solução de molibdato de amônio a 1,6% e homogeneizar. Esperar 6 minutos; juntar 10 ml de solução de fluoreto de sódio a 2,4% e proceder a leitura do fotômetro, dentro de 5 minutos. Empregando-se o Colorímetro Beckman, modelo C, como no presente trabalho, usar o filtro 660 milimicrons.

Calcular a porcentagem de silício através de uma curva, previamente obtida, que relacione a densidade ótica das soluções e concentração de silício determinada por via gravimétrica, em diversas amostras de aço.

A relação obtida entre a densidade ótica e a porcentagem de silício de diversas amostras de aço foi linear, isto é, a lei de Beer foi seguida.

Em aços comuns e aços de baixa liga, contendo 0,40% a 0,90% de Si:

Pesar 200 mg da amostra e proceder conforme foi descrito em *a*, até completar o volume de 250 ml do balão volumétrico. Transferir, por meio de pipeta, 10 ml da solução, para frasco de Erlenmeyer; adicionar 15 ml de água destilada, homogeneizar, 10 ml de solução de molibdato de amônio e homogeneizar. Esperar 6 minutos... etc., e continuar, conforme já foi descrito em *a*. A lei de Beer foi seguida também entre as concentrações de silício indicadas.

Em ferro fundido cinzento comum e de baixa liga, e em ferro gusa:

Pesar 200 mg da amostra; passar para um copo de 100 ml; adicionar 25 ml da solução de H_2SO_4 (8 + 92); cobrir com vidro de relógio e aquecer em chapa até dissolução completa. Adicionar 10 ml de solução de persulfato de amônio a 3% e deixar ferver 1 a 2 minutos. Retirar da chapa e filtrar através de papel SS 589, fita preta ou equivalente, de 9 cm de diâmetro, para balão volumétrico de 250 ml. Lavar o papel com água destilada; deixar esfriar; completar o volume e homogeneizar. Transferir, por meio de pipeta, 5 ml da solução para frasco de Erlenmeyer de 125 ml; acrescentar 5 ml de solução de sulfato ferroso e de amônio [0,5 g de $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2 \cdot SO_4 \cdot 6H_2O$ em 100 ml de H_2SO_4 (2 + 98)], 50 ml de água destilada e homogeneizar. Juntar 10 ml de solução de molibdato de amônio a 1,6%; homogeneizar e esperar 6 minutos. Acrescentar 10 ml de solução de fluoreto de sódio a 2,4%; homogeneizar e proceder a leitura no fotômetro.

Calcular a porcentagem de silício, através de uma curva previamente obtida, que relacione a densidade ótica das soluções e concentração de silício determinada por gravimetria em diversas amostras de ferro fundido e de gusa. A lei de Beer foi observada entre 0,60% e 2,50% de silício.

3. RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Em tôdas as amostras foram executadas 5 determinações pelo método gravimétrico e 5 pelo método fotométrico, a fim de se contar com um número suficiente de repetições para uma análise estatística dos dados.

Foram calculadas as seguintes estimativas:

$$\text{Média aritmética: } \bar{x} = \frac{\sum x}{n}$$

$$\text{Variância de uma observação: } s^2 = \frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}$$

Desvio padrão de uma observação: $s = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}}$

Desvio padrão da média: $s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$

Os testes de significância^{12, 13, 14} empregados, foram:

$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}$, teste da razão de variâncias, e

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{(x - \bar{x}_1)^2 + (x - \bar{x}_2)^2}{n_1 + n_2 - 2}} \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}$$

teste de significância da diferença de duas médias.

Os dados obtidos acham-se condensados no Quadro 1.

Na 1.^a coluna do Quadro 1 estão apresentados as estimativas empregadas e os testes de significância. As demais colunas apresentam os valores obtidos para as 10 amostras estudada. Para cada amostra aparecem duas sub-colunas, especificadas com as letras *g* e *f* e designando, respectivamente, gravimétrico e fotométrico, isto é, estimativa e testes de significância calculados com os dados obtidos pelo método gravimétrico e fotométrico da determinação do silício.

Os dados do Quadro 1 esclarecem que a variância de uma observação s^2 , o desvio padrão de uma observação s e o desvio padrão da média $s_{\bar{x}}$ pelo método fotométrico foram mais baixos do que os obtidos pelo método gravimétrico, em quase tôdas as amostras estudadas.

Os dados calculados para o teste de significância F , da razão das variâncias, esclarecem que, em tôdas as amostras, a precisão dos dois métodos analíticos se equivalem. Como a variância e o desvio padrão do método fotométrico foi sempre inferior ao do método gravimétrico, infere-se que o primeiro, isto é, o fotométrico apresentou maior precisão.

