

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 99.875

REQUERENTE: METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT, alemã, com sede em Reuterweg 14, W-6000 Frankfurt am Main, Alemanha,

EPÍGRAFE: "Processo para a determinação de nitrito em soluções aquosas de fosfatação"

INVENTORES: Ing. Dieter Hauffe,

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883.

República Federal da Alemanha, 20 de Dezembro de 1990, sob o N.º.: P 40 40 924.4

4

METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT

"PROCESSO PARA A DETERMINAÇÃO DE NITRITO EM SOLUÇÕES AQUO-
SAS DE FOSFATAÇÃO"

DESCRIÇÃO

A presente invenção diz respeito a um processo para a determinação de nitrito em soluções aquosas de fosfatação que contêm fluoretos simples e/ou complexos, bem como à utilização desse processo para o controlo de dispositivos de medição para controlar a alimentação de concentrado de compensação que contém nitrito às soluções de fosfatação.

No tratamento químico superficial do aço e de outros metais com soluções de fosfatação aceleradas com nitrito, a determinação analítica do teor de nitrito tem uma importância especial porque a manutenção deste componente do banho dentro de um apertado intervalo de concentrações tem de ter lugar para se obter uma qualidade satisfatória das camadas de fosfato.

Sabe-se que, numa amostra do banho, a quantidade de nitrito se pode titular com uma solução padrão de sulfato de

cério (IV) mediante indicação eléctrica obtida com um eléctrodo de redox mergulhado na amostra do banho. Numa outra forma de realização do método, faz-se reagir o nitrito presente na amostra do banho com um excesso da solução titulada de sulfato de cério (IV) e depois titula-se o sulfato de cério (IV) em excesso com uma solução titulada de sulfato de ferro (II), em que o ponto de equivalência é determinado por detecção do ponto de inflexão da curva do pontencial de um eléctrodo de redox mergulhado na amostra do banho (W. Rausch, "Die Phosphatierung von Metallen", Eugen L. Leuze Verlag, Saulgau/Wurttemberg, 2^a Edição, 1988, página 310).

O processo de titulação mencionado antes funciona de maneira satisfatória se as soluções de fosfatação analisadas estiverem isentas de fluoretos simples e/ou complexos. No entanto, na presença de fluoretos, os valores analíticos determinados de acordo com este processo são de tal modo inexactos que o processo de determinação é completamente inútil.

O desenvolvimento actualmente mostra que, no entanto, os banhos de fosfatação contêm em medida crescente fluoretos simples e/ou complexos para utilização da formação da camada de fosfato. Além disso, tendo em vista a automatização crescente do processo de fosfatação, é desejável poder realizar a determinação do nitrito com dispositivos automá-

ticos de titulação juntamente com a determinação de outros componentes importantes do banho.

Portanto, constitui um objectivo da presente invenção proporcionar um processo para a determinação do nitrito em soluções aquosas de fosfatação ácidas que se possa realizar satisfatoriamente na presença de fluoretos simples e/ou complexos e, ao mesmo tempo, permite uma automatização do processo de fosfatação.

Este objectivo é atingido realizando o processo do tipo mencionado antes que corresponde à presente invenção, caracterizado pelo facto de se acidular uma amostra de banho da solução de fosfatação com ácido sulfúrico, ácido nítrico e/ou perclórico e se titular na presença de um excesso de iões alumínio pelo menos igual a cinco vezes em relação ao teor de fluoretos da solução de fosfatação com indicação eléctrica com o auxílio de um electródo de redox de acordo com o método do sulfato de cério (IV).

A adição de ácido deve ser feita de tal modo que, na titulação subsequente, se evite a precipitação do fosfato de cério. Para esse efeito, basta, em geral, ao efectuar a titulação de uma amostra de banho de 10 ml e após a diluição desta amostra do banho com cerca de 70 ml de água completamente desionizada, adicionar uma quantidade de ácido com-

preendida entre cerca de 1 e 5 gramas, expressa sob a forma de ácido sulfúrico concentrado.

É necessário empregar o excesso molar de iões alumínio pelo menos igual a cinco vezes o teor de fluoreto na solução de fosfato para evitar erros no resultado da análise. A utilização de uma quantidade que ultrapasse este limite não é crítica. Em geral, no entanto, não se ultrapassa um excesso molar igual a trinta vezes. No caso de uma solução de fosfatação convencional, a adição de iões alumínio está compreendida entre cerca de 8 e 40 gramas/litro de solução de fosfatação ou 80 a 400 mg na titulação de 10 ml de uma amostra do banho.

A titulação da amostra do banho realiza-se convenientemente depois da sua diluição com água desionizada até cerca de cinco a dez vezes. A titulação pode realizar-se de tal maneira que se titule com a solução padrão de sulfato de cério (IV) até se detectar o ponto de inflexão da curva potencial ou o salto de potencial por meio de indicação eléctrica. No entanto, pode também adicionar-se uma solução de sulfato de cério (IV) num excesso definido e, por exemplo, titular-se com solução de sulfato de ferro (II) por contratitulação até se atingir o salto de potencial. A quantidade de sulfato de cério (IV) titulante que foi consumida pela titulação directa ou é determinada pela diferença entre os volumes

da solução de sulfato de cério (IV) adicionada e a solução de sulfato de ferro (II) consumida constitui uma medida da quantidade de nitrito contida na amostra do banho. 1 ml de solução titulante de sulfato de cério (IV) 0,01 molar corresponde a 0,23 mg de nitrito. Na titulação de uma amostra de 10 ml de banho, o consumo de 1 ml de solução de sulfato de cério (IV) corresponde a 23 mg de nitrito por cada litro de solução de fosfatação.

De acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção, utiliza-se ácido sulfúrico para acidular a amostra do banho.

De acordo com uma outra forma de realização desejável da presente invenção, os iões alumínio que são necessários são apropriadamente adicionados à amostra do banho sob a forma $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Com base nas indicações realizadas antes para a determinação da quantidade da adição de iões alumínio por 10 ml de amostra de banho, são necessários cerca de 1 a 5 gramas deste sulfato de alumínio.

Para a realização da titulação é especialmente conveniente utilizar um eléctrodo de platina como eléctrodo de redox com um eléctrodo de calomelanos saturado como eléctrodo de referência.

O processo de acordo com a presente invenção para a determinação do teor do ião nitrito pode realizar-se automaticamente e, por esse motivo - de acordo com uma forma de realização aperfeiçoada da presente invenção - pode utilizar-se no controlo dos órgãos de doseamento para a alimentação de concentrado de compensação contendo nitrito para a solução de fosfatação.

O processo é de utilização universal, isto é, pode empregar-se para todas as soluções de fosfatação que contêm nitrito e fluoreto.

A invenção é esclarecida em seguida a título de exemplo mais pormenorizadamente.

EXEMPLO

Preparou-se uma solução de fosfatação que, além dos componentes do banho zinco, manganês, níquel, sódio e fosfato, continha ainda 0,8 grama/litro de fluoreto simples e 0,6 grama/litro de hexafluoro-silicato. Além disso, adicionaram-se à solução de fosfatação 69 mg/litro de nitrito de sódio, que correspondem a 46 mg/litro de nitrito.

Diluiu-se uma amostra de 10 ml deste banho com 70 ml de água completamente desionizada e misturou-se com 2 gramas

de sulfato de alumínio com dezoito moléculas de água de cristalização, 10 ml de ácido sulfúrico a 20% e 5 ml de uma solução de sulfato de cério (IV) 0,01 molar. Em seguida, titulou-se com uma solução de sulfato de ferro (II) 0,01 molar, registrando continuamente o potencial de um eléctrodo único de platina/calomelanos mergulhado com um aparelho de medida dotado de registador. A quantidade de solução de sulfato de ferro (II) 0,01 molar necessária para se atingir o ponto de inflexão do potencial foi igual a 3,0 ml. Isso significa que o teor de nitrito da solução de fosfatação foi responsável pelo consumo de 2ml de solução de sulfato de cério (IV) 0,01 molar, que corresponde a um teor de nitrito igual a 46 miligramas/litro de solução de fosfatação; quer dizer, por titulação, determinou-se a quantidade exacta de nitrito adicionada.

Num ensaio de comparação, utilizou-se uma maneira de proceder igual, mas sem adição de sulfato de alumínio. Na contratitulação da solução de sulfato de cério (IV) adicionada em excesso, foram necessários, 4,6 ml de solução de sulfato de ferro (II), o que correspondia a um consumo de 0,4 ml de solução de sulfato de cério (IV) requerido pelo teor de nitrito. A concentração de nitrito determinada igual a 9 mg/litro de solução de fosfatação foi extremamente exacta.

R E I V I N D I C A Ç Õ E S

1.- Processo para a determinação de nitrito em soluções aquosas de fosfatação que contêm fluoretos simples e/ou complexos, caracterizado pelo facto de se acidificar uma amostra do banho da solução de fosfatação com ácido sulfúrico, ácido nítrico e/ou ácido perclórico e de se titular de acordo com o método do sulfato de cério (IV) com o auxílio de um eléctrodo de oxidação-redução que fornece uma indicação eléctrica, na presença de um excesso de iões alumínio que é pelo menos igual a cinco vezes o teor de fluoreto do banho de fosfatação.

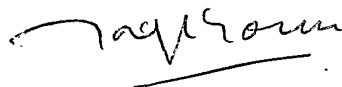
2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se acidificar a amostra de banho com ácido sulfúrico.

3.- Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo facto de adicionarem os iões alumínio sob a forma de sulfato de alumínio hidratado com 18 moléculas de água.

4.- Processo de acordo com uma qualquer ou várias das reivindicações 1, 2 ou 3, caracterizado por se promover, a partir do mesmo, o controlo de dispositivos de doseamento da adição de concentrado de compensação que contém nitrito às soluções de fosfatação.

Lisboa, 19 de Dezembro de 1991

Agente Oficial da Propriedade Industrial



R E S U M O

"PROCESSO PARA A DETERMINAÇÃO DE NITRITO EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE FOSFATAÇÃO"

Na determinação de nitrito em soluções aquosas de fosfatação que contêm fluoreto simples e/ou complexo, procede-se de tal modo que se acidifica uma amostra do banho da solução de fosfatação com ácido sulfúrico, ácido nítrico e/ou ácido perclórico e, na presença de um excesso molar pelo menos igual a cinco vezes o teor de fluoreto do banho de fosfatação de iões alumínio, se titular de acordo com o método do sulfato de cério (IV) com o auxílio de um eléctrodo de oxidação-redução que fornece uma indicação eléctrica.

Preferivelmente, acidifica-se a amostra do banho com ácido sulfúrico e os iões alumínio são adicionados sob a forma de sulfato de alumínio hidratado com 18 moléculas de água.

O processo de determinação pode ser vantajosamente utilizado para controlar os dispositivos de doseamento da adição de concentrado de compensação que contêm nitrito às soluções de fosfatação.

Lisboa, 19 de Dezembro de 1991

Agente Oficial da Propriedade Industrial