O teste t de significância da diferença de duas médias, aplicado aos dados obtidos, esclarecem que, em tôdas as amostras, as médias obtidas pelos dois métodos analíticos não diferem significativamente.

QUADRO 1

Dados obtidos na determinação gravimétrica (g) e fotométrica (f) do silício em aço, ferro fundido e gusa

	A M O S T R A S									
	Nº 1		Nº 2		Nº 3		Nº 4		Nº 5	
	g	f	g	f	g	f	g	f	g	f
Média aritmética de 5 determinações $\bar{x} = \% \text{ Si}$	0,094	0,094	0,190	0,192	0,530	0,540	0,580	0,572	0,676	0,668
Variância de 1 observação s^2	$1,2 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-4}$	$0,7 \times 10^{-4}$	$6,0 \times 10^{-4}$	2×10^{-4}	$3,5 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$9,8 \times 10^{-4}$	$8,7 \times 10^{-4}$
Desvio padrão de 1 observação s	$0,5 \times 10^{-2}$	$0,5 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-2}$	$0,8 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-2}$	$1,4 \times 10^{-2}$	$1,9 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-2}$	$3,1 \times 10^{-2}$	$2,9 \times 10^{-2}$
Desvio padrão de média $s_{\bar{x}}$	$0,2 \times 10^{-2}$	$0,2 \times 10^{-2}$	$0,5 \times 10^{-2}$	$0,4 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-2}$	$0,6 \times 10^{-2}$	$0,9 \times 10^{-2}$	$0,6 \times 10^{-2}$	$1,4 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-2}$
Teste F	1,00		2,14		3,00		2,19		1,13	
Teste t	0,00		0,317		0,873		0,793		0,417	

(Continua)

QUADRO 1 (continuação)

	A M O S T R A S									
	Nº 6		Nº 7		Nº 8		Nº 9		Nº 10	
	g	f	g	f	g	f	g	f	g	f
Média aritmética de 5 determinações $\bar{X} = \% Si$	1,016	1,006	1,548	1,538	1,940	1,928	2,278	2,268	0,888	0,870
Variância de 1 observação s^2	$36,8 \times 10^{-4}$	$7,8 \times 10^{-4}$	$25,7 \times 10^{-4}$	$18,2 \times 10^{-4}$	20×10^{-4}	$6,2 \times 10^{-4}$	$37,2 \times 10^{-4}$	$25,2 \times 10^{-4}$	$5,2 \times 10^{-4}$	3×10^{-4}
Desvio padrão de 1 observação s	$6,0 \times 10^{-2}$	$2,8 \times 10^{-2}$	$5,1 \times 10^{-2}$	$4,3 \times 10^{-2}$	$4,5 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-2}$	$6,1 \times 10^{-2}$	$5,1 \times 10^{-2}$	$2,3 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-2}$
Desvio padrão de média $s_{\bar{x}}$	$2,7 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-2}$	$2,3 \times 10^{-2}$	$1,9 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-2}$	$1,1 \times 10^{-2}$	$2,7 \times 10^{-2}$	$2,3 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$0,8 \times 10^{-2}$
Teste F	4,72		1,41		3,23		1,48		1,73	
Teste t	0,337		0,339		0,528		0,284		1,428	

4. CONCLUSÕES

1. A determinação fotométrica do silício, baseada no método do azul de molibdênio, quando aplicada em aços comuns e de baixa liga, em ferro fundido cinzento comum e de baixa liga e em gusa, é rápida e apresenta maior precisão do que a determinação gravimétrica, correntemente empregada pelos laboratórios metalúrgicos.

2. Empregando-se o Colorímetro Beckman, modelo C, a lei de Beer foi seguida em todos os casos, uma vez observadas as técnicas descritas.

3. O tempo de duração de uma determinação isolada atinge, no máximo, 20 a 25 minutos.

4. A substituição do método gravimétrico pelo fotométrico de determinação do silício pode ser feita com vantagens na precisão, rapidez e economia de reativos.

AGRADECIMENTOS

O autor agradece aos Diretores da M. Dedini S/A. Metalúrgica, pela permissão de usar seu laboratório e todo o material necessário para o presente trabalho. Agradecimentos são também devidos ao analista, Sr. João Tavares, pelo auxílio material na execução das análises.

BIBLIOGRAFIA

1. DELPLACE, G. C. — *Melting Control of Electric Furnace Steel with a Direct-Reading Spectrometer*. Electric Furnace Steel Proceedings, vol. 11, págs. 77-79, 1954.
2. BROWN, H. C. — *Application of the ARL Quantometer to Production Control in a Steel Mill*. Electric Furnace Steel Proceedings, vol. 11, págs. 80-87, 1954.
3. LIGTEN, H. V., C. COSTA e J. WSCIEKLICA — *O espectrógrafo de leitura direta da Usina de Monlevade da CSBM*. AMB — Boletim da Associação Brasileira de Metais, vol. 15, págs. 745-756, 1959.
4. SNELL, F. D. e C. T. SNELL — *Colorimeter Methods of Analysis*. Vol. II third edition, págs. 695-699 — D. Van Nostrand Company, New York, 1949.
5. HILL, U. T. — *Colorimetric determination of silicon in low-alloy and carbon steels*. Anal. Chem., vol. 21, págs. 589-591, 1949.
6. CHARLOT, G. e R. GAUGUIN, — *Dosages colorimétriques*, págs. 216-217. Masson et Cie., Paris, 1952.
7. HAYWOOD, F. W. e A. A. R. WOOD — *Metallurgical Analysis*, págs. 201-212. Hilger & Watts. London, 1957.
8. ROSENTAL, D. e H. C. CAMPBELL — *Rapid photometric determination of silicon in low alloy and stainless steels*. Ind. Eng. Chem. Anal., ed., vol. 17, págs. 222-224, 1945.

9. POTTER, G. V. — *Colorimetric determination of nonmetals*. Editado por Boltz, D. F., págs. 47-74. Interscience Publishers. New York, 1958.
10. SANDERS, W. F. e C. H. CRAMER — *Photometric determination of silicon in steel*. Anal. Chem., vol. 29, págs. 1139-1141, 1957.
11. ANÔNIMO — *Métodos de análises químicas adotados no IPT*. Boletim do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, n.º 25, págs. 39-40, 1940.
12. YOU DEN, W. J. — *Statiscal Methods for Chemists*, págs. 24-32. J. Wiley & Sons. Inc., 1951.
13. GORE, W. L. — *Statiscal Methods for Chemical Experimentation*, págs. 34-38. Interscience Publishers Inc. New York, 1952.
14. PARADINE, C. G. e B. H. P. RIVETT — *Statiscs for Technologists*, págs. 111-116. English Universities Press Ltd. London, 1953.



DISCUSSÃO ⁽¹⁾

J. Wscieklica ⁽²⁾ — Cumprimos o Prof. Renato Catani pela clara exposição do assunto, que é de interesse para as usinas siderúrgicas, bem como para as fundições de gusa. O problema da análise de silício toma toda a sua importância particularmente na produção de aço em conversores, — onde os teores de silício no gusa devem ser exatamente conhecidos para formar uma escória de boa composição e regular bem as adições subsequentes. O método gravimétrico comum, ao ser executado pelo analista, toma normalmente de 50 a 60 minutos. É demorado demais para obter-se, em tempo, os resultados de silício, a não ser que a usina disponha de misturador de grande capacidade. Por esta razão, o trabalho apresentado é de especial interesse para os que devem elaborar o gusa para a sua transformação em aço, ou, então, em fundições que diretamente devem moldar o gusa. Queria perguntar ao Prof. Renato Catani se essa análise foi feita com ou sem florização.

R. A. Catani ⁽³⁾ — Sem florização.

David Fuller Brain ⁽⁴⁾ — Queria perguntar se a análise foi feita com luz visível ou ultravioleta.

R. A. Catani — Com luz visível e filtro de 660 milimicrons.

D. F. Brain — Houve o desvio cuidado na escolha da cubeta? De que é ela? De pirex ou de silício?

R. A. Catani — De vidro pirex comum. Utilizamos o aparelho Beckman pequeno, modelo C, com o qual pode ser usado vidro pirex

(1) Contribuição Técnica n.º 390. Discutida na Comissão «C» do XV Congresso da ABM; São Paulo, julho de 1960.

(2) Membro da ABM e Presidente da Comissão. Chefe dos Laboratórios da Usina de Monlevade da CSBM; Monlevade, MG.

(3) Membro da ABM; Professor da ESALQ da Universidade de São Paulo; Piracicaba, SP.

(4) Membro da ABM; Professor da Universidade de Concepcion; Chile.

comum de secção circular. É um vidro comum, que podemos comprar às centenas e depois faz-se uma seleção dos tubos.

D. F. Brain — Qual é a precisão do método atual?

R. A. Catani — Quanto à precisão, podemos dizer o seguinte: num dos aços analisados, cuja média foi 0,094% de Si, o desvio-padrão de uma observação obtido foi da ordem de $0,5 \times 10^{-2}$, ou seja, 0,005. Para cada aço foi obtido um valor. Para um aço cuja média foi 0,54% de Si, o desvio padrão de uma observação foi de $1,4 \times 10^{-2}$, ou seja 0,014.

D. F. Brain — Os resultados me parecem muito bons. A estabilidade do complexo azul era imediata?

R. A. Catani — Colocado o último reativo, podemos fazer a leitura imediatamente e mesmo após sete ou oito minutos.

J. Dias Ferreira — Após quanto tempo havia o declínio da coloração?

R. A. Catani — Começa a decrescer depois de aproximadamente, 12 minutos. Estudamos êsse fenômeno; não foi apresentado no nosso trabalho por falta de tempo.

Hans Maeder ⁽⁵⁾ — O senhor pode informar quais as variações do silício encontradas em ferro-gusa?

R. A. Catani — Uma das amostras apresentou a média 1,928% de Si, quer dizer, resultado obtido fotométricamente. Uma outra 2,268. Vamos dar os desvios padrões respectivos: $2,5 \times 10^{-2}$, que é igual a 0,025 e $5,1 \times 10^{-2}$, que é igual a 0,051.

H. Maeder — Êsses valores foram controlados com o método normal gravimétrico?

R. Catani — Exatamente. Para o método gravimétrico também foram calculadas as variações.

H. Maeder — A variação do silício foi também controlada no método gravimétrico?

R. A. Catani — Sim. A variação encontrada foi maior do que a obtida com o método fotométrico. Aliás, isso não é privativo dêsse método. Quem estuda fotometria e gravimetria sabe muito bem que as operações gravimétricas são em muito maior número e mais sujeitas a erros do que as fotométricas. A fotométrica tem em si — se o método fôr aceitável — um número de operações muito menor.

J. Wscieklica — Neste momento, o senhor abordou exatamente o problema do número de operações relativamente à precisão da análise. Poderíamos comparar a determinação fotométrica diretamente da coloração, utilizando-se a coloração amarela do aço-silício.

R. A. Catani — Temos apenas uma restrição a fazer; não sabemos como se poderia determinar o silício num aço que tenha 0,10 a 0,15 de silício, porquanto a sensibilidade do método baseado na cor amarela é muito baixa.

(5) Membro da ABM; da Companhia Siderúrgica Mannesmann; Belo Horizonte, MG.

H. Maeder — O senhor poderia dar indicação sobre a média dos dois métodos, o clássico e este método com azul de molibdênio, a distribuição de frequência dos valores dos dois métodos? As médias são iguais?

R. A. Catani — Absolutamente. Não são iguais. Só temos um caso de coincidência de médias. Entretanto, as diferenças observadas entre as médias não foram significativas.

H. Maeder — Quanto à distribuição de frequência, queria apresentar o seguinte gráfico.

— O Sr. Hans Maeder traça no quadro-negro um gráfico demonstrativo da questão que formula.

* * *

R. A. Catani — O senhor está propondo a solução do problema de forma gráfica, e nós de forma analítica. Em outros casos apresentados o senhor pode fazer isso. Geralmente usa-se o processo gráfico quando se tem acima de 20 ou 30 determinações. Fazer um número elevado de determinações por via gravimétrica de cada material fica muito difícil, embora se possa fazer. Quando se tem um menor número de determinações, o processo analítico é mais indicado. O senhor pode avaliar também por este processo, não só o desvio padrão de uma observação, como também o desvio-padrão da média.

J. Wscieklica — O senhor tem feito confrontação com amostras padrão, como por exemplo as do «Bureau of Standards»?

R. A. Catani — Não usamos amostra padrão do «Bureau of Standards». Tínhamos amostras do material fabricado pela metalúrgica. Dêsse material foi preparado um número muito grande de amostras e enviadas ao IPT para analisá-las pelo método gravimétrico. Depois fizemos também muitas análises pelo método gravimétrico e passamos a considerar esses resultados como satisfatórios. A seguir, para obter as primeiras curvas que relacionassem concentração com densidade ótica, empregamos esse material. Posteriormente, vimos na bibliografia que muitos autores empregaram sílica pura fundida com carbonato de sódio, como padrão. No caso do silício é possível fazer-se o estudo partindo da fusão de sílica com carbonato de sódio. Não empregamos os padrões do «Bureau» citado, mas sim esse tipo que citamos agora, porque o que queríamos era justamente um método analítico, que fornecesse dados comprovados, e empregamos os métodos normais usados aqui. Se compararmos o método normal com o método fotométrico, verificaremos que a finalidade foi atingida no caso em questão.